

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Isaac dos Santos Nunes

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS A PARTIR
DE SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DE BUTIÁ (*Butia* spp.) E
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES DE FENOL E CO₂**

Santa Maria, RS
2023

Isaac dos Santos Nunes

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS A PARTIR DE
SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DE BUTIÁ (*Butia spp.*) E APLICAÇÃO
COMO ADSORVENTES DE FENOL E CO₂**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho

Santa Maria, RS
2023

Nunes, Isaac dos Santos

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS A PARTIR DE
SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DE BUTIÁ (*Butia spp.*) E
APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES DE FENOL E CO₂ / Isaac dos
Santos Nunes.- 2023.

164 p.; 30 cm

Orientador: Guilherme Luiz Dotto

Coorientador: Marcelo Godinho

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, RS, 2023

1. Pirólise 2. Adsorção 3. Dióxido de carbono 4. Fibras
5. Endocarpos I. Luiz Dotto, Guilherme II. Godinho,
Marcelo III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, ISAAC DOS SANTOS NUNES, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

Isaac dos Santos Nunes

**DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS A PARTIR DE
SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DE BUTIÁ (*Butia spp.*) E APLICAÇÃO
COMO ADSORVENTES DE FENOL E CO₂**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**.

Aprovado em 09 de março de 2023



Documento assinado digitalmente

GUILHERME LUIZ DOTTO

Data: 15/04/2023 11:25:44-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Documento assinado digitalmente

MARCELO GODINHO

Data: 14/04/2023 14:11:18-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo Godinho (UCS)
(Coorientador)



Documento assinado digitalmente
EDSON LUIZ FOLETTTO
Data: 16/04/2023 16:30:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto (UFSM)



Documento assinado digitalmente
GABRIELA SILVEIRA DA ROSA
Data: 11/04/2023 13:30:59-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Gabriela Silveira da Rosa (UNIPAMPA)



Documento assinado digitalmente
LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO
Data: 12/04/2023 18:00:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto (FURG)



Documento assinado digitalmente
SUSANNE PEDROSO DRUZIAN
Data: 11/04/2023 11:56:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Susanne Pedroso Druzian (UFSM)

Santa Maria, RS
2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade de concretizar mais este objetivo profissional.

Aos professores que desde a graduação me apresentaram esta possibilidade e incentivaram no caminho para a vida acadêmica.

Aos meus familiares que me motivam e inspiraram nesta jornada, em especial ao meu marido Nelson Knak Neto, que esteve comigo durante todo este período, ouvindo durante as reflexões e acalmando nas aflições.

Agradeço ao prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto, pelas orientações, acompanhamento e sobretudo pela compreensão da minha realidade de vida e trabalho conciliadas com as necessidades da vida acadêmica.

Ao prof. Dr. Marcelo Godinho pelo compartilhamento de conhecimentos, não só durante o período do doutoramento, e pela generosidade de abrir as portas de seus laboratórios na UCS para a realização da maior parte dos estudos desta tese.

À colega Dra. Daniele Perondi, pelas incontáveis colaborações no meu trabalho, cordialidade e disponibilidade sempre presentes. Não há palavras que possam exprimir a minha gratidão por tudo que pude contar com tua ajuda.

À Dra. Suelem Daiane Ferreira pela atenção, disponibilidade e apoio na condução de análises e experimentos no LEBIO.

Agradeço aos bolsistas de iniciação científica Guilherme Felipe Spohr, Suelly Ribeiro Hollas e Mikele da Silveira Vianna pelo auxílio no desenvolvimento deste estudo na URI. Também às colegas Fabíola Balzan Dalla Nora, Lauren Marcilene Machado Maciel e Rafaela Nogueira Fontoura da Silva, as quais colaboraram com práticas na UFSM.

Às professoras e professores membros das bancas de qualificação e defesa desta tese, por me inspirarem com seus trabalhos e pelas suas contribuições e sugestões.

Aos amigos e colegas do PPGEQ que compartilhei sala e jantares durante o período de realização das disciplinas, pela amizade e momentos de descontração. Em especial ao Enrique Chaves Peres, pela companhia durante um ano e meio de viagens até Santa Maria.

À sra. Lia Guterres e meu amigo Eric da Cruz Severo, que me receberam de portas abertas em sua casa neste período de estudos.

À Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, no *campus* de Santo Ângelo, pela compreensão da minha necessidade de aprimoramento acadêmico e liberação parcial para esta importante etapa da minha vida acadêmica.

À Universidade Federal de Santa Maria pela acolhida, nas pessoas dos professores, pesquisadores, técnicos e colegas de pós-graduação do PPGEQ.

A todas brasileiras e todos brasileiros que, com seu trabalho e o pagamento de impostos financiam uma universidade de excelência como a UFSM, a qual oferece formação pública, gratuita e de qualidade, crescimento regional e desenvolvimento científico com impacto global, me proporcionaram esta realização.

A todas e todos que colaboraram na minha vida acadêmica, minha gratidão e reconhecimento.

Educação não transforma o mundo.

Educação muda as pessoas.

Pessoas transformam o mundo.

Paulo Freire

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS CARBONÁCEOS A PARTIR DE SUBPRODUTOS DO PROCESSAMENTO DE BUTIÁ (*Butia spp.*) E APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES DE FENOL E CO₂

AUTOR: Isaac dos Santos Nunes
Orientador: Guilherme Luiz Dotto
Coorientador: Marcelo Godinho

A geração de resíduos e a contenção da poluição ambiental são grandes desafios da sociedade moderna. Os efluentes líquidos poluem fontes de água e os gasosos podem agravar o efeito estufa. Dentre as tecnologias utilizadas para o tratamento de gases e líquidos, se destaca a adsorção, que pode ser realizada a partir de biomassas residuais, colaborando na redução da geração de resíduos sólidos. Neste sentido, este trabalho objetivou aproveitar subprodutos do processamento do butiá para a produção de adsorventes (*biochars* e carvões ativados) por rota pirolítica, para adsorção de CO₂ e fenol. Os *biochars* foram produzidos em reator, a 700°C, com patamar de 1 h, empregando como precursores as fibras, caroços, amêndoas e amêndoas desengorduradas. Os carvões ativados foram produzidos a partir de fibras, endocarpos e amêndoas de butiá desengorduradas, seguindo um planejamento experimental, investigando como variáveis a razão de cloreto de zinco (ZnCl₂) (0,5; 1,5 e 2,5) e a temperatura (400, 550 e 700°C). Os endocarpos de butiá geraram *biochar* e carvões ativados com maior rendimento de fração sólida, devido ao elevado teor de lignina presente no precursor. A produção de carvões ativados resultou no desenvolvimento de estrutura com alto teor de microporos e área superficial específica de 1.262,72 m² g⁻¹, um aumento de 2.062% em relação ao *biochar*. A maior capacidade adsortiva para CO₂ foi obtida com o *biochar* de endocarpos, com 66,43 mg g⁻¹, sendo mais efetivo que o melhor resultado apontado dentre os carvões ativados (66,00 mg g⁻¹), que fora produzido de fibras de butiá, em 400°C e 0,5 de razão de ZnCl₂. Os resultados apontaram que, na adsorção de CO₂, durante os cinco ciclos avaliados, os *biochars* de subprodutos do processamento de butiá foram mais efetivos do que os carvões ativados. A adsorção de fenol com *biochars* apresentou melhor resultado para amostra de amêndoas desengorduradas (17,69 mg g⁻¹). Dentre os carvões ativados, o melhor resultado para adsorção de fenol foi obtido com endocarpos, em 700°C e com razão de cloreto de 0,5, que apontou 40,38 mg g⁻¹, um aumento de 403,49% em relação ao respectivo *biochar*. Para a adsorção de fenol, a modificação com ZnCl₂ apontou melhoras importantes na efetividade do processo. O uso de árvores de decisão na avaliação dos resultados da produção dos carvões ativados elucidou a importância do percentual de microporos e volume de microporos para a adsorção gasosa, enquanto na adsorção líquida apontou a significância do volume de microporos e diâmetro de poro para os melhores resultados.

Palavra-chave: Pirólise. Adsorção. Dióxido de Carbono. Fibras. Endocarpos. Amêndoas.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF CARBONACEOUS MATERIALS FROM BY-PRODUCTS FROM BUTIÁ (*Butia Spp.*) PROCESSING AND APPLICATION AS PHENOL AND CO₂ ADSORBENTS

AUTOR: Isaac dos Santos Nunes

Advisor: Guilherme Luiz Dotto

Co-advisor: Marcelo Godinho

Waste generation and environmental pollution contention are challenges to modern society. Liquid effluents pollute water sources and gaseous can aggravate the greenhouse effect. Adsorption highlights among the technologies that can be employed to gases and liquid treatments. In addition, biomass wastes can be employed for that, contributing for reducing solid waste generation. This work aimed to use by-products of butiá processing for adsorbents production (*biochars* and activated carbons) by pyrolytic route for CO₂ and phenol adsorption. *Biochars* were produced in a reactor at 700°C, for 1 h, using fibers, endocarps, almonds and deoiled almonds. Activated carbons were produced from fibers, endocarps and deoiled butiá almond using design of experiments, assessing different zinc chloride (ZnCl₂) ratios (0.5, 1.5 and 2.5) and temperatures (400, 550 e 700°C). Endocarps presented higher yield for solid fraction at *biochar* and activated carbons preparations, by the higher percentage of lignin. The use of ZnCl₂ at activated carbon preparation resulted in surface area increases until 2062% and formation of a structure with higher micropore volume. The higher adsorption capacity for CO₂ was obtained with the *biochar* produced with endocarps, that reached 66.43 mg g⁻¹, more effective that the higher result obtained with activated carbons (66.00 mg g⁻¹ for fibers with 0.5 ZnCl₂ ratio, at 400°C). Results shown that for CO₂ adsorption, during 5 cycles evaluated, the *biochars* obtained from butiá by-products were more effective than activated carbons. Phenol adsorption with *biochars* presented the best result for deoiled almonds (17.69 mg g⁻¹). For activated carbons, the best result was obtained with endocarps at 700°C and ZnCl₂ ratio of 0.5, that presented 40.38 mg g⁻¹, increasing in 403.49% adsorption capacity compared to respective *biochar*. For phenol adsorption, modification with ZnCl₂ presents improvements on process effectiveness. Using decision trees on the evaluation of results obtained at production of activated carbons has clarified the importance of micropore volume percentage e micropore volume for gaseous adsorption, while for liquid adsorption pointed relevance of micropore volume and pore diameter to the best results.

Key words: Pyrolysis. Adsorption. Carbon Dioxide. Fibers. Endocarps. Almonds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Espécimes de <i>Butia yatay</i> no Vale dos Butiazais, no município de Giruá-RS.	21
Figura 2 – Caracterização de diferentes partes e formatos de frutos de <i>Butia capitata</i> (Mart.) Beccari: (a) frutos com diferentes formatos, (b) um fruto, (c) pirênio e corte transversal com uma e duas sementes e (d) corte transversal do fruto (1 - exocarpo, 2 - mesocarpo, 3 – endocarpo e 4 – semente).	21
Figura 3 – Proposta de mecanismo de ação do ZnCl ₂ na estrutura da lignina.	29
Figura 4 – Interações químicas entre o fenol e os grupos funcionais na superfície do <i>biochar</i>	35
Figura 5 – Projeção da capacidade de projetos de captura de CO ₂ em grande escala, atuais e planejados <i>versus</i> cenário NetZero para o período 2020-2030.....	40
Figura 6 – Exemplo de modelo de árvore de decisão.....	46
Figura 7 – Esquema do forno empregado na produção dos <i>biochars</i>	50
Figura 8 – Frações obtidas a partir dos subprodutos do processamento de butiá: (a) fibras (FIB), (b) amêndoas (AME), (c) caroço (CAR) e (d) amêndoas desengorduradas (DES).	58
Figura 9 – Resultados das análises térmicas realizadas nas amostras (a) FIB, (b) AME, (c) CAR e (d) DES.	61
Figura 10 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras (a) FIB, (b) AME, (c) CAR e (d) DES.....	62
Figura 11 – Difrátogramas dos precursores (a) FIB, (b) AME, (c) CAR e (d) DES.....	64
Figura 12 – Micrografias obtidas dos precursores (a) FIB, (b) CAR e (c) DES.	65
Figura 13 – Rendimento das frações de <i>biochar</i> (sólido), líquido (bio-óleo) e gases obtidos na pirólise das amostras CAR, FIB, AME e DES em 700°C.	66
Figura 14 – Distribuição da composição do gás coletado na pirólise dos precursores (a) FIB, (b) AME, (c) CAR e (d) DES.	67
Figura 15 – Difrátogramas dos <i>biochars</i> (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.....	69
Figura 16 – Espectros de infravermelho (FTIR) dos <i>biochars</i> (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.	70
Figura 17 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio nos <i>biochars</i> (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.....	72

Figura 18 – Micrografias dos <i>biochars</i> (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.....	74
Figura 19 – Avaliação dos ciclos de adsorção de CO ₂ em termobalança a 23°C com os <i>biochars</i> (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.	75
Figura 20 – Cinéticas de adsorção de fenol, a 25°C, na concentração de 100 mg L ⁻¹ , com os <i>biochars</i> (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.	78
Figura 21 – Árvore de decisão para o alvo rendimento dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando composição dos precursores, razão de ZnCl ₂ e temperatura.	84
Figura 22 – Superfície de resposta para A _{BET} com os efeitos da temperatura e razão de ZnCl ₂ para carvões ativados produzidos a partir de DES.	89
Figura 23 – Micrografias dos carvões ativados (a) CAR.0,5.400, (b) CAR.2,5.400, (c) CAR.1,5.550, (d) CAR.0,5.700 e (e) CAR.2,5.700.....	90
Figura 24 - Micrografias dos carvões ativados (a) DES.0,5.400, (b) DES.2,5.400, (c) DES.1,5.550, (d) DES.0,5.700 e (e) DES.2,5.700.....	91
Figura 25 – Micrografias dos carvões ativados (a) FIB.0,5.400, (b) FIB.2,5.400, (c) FIB.1,5.550, (d) FIB.0,5.700 e (e) FIB.2,5.700.....	92
Figura 26 – Árvore de decisão para o alvo A _{BET} dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando composição dos precursores, razão de ZnCl ₂ e temperatura.....	94
Figura 27 – Superfície de resposta para D _{poro} com os efeitos da temperatura e razão de ZnCl ₂ para carvões ativados produzidos a partir de FIB.....	96
Figura 28 – Superfícies de resposta para V _{micro} com os efeitos da temperatura e razão de ZnCl ₂ para carvões ativados produzidos a partir de (a) FIB e (b) DES.....	98
Figura 29 – Árvore de decisão para o alvo V _{micro} dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando a composição dos precursores, razão de ZnCl ₂ e temperatura.....	99
Figura 30 – Superfície de resposta para %V _{micro} considerando os efeitos da temperatura e razão de ZnCl ₂ para carvões ativados produzidos a partir de FIB.....	101
Figura 31 – Superfície de resposta para VTP considerando os efeitos da temperatura e razão de ZnCl ₂ para carvões ativados produzidos a partir de DES.....	105

Figura 32 – Árvore de decisão para o volume total de poros dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando composição dos precursores, razão de ZnCl ₂ e temperatura.	106
Figura 33 – Avaliação dos ciclos de adsorção de CO ₂ com os carvões ativados (a) FIB.0,5.400, (b) FIB.2,5.400, (c) FIB.1,5.550, (d) FIB.0,5.700 e (e) FIB.2,5.700.	108
Figura 34 – Superfície de resposta para adsorção de CO ₂ considerando os efeitos da temperatura e razão de ZnCl ₂ para carvões ativados produzidos a partir de FIB.	111
Figura 35 – Avaliação dos ciclos de adsorção de CO ₂ com dos carvões ativados (a) CAR.0,5.400, (b) CAR.2,5.400, (c) CAR.1,5.550, (d) CAR.0,5.700 e (e) CAR.2,5.700.	112
Figura 36 – Avaliação dos ciclos de adsorção de CO ₂ com os carvões ativados (a) DES.0,5.400, (b) DES.2,5.400, (c) DES.1,5.550, (d) DES.0,5.700 e (e) DES.2,5.700.	114
Figura 37 – Distribuição das capacidades adsortivas médias de CO ₂ obtidas para os carvões produzidos com DES em função da razão de ZnCl ₂ e temperatura.	116
Figura 38 – Árvore de decisão para capacidade adsortiva de CO ₂ dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando composição dos precursores, razão de ZnCl ₂ , temperatura, A _{BET} , D _{poro} , V _{micro} , V _{meso} , V _{macro} , percentuais de micro, meso e macroporos e VTP.	118
Figura 39 – Capacidade adsortiva de fenol para os carvões produzidos de (a) FIB, (b) CAR e (c) DES em diferentes razões de ZnCl ₂ e temperaturas.	123
Figura 40 – Superfícies de resposta para adsorção de CO ₂ considerando os efeitos da temperatura e razão de ZnCl ₂ para carvões ativados produzidos a partir de (a) FIB e (b) CAR.	125
Figura 41 – Árvore de decisão para capacidade adsortiva de fenol dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando composição dos precursores, razão de ZnCl ₂ , temperatura, A _{BET} , D _{poro} , V _{micro} , V _{meso} , V _{macro} , percentuais de micro, meso e macroporos e VTP.	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Codificação dos experimentos e níveis das variáveis razão de agente ativante e temperatura para o planejamento experimental da produção de carvões ativados.	52
Tabela 2 – Resultados de Análise Imediata e Composição Química dos precursores	59
Tabela 3 – Resultados de área superficial, tamanho médio e volume de poros para os <i>biochars</i> FIB.700, AME.700, CAR.700 e DES.700.....	71
Tabela 4 – Dados cinéticos obtidos a partir dos modelos testados para a adsorção de fenol com os <i>biochar</i> das frações de butiá na concentração de 100 mg L ⁻¹ , em 25°C. ..	80
Tabela 5 – Resultados da avaliação do rendimento dos carvões ativados produzidos a partir dos precursores FIB, CAR e DES.....	82
Tabela 6 – Análise da variância para os resultados de rendimento das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES	83
Tabela 7 – Resultados da caracterização dos carvões ativados produzidos a partir dos precursores FIB, CAR e DES, em termos de A _{BET} , D _{poro} , V _{micro} , V _{meso} , V _{macro} , % V _{micro} , % V _{meso} , % V _{macro} e VTP	86
Tabela 8 – Análise da variância para os resultados de A _{BET} das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES	88
Tabela 9 – Análise da variância para os resultados de D _{poro} das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES	95
Tabela 10 – Análise da variância para os resultados de V _{micro} das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES	97
Tabela 11 – Análise da variância para os resultados de % V _{micro} das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES	100
Tabela 12 – Análise da variância para os resultados de % V _{meso} das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES	102
Tabela 13 – Análise da variância para os resultados de VTP das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES	104
Tabela 14 – Valores médios de capacidade adsortiva e desvio padrão dos cinco picos de adsorção de CO ₂ com os carvões ativados produzidos a partir de FIB em diferentes temperaturas e razões de ZnCl ₂	109
Tabela 15 – Análise da variância para a adsorção de CO ₂ das amostras de carvões ativados obtidos do precursor FIB	110

Tabela 16 – Valores médios de capacidade adsortiva e desvio padrão dos cinco picos de adsorção de CO ₂ com os carvões ativados produzidos a partir de CAR em diferentes temperaturas e razões de ZnCl ₂	113
Tabela 17 – Análise da variância para a adsorção de CO ₂ das amostras de carvões ativados obtidos do precursor CAR	113
Tabela 18 – Valores médios de capacidade adsortiva e desvio padrão dos cinco picos de adsorção de CO ₂ com os carvões ativados produzidos a partir de DES em diferentes temperaturas e razões de ZnCl ₂	115
Tabela 19 – Análise da variância para a adsorção de CO ₂ das amostras de carvões ativados obtidos do precursor DES	116
Tabela 20 – Valores médios de capacidade adsortiva para fenol dos carvões ativados produzidos a partir de FIB, CAR e DES em diferentes temperaturas e razões de ZnCl ₂	122
Tabela 21 – Análise da variância para a adsorção de fenol das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB e CAR.	124
Tabela 22 – Comparação dos resultados de adsorção de fenol e capacidade de remoção dos <i>biochars</i> e melhores resultados dos carvões ativados obtidos a partir dos precursores FIB, CAR e DES	131
Tabela 23 – Valores de Área superficial específica e capacidades adsortivas para CO ₂ para adsorventes de diferentes materiais carbonáceos encontrados na literatura.	159
Tabela 24 – Valores de capacidade adsortiva de adsorventes de diferentes fontes, empregados na remoção de fenol, encontrados na literatura.	162

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	BUTIÁ.....	20
3.2	BIOMASSAS MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO.....	26
3.3	TRATAMENTO DE EFLUENTES COM FENOL.....	31
3.3.1	Materiais carbonáceos para a adsorção de fenol.....	34
3.4	CAPTURA, USO E ARMAZENAMENTO DE CARBONO E ADSORÇÃO DE CO ₂	38
3.4.1	Materiais para a adsorção de CO₂.....	41
3.5	INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL APLICADA À ADSORÇÃO.....	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1	MATERIAIS	49
4.2	EQUIPAMENTOS.....	49
4.3	METODOLOGIA	50
4.3.1	Obtenção e caracterização das Matérias Primas.....	50
4.3.2	Preparo dos adsorventes	51
4.3.3	Caracterização dos adsorventes	53
4.3.4	Ensaio de Adsorção	53
4.3.4.1	Adsorção em fase gás	54
4.3.4.2	Adsorção em fase líquida	54
4.3.5	Modelagem das Árvores de Decisão.....	55
4.4	PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO	55
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES	58
5.2	PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DOS <i>BIOCHARS</i>	65
5.2.1	Ensaio de Pirólise	66
5.2.2	Caracterização dos <i>biochars</i>	68
5.2.3	Ensaio de Adsorção com <i>biochars</i>	74
5.2.3.1	Adsorção com <i>biochars</i> em fase gás	75
5.2.3.2	Adsorção com <i>biochars</i> em fase líquida.....	77
5.3	PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS.....	81
5.3.1	Produção dos carvões ativados.....	82

5.3.2	Caracterização dos carvões ativados	85
5.3.3	Ensaio de Adsorção com carvões ativados.....	106
5.3.3.1	Adsorção com carvões ativados em fase gás.....	107
5.3.3.2	Adsorção com carvões ativados em fase líquida.....	121
6	CONCLUSÃO.....	132
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	135
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	136
	APÊNDICE A – COMPILADO DE PROPRIEDADES E CAPACIDADE ADSORTIVA DE CO₂ DE DIVERSOS MATERIAIS.....	159
	APÊNDICE B – COMPILADO DE PROPRIEDADES E CAPACIDADE ADSORTIVA PARA FENOL DE DIVERSOS MATERIAIS.....	162

1 INTRODUÇÃO

A contenção da poluição ambiental e do desequilíbrio em ecossistemas são pontos chave para o desenvolvimento sustentável (BREUER *et al.*, 2021). Em relação à poluição atmosférica, os elevados índices de CO₂ e demais gases do efeito estufa têm comprometido o planeta pelo aquecimento da superfície terrestre (IBRAHIM; VO, 2021). Neste sentido, diversas estratégias estão sendo desenvolvidas e aplicadas para a captura, utilização e armazenamento de carbono, visando reduzir os índices de CO₂ na atmosfera, para chegar ao nível de emissões neutras, até 2050 (BREUER *et al.*, 2021).

Dentre as tecnologias disponíveis, a adsorção por materiais carbonáceos se mostra uma boa alternativa (CHIANG; JUANG, 2017). A compatibilidade entre a maior parte dos adsorventes e o CO₂, a alta disponibilidade de recursos renováveis para sua produção e a regenerabilidade dos adsorventes são pontos de destaque nessa utilização (PRAMANIK *et al.*, 2021). A necessidade do desenvolvimento de estratégias para a captura, utilização e armazenamento de carbono se deve, em grande parte, à utilização de combustíveis fósseis, como o petróleo (GALIMOVA *et al.*, 2022).

A cadeia de extração e utilização do petróleo, além de resultar na liberação de grandes quantidades de gases de efeito estufa, gera quantidades elevadas de efluentes líquidos poluídos (ZUEVA *et al.*, 2020). Dentre esses efluentes, pode-se citar a água produzida (AP), que é um termo utilizado para descrever a água obtida durante a extração do petróleo (JIMÉNEZ *et al.*, 2019). A AP é uma mistura complexa que possui composição variável com material particulado, compostos inorgânicos e orgânicos (AL-GHOUTI *et al.*, 2019). Como exemplo dos compostos orgânicos presentes, pode-se citar os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e o fenol (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009).

O fenol é um dos maiores poluentes nas águas residuais das indústrias de petróleo e petroquímica, mas não se limita a estas fontes (DE SILVA; GARLAPALLI; TREMBLY, 2017). Devido à alta toxicidade para seres humanos e micro-organismos (BABICH; DAVIS, 1981), estudos têm buscado a remoção deste componente que fica dissolvido na AP (IGUNNU; CHEN, 2014). Entre outros diversos métodos disponíveis, a adsorção tem se destacado como uma técnica eficiente (IGUNNU; CHEN, 2014).

A adsorção envolve a interação entre uma fase sólida (adsorvente) e o adsorbato, que está presente em um fluido (líquido ou gasoso). As propriedades do adsorvente, como área superficial, volume de poros, diâmetro de poro, pH, carga e grupos funcionais superficiais

colaboram para a eficiência desta interação. Dentre os materiais mais empregados como adsorvente, pode-se citar o carvão ativado. No entanto, esse material pode apresentar alto custo, dificultando o seu uso em alguns processos.

Em substituição ao carvão, diferentes materiais têm sido reportados como potenciais para melhorias na remoção de diversos poluentes orgânicos (APUL *et al.*, 2013) e gases (ALI *et al.*, 2020). Entre estes materiais, pode-se destacar os resíduos e biomassas residuais de fontes agroindustriais para produção de *biochar* e carvão vegetal. Na perspectiva de aproveitamento de resíduos, o Brasil apresenta uma grande quantidade de biomassas que podem ser utilizadas em processos de aproveitamento energético, produção de adsorventes e carvão ativado (FRANCISKI *et al.*, 2018; GUILHEN *et al.*, 2019).

Na região das Missões (RS), a cultura de Butiá (*Butia capitata* ou *yatay*, por exemplo) é tradicional e os frutos têm sido utilizados na produção de sucos, polpas, licores e alimentos. Nesses processos são gerados como subprodutos o bagaço (fibras) e os caroços (endocarpos) que, normalmente, são descartados juntamente com as sementes (CUNHA *et al.*, 2020).

Os caroços de butiá são estruturas lenhosas que podem ser utilizadas para aproveitamento energético em combustão ou pirólise (ROSSETO *et al.*, 2014; MUMBACH *et al.*, 2022), produção de carvão ativado (CUNHA *et al.*, 2020) e, *in natura* ou modificado, em processos de adsorção (LUNARDI *et al.*, 2017; MORAIS *et al.*, 2015). Neste sentido, o presente estudo tem como objetivo utilizar subprodutos do processamento de butiá (fibras, endocarpos e amêndoas) para a produção de adsorventes, via pirólise, para identificar a viabilidade de utilização do material na adsorção de fenol e de CO₂.

A literatura consultada apresenta majoritariamente o uso de caroços de butiá para adsorção de fármacos e corantes, por exemplo. No entanto, ainda não foram encontrados artigos com os demais subprodutos de butiá, nem mesmo com caroços (ou respectivos *biochars* ou carvões ativados) para a adsorção de CO₂ ou remoção de fenol. O uso de diferentes frações obtidas do butiá e as aplicações dos adsorventes em duas fases diferentes e na remoção de CO₂ trazem novidade à proposta aqui desenvolvida.

A condução deste trabalho complementa esforços do Grupo de Pesquisa em Engenharia de Processos Adsorptivos e Catalíticos (ENGEPAC) no desenvolvimento de materiais adsorventes a partir de resíduos e subprodutos diversos para remoção de metais, corantes, defensivos agrícolas, fármacos, entre outros. O ENGEPAC foi formado em 2018 e possui cerca de 320 artigos científicos publicados em revistas internacionais relacionados ao

tema, revelando a importância do grupo e a ampla atividade colaborando para o desenvolvimento da área.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar adsorventes a partir de subprodutos do processamento de butiá (*Butia* spp.) para a remoção de fenol em meio aquoso e de CO₂ em fase gás.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar os subprodutos do processamento de butiá (fibras, caroço e amêndoas) por análises termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD), análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises elementar e imediata;
- Preparar adsorventes por rota pirolítica a partir dos subprodutos de processamento de butiá;
- Caracterizar os adsorventes obtidos por análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), isotermas de N₂ (métodos BET e BJH) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Estudar o potencial de aplicação dos adsorventes para adsorção gasosa de CO₂ e líquida para remoção de fenol em solução aquosa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados tópicos relevantes para a estruturação e compreensão deste trabalho. Foi realizada uma revisão a respeito do butiá, a obtenção de adsorventes a partir de biomassas residuais, a utilização de adsorventes para tratamento de efluentes líquidos com fenol e o emprego na captura de CO₂, além do uso de inteligência artificial com foco em adsorção.

3.1 BUTIÁ

O butiá é o fruto do butiazeiro, uma palmeira da família *Arecaceae* com ocorrência natural no Brasil, Argentina, Paraguai e Uruguai (DEBLE *et al.*, 2011), que corresponde a um pequeno gênero subtropical, considerado ornamental (BUTTOW *et al.*, 2010). O Brasil possui a maior parte das espécies e a ocorrência se dá nos estados da Bahia, Santa Catarina, Minas Gerais e Goiás, mas as maiores populações são encontradas no Rio Grande do Sul (HOFFMANN *et al.*, 2014).

Na espécie *Butia spp.* ocorre polinização cruzada. Desta forma, um alto grau de variação genética é esperado para morfologia, fenologia e características físico-químicas (BESKOW *et al.*, 2015). No estado do Rio Grande do Sul, conforme reportado por Soares e Longhi (2011), ocorrem seis espécies da planta: *odorata*, *catarinensis*, *lallemantii*, *eriospatha*, *paraguayensis* e *yatay*. Na cidade de Giruá, na localidade Vale dos Butiazais, Soares *et al.* (2014) relatam a presença da espécie *yatay*, representada na Figura 1 por um indivíduo adulto e algumas palmeiras jovens.

O fruto do butiá é composto por um epicarpo (casca) de coloração que varia entre amarelo e vermelho-alaranjado (RIVAS; BARILANI, 2004), mesocarpo fibroso (polpa) que possui um endocarpo lenhoso (caroço) (ROSSETO *et al.*, 2014) com um a três lóbulos com endosperma (amêndoa) abundante (HOFFMANN *et al.*, 2014). As sementes podem variar entre 1 a 3 unidades por fruto (PEDRON; MENEZES; MENEZES, 2005). A Figura 2 ilustra diferentes partes e formatos dos frutos de *Butia capitata*, encontrados mais comumente no norte de Minas Gerais.

Figura 1 – Espécimes de *Butia yatay* no Vale dos Butiazais, no município de Giruá-RS.



Fonte: o autor.

Figura 2 – Caracterização de diferentes partes e formatos de frutos de *Butia capitata* (Mart.) Beccari: (a) frutos com diferentes formatos, (b) um fruto, (c) pirênio e corte transversal com uma e duas sementes e (d) corte transversal do fruto (1 - exocarpo, 2 - mesocarpo, 3 - endocarpo e 4 - semente).



Fonte: (MOURA *et al.*, 2010)

Segundo Rivas e Barilani (2004), 91,7% da massa do fruto corresponde ao pericarpo (casca, polpa e caroço) e 8,3% é o percentual da massa das amêndoas. Do total do pericarpo, 72,2%, em média, corresponde ao mesocarpo (RIVAS; BARILANI, 2004) e 19,5% ao endocarpo (caroço) (PEDRON; MENEZES; MENEZES, 2005). Avaliando 2050 frutos de 41 palmeiras, Moura *et al.* (2010) encontraram massa média dos frutos frescos de $8,02 \pm 1,73$ g, sendo cerca de 80% dessa correspondente ao mesocarpo.

Dos butiazeiros se aproveitam os frutos, as folhas e a planta como um todo, pelo seu potencial ornamental e paisagístico. O consumo de butiá é ancestral e os frutos são utilizados *in natura* ou como ingredientes culinários em sucos, geleias, sorvetes, iogurtes, doces, farinhas e licores (CRUXEN *et al.*, 2017; ROCKETT *et al.*, 2020; SOSINSKI *et al.*, 2019; VENTURA *et al.*, 2022). O óleo extraído das sementes foi estudado na produção de biocombustíveis (VIEIRA *et al.*, 2016; ZANUTTINI; PISARELLO; QUERINI, 2014) e para atividade antibiofilme (PERALTA *et al.*, 2017). E, ademais, extratos de frutos de butiá mostraram potenciais propriedades antimicrobianas (HAUBERT *et al.*, 2019; MAIA *et al.*, 2020).

Além da utilização caseira, as agroindústrias empregam os frutos para a produção de sucos naturais e polpas (BÜTTOW *et al.*, 2009). O processamento de frutos de butiá é uma atividade econômica de pequenos produtores e agricultores familiares (SOSINSKI *et al.*, 2019) que oferece alto potencial de geração de renda (BARBIERI *et al.*, 2014). No norte de Minas Gerais empresas processadoras apontam que o uso agroindustrial dos frutos é intenso, faltando inclusive matéria prima para atender a demanda (MOURA *et al.*, 2010). Os frutos do butiazeiro desempenham, portanto, importante função social e econômica, uma vez que o extrativismo é fonte de alimento, renda e emprego.

O interesse no consumo dos frutos se dá pois a polpa de butiá contém elevada concentração de vitaminas (A e C), fibras, compostos fenólicos e potássio, potencializando o uso agroindustrial (FARIA *et al.*, 2008; VENTURA *et al.*, 2022). O rendimento de produção de polpa apresenta variação de acordo com a espécie, condições climáticas da região e método de produção (automatizado ou manual) podendo variar entre 40,38 até 73,91% da massa dos frutos (FERRÃO *et al.*, 2013). Os compostos presentes nos frutos de butiá podem ser benéficos à saúde devido ao alto índice de antioxidantes, além de propriedades antimicrobianas, o que sugere oportunidades para o aproveitamento dos mesmos em indústrias alimentícias e farmacêuticas (HOFFMANN *et al.*, 2014).

Hoffmann *et al.* (2017) produziram polpa e néctar de butiá e avaliaram a estabilidade dos compostos bioativos após pasteurização da polpa e resfriamento em *freezer* por 12 meses e por 3 meses no néctar, em temperatura ambiente, obtendo 48% de rendimento de suco. Os autores observaram que a pasteurização diminuiu o conteúdo de ácido ascórbico (-17%) e os teores de carotenoides (-10%) e flavonoides (-10%). Após 12 meses de congelamento, ocorreu redução de 33% do ácido ascórbico e 37% do total de compostos fenólicos. O néctar teve redução de 51% dos flavonoides em 3 meses de armazenamento. Os resultados obtidos permitiram a composição de um néctar com alta aceitabilidade sensorial, o que indica uma possibilidade de procedimento e inserção do fruto em rotas de produção industrializada.

Girelli, Sant'Anna e Klein (2023) estudaram a produção de pó de extrato seco de butiá produzido por secagem em camada de espuma, empregando albumina e goma xantana, em diferentes temperaturas. A condição otimizada proporcionou a formação de um pó com maior produtividade e teor de vitamina C, coloração um pouco mais clara do que a polpa, pH favorável para inibição de crescimento microbiano, teor de umidade e atividade de água capazes de garantir a estabilidade e segurança microbiológica, capacidade de retenção de água compatível com a aplicação do pó em produtos de panificação e boa solubilidade. Uma vez que os frutos são muito perecíveis, a polpa em pó obtida pelos autores possui características que lhe conferem estabilidade para o transporte e armazenamento em temperatura ambiente. Esses fatos permitem que seja utilizada na industrialização de alimentos em diferentes segmentos, conferindo cor, sabor e aroma característicos da fruta.

Os caroços dos frutos e as folhas do butiazeiro têm sido relatados como aproveitamento para artesanato (NORONHA; BARBIERI; SOSINSKI, 2015). Após a utilização dos frutos, segundo Rosseto *et al.* (2014) e Cunha *et al.* (2020), o caroço lenhoso que envolve as sementes é descartado tanto na produção artesanal, quanto na agroindustrial. Para o aproveitamento energético, Mumbach *et al.* (2022) estudaram diferentes condições para a pirólise de caroços de butiá. Os autores observaram a formação de compostos de alta energia e componentes químicos de interesse, como aldeídos, cetonas, ésteres, éteres e álcoois.

Com o uso artesanal dos caroços, as amêndoas, que ficam no interior, acabam sendo pouco exploradas. Embora sejam normalmente descartadas, as amêndoas são ricas em fibras e lipídios. Demonstrando a importância de aproveitamento das amêndoas, Martins *et al.* (2015) estudaram a obtenção de óleo das amêndoas de butiá e obtiveram um percentual de 38,8% de óleo extraídos por Soxhlet, empregando etanol, em 60 min de operação. De forma mais

completa, Faria *et al.* (2008) estudaram a composição das amêndoas e obtiveram um teor de 57,8% de lipídios totais no material e observaram que a gordura extraída destas amêndoas é composta principalmente por ácido láurico (42,1%) e oleico (16,9%). Os autores compararam as gorduras presentes nas amêndoas do butiá às aquelas que estão presentes no coco-da-baía e comentaram que as propriedades apresentadas pelo material viabilizam seu emprego no processamento de alimentos e de ração animal, por exemplo.

Devido ao baixo aproveitamento dos caroços de butiá, Ammar *et al.* (2014) e Cruz *et al.* (2017) desenvolveram metodologia para extração de compostos antioxidantes e encontraram relevantes propriedades antibacterianas e anti-inflamatórias nos extratos obtidos das amêndoas. O óleo de butiá possui propriedades *antibiofouling* contra bactérias acidúricas, lactobacilos e *Streptococcus mutans* (PERALTA *et al.*, 2013) apresentando viabilidade para a utilização do óleo na composição de adesivos e resinas dentários (PERALTA *et al.*, 2017; REIZNAUTT *et al.*, 2021).

Além das aplicações nutricionais e antimicrobianas, o óleo de amêndoas de butiá foi avaliado para a produção de biocombustíveis (VIEIRA *et al.*, 2016; ZANUTTINI; PISARELLO; QUERINI, 2014). Os resultados mostraram que o biodiesel obtido a partir da transesterificação do óleo é adequado aos parâmetros definidos pelas agências brasileiras, estadunidenses e europeias. Tal fato permite observar que o combustível pode ser utilizado em substituição aos combustíveis fósseis sem alterações na performance de motores.

Em vista das potencialidades de aproveitamento do óleo presente nas sementes do butiazeiro e, uma vez que para a extração deste óleo os caroços são separados, não sendo utilizados nas aplicações reportadas anteriormente, percebe-se a importância de se desenvolver rotas que possibilitem a utilização deste resíduo. Neste sentido, Rosseto *et al.* (2014) realizaram caracterização física, química e térmica dos endocarpos de butiá. Os autores obtiveram teor de umidade de $5,71 \pm 0,02\%$, teor de cinzas de $0,65 \pm 0,03\%$, massa específica real de $1,461 \pm 0,001 \text{ g cm}^{-3}$ e aparente de $0,738 \pm 0,017 \text{ g cm}^{-3}$. Em relação à avaliação térmica, nos perfis de termogravimetria para a pirólise da amostra (em atmosfera de N_2) os autores observaram que até 110°C houve redução de 6% da massa, aumentando a perda de 8 até 48% no intervalo entre 235 e 350°C , chegando à perda de 89% da massa da amostra entre 235 e 680°C .

Morais *et al.* (2015) empregaram os endocarpos de butiá moídos para a adsorção de azul de metileno. Os resultados mostraram que a máxima remoção (65,33%) foi obtida em concentração de 30 mg L^{-1} do corante, com dosagem de 5 g L^{-1} de biossorvente, em 160 min.

Os autores ressaltam que a capacidade adsortiva foi baixa ($1,27 \pm 0,03 \text{ mg g}^{-1}$) quando em comparação a outros biossorventes de estrutura lenhosa, semelhante aos endocarpos de butiá, e afirmam que provavelmente, para melhorar os resultados, sejam necessárias modificações na estrutura do material.

Dentro da perspectiva de modificação estrutural dos endocarpos de butiá, Lunardi *et al.* (2017) produziram carvão ativado com ácido fosfórico a partir de pirólise do material em atmosfera inerte (N_2), em 350°C , por 2 h. Os autores obtiveram capacidades adsortivas de 1,89 e $32,04 \text{ mg g}^{-1}$, para concentrações de 20 e 300 mg L^{-1} . Comparando-se ao trabalho anterior do grupo (MORAIS *et al.*, 2015), neste estudo, a produção de carvão ativado resultou em um aumento de cerca de trinta vezes a capacidade adsortiva, chegando-se a remoção de 99% nos intervalos de concentração inicial de adsorbatos de 30 a 300 mg L^{-1} .

Cunha *et al.* (2020) produziram carvão ativado a partir dos endocarpos de butiá, com elevada área superficial ($1.267 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a 600°C , empregando ZnCl_2 como agente ativante. O material foi utilizado na adsorção do fármaco captopril com capacidades adsortivas que variaram entre 444,2 a $717,2 \text{ mg g}^{-1}$ (em 10 e 45°C , respectivamente). Os autores observaram que o resíduo de butiá se apresentou como um bom precursor para obtenção de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas residuais.

As fibras de butiá também podem ser utilizadas em outros processos. Pin *et al.* (2021) avaliaram a secagem das fibras de butiá e construíram isotermas de sorção de água, ajustando-se a modelos teóricos. As fibras secas também foram testadas na adsorção do corante azul de metileno. Os resultados obtidos mostraram que as fibras após secagem apresentam morfologia favorável ao processo de adsorção, com o aparecimento de poros na estrutura do material. Em teste preliminar de adsorção, as fibras secas apresentaram eficiência de remoção de 57% e as fibras sem o processo de secagem, 37%. O mesmo grupo de pesquisadores avaliou o potencial do uso das fibras secas e também modificadas por ácido, base e oxidante, para remoção de corante azul de metileno (RODRIGUES *et al.*, 2019). A caracterização do material apontou a presença de sítios ativos para a adsorção na superfície das fibras. Os resultados mostraram que o bagaço tratado com H_2SO_4 apresentou melhor remoção do corante (93,3%) em contato estático, demandando pequena dosagem e baixo tempo de contato para o processo.

Os trabalhos reportados apontam o uso dos subprodutos do processamento de butiá em processos adsortivos em fase líquida, com corantes e fármacos. Não foram encontrados na literatura pesquisada trabalhos com a utilização destes subprodutos ou seus respectivos

biochars/carvões ativados para adsorção em fase gás, para remoção de CO₂. Desta forma, o uso destes materiais na adsorção gasosa pode ser um nicho a ser explorado.

O aumento no consumo de frutos e polpas provenientes de butiás e a pesquisa por novos usos de subprodutos do processamento mostram que há oportunidades para estes materiais. A utilização dos subprodutos não compete com os demais usos, permitindo, por exemplo, a extração de folhas para artesanato, a produção de sucos e polpas e esmagamento das sementes para retirada do óleo. Desses processos restam as fibras, os endocarpos e as amêndoas, com ou sem o óleo. Em face dos resultados apresentados para modificação dos endocarpos e fibras de butiá para adsorção (CUNHA *et al.*, 2020; LUNARDI *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2019) e do uso de precursores lignocelulósicos alternativos para a obtenção de carvão ativado (FRANCISKI *et al.*, 2018; GUILHEN *et al.*, 2019; MOHAMMED *et al.*, 2018; MOURÃO *et al.*, 2011; SALES *et al.*, 2019; STREIT *et al.*, 2019; ZAZYCKI *et al.*, 2018), vislumbra-se o emprego dos subprodutos de produção agroindustrial de butiá para obtenção de adsorventes que apresentem elevada área superficial e possibilidade de modificações, tornando o material um atrativo para ser utilizado em processos de adsorção.

3.2 BIOMASSAS MODIFICADAS PARA ADSORÇÃO

O carvão ativado é o material sólido que mais desperta interesse para processos adsorptivos em função da elevada área superficial, porosidade, hidrofiliabilidade/hidrofobicidade e estabilidade físico-química (RASHIDI; YUSUP, 2017). Cerca de 40% do carvão ativado produzido mundialmente é empregado em processos em fase líquida, sendo boa parte aplicado no tratamento de água potável e de águas residuais (LOBATO-PERALTA *et al.*, 2020).

Tradicionalmente eles são produzidos a partir de carvão de fonte não renovável e, devido ao elevado consumo energético e pela questão ambiental, tem aumentado a busca por fonte de carbono renovável (MARRAKCHI; HAMEED; HUMMADI, 2020). Dentre estas fontes renováveis encontram-se as muitas biomassas residuais de grande disponibilidade (LOBATO-PERALTA *et al.*, 2020) e baixo custo (DAI *et al.*, 2019). Além da questão econômica e ambiental, o uso das biomassas tem se destacado como uma solução promissora de tratamento e gestão dos grandes volumes de resíduos agroindustriais (CUONG *et al.*, 2021a).

Além dos carvões ativados, há outro material carbonáceo produzido de biomassas interessante para processos adsorptivos. O *biochar* é obtido por decomposição em temperaturas moderadas (350 a 700°C), em atmosfera livre de oxigênio ou com controle deste gás (LIU; JIANG; YU, 2019). Em muitos casos o *biochar* tem sido produzido como um processamento anterior, de modo a se avaliar a biomassa antes da obtenção do carvão ativado (CUONG *et al.*, 2021a). Após a obtenção do *biochar*, é comum o uso de processo de ativação para melhorar o desempenho do material na adsorção (LOBATO-PERALTA *et al.*, 2020).

A aplicação incipiente dos *biochars* para processos de adsorção ocorre devido à baixa porosidade e pequeno grau de ativação (CUONG *et al.*, 2021b). Ainda assim, estudos têm aplicado esses materiais na remoção de diversos poluentes, como fármacos (BURSZTYN FUENTES *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2017), corantes (AHMED *et al.*, 2019; LONAPPAN *et al.*, 2016), metais pesados (WANG *et al.*, 2021), defensivos agrícolas (JIN *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2018) e gases (SINGH *et al.*, 2017a; ZHANG *et al.*, 2020), por exemplo.

Em relação às fontes carbonáceas para produção de *biochars*, pode-se citar materiais lignocelulósicos como cascas de frutas e legumes (AMIN; ALAZBA; SHAFIQ, 2018; GALLO-CORDOVA *et al.*, 2017; HAO *et al.*, 2018), bagaços e caroços de frutas (CUNHA *et al.*, 2020; EL-GAMAL *et al.*, 2017), resíduos florestais e de podas (ELLO *et al.*, 2013; SERAFIN *et al.*, 2017; ZHU *et al.*, 2014), lama e lodo ativado (JAIN *et al.*, 2003; OTERO *et al.*, 2003) além de dejetos de animais (IDREES *et al.*, 2018; YILDIZ *et al.*, 2019b).

Também a partir de biomassas, o processo de produção de carvão ativado envolve um tratamento térmico por pirólise que promove a degradação da matéria orgânica. Eles podem ser obtidos ainda por duas técnicas: ativação física ou química. Nos dois processos, os precursores (biomassas) normalmente passam por uma sequência de etapas que envolve a lavagem, secagem (ao sol ou em estufa), fragmentação/moagem e separação por peneiramento (RASHIDI; YUSUP, 2017).

A ativação física é realizada em duas etapas, a carbonização, que ocorre de 450 a 1.000°C, com posterior ativação por vapor de água, CO₂ e/ou O₂ (OGUNGBENRO *et al.*, 2018). Lobato-Peralta *et al.* (2020) comentam que a ativação física é de fácil execução, no entanto o controle das propriedades texturais dos carvões fica limitado, além de ocasionalmente serem perdidos heteroátomos presentes nas biomassas que poderiam auxiliar na adsorção. Segundo Prauchner e Rodríguez-Reinoso (2012), a ativação física permite adequar com maior precisão o tamanho dos poros do material obtido, mas com menor

densidade devido aos espaços vazios deixados na estrutura, o que diminui a resistência mecânica.

Os carvões quimicamente ativados normalmente são obtidos em uma única etapa, adicionando-se o ativante junto com a biomassa, em temperaturas entre 500 e 800°C (GAO *et al.*, 2020), após lavados para neutralização. Os agentes ativantes mais comumente empregados são bases como KOH, NaOH, K₂CO₃ (CHOI *et al.*, 2019; QUAN *et al.*, 2021; SINGH; BASU; BHUNIA, 2019), ácidos como H₃PO₄, HNO₃, H₂SO₄ e HCl (BOTOMÉ *et al.*, 2017; OTERO *et al.*, 2003; SUN *et al.*, 2019b; THUE *et al.*, 2016), sais como ZnCl₂ (NAMANE *et al.*, 2005; SINGH *et al.*, 2017b) e até mesmo surfactantes (ADAK; PAL; BANDYOPADHYAY, 2006; GHIACI *et al.*, 2004).

A ativação química envolve a impregnação do precursor com um agente desidratante antes da ativação/carbonização (ALI *et al.*, 2020). A adição de um agente ativante químico na produção de carvões a partir de biomassa favorece o surgimento da estrutura porosa no material (SUN *et al.*, 2013), que conduz ao aumento da área superficial (OGUNGBENRO *et al.*, 2018), modificações na distribuição dos poros e inclusão de grupos funcionais na superfície (CHENG *et al.*, 2021). Normalmente os carvões ativados comerciais apresentam área superficial na ordem de 600 a 2.000 m² g⁻¹ (STREAT; PATRICK; PEREZ, 1995). Trabalhos recentes têm apresentado valores de área superficial específica para carvões ativados obtidos de biomassa com valores condizentes aos comerciais (BOTOMÉ *et al.*, 2017; CHOI *et al.*, 2019; SERAFIN *et al.*, 2017) e valores muito superiores, de 2.695 a 3.401 m² g⁻¹, por exemplo (PRAMANIK *et al.*, 2021; SONG *et al.*, 2014; WEI *et al.*, 2018).

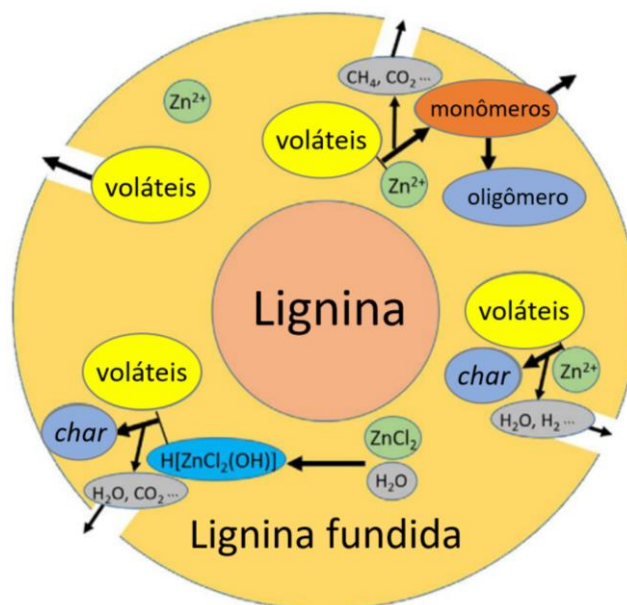
Ali *et al.* (2020) apontam que a ativação química requer menor consumo energético pois são empregadas temperaturas menores (400-800°C), onde ocorre simultaneamente a carbonização e a ativação, criando a porosidade necessária via desidratação e oxidação da biomassa. Maior economia pode ser atingida em sínteses com presença de ZnCl₂ devido à diminuição da temperatura necessária para a degradação térmica dos três principais componentes de biomassas vegetais (lignina, celulose e hemicelulose) na interação com o sal (MULTHAUPT; BOTTKE; WARK, 2021).

A utilização ZnCl₂ foi estudada por Prauchner e Rodríguez-Reinoso (2012) para produzir carvões a partir de cascas de coco. Os resultados mostraram que, em comparação aos adsorventes ativados fisicamente (com fluxo de CO₂), o rendimento foi maior, com maior percentual de mesoporos, originando materiais com maior resistência mecânica. De acordo com Hu *et al.* (2017), ao ser aquecida, inicialmente a biomassa se decompõe formando um

líquido intermediário, antes de formar os produtos. Dentro desse líquido são formados numerosos componentes voláteis que podem evaporar, quebrar para formarem produtos ou repolimerizarem, para formarem *char*. O maior rendimento observado em pirólises com ZnCl_2 se dá, segundo os autores, pois este atua como catalisador para a formação do *char* e de gases não condensáveis.

Embora muito utilizado na modificação de biomassas, o mecanismo de ação do ZnCl_2 não é completamente entendido (LI *et al.*, 2020). Hu *et al.* (2017) propuseram um mecanismo para explicar os efeitos do sal na matriz de lignina, apresentado na Figura 3. Após o aquecimento, a lignina é fundida na superfície do precursor, como resultado da solvatação, o ZnCl_2 impregnado na superfície difundirá nesta fase fundida, penetrando a matriz. Com o aumento da temperatura, algumas ligações mais fracas se rompem para formar voláteis. Para escapar da lignina fundida, os voláteis precisam difundir pelo líquido, podendo ser catalisados pelo sal, formando sólido e gases não condensáveis. Em ausência de água, no início do processo, o íon Zn^{2+} pode reagir com oxigênio, formando complexos com voláteis, nos quais as ligações C–O podem ser rompidas e ativadas. Essa reação leva à quebra das ligações C–O, liberando CH_4 e CO_2 . Os radicais ativos formados na quebra da ligação C–O podem atacar os anéis aromáticos, formando ligações C–C, repolimerizando-os em oligômeros e *char*.

Figura 3 – Proposta de mecanismo de ação do ZnCl_2 na estrutura da lignina.



Fonte: Adaptado de HU *et al.* (2017b)

De acordo com Hu *et al.* (2017), o ZnCl_2 aumenta o rendimento da fração sólida pois pode também catalisar o rearranjo e aromatização do carbono, levando à formação de carvão e grande quantidade de H_2O e H_2 . Em alta concentração de ZnCl_2 , forma-se $\text{H}[\text{ZnCl}_2(\text{OH})]$, que é corrosivo e ataca a estrutura sólida, formando canais (LI *et al.*, 2020). Os efeitos da expansão do ZnCl_2 e a evolução dos gases não condensáveis (CO_2 , H_2O e CH_4) resultam na formação de grande quantidade de poros nos materiais carbonáceos (HU *et al.*, 2017b).

Dentre as vantagens do uso do ZnCl_2 , também se destaca a baixa temperatura de fusão (283-293°C), permitindo melhor contato com o carbono em temperaturas maiores que 500°C. Além disso, o Zn^{2+} tem raio iônico de 74 pm, menor do que outros íons (100 pm para Ca^{2+} , 102 pm para Na^+ e 138 pm para K^+), o que pode contribuir para obtenção de microporos (LI *et al.*, 2020).

Na preparação de carvões ativados com ZnCl_2 , normalmente são investigadas as variáveis temperatura e tempo de síntese, além da razão de cloreto e o tempo de impregnação (KHALID *et al.*, 2018; LÜTKE *et al.*, 2019). As respostas avaliadas são, usualmente, rendimento (ANGIN; ALTINTIG; KÖSE, 2013), área superficial específica (A_{BET}) (BOSCH *et al.*, 2022; ZHAO *et al.*, 2022), diâmetro de poro (D_{poro}) (GONZALEZ-SERRANO *et al.*, 1997), volume de micro (V_{micro}) e mesoporos (V_{meso}), volume total de poros (VTP) (DUAN *et al.*, 2021; YANG *et al.*, 2023) e capacidade adsortiva ou remoção de poluente.

Em relação às fontes carbonáceas para produção de carvões ativados, são encontrados na literatura trabalhos com resíduos de frutas como cascas de coco (PRAUCHNER; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2012) e de nozes (GALLO-CORDOVA *et al.*, 2017), sementes de tâmaras (OGUNGBENRO *et al.*, 2018), endocarpos de butiá (CUNHA *et al.*, 2020; KERKHOFF *et al.*, 2021), cascas de romã, cenoura e kiwi (SERAFIN *et al.*, 2017), fibras de bananeira (SILVA *et al.*, 2021), bagaço de uva (SAYLILI; GÜZEL; ÖNAL, 2015), aparas de grama, estrume equino e resíduos de produção cervejeira (HAO *et al.*, 2013), estrume bovino (PARK *et al.*, 2022; TSAI; HUANG; LIN, 2019), suíno (ZHANG *et al.*, 2019) e de aves (RUIZ-OJEDA; FONSECA; AMADO-GONZÁLEZ, 2016; TOPCU *et al.*, 2022), palha (HAO *et al.*, 2018), sabugo de milho (SARWAR *et al.*, 2021), casca de arroz (SHEN; FU, 2018), pelo e crina animal (LIU *et al.*, 2013), entre outros.

Embora quase todos materiais carbonáceos possam ser utilizados na produção de carvão ativado, Dabrowski *et al.* (2005) apresentam que na prática, madeira, cascas de nozes e caroços de frutas, turfa, carvão, hulha branda e betuminosa, lenhita e coque de petróleo são mais adequados. A justificativa se dá pelo maior teor de carbono com baixo teor de

inorgânicos, apresentado por estas fontes, tornando-os mais apropriados para a produção de carvões ativados.

Avaliando-se alguns exemplos de matérias-primas para carvões ativados, percebe-se que o Brasil apresenta um enorme potencial no aproveitamento destes materiais. O país se destaca como um dos maiores produtores mundiais de frutos (SGORLA DA SILVA *et al.*, 2018), com grande participação na produção de carnes (FERREIRA *et al.*, 2018), atividades que geram muitos resíduos como cascas, podas e dejetos. Estima-se que a atividade agroindustrial do país gere em torno de 290,8 milhões de toneladas de resíduos por ano (ROCHA *et al.*, 2017), o que torna relevante o desenvolvimento de estudos para aproveitamento energético e de redução de impactos ambientais. Desta forma, além dos grandes *commodities* e seus subprodutos, deve-se considerar a possibilidade de aproveitamento de biomassas regionais para a obtenção de energia e materiais de interesse econômico e ambiental.

A utilização dos *biochars* e carvões ativados tem sido reportada na fabricação de capacitores (TRIPATHY *et al.*, 2022), supercapacitores (YANG *et al.*, 2023), de eletrodos (WANG *et al.*, 2022), recuperação de metais (WANG; CHANG, 2022), remediação de solos (GOLIA *et al.*, 2022), tratamento de água potável (MADHUSHA *et al.*, 2023), captura de CO₂ (BHATTI *et al.*, 2023) e remoção de compostos orgânicos de águas industriais, como fenólicos (FRANCO *et al.*, 2021).

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES COM FENOL

O fenol é um dos maiores poluentes nas águas residuais das indústrias de petróleo e petroquímica, mas também está presente nos efluentes das indústrias de síntese de corantes, papel e celulose e de gaseificação de carvão (DE SILVA; GARLAPALLI; TREMBLY, 2017). Em função de sua alta toxicidade, que causa efeitos adversos aos seres humanos e à biota (BABICH; DAVIS, 1981), e aumento da demanda de oxigênio (ROOSTAEI; TEZEL, 2004), estudos têm buscado a remoção deste componente que fica dissolvido na água produzida (IGUNNU; CHEN, 2014).

O termo água produzida (AP) é empregado na indústria de petróleo e gás para descrever a água associada junto ao óleo e outros componentes, que é obtida durante a extração do petróleo (AL-GHOUTI *et al.*, 2019). A AP é uma mistura complexa de

composição variável, considerada uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, além de material particulado.

O teor de fenóis na água produzida de petróleo é reportado por Jiménez *et al.* (2018) e Jiménez *et al.* (2019) como variando entre 0,009 até 23 mg L⁻¹, no entanto, Al-Ghouti *et al.* (2019) apresentam que o teor de fenóis pode variar entre 0,001 até 10.000 mg L⁻¹. Os fenóis e os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) são os grupos orgânicos mais solúveis presentes na AP (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009). Nas Bacias de Campos (RJ) e do Ceará, após o tratamento, as concentrações médias de fenóis e BTEX foram detectadas, ao longo de 11 anos de acompanhamento, variando entre 1,3 e 4,7 mg L⁻¹, respectivamente (GABARDO *et al.*, 2011).

Diversos métodos físicos, químicos e biológicos têm sido empregados no tratamento desses efluentes (IGUNNU; CHEN, 2014). Dentre os métodos disponíveis para o tratamento e a combinação deles, os métodos físicos são os preferidos, devido às restrições de espaço (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009).

A separação por membranas é um exemplo de processo físico promissor para separação em efluentes fenólicos (RAZA *et al.*, 2019). A microfiltração (MF) (poros entre 0,1 e 3 µm) é tipicamente utilizada na remoção de sólidos suspensos e redução da turbidez, enquanto a ultrafiltração (UF) (poros entre 0,01 e 0,1 µm) é empregada para a remoção de cor, odor, microorganismos e coloides de compostos orgânicos (IGUNNU; CHEN, 2014). Avaliando hidrocarbonetos totais, Ozgum *et al.* (2013) obtiveram mais de 99% de remoção empregando MF. Sun *et al.* (2015) observaram que a combinação de membranas de UF e de osmose reversa exibiram melhor performance com a quase remoção total de sólidos suspensos, de 56,4% do fenol e rejeição de 94,9%, em 30 bar. Analisando destilação por membrana, Ramos *et al.*, (2022) obtiveram remoções de fenol variando entre 94,30 a 99,24% e recuperação de 93,26% da capacidade da membrana, sem comprometer o fluxo de permeado. Em membranas de contato direto, o mesmo grupo obteve remoções de fenol de 94,3 a 95% (RAMOS *et al.*, 2022b). Al-Ghouti *et al.* (2019) apontam remoções de fenol elevadas com processos de separação com membranas, mas comenta que o alto custo para implementação pode impactar na escolha desta técnica.

Em relação aos processos biológicos, são utilizados os aeróbicos e os anaeróbicos para a degradação de fenol. Em teste, foram feitas várias combinações como alternativas de processos, como anaeróbico-aeróbico (LI *et al.*, 2017), aeróbico-anaeróbico (TERREROS-MECALCO; GUZMÁN-LÓPEZ; GARCÍA-SOLORIO, 2022), anaeróbico-aeróbico-

anaeróbico-aeróbico e anaeróbico-anaeróbico-aeróbico-aeróbico (WANG *et al.*, 2013). Ailijiang *et al.* (2021) estudaram a aplicação de reator bioeletroquímico anaeróbico-aeróbico para a tratar águas residuais sintéticas e simuladas. Para o tempo de retenção de 6 h os autores observaram que a estimulação elétrica do reator melhorou a resposta do processo, atingindo cerca de 22,6% de remoção de fenol do sistema e 31,1% do fenol total, valores maiores do que os atingidos pelo sistema sem eletroestimulação. Villegas *et al.* (2016) apresentam que os processos biológicos são comumente aplicados no tratamento de águas fenólicas, possuem baixo custo de operação e manutenção, mas longo tempos de tratamento.

De acordo com Jiménez *et al.* (2018), os processos oxidativos avançados (POAs) empregando ozônio e/ou peróxido de hidrogênio têm se mostrado os mais promissores dos tratamentos químicos pois resultam na mineralização completa dos poluentes. Os POAs consistem em processos de oxidação a partir da geração de, entre outros, mas principalmente, radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) no meio reacional, resultando na formação de dióxido de carbono e água. Uma das vantagens deste método é que, quando otimizado, o mesmo resulta na destruição total dos poluentes (SINHA *et al.*, 2007).

Jiménez *et al.* (2018) comentam que os POAs têm sido empregados na remoção de compostos tóxicos que inviabilizam tratamentos biológicos. Sable *et al.* (2018) utilizaram processo Fenton com ferro impregnado com ZrO_2 para degradação de fenol. Os autores observaram conversão total do fenol em 15 min e mineralização de 88% em 6 h, utilizando ozônio. Uma desvantagem dos POAs é que necessitam de reagentes e equipamentos especiais (COELHO *et al.*, 2006). Quando os POAs não resultam em completa mineralização dos poluentes, uma etapa adicional de adsorção ajuda no polimento do efluente, removendo facilmente moléculas curtas (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

De acordo com Al-Ghouti *et al.* (2019) a adsorção é considerada a melhor técnica de tratamento de AP para se alcançar melhor qualidade e se reduzir a concentração de poluentes a níveis muito baixos. A adsorção é recomendada como uma técnica de polimento, sendo empregada após um pré-tratamento apropriado (VEIL *et al.*, 2004). Uma das vantagens é que a adsorção não necessita de reagentes químicos durante o processo, sendo empregados geralmente somente na regeneração do adsorvente (GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011).

A adsorção de fenol pode ser fortemente afetada pelo pH. A molécula possui pKa em 9,89 (YOUSEF; EL-ESWED, 2009). A dependência do pH para a operação pode ser explicada pela ocorrência de adsorção efetiva das moléculas de fenol por interações de van der Waals, o que não ocorre para o ânion fenolato, em função de sua natureza hidrofílica

(BEKER *et al.*, 2010). Beker *et al.* (2010) mencionam que a adsorção de fenol em valores menores de pH é muito maior do que em pH maiores que o pKa, uma vez que acima de pH 9 o fenol aumenta sua solubilidade.

Yousef e El-Eswed (2009) estudaram a adsorção de fenol em zeólitas naturais variando o pH do meio, de 4 a 10,5. Os resultados apontaram que a adsorção foi menor em pH 4 (32,94 mg g⁻¹), aumentando em pH 6 (42,07 mg g⁻¹), com queda em pH 9,9 (37,92 mg g⁻¹) e atingindo o melhor resultado em pH 10,5 (50,73 mg g⁻¹). Essa tendência de aumento da adsorção com o aumento do pH contradiz o exposto por Beker *et al.* (2010) mas insere uma nova possibilidade: além da consideração do pKa e da avaliação do pH do meio, deve-se levar em conta a interação com os grupamentos funcionais na superfície do adsorvente.

Existem diversos materiais que podem ser empregados na adsorção de fenol, dentre os quais se pode citar o carvão ativado, as argilas organofílicas, copolímeros e as zeólitas (AHMARUZZAMAN, 2008). De acordo com Rangarajan, Heydari e Henni (2013) o carvão ativado e as argilas organofílicas são mais eficientes na remoção de hidrocarbonetos de petróleo. Al-Ghouti *et al.* (2019) citam os custos de instalação e manutenção como desvantagens da utilização de adsorção, o que pode ser superado com a utilização de adsorventes mais baratos e abundantes, tornando o processo mais competitivo. Embora ocorra a saturação dos adsorventes ao longo do processo, a regeneração possibilita o reuso.

3.3.1 Materiais carbonáceos para a adsorção de fenol

Villegas *et al.* (2016) apontam que, em comparação aos demais concorrentes, o carvão ativado é muito superior na adsorção de fenol, pela maior capacidade apresentada. Esses materiais se mostram eficazes mesmo em concentrações muito baixas, podendo ainda serem otimizados com modificações químicas e inclusão de nanopartículas.

Em se tratando de resíduos agroindustriais, Zhou, Zhang e Cheng (2015) apontam que poucos pesquisadores usam diretamente materiais lignocelulósicos na adsorção de fenol, uma vez que interagem com a água, sendo pouco hidrofóbicos. Nestes casos, são realizadas modificações térmicas, com processos pirolíticos, por exemplo, para a obtenção de *char/biochar* e/ou carvão ativado.

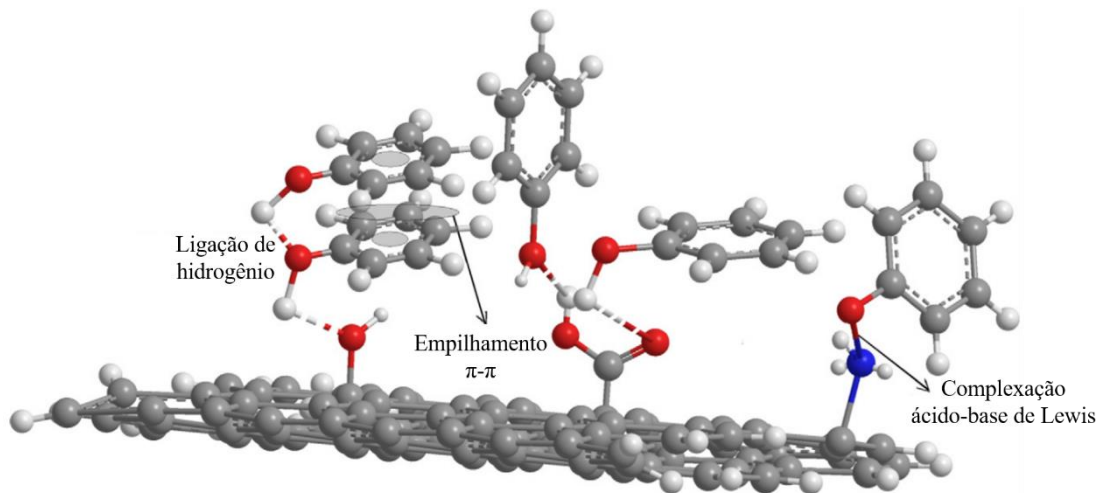
A modificação térmica propicia uma diferenciação das características dos adsorventes as quais são importantes para a remoção de fenol em meio aquoso. Dentre essas características se pode citar os grupos funcionais superficiais, tamanho de poros e a área superficial (ZHOU; ZHANG; CHENG, 2015). Hsieh e Teng (2000) avaliaram a influência da

A_{BET} e distribuição de poros na produção de carvões ativados para remoção de fenol. Embora a adsorção de fenol tenha aumentado com o aumento da A_{BET} , os autores não encontraram proporcionalidade entre os parâmetros. Os resultados apontaram uma proporcionalidade inversa entre o tamanho de microporos e a energia de adsorção. A heterogeneidade de adsorção na superfície do carvão ativado foi atribuída aos diferentes níveis de energia requeridos em microporos de tamanhos distintos.

Galdino *et al.* (2021) utilizaram a modelagem molecular para compreender a relação entre tamanho de poros de carvões ativados na remoção de fenol. Os autores estudaram poros de 0,89; 1,85 e 2,79 nm e observaram que poros com 0,89 nm foram mais eficazes na adsorção de fenol diluído (1,5 mg L⁻¹, aproximadamente). Os resultados apontaram que materiais com maior V_{micro} apresentam maior capacidade de adsorção de fenol e poros acima de 2,79 nm não refletem na adsorção de fenol, reforçando a importância dos microporos.

Além do processo físico, a interação química entre as moléculas de fenol e os grupos funcionais presentes na superfície dos *biochars* é outra força motriz da adsorção. Liu *et al.* (2011) propuseram um mecanismo para a interação do fenol com a superfície de *biochars* de biomassas residuais, apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Interações químicas entre o fenol e os grupos funcionais na superfície do *biochar*.



Fonte: Adaptado de LIU *et al.* (2011)

Liu *et al.* (2011) apontam que, normalmente os *biochars* apresentam muitos grupos superficiais contendo $-NH_2/-OH$, $C-O$, $C=O$, entre outros. O grupo $-NH_2$ na superfície dos *biochars* é básico, enquanto o fenol é um ácido de Lewis, favorecendo a interação ácido-base.

Por outro lado, os grupos –OH, C–O, C=O podem interagir com o fenol via ligação de hidrogênio. A alta capacidade doadora de elétrons do grupo hidroxila faz com que o anel aromático do fenol seja rico em elétrons π . Desta forma, os anéis aromáticos das moléculas de fenol podem facilmente formar interações do tipo empilhamento π – π , conduzindo a uma adsorção multicamada. Comparando-se às forças de van der Waals, considerada a principal força motriz da adsorção com *biochars*, as interações químicas entre os grupos funcionais e o fenol são mais eficazes para aumentar a capacidade adsorptiva.

Para a interação do fenol com a superfície de carvões ativados, László, Podkosielný e Dabrowski (2003) e László e Szucs (2001) propuseram interações semelhantes às apresentadas na Figura 4. Os autores listaram a ocorrência de interação do tipo doador-aceptor de elétrons entre o anel aromático do fenol e os grupos básicos superficiais, o efeito de dispersão entre o anel aromático e os elétrons π da estrutura gráfica e a atração/repulsão eletrostática, quando há presença de íons.

Em função da importância da interação entre a molécula de fenol e os grupamentos superficiais, a modificação de materiais carbonáceos é uma possibilidade para melhorar a adsorção. Hao *et al.* (2018) utilizaram carvões comerciais: um de fonte mineral e um obtido a partir de casca de coco, e produziram um carvão de palha. Os materiais foram utilizados *in natura* e também impregnados com magnetita pela co-precipitação de sais de ferro. A deposição de metal na superfície do carvão melhorou a capacidade adsorptiva para fenol, em comparação aos materiais *in natura*. Na avaliação cinética, os autores observaram tempos de equilíbrio que superam 110 h. De acordo com o modelo de Langmuir, a maior capacidade adsorptiva foi do carvão comercial produzido de coco, de 23,75 mg g⁻¹, com dose de 5 g L⁻¹, em 72 h.

Carvões ativados funcionalizados com moléculas que apresentem nitrogênio têm atraído atenção para a remoção de fenol. Wei *et al.* (2023) produziram e compararam carvões ativados de biomassa tradicional (palha de milho, casca de arroz, serragem e casca de coco) e resíduo micelial de antibiótico (de penicilina e tilosina). A adsorção de fenol foi mais efetiva com o carvão obtido de resíduo de produção de penicilina, com capacidade de 150,96 mg g⁻¹, seguido de resíduo de produção de tilosina, com 135,77 mg g⁻¹, ambos com concentração inicial de 100 mg L⁻¹. As menores capacidades foram obtidas com os carvões produzidos de casca de coco e de arroz, de 103,74 mg g⁻¹. As melhores respostas foram atribuídas à presença de nitrogênio na superfície dos adsorventes.

A modificação superficial com amônia assistida por micro-ondas foi testada por Liu *et al.* (2020) em carvão ativado de casca de coco. Os resultados permitiram inferir que a capacidade adsorptiva foi positivamente afetada pela presença de N e baixo teor de oxigênio. A modificação tornou favorável a adsorção evitando a adsorção de água. Os autores apontam que a capacidade adsorptiva foi melhorada pela formação de grupos piridina, que apontam ser chave na adsorção de fenol e que a utilização de micro-ondas não afetou o processo.

O uso de biomassas residuais é apontado por El-Naas; Al-Zuhair e Alhaija (2010), os quais empregaram sementes de tâmaras para a remoção de fenol. O material foi seco, moído e tratado termicamente em forno com atmosfera de N₂, em 600°C, por 4 h. A ativação do carvão obtido foi executada em 900°C, sob atmosfera de CO₂. Foram realizados ensaios empregando uma amostra real e uma de efluente simulado. Os resultados mostraram que para o efluente simulado, a dosagem de 2 g L⁻¹ foi suficiente para a remoção do fenol, presente na concentração inicial de 100 mg L⁻¹. Para o efluente real a melhor dosagem foi de 4 g L⁻¹, devido à presença de demais compostos no efluente. Neste estudo, os autores obtiveram capacidades adsorptivas de 262,3 e 56,9 mg g⁻¹ para os efluentes simulado e real. Em relação à regeneração do adsorvente, os autores encontraram melhor resultado ao empregar etanol, conduzindo a uma regeneração de 86% da capacidade adsorptiva após 4 ciclos.

Pirzadeh e Ghoreyshi (2014) produziram carvões a partir de lama de moinho de papel com ZnCl₂, na razão de 2, em 700°C, por 1h. Os autores avaliaram a dosagem de carvão ativado variando de 1,67 a 6,67 g L⁻¹. Os dados apontaram aumento da remoção com o aumento da dosagem, mas os autores concluíram que a melhor dosagem foi de 3 g L⁻¹, pois a partir deste valor parece ter ocorrido agregação das partículas, diminuindo o contato com o meio fluido. Em relação à concentração inicial, variando de 12 a 60 mg L⁻¹, os autores observaram que, com o aumento da concentração, obtiveram maior valor de capacidade adsorptiva (de 3,58 para 15,08 mg g⁻¹), com menores valores de remoção (de 99,21 para 79,45%).

Em se tratando da remoção de fenol de água produzida, Gallo-Cordova *et al.* (2017) apresentam que industrialmente o processo é realizado com cascas de nozes. Para comparar a eficiência deste adsorvente, os autores analisaram cascas de castanhas, de laranja, de banana, de maracujá e de cacau, além de serragem. As biomassas foram moídas em granulometria semelhante ao adsorvente industrial (0,3 - 0,6 mm) e realizaram tratamento térmico a 180°C, por 3 h. Inicialmente os testes foram realizados empregando o adsorvente comercial, de forma a serem encontrados os parâmetros de tempo de contato, dosagem de adsorvente,

concentração de sais e concentração inicial de compostos orgânicos dissolvidos. Para a comparação dos diferentes adsorventes, os resultados obtidos mostraram que as cascas de laranja, banana, maracujá e cacau não apresentaram resultados satisfatórios, sendo apontado pelos autores a necessidade de modificação dos mesmos para uma melhoria nos resultados. Em relação às cascas de castanhas e à serragem, os resultados obtidos em termos de capacidade adsorptiva foram superiores à das cascas de nozes ($4,9 \text{ mg g}^{-1}$), resultando em 5,6 e $33,0 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Silva *et al.* (2022) produziram carvões ativados a partir de cascas de nozes modificadas com KOH, que foram testados na remoção de fenol. Os melhores valores de capacidade adsorptiva foram obtidos para o modelo de pseudo-segunda ordem, alcançando 23,32 e $32,54 \text{ mg g}^{-1}$, com razões de ativação da casca de noz/KOH de 1:0,5 e 1:1, respectivamente.

Resíduos de casca de acácia negra foram utilizados por Lütke *et al.* (2019) para a produção de carvões ativados com ativação por ZnCl_2 . Os materiais foram obtidos variando-se a temperatura (500 e 700°C) e o tempo de pirólise (2 e 4 h), a razão de cloreto (5 e 20%) e o tempo de impregnação (12 e 24 h). Os autores obtiveram como variáveis significativas para o processo a temperatura, razão de agente ativante e o tempo de pirólise, enquanto o tempo de impregnação não foi significativo. O melhor resultado para adsorção de fenol ($76,19 \text{ mg g}^{-1}$, em pH 6,5; dosagem de 1 g L^{-1} e concentração inicial de 500 mg L^{-1}) foi obtido na pirólise em 700°C , por 2 h, com a maior razão de cloreto.

Os resultados apresentados por diferentes autores mostram o potencial de utilização de resíduos buscando-se a remoção de fenol. Em virtude da baixa área superficial encontrada nas biomassas, são necessários tratamentos adicionais para modificação e aplicação em processos de adsorção eficientes. Partindo-se desse pressuposto, observa-se que, o uso de biomassas para tratamento e remoção de fenol de efluentes é um processo do tipo “resíduo para tratar resíduo”. Desta forma, ao serem destinados para atuarem no tratamento de efluentes poluídos, o redirecionamento destes resíduos pode colaborar para a redução da poluição ambiental.

3.4 CAPTURA, USO E ARMAZENAMENTO DE CARBONO E ADSORÇÃO DE CO_2

A poluição é a maior preocupação global em relação ao ambiente. O maior desses problemas são as emissões de gases do efeito estufa (IBRAHIM; VO, 2021). A industrialização e a combustão de carvão e combustíveis fósseis resultam na emissão desses e

de outros gases tóxicos (MA *et al.*, 2022b), como o CO₂, que causa problemas de saúde e contribui para o aquecimento global (BERGSTRA; BRUNEKREEF; BURDORF, 2021).

O aumento da concentração de CO₂ atmosférico aqueceu o planeta substancialmente (BERNSTEIN; RICE, 2013). Medidas recentes encontraram concentração média de 400 ppm (BAO *et al.*, 2018; HOREMANS *et al.*, 2020; LELANDAIS *et al.*, 2022), o que representa uma elevação de 100 ppm, em comparação com a era pré-industrial (KHALIDY; SANTOS, 2021). Portanto, a redução da emissão de gases do efeito estufa é um dos grandes desafios globais até 2050 (BREUER *et al.*, 2021).

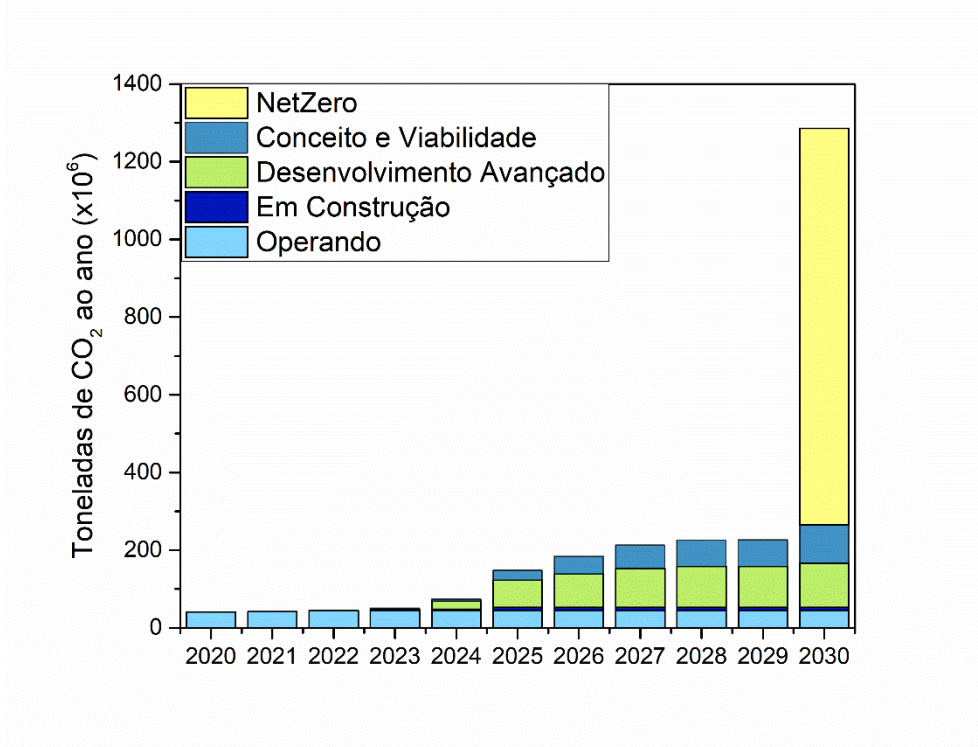
A captura, o uso e o armazenamento de carbono tem sido objeto de muitos estudos. Para tanto cunhou-se o termo *CCUS*, do inglês *carbon capture, utilisation and storage* para se referir à temática. *CCUS* refere-se a um conjunto de tecnologias que podem desempenhar um papel diversificado no cumprimento das metas globais para o clima e energia. Segundo a Agência Internacional de Energia (*International Energy Agency*) (IEA, 2022), as cerca de 35 instalações de *CCUS* espalhadas pelo globo capturam 45 milhões de toneladas de CO₂ ao ano, mas esse montante precisa aumentar. A implantação dessas unidades esteve aquém do esperado no passado, mas nos últimos anos cerca de 300 novos projetos, em vários estágios de desenvolvimento, aderiram à cadeia de valor do *CCUS*. Espera-se que até 2030 cerca de 200 novas instalações entrem em operação, capturando mais 220 Mt de CO₂ por ano. Ainda assim, como mostra a Figura 5, a implantação de *CCUS* ficaria abaixo do cenário NetZero.

Em relação ao uso de CO₂, a IEA (2022) apresenta que cerca de 230 Mt são usadas a cada ano, principalmente na indústria de fertilizantes e manufatura de ureia (~130 Mt) e para recuperação avançada de petróleo (~ 80 Mt). Novas propostas para utilização de CO₂ como na produção de combustíveis sintéticos (SINGH; SRIVASTAVA, 2021), produtos químicos (CHUNG *et al.*, 2023), agregados na construção (GHOULEH; GUTHRIE; SHAO, 2017) e medicamentos (WANG; GUO; WEI, 2023) estão ganhando força. No entanto, o uso de CO₂ não leva necessariamente à redução de emissões, os benefícios climáticos associados ao uso de CO₂ dependem da fonte do gás, se natural, fóssil, biogênica ou capturada do ar (IEA, 2022).

Há diferentes métodos para captura de dióxido de carbono, incluindo absorção (ZHANG *et al.*, 2022b), separação criogênica (BABAR *et al.*, 2019; NASRIFAR; MOSHFEGHIAN, 2022), membranas (SINGH *et al.*, 2021; TAWALBEH *et al.*, 2019; TRIPATHI; BEJ; DAS, 2021) e adsorção (CHEN *et al.*, 2022; PIRES; JUŻKÓW; PINTO, 2018; PU *et al.*, 2021). A absorção é um método de separação muito utilizado em indústrias

para a captura de CO₂ (HU *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2022b). O reagente mais comum empregado nesse processo é a amina (ROCHELLE, 2009). No entanto, a aplicação dessa tecnologia é afetada pela corrosividade e pelo alto consumo energético na regeneração do solvente (NOORANI; MEHRDAD; ZAREI DIZNAB, 2022; ZHANG *et al.*, 2014) e evaporação/degradação (GUTIERREZ-ORTEGA *et al.*, 2022).

Figura 5 – Projeção da capacidade de projetos de captura de CO₂ em grande escala, atuais e planejados *versus* cenário NetZero para o período 2020-2030.



Fonte: Adaptado de IEA (2022)

Zhang *et al.* (2022b) estudaram diferentes soluções salinas de aminoácidos para identificar novos tipos de absorvente para CO₂. A solução de glicinato de sódio apresentou a maior capacidade de absorção do gás, em comparação às demais estudadas. Hu *et al.* (2017a) estudaram dez aminoácidos combinados com carbonato de potássio (K₂CO₃) em diferentes concentrações, para absorção de CO₂, de 25 a 50°C. Os resultados do estudo indicaram que prolina e sarcosina tiveram a maior taxa de absorção e que o pH e a força iônica foram fatores importantes para os patamares atingidos. Os autores apontam que o K₂CO₃ é um solvente promissor para a absorção de CO₂, mas que ainda precisa de melhorias para aumentar as taxas de captura.

De acordo com Nasrifar e Moshfeghian (2022), na separação criogênica o CO₂ desublima de uma fase vapor ou congela de uma fase líquida. Portanto, a formação do CO₂ sólido ocorre em equilíbrio com uma fase vapor, líquida ou em ambas. Mehrpooya, Esfilar e Moosavian (2017) estudaram a separação criogênica de CO₂ em uma unidade de gaseificação de carvão. O processo combinado permitiu produzir oxigênio e nitrogênio de alta pureza (99,99%) a partir dos gases obtidos. A energia gerada no processo foi integrada para reaproveitamento e os resultados mostraram economia de energia de até 2.301,6 kW. O oxigênio produzido foi encaminhado à unidade de gaseificação do carvão para participar das reações. Cerca de 99,83% do CO₂ foi capturado, sendo obtido com 99,8% de pureza.

Tawalbeh *et al.* (2019) apontam que as membranas representam uma das alternativas mais promissoras para a separação e captura de CO₂. As membranas produzidas a partir de zeólitas, em particular, suportam altas temperaturas e pressões, sendo mais eficientes energeticamente que as técnicas de absorção com aminas. Os autores avaliaram membranas produzidas de sílica revestida de ZrO₂ e/ou TiO₂, com tamanhos de poros variando entre 0,14 e 1,4 μm. Apesar de se apresentar mais densa, a membrana com os menores poros não colaborou para a seletividade da permeação de CO₂. Sun *et al.* (2019a) estudaram membranas nanoporosas produzidas de grafeno. O controle do tamanho dos poros é decisivo na seletividade de separação do CO₂ em mistura com N₂, mas os autores conseguiram superar esta barreira ao trabalharem com membranas carregadas eletricamente. Foram mais efetivas as membranas com diâmetro de poros de 0,52 nm. Os autores apontam que a melhoria na seletividade se dá pela maior intensidade de adsorção das moléculas de CO₂ com o grafeno na superfície, em comparação ao N₂. Mesmo na separação por membranas, a adsorção foi importante na separação dos gases.

3.4.1 Materiais para a adsorção de CO₂

Para a remoção de CO₂, a adsorção é um método favorável pela simples operação, baixo consumo energético (IGALAVITHANA *et al.*, 2020) e baixo custo de equipamentos para instalação (ZHANG *et al.*, 2014). Essa tecnologia tem sido considerada uma das mais promissoras para mitigar os gases de efeito estufa (LI *et al.*, 2021). Adsorventes para CO₂ têm apresentado vantagens como larga faixa de temperatura de operação, são menos prejudiciais para disposição final, alto rendimento, menor geração de resíduos (GOEL; MOHAN; DINESHA, 2021) e interação fraca com o gás, o que resulta em menor consumo energético na regeneração (CREAMER; GAO, 2016).

Em relação ao efeito da temperatura, a capacidade adsortiva de CO₂ tende a diminuir com o aumento da temperatura, devido ao efeito exotérmico dominante e o comportamento entrópico das moléculas do gás (NAZIR; REHMAN; PARK, 2021). Em temperaturas mais altas as moléculas do gás exibem grande quantidade de energia cinética, quebrando as interações de van der Waals entre o adsorvente e as moléculas.

Toprak e Kopac (2017) apresentam que a molécula de CO₂ possui diâmetro cinético de 0,33 nm e que mesmo em poros menores que 0,35 nm a molécula consegue difundir e apresentar alta adsorção, ainda que o adsorvente apresente baixos valores para A_{BET} e VTP. Dentre vários materiais disponíveis para a adsorção de CO₂, nos últimos anos os carvões ativados, biomassas, zeólitas, grafeno, estruturas metal-orgânica (*metal-organic frameworks, MOFs*) e *biochar* tem recebido maior atenção.

Bhatta *et al.*, (2021) produziram carvões ativados a partir de sementes de Flamboyant (*Delonix regia*) via processo hidrotermal, com ativação por KOH, nas razões de 2, 3 e 4. A maior capacidade adsortiva foi obtida de 113,96 mg g⁻¹, com o adsorvente que apresentou a maior A_{BET}, de 1.299 m² g⁻¹. Em relação a isso, na avaliação dos autores, a distribuição do tamanho de poros parece ter maior influência no melhoramento da adsorção de CO₂ do que a A_{BET} e o VTP. Tal observação se deve ao fato de que o material obtido com razão de ativação de 3 apresentou o maior volume de poros até 0,7 nm. Os autores apontaram ainda que a ativação com KOH aumentou a capacidade adsortiva, mas que o melhor resultado foi obtido na razão de 3, que apresentou melhor balanço entre rendimento e capacidade adsortiva.

Nazir, Rehman e Park (2021) utilizaram cascas de camarão modificada para obter quitosana, utilizada como fonte de carbono, para produzir carvões ativados impregnados com nitrogênio, enxofre e oxigênio (melamina, tiosulfato de sódio e KOH). O melhor resultado em 25°C foi de 143,77 mg g⁻¹, para o carvão obtido com a quitosana em mistura com os 3 impregnantes. O melhor desempenho foi justificado pelos autores devido à presença de microporos estreitos (< 1,0 nm) e teores ótimos de nitrogênio básico e enxofre oxidado na superfície.

Zukal *et al.* (2018) produziram zeólitas que foram estudadas na adsorção de CO₂. Os autores observaram que a temperatura de operação e a natureza da zeólita influenciaram na adsorção. A zeólita com o menor canal apresentou as maiores capacidades adsortivas, em diferentes temperaturas, em 10 kPa. Em outro estudo (ZUKAL; KUBŮ; PASTVA, 2017), o mesmo grupo utilizou óxido de magnésio na composição das zeólitas e observaram que a inclusão resultou no aumento da captura de CO₂ em baixas pressões.

Daud e Najub (2022) estudaram a adsorção de CO₂ com uma zeólita (ZSM-5) e um Cu-MOF. As partículas de ZNS-5 apresentaram tamanhos na faixa de 25 a 66 µm e as partículas de Cu-MOF variaram entre 102 a 149 µm. A melhor pressão estudada foi de 1 bar, na qual a zeólita apresentou os melhores resultados, de até 1.000 mg g⁻¹. Também com o uso de MOF, Lei *et al.* (2022) produziram um material com níquel (Ni-MOF). Com experimentos em 1 bar os autores obtiveram capacidades adsorptivas de cerca de 290,84 mg g⁻¹, em 25°C, e de 364,76 mg g⁻¹, em 0°C.

Grafeno foi produzido por Ekhlasi *et al.* (2018) a partir de biomassa de madeira populus empregando ativação com KOH. Foram estudadas as variáveis razão de ativação, temperatura de pirólise e tempo de processamento. Com razão de KOH de 3, na temperatura de 850°C, por 60 min, a amostra de grafeno apresentou A_{BET} de 1.317,1 m² g⁻¹, com VTP de 0,604 cm³ g⁻¹, apontando volume de microporos de 94%, com diâmetro médio de 1,84 nm. A adsorção em 1 bar e 20°C resultou em capacidade adsorptiva de cerca de 316,8 mg g⁻¹. Os autores concluíram que os nanoadsorventes preparados no estudo exibiram elevada capacidade de adsorção de CO₂ e com boa relação custo-benefício, potencializando a aplicação em escala industrial. A avaliação dos custos apontou um valor de cerca de US\$ 25 por kg de adsorvente.

Comparando com MOFs, zeólitas, sílica e zirconato de lítio, Karimi *et al.* (2022) apontam que os carvões ativados são fortes candidatos para utilizações em escala piloto para captura de CO₂. Os autores justificam a escolha pela abundância de recursos para a produção dos mesmos, o caráter hidrofóbico e o baixo calor de adsorção verificado no processo. No entanto, Dulanja *et al.* (2020) apontam que os *biochars* estão emergindo como adsorventes verdes e econômicos para a captura de CO₂.

Como exemplo do uso de *biochars*, Zubbri *et al.* (2020) realizaram pirólise de cascas de rambutão (*Nephelium lappaceum*). Os autores utilizaram o *biochar* como obtido e também modificado com sais de magnésio na adsorção de CO₂. A impregnação com magnésio melhorou a captura de gás, na sequência nitrato > sulfato > cloreto > acetato. O *biochar* apresentou capacidade adsorptiva de 68,74 mg g⁻¹, enquanto o material metalizado teve como resposta 76,80 mg g⁻¹. A capacidade adsorptiva diminuiu com o aumento da temperatura, mas a capacidade adsorptiva do carvão se manteve durante 25 ciclos avaliados.

Madzaki, Azlina e Ab (2016) produziram *biochar* a partir de serragem e obtiveram capacidade adsorptiva de 470 mg g⁻¹, em 30°C. Guo, Tian e Wang (2022) utilizaram cascas de nozes para produzir *biochar* e também modificaram os materiais com FeCl₃, ZnCl₂ e H₂O. Os

autores obtiveram A_{BET} de até 2.647,8 m² g⁻¹, com VTP de 2,58 cm³ g⁻¹, que apresentaram capacidades 210,76 e 140,8 mg g⁻¹, em 0 e 25°C, respectivamente. Botomé *et al.* (2017) produziram carvão ativado de eucalipto tratado (madeira CCA), que apresentou capacidade adsortiva de 83 mg g⁻¹. Ding e Liu (2020) produziram *biochar* a partir das algas marinhas *sargassum* e *enteromorpha* e obtiveram capacidades adsortivas de 46,20 e 22,88 mg g⁻¹, respectivamente. Kumar *et al.* (2022) reuniram dados de diversos trabalhos e apontam que materiais carbonáceos como lodo de esgoto e serragem de madeira, farinha de trigo, resíduos de alimentos, caroços de azeitonas, casca de arroz, entre outros, apresentaram capacidades adsortivas que variaram de 22 a 274,56 mg g⁻¹. Estes dados apontam amplas possibilidades de utilização de biomassas com diferentes processamentos e respostas na adsorção de CO₂.

Como visto, diversos tipos de biomassas e resíduos podem ser processados para apresentarem boas propriedades para a adsorção. Wang *et al.* (2014) apresentaram que os materiais carbonáceos são considerados os mais promissores adsorventes para captura de CO₂ principalmente pelo baixo custo, alta área superficial, receptividade à alteração da estrutura de poros, possibilidades de modificação superficial e regenerabilidade. Com isso em mente, o estudo da aplicação de biomassas regionais desperta interesse para a conversão pirolítica, com possibilidade de aproveitamento energético, conduzindo à redução dos volumes de resíduos, e aplicação na adsorção.

3.5 INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL APLICADA À ADSORÇÃO

Inteligência Artificial (IA) é um termo amplo que pode se referir à realização de qualquer atividade por um computador que normalmente requereria a inteligência humana. Técnicas de IA vêm sendo amplamente desenvolvidas e aplicadas na resolução de diferentes problemas devido ao seu grande potencial e capacidade de autoaprendizagem.

A aplicação de inteligência artificial na adsorção tende a ser uma grande vantagem, por indicar possibilidades a serem exploradas com maior assertividade. Lakshimi *et al.* (2021) apresentam que o uso do aprendizado de máquina e a IA são uma nova área de pesquisa em se tratando da adsorção. Este desdobramento pode ajudar a elucidar como variáveis da matéria-prima (como tamanho de partícula) e processamento do adsorvente (tempo de aquecimento, temperatura e taxa) se relacionam. Os autores apresentam que há pouca pesquisa sobre a aplicação da IA na previsão da eficiência de remoção por adsorção, uma vez que este é um assunto ainda incipiente.

Aprendizagem de máquina, do inglês *machine learning* (ML) é uma subdivisão da IA que busca ensinar computadores a aprenderem de experiências e prever sem a necessidade de programação explícita (LAKSHMI *et al.*, 2021). ML é geralmente utilizada para predição e classificação. Embora os algoritmos de predição sejam preferidos, os algoritmos de classificação são igualmente importantes e ajudam enormemente na segregação de dados e condução de decisões.

Nos últimos anos, muitos métodos de partição de espaços amostrais foram propostos, como o agrupamento de dados e a árvore de decisão, por exemplo. As vantagens do uso da árvore de decisão (AD), do inglês *decision tree* (DT), é que ela não apresenta somente os resultados das partições, mas também as regras de classificação empregadas. DT é uma técnica usada em IA para problemas de classificação e regressão, com o objetivo principal de gerar um modelo de treinamento usado na previsão de classes (ALAM *et al.*, 2022).

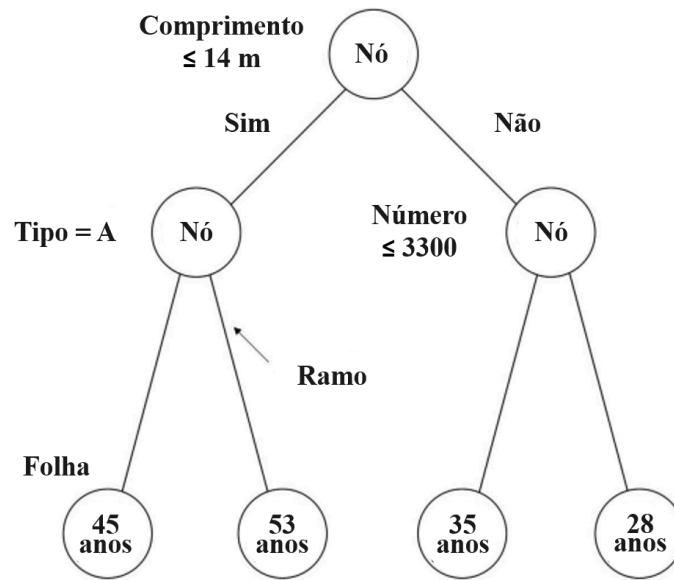
O modelo segue a estrutura de uma árvore que possui nós, ramos e folhas. De acordo com Shiomi *et al.* (2019), os nós representam o atributo ou característica dos dados (por exemplo, se uma pontuação é maior ou menor do que um padrão). Os ramos nas arestas representam prováveis respostas para um problema, enquanto as folhas denotam a saída real ou o rótulo de classe. Os caminhos da raiz às folhas apresentam as regras de classificação. As regras são determinadas identificando a relação entre os atributos de entrada (*input*) e a saída (*output*).

O algoritmo de AD trabalha com a classificação e regressão dos dados. A construção da AD parte da identificação do melhor ponto de divisão de entrada. Com base nos melhores pontos de divisão de cada entrada na etapa 1, o “novo melhor” ponto de divisão é identificado. Essa entrada se divide até que uma regra de parada seja satisfeita ou nenhuma outra divisão desejável esteja disponível (KIM; KOEHLER, 1995).

A Figura 6 apresenta um exemplo de árvore de decisão. No exemplo hipotético, o comprimento dos componentes de destino é selecionado como o critério mais importante no modelo. Se o comprimento é menor do que 14 m, segue-se o ramo afirmativo, da esquerda. Neste caminho, a árvore julga que o tempo operacional pode ser de 45 ou 53 anos, dados pelas duas folhas finais que se abrem nos ramos do nó “tipo = A”. A classificação, se de 45 ou 53 anos, depende do tipo. Para comprimentos menores ou iguais a 14 m, se do tipo A, o tempo é de 45 anos. Em caso negativo de ser do tipo “A”, seguindo o ramo da direita, a folha prevê o tempo de 53 anos. Analogamente, se no primeiro nó a resposta for negativa, portanto comprimento maior que 14 m, a segunda classificação é dada por “número”, para valores

menores ou iguais a 3.300 a folha final é de 35 anos, enquanto que para valores maiores, a folha apresenta o tempo de 28 anos. A árvore de decisão gera um recurso visual de fácil compreensão, o que justifica a sua ampla utilização.

Figura 6 – Exemplo de modelo de árvore de decisão.



Fonte: adaptado de Shiomi *et al.* (2019).

A IA tem sido utilizada em diversas aplicações, como por exemplo, no tratamento de água com nanocompósitos microporosos (YANG *et al.*, 2021), adsorção para purificação de H₂ de *syngas* (OLIVEIRA *et al.*, 2020), projeto de sistemas de dessalinização da água do mar com energia solar (HE *et al.*, 2022), detecção de perdas não-técnicas em redes de energia (GUARDA *et al.*, 2023), em diferentes perspectivas na área da saúde (KHANIJAHANI *et al.*, 2022; SCIAVICCO *et al.*, 2022), controle de poluentes (YE *et al.*, 2020) e adsorção (PARRA *et al.*, 2022), entre outros.

Em relação às aplicações na adsorção, Abdi e Mazloom (2022) utilizaram IA para prever a adsorção de arsênico de água por MOFs. Os resultados apresentados pelo modelo foram apontados como satisfatórios pelos autores, que comentam que as abordagens de ML são capazes de gerenciar problemas complicados que envolvem grandes conjuntos de dados. Desta forma, a IA se apresentou como uma alternativa acessível para avaliar o tratamento experimental, longo e dispendioso, de águas residuais.

Sattari *et al.* (2020) utilizaram o modelo de árvores de decisão para a avaliação da taxa de adsorção de sódio em um rio, para indicação da qualidade de água. Os autores utilizaram 15 parâmetros de entrada e concluíram que considerar apenas o sódio como entrada, aliado ao modelo permitiu apontar os parâmetros da qualidade de água.

Halalsheh *et al.* (2022) utilizaram árvores de decisão para a previsão da curva de *breakthrough* da adsorção de selenita em zeólitas quimicamente modificadas para tratamento de água. Os autores observaram que a concentração inicial de Se(IV) influenciou mais o processo de adsorção, enquanto a força iônica teve a menor influência. Os autores destacaram como ponto importante do estudo a construção de um método alternativo para a prever as curvas de *breakthrough* adequado às métricas de desempenho e com bom valor de coeficiente de correlação (0,9957).

Devido às aplicações na remediação de solos, Li *et al.* (2019) desenvolveram estudo com aplicação de IA com um modelo de predição para a avaliação de *biochars* de trabalhos independentes. Foram considerados na construção do modelo parâmetros como a temperatura de pirólise e o tipo de matéria-prima (madeira, bio-sólido, resíduos animais e herbáceas). Os autores encontraram que outras variáveis podem afetar as propriedades do *biochar*, como o rendimento, pH, capacidade de troca iônica, A_{BET} , teor de cinzas e matéria volátil, além da composição elementar (C, H, N e S). A avaliação do uso dos *biochars* também foi realizada e os autores apontam que a síntese dos dados e a meta-análise são potenciais para relevar relações preditivas que podem vincular a produção de *biochar* com as suas propriedades e desempenho em aplicação real.

Moosavi *et al.*, (2021) usaram dados de diversos artigos para compilar 39 adsorventes diferentes (de 16 tipos de resíduos agrícolas), compondo 350 conjuntos de dados de adsorção de corantes. Os autores identificaram quatro variáveis que contribuíram significativamente, acumulando relevância de 50,7% para a eficiência da adsorção, sendo elas o volume de poros, a A_{BET} , o pH do precursor e o tamanho da partícula. Os autores comentam que, aplicado na adsorção de corantes, a precisão da previsão dos modelos desenvolvidos pode representar uma redução nos esforços experimentais de aplicação de materiais carbonáceos obtidos a partir de resíduos agrícolas.

Como visto, a IA pode acrescentar muito à síntese de materiais carbonáceos para produção de adsorventes. O aprendizado de máquinas pode apontar relações entre variáveis, que auxiliem na compreensão e avaliação dos resultados, podendo reduzir a necessidade de grande quantidade de experimentos para processos de adsorção. Modelos mais completos

podem ser construídos considerando desde a composição do precursor, passando pelas variáveis de processo (temperatura e tempo de pirólise, taxa de aquecimento, razão e tempo de impregnação, por exemplo) e parâmetros de operação (dosagem, agitação, tempo de contato, pH, etc.), os quais podem ser mais promissores na predição da adsorção.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Foi empregada neste estudo uma amostra de subprodutos da produção agroindustrial (de agricultura familiar) de polpa de butiá, da cidade de Sete de Setembro-RS. A amostra coletada era formada por caroços da fruta (endocarpos com as amêndoas) misturados às fibras, o que compõe o material coletado na extratora de polpa.

Na extração dos lipídios das amêndoas de butiá foram utilizados os solventes etanol (Audaz Brasil), hexano e benzeno (Cinética). O reagente utilizado na preparação dos adsorventes foi o cloreto de zinco ($ZnCl_2$) (CAS 7646-85-7) (Dinâmica). Na lavagem dos carvões ativados obtidos foi empregado ácido clorídrico P.A. (HCl) (Dinâmica), e o álcool isopropílico (Cinética) foi utilizado na coleta dos gases de pirólise.

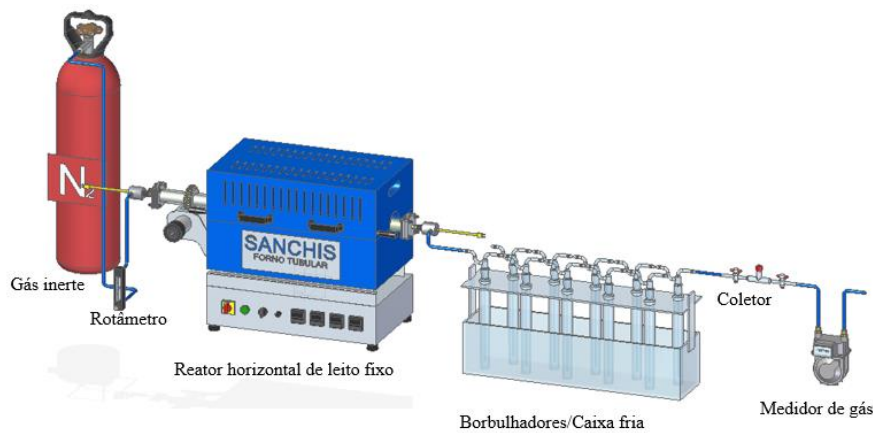
4.2 EQUIPAMENTOS

Na caracterização das matérias-primas e dos produtos obtidos foram utilizados os seguintes equipamentos: Espectrofotômetro de Infravermelho IR Prestige 21 (FTIR) (Shimadzu, Prestige 21, Japão), Difrátômetro de Raio-X Miniflex 300 (DRX) (Rigaku, Miniflex 300, Japão), Analisador de Área Superficial (Quantachrome, Nova 1200), Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Tescan Mira 3) e Analisador Termogravimétrico Netzsch (STA 449 F3 Jupiter®).

Para a produção dos *biochars* foi empregado forno Sanchis com reator de quartzo acoplado internamente, ilustrado na Figura 7. O forno tem temperatura máxima de operação de 1.200°C e está equipado com rotâmetro para o controle da vazão de gás inerte (N_2) com amplitude de 0 a 1 L min^{-1} . A condensação dos vapores de pirólise foi conduzida de acordo com metodologia adaptada da norma CEN BT/TF 143, sendo utilizados dez borbulhadores (*impingers*) conectados em série. Na produção dos carvões ativados foi utilizado o forno mufla (EDG 3000), com temperatura máxima de operação de 1150°C.

Para os ensaios de adsorção foram empregados os seguintes equipamentos: agitador termostaticado MA 093 (Marconi, Brasil), Espectrofotômetro UV-visível UV-1240 (Shimadzu, Japão) e Analisador Termogravimétrico Netzsch (STA 449 F3 Jupiter®).

Figura 7 – Esquema do forno empregado na produção dos *biochars*.



Fonte: adaptado de Perondi *et al.* (2017).

4.3 METODOLOGIA

4.3.1 Obtenção e caracterização das Matérias Primas

Para a realização deste estudo, os subprodutos do processamento de butiá foram secos em estufa (SP-100/216, SPlabor) por 48 h a 60°C e separados em três frações: fibras, caroços e amêndoa chamada *in natura*.

Os endocarpos de butiá foram fragmentados e as sementes removidas antes da moagem do material, em moinho de facas do tipo Willey (DeLeo 0416), com tela de abertura de 2 mm, gerando a amostra (CAR). As fibras e amêndoas foram fragmentadas empregando a mesma metodologia, compondo as amostras FIB e AME. Essas três frações foram acondicionadas em recipientes de polipropileno, mantidas ao abrigo de luz e umidade até o uso.

A amostra de amêndoas de butiá desengorduradas (DES) corresponde ao resíduo seco obtido após a extração dos óleos da amostra AME, empregando etanol e hexano como solventes. Para isso, utilizou-se um sistema extrator tipo Soxhlet, com manta de aquecimento e um balão de fundo redondo de 500 mL. A primeira etapa de extração foi realizada com 30 g de amostra (AME) e 300 mL de hexano, durante 5 h. Terminada esta extração, o cartucho contendo a biomassa foi seco em estufa para evaporação do solvente, durante 24 h, a 60 °C. Após, o cartucho foi colocado no sistema extrator para ser extraído com 300 mL de uma mistura de etanol/benzeno (1:2, em volume), por 5 h. O cartucho foi colocado em estufa

novamente, em 60°C, mantido por 24 h, para evaporar o solvente. Após, o resíduo seco (DES) obtido foi separado e armazenado para ser utilizado nos testes.

A caracterização das matérias primas foi realizada por análise imediata em equipamento da marca Elementar (Vario MACRO Cube), para determinação dos teores de umidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo. Para tal, as amostras foram submetidas aos procedimentos das normas E871-82 (*AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*, 2013a), E872-82 (*AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*, 2013b) e D3516-89 (*AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*, 2011).

A análise dos principais constituintes das amostras (lignina, celulose, hemicelulose e extrativos) foi realizada de acordo com a norma T204 cm-97 (*TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY*, 1997), empregando solução de etanol/benzeno na proporção de 1:2. Para os teores de celulose e hemicelulose foi utilizado o método de Van Soest, enquanto para a determinação do teor de lignina foi utilizada a norma T222 om-02 (*TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY*, 2006).

As amostras também foram analisadas por termogravimetria (ATG) (STA 449 F3, Jupiter) de modo a se determinar o comportamento térmico das matérias primas no intervalo de 25 a 800°C, em cadinho de alumina, sem fluxo de gás e com taxa de aquecimento de 0,5°C min⁻¹. As análises de DRX foram realizadas em difratômetro (Rigaku, Miniflex 300), com radiação de Cu K α ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) e fonte de energia com 30 kV e 10 mA, entre 5 e 70°, com passo de 0,03°.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho IR Prestige 21 (Shimadzu, Prestige 21) de 4.500 a 400 cm⁻¹. As amostras dos precursores também foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura Tescan Mira 3, em 5 kV, registradas com *backscattered electrons* (BSE) (elétrons retro espalhados).

4.3.2 Preparo dos adsorventes

A produção dos *biochars* foi realizada no equipamento montado para pirólise, mostrado na Figura 7, empregando 100 g de amostra do precursor (FIB, CAR, AME ou DES). A pirólise foi realizada com rampa de aquecimento de 5°C min⁻¹ até 700°C, mantendo-se este patamar durante 1h, com fluxo de N₂ de 200 mL min⁻¹, empregando parâmetros utilizados em outros trabalhos do grupo (PERONDI *et al.*, 2017). Ao final, os sólidos foram separados e pesados para o cálculo do rendimento, assim como a fração líquida que foi coletada nos borbulhadores. O rendimento de fração gasosa foi calculado pela diferença com a fração

sólida e líquida. Os *biochars* foram denominados pelo precursor de origem e temperatura, como FIB.700, AME.700, CAR.700 e DES.700.

Na etapa de produção de carvões ativados avaliou-se a influência de duas variáveis: razão de ativante ($m_{\text{ativante}}/m_{\text{precursor}}$) e temperatura de pirólise nas respostas rendimento de carvão ativado, A_{BET} , D_{poro} , V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} , percentuais de V_{micro} , V_{meso} e V_{macro} , VTP, adsorção de fenol e de CO_2 . As variáveis foram organizadas em um planejamento 2^2 com repetição e ponto central. Os níveis estudados neste planejamento são apresentados na Tabela 1, sendo escolhidos de acordo com patamares encontrados na literatura (PERONDI *et al.*, 2017; ÜNER; BAYRAK, 2018).

Tabela 1 – Codificação dos experimentos e níveis das variáveis razão de agente ativante e temperatura para o planejamento experimental da produção de carvões ativados

Experimento*	Níveis		Razão ZnCl_2 (-)	Temperatura (°C)
XXX.0,5.400	-1	-1	0,5	400
XXX.0,5.400	-1	-1	0,5	400
XXX.0,5.700	-1	+1	0,5	700
XXX.0,5.700	-1	+1	0,5	700
XXX.1,5.550	0	0	1,5	550
XXX.1,5.550	0	0	1,5	550
XXX.2,5.400	+1	-1	2,5	400
XXX.2,5.400	+1	-1	2,5	400
XXX.2,5.700	+1	+1	2,5	700
XXX.2,5.700	+1	+1	2,5	700

*Na identificação dos experimentos, o código XXX deve ser substituído pela identificação da amostra, se FIB, CAR ou DES.

Fonte: o autor

Uma vez que são três amostras diferentes que compõem os precursores, foram executados três planejamentos como mostrado na Tabela 1. A avaliação estatística do planejamento de experimentos foi realizada pela análise de variância, com nível de significância de 95%. A construção de superfícies de resposta foi empregada considerando o teste F ($F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$) para valores de R^2 maiores que 0,75.

Os carvões ativados foram produzidos em uma única etapa, com a ativação ocorrendo juntamente com a carbonização, baseando-se em metodologia proposta por Üner e Bayrak (2018). Para isso, 5 g de precursor (FIB, CAR ou DES) foram misturados com bastão de vidro com 50 mL de água deionizada que continha diferentes massas de sal para se chegar às razões de massa de ZnCl_2 /massa de precursor apresentadas na Tabela 1. A suspensão resultante foi

seca em placas de Petry, em estufa, por 48 h, em 60°C.

Após a secagem, a mistura foi colocada em cadinho de porcelana com tampa e acondicionada em forno mufla, com rampa de aquecimento de 5°C min⁻¹ até atingir o patamar desejado (400, 550 ou 700°C), mantendo-se por 1 h. Após resfriamento, o material foi separado e colocado para lavar em 100 mL de solução de HCl 3 M, em *shaker*, durante 48 h. Após, o sólido foi filtrado e lavado com água deionizada até pH neutro. O adsorvente obtido foi seco em estufa a 60°C, por 24 h, pesado para determinação do rendimento e armazenado para posterior utilização.

4.3.3 Caracterização dos adsorventes

Os *biochars* foram caracterizados de acordo com os procedimentos já relatados para as matérias primas no item 4.3.1. Caracterização das Matérias Primas, como FTIR, MEV e DRX. Além destas, foi realizada a análise textural para determinar a área superficial específica (método BET), volume de poros (método GLT) e diâmetro médio de poros (método GLT * dV).

A DRX foi realizada para verificar a presença de estrutura cristalina nos *biochars*, variando-se 2θ de 5 a 70°, em voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA. A FTIR foi empregada na determinação das ligações químicas e grupamentos funcionais presentes nos *biochars*. A MEV foi realizada para determinar a morfologia dos adsorventes obtidos, buscando observar porosidade na superfície dos materiais.

O pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) foi determinado pelo experimento de 11 pontos para os *biochars*. Onze erlenmeyers com 50 mL de solução de NaCl, com 50 mg de adsorvente cada, tiveram o pH corrigido entre 1 e 11, com soluções de HCl e NaOH (1 M), sendo agitados a 120 rpm, por 24h. O pH inicial e final foi medido com pHmetro digital de bancada.

A caracterização dos carvões ativados foi realizada pela análise textural, de modo a determinar a área superficial (método BET), o volume de microporos, mesoporos e macroporos (método GLT), o diâmetro médio dos poros (método GLT * dV) e o volume total dos poros (método GLT). Empregou-se também a MEV na caracterização dos carvões ativados, segundo metodologia anteriormente apresentada.

4.3.4 Ensaios de Adsorção

Os adsorventes obtidos a partir das frações de subprodutos de butiá foram avaliados

em processos de adsorção em fase gasosa e em fase líquida. A seguir são apresentados os procedimentos para cada uma destas etapas.

4.3.4.1 Adsorção em fase gás

Os testes de adsorção de CO₂ foram realizados em termobalança (Netzsh, STA 449 F3 Jupiter), adicionando-se 10 mg de amostra. As análises seguiram a metodologia proposta por Botomé *et al.* (2017). Inicialmente, empregou-se fluxo de N₂ na vazão de 50 mL min⁻¹, em 120°C, para a degaseificação (*degass*) da amostra. Após, o sistema foi resfriado até 25°C, para dar início à adsorção, com fluxo de 50 mL min⁻¹ de CO₂, avaliando-se a variação de massa na termobalança.

Com a saturação do adsorvente, o fluxo de CO₂ foi interrompido e a amostra foi aquecida novamente até 120°C com fluxo de N₂, para a dessorção. Este procedimento foi repetido até serem completados cinco ciclos de adsorção e dessorção, de forma a se avaliar a regeneração e reuso do adsorvente.

O procedimento de adsorção em fase gasosa foi realizado para as 4 amostras de *biochars* e 30 amostras de carvão ativado produzidos nos planejamentos experimentais.

4.3.4.2 Adsorção em fase líquida

Os testes de adsorção em fase líquida foram realizados com solução de fenol em água deionizada. A quantificação da adsorção foi realizada em espectrofotômetro UV para a análise da concentração do fenol em função da absorbância apresentada pelas soluções. Para este fim foi preparada uma curva de calibração com diferentes concentrações de fenol (variando até 100 mg L⁻¹), no comprimento de onda de 269 nm.

Para as quatro amostras de *biochars*, os ensaios de adsorção foram realizados para uma dosagem de 1,0 g L⁻¹ em soluções de fenol com concentração de 100 mg L⁻¹, a 25°C, no pH natural da solução (6,6). A concentração foi medida nos tempos 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 18 e 24 h, para o cálculo da capacidade adsortiva e remoção de fenol ao longo do tempo.

Os resultados experimentais obtidos nos ensaios de adsorção líquida com os *biochars* foram utilizados para ajuste a modelos matemáticos para a predição de parâmetros relacionados ao processo. Os ajustes foram feitos utilizando o pacote computacional MatLab, empregando os algoritmos de Levenberg-Marquardt e Trust Region, com os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO).

Para as trinta amostras de carvão ativado, os ensaios de adsorção foram realizados para uma dosagem de 1,0 g L⁻¹ em soluções de fenol com concentração de 100 mg L⁻¹, a 25°C, no

pH natural da solução. A concentração foi medida antes da adsorção e após 24 h de agitação, para o cálculo da capacidade adsortiva e remoção de fenol. Para cada amostra de carvão, os testes foram realizados em triplicata.

4.3.5 Modelagem das Árvores de Decisão

A modelagem de todas as AD foi realizada com o *software* SPSS utilizando o modelo *C&R tree*, com as especificações de profundidade máxima de árvore de 5 níveis e padrão de poda para evitar super ajuste. Como critérios de parada se utilizou a porcentagem de registros mínimos em ramificação pai de 2%, porcentagem de registros mínimos em ramificação filho de 1%. O critério de mudança mínima e impureza utilizado foi de 0,0001 e a medida de impureza para respostas categóricas pelo modelo GINI e conjunto de prevenção ao super ajuste de 30%.

Os dados de entrada (*inputs*) para a construção das árvores de decisão (AD) foram a temperatura de processamento e a razão de cloreto. Adicionalmente, para incluir a diferenciação das fontes de precursores utilizadas (FIB, CAR e DES) como entradas, utilizou-se os teores de lignina, celulose, hemicelulose e extrativos apresentados por cada amostra.

As variáveis de saída, os alvos utilizados na construção das árvores de decisão, são provenientes do rendimento de carvão ativado, das análises texturais (A_{BET} , D_{poro} , V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} , VTP , $\%V_{micro}$, $\%V_{meso}$, $\%V_{macro}$). Para as árvores de decisão com *outputs* das respostas da aplicação dos carvões em testes de adsorção líquida e gasosa (para fenol e CO_2) foram utilizadas como *inputs* temperatura, razão de cloreto, composição de precursor, A_{BET} , D_{poro} , V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} , VTP , $\%V_{micro}$, $\%V_{meso}$ e $\%V_{macro}$.

4.4 PROCEDIMENTOS DE CÁLCULO

Para as amostras de *biochar*, com os resultados dos testes de pirólise, foi determinado o teor de rendimento das frações sólida, líquida e gasosa obtidas, sendo calculados pelas Equações 1, 2 e 3 (FRANCISKI *et al.*, 2018), respectivamente.

$$R_{Biochar} = \frac{m_{biochar}}{m} 100 \quad (1)$$

$$R_{Liquido} = \frac{m_{liquido}}{m} 100 \quad (2)$$

$$R_{Gás} = 100 - R_{Biochar} - R_{Líquido} \quad (3)$$

sendo $R_{Biochar}$ o rendimento (%) de *biochar*, $m_{Biochar}$ a massa de fração sólida obtida (g), m a massa de amostra empregada no teste (g), $R_{Líquido}$ o rendimento da fração líquida (%), $m_{Líquido}$ a massa de fração líquida (g) e $R_{Gás}$ o rendimento de gás da pirólise (%).

Para as amostras de carvão ativado, o cálculo do rendimento foi feito de maneira análoga à apresentada na Equação 1, mas dividindo-se a massa de carvão ativado obtida após os procedimentos de lavagem, pela massa de precursor utilizada na síntese.

Os percentuais de microporos, mesoporos e macroporos (V_{micro} , V_{meso} e V_{macro}) foram calculados com base no volume total de poros (VTP), conforme as equações 4, 5 e 6.

$$\%V_{micro} = \frac{V_{micro}}{VTP} 100 \quad (4)$$

$$\%V_{meso} = \frac{V_{meso}}{VTP} 100 \quad (5)$$

$$\%V_{macro} = \frac{V_{macro}}{VTP} 100 \quad (6)$$

Nos procedimentos de cálculo apresentados a seguir foram empregados os dados coletados nos experimentos de adsorção em fase líquida. A capacidade de adsorção no tempo (q_t) e o percentual de remoção RE foram calculados pelas Equações 7 e 8, respectivamente:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (7)$$

$$RE = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (8)$$

sendo C_0 a concentração inicial de adsorbato (mg L^{-1}), C_t a concentração de adsorbato no tempo t (mg L^{-1}), m a massa de adsorbente (g) e V o volume de solução (L).

Os dados experimentais coletados a partir das cinéticas de adsorção foram utilizados para ajuste aos modelos de Pseudo-Primeira Ordem (PPO) (LAGERGREN, 1898), Pseudo-Segunda Ordem (PSO) (HO; MCKAY, 1998) e Elovich, apresentados nas Equações 9, 10 e 11, respectivamente.

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t)) \quad (9)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2q_2^2) + (t/q_2)} \quad (10)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta t) \quad (11)$$

sendo k_1 a constante de PPO (min^{-1}), k_2 a constante de PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_1 e q_2 os valores teóricos da capacidade de adsorção de PPO e PSO (mg g^{-1}), α a taxa inicial de adsorção de Elovich ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β a constante relacionada à extensão da cobertura da superfície e energia de ativação para o modelo de quimissorção de Elovich.

Nos experimentos de adsorção em fase gasosa, a capacidade adsortiva ao longo do tempo (q_t) foi calculada pela Equação 12:

$$q_t = \frac{(m_t - m)}{m} \quad (12)$$

sendo m_t a massa aferida pela termobalança no tempo t (mg) e m a massa de adsorvente adicionada para o teste (g).

A regeneração dos adsorventes (%R) foi calculada de acordo com a Equação 13:

$$\%R = \frac{(q_1 - q_c)}{q_1} \quad (13)$$

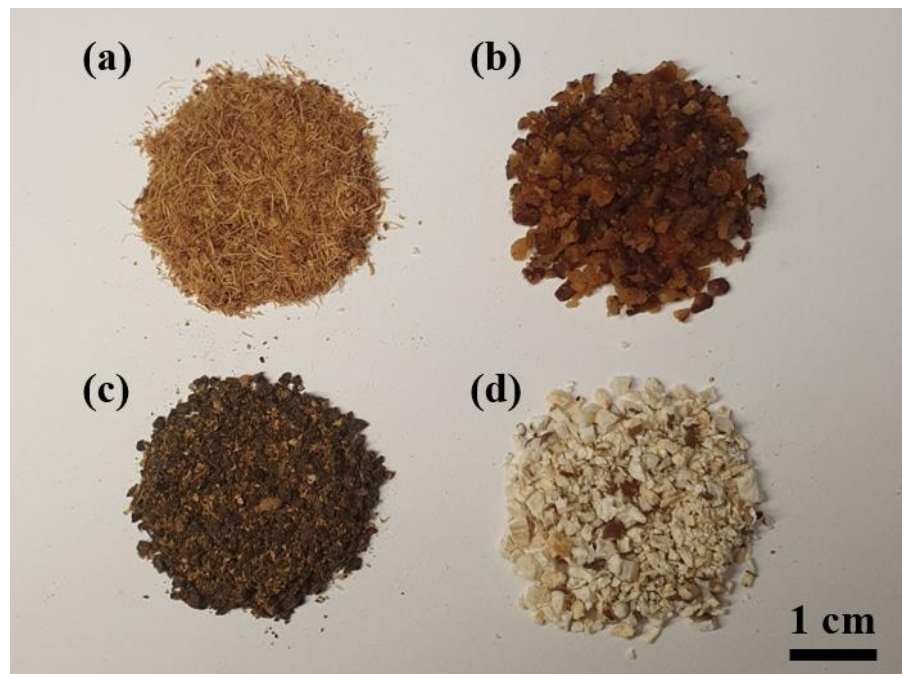
sendo q_1 a capacidade adsortiva no primeiro ciclo (mg g^{-1}) e q_c a capacidade adsortiva em cada ciclo subsequente (mg g^{-1}).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES

A Figura 8 apresenta as quatro diferentes frações obtidas a partir da amostra de subprodutos do processamento de butiá coletada na agroindústria.

Figura 8 – Frações obtidas a partir dos subprodutos do processamento de butiá: (a) fibras (FIB), (b) amêndoas (AME), (c) caroço (CAR) e (d) amêndoas desengorduradas (DES).



Fonte: o autor

A amostra DES foi obtida a partir da extração de lipídios da amêndoa de butiá após moagem. A extração foi realizada em duas etapas, inicialmente com hexano e após, com mistura de benzeno/etanol. O teor de lipídios foi determinado em triplicata, obtendo-se na primeira etapa $44,52 \pm 0,66\%$ e $45,76\% \pm 0,22\%$ na segunda etapa. Os resultados mostram que na segunda extração a fração de lipídios remanescentes era muito baixa (1,24%), resultando em pequeno aumento do teor de extrativo. Empregando o Soxhlet na extração, com diferentes tempos e solventes, outros autores reportam teores de lipídios nas amêndoas de butiá que variam entre 30 e 57,8% (FARIA *et al.*, 2008; KOBELNIK *et al.*, 2016; MARTINS

et al., 2015; PERALTA *et al.*, 2017). Desta forma, os resultados obtidos neste estudo estão dentro da faixa encontrada na literatura consultada.

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise imediata, teores de extrativos e composição de macromoléculas dos precursores utilizados neste trabalho. Os valores para teor de umidade obtidos para as diferentes frações dos subprodutos neste trabalho variam de 5,19 a 6,06%. Lunardi *et al.*, 2017 obtiveram o valor de 5,71% de umidade para os caroços de butiá. Aygün; Yenisoy-Karakas; Duman, (2003) obtiveram valores variando entre 7,7 e 11% para amostras de caroços de damasco e cascas de amêndoas, avelãs e nozes, que são materiais similares aos endocarpos de butiá.

Tabela 2 – Resultados de Análise Imediata e Composição Química dos precursores

Análise Imediata				
Amostra	FIB	AME	CAR	DES
Umidade (%)	5,48 ± 0,08	5,22 ± 1,44	5,19 ± 0,2	6,06 ± 0,19
Cinzas (%)	1,72 ± 0,08	1,15 ± 0,06	0,51 ± 0,02	2,25 ± 0,14
Carbono fixo (%)	22,25 ± 0,58	7,62 ± 0,42	25,6 ± 0,41	12,13 ± 0,06
Matéria volátil (%)	76,03 ± 0,51	91,23 ± 0,41	74,06 ± 0,27	85,62 ± 0,18
Composição Química				
Amostra	FIB	AME	CAR	DES
Celulose (%)	5,94 ± 0,68	10,57 ± 0,38	6,14 ± 1,35	57,79 ± 0,39
Hemicelulose (%)	29,0 ± 1,14	8,03 ± 0,36	24,34 ± 1,17	11,81 ± 0,44
Lignina (%)	15,32 ± 0,34	19,12 ± 1,14	48,14 ± 1,44	10,8 ± 0,85
Extrativos (%)	11,1 ± 0,65	36,62 ± 1,14	7,44 ± 0,38	1,35 ± 0,35

Fonte: o autor

Os teores de cinzas apresentados na literatura para butiá e outros materiais lignocelulósicos (AYGÜN; YENISOY-KARAKAŞ; DUMAN, 2003; HOFFMANN *et al.*, 2014; TORIBIO-CUAYA; PEDRAZA-SEGURA; MACÍAS-BRAVO, 2014) variam entre 0,25 e 1,92%. Assim, apenas a amostra de amêndoa desengordurada (DES) apresenta valor de cinzas maior do que a faixa encontrada na bibliografia consultada. Comparando-se os valores obtidos de teor de cinzas da amostra de amêndoa de butiá (AME) com a amostra desengordurada (DES), pode-se justificar a diferença pela extração dos lipídios, o que torna o teor de cinzas mais pronunciado.

Em relação à matéria volátil, Aguiar *et al.*, (2014) comentam que os teores dos compostos voláteis presentes nos frutos de butiá dependem do grau de maturação, das

condições climáticas na região de produção, do armazenamento dos frutos e, é claro, da espécie da planta.

Avaliando os resultados de composição química dos precursores, observa-se que a amostra DES apresentou o maior valor de celulose, enquanto a amostra CAR possui maior composição de lignina. Os maiores teores de hemicelulose foram encontrados para as amostras FIB e CAR. Os percentuais de hemicelulose e lignina encontrados para a amostra FIB são comparáveis aos teores apresentados por Cai *et al.* (2017) para materiais como palha de trigo (23 a 30% e 12 a 16%), casca de arroz (12 a 29,3% e 15,4 a 20%) e bagaço de cana de açúcar (28 a 32% e 15 a 25%).

A lignina é um dos componentes mais importantes na conversão de materiais lignocelulósicos em carvão e é o responsável por retardar a degradação térmica das biomassas (BRITO; BARRICHELO, 1977; PERONDI *et al.*, 2017). Embora inicie o processo de degradação em temperaturas mais baixas que a celulose e hemicelulose, a lignina é mais resistente (YANG *et al.*, 2007). Materiais com elevadas concentrações deste componente geram carvões com maior densidade (MOUTINHO *et al.*, 2016).

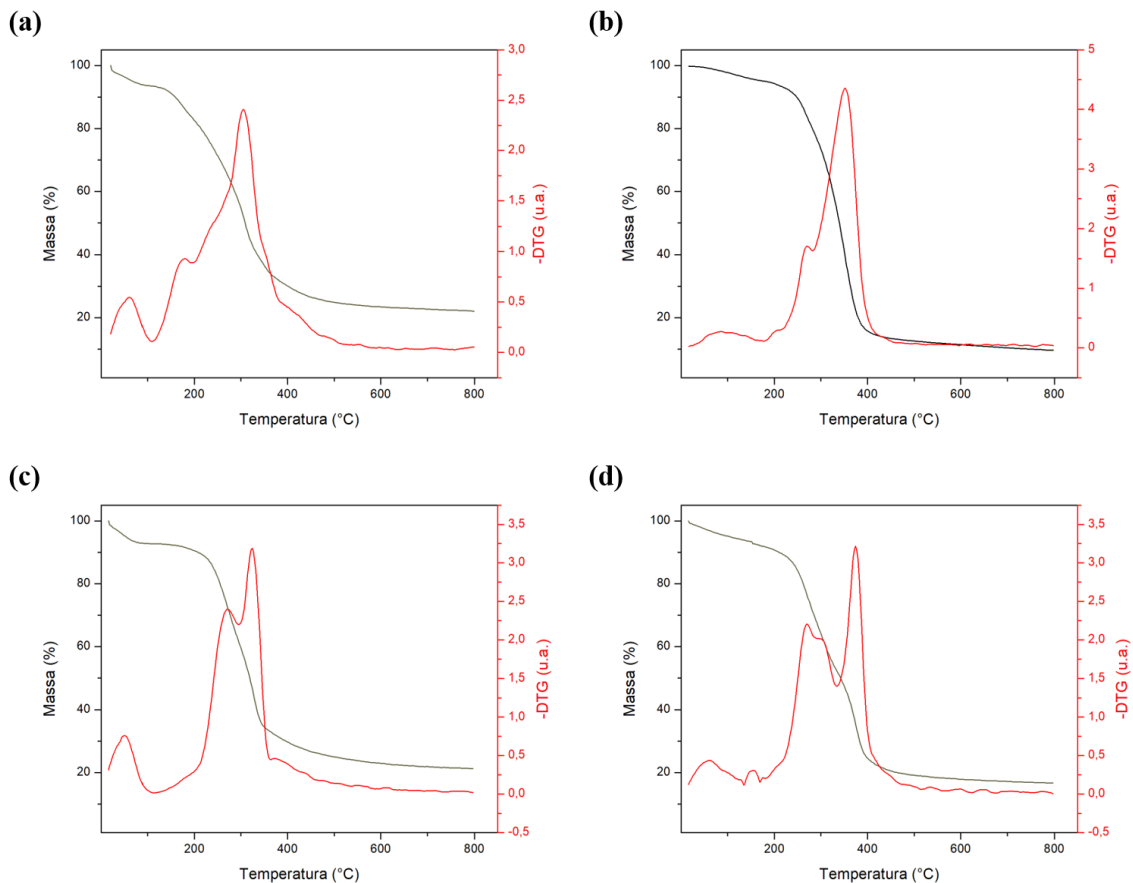
A Figura 9 mostra os resultados obtidos nas análises térmicas (ATG e ATD) das amostras FIB, AME, CAR e DES. Os resultados mostram comportamentos típicos de biomassa, inclusive com perdas de massa em temperaturas inferiores a 110°C, que podem ser atribuídas à perda de água.

A amostra FIB (Figura 9.a) inicia a degradação térmica em temperatura mais baixa (184°C), em comparação às demais amostras. Esta amostra é a que apresenta o maior teor de hemicelulose e, segundo Yang *et al.* (2007), este componente inicia a degradação em temperaturas no intervalo entre 220 a 315°C. O segundo componente com maior presença na amostra FIB é a lignina, que apresenta um range maior de temperatura na decomposição, normalmente até temperaturas altas, mas com baixas taxas de perda de massa (YANG *et al.*, 2007). Este comportamento pode ser observado na Figura 9.a a partir de 480°C.

A amostra AME (Figura 9.b), teve perda de massa a partir de 270°C, com pico em 355°C. De acordo com a Tabela 2, esta amostra apresenta como principais componentes celulose e lignina. Yang *et al.* (2007) observaram que a degradação da celulose ocorre em temperaturas mais elevadas e que o pico de maior taxa de perda de massa ocorre em 355°C, valor que coincide com o observado neste trabalho. A lignina, presente em maior quantidade, possui decomposição desde as temperaturas mais baixas, até os maiores patamares empregados na análise (YANG *et al.*, 2007). Assim, pode-se atribuir as perdas observadas na

Figura 9.b a partir de 400 até 800°C, majoritariamente à degradação da lignina, que se decompõem lentamente em uma ampla faixa de temperatura (KIM; AGBLEVOR, 2007).

Figura 9 – Resultados das análises térmicas realizadas nas amostras (a) FIB, (b) AME, (c) CAR e (d) DES.



Fonte: o autor.

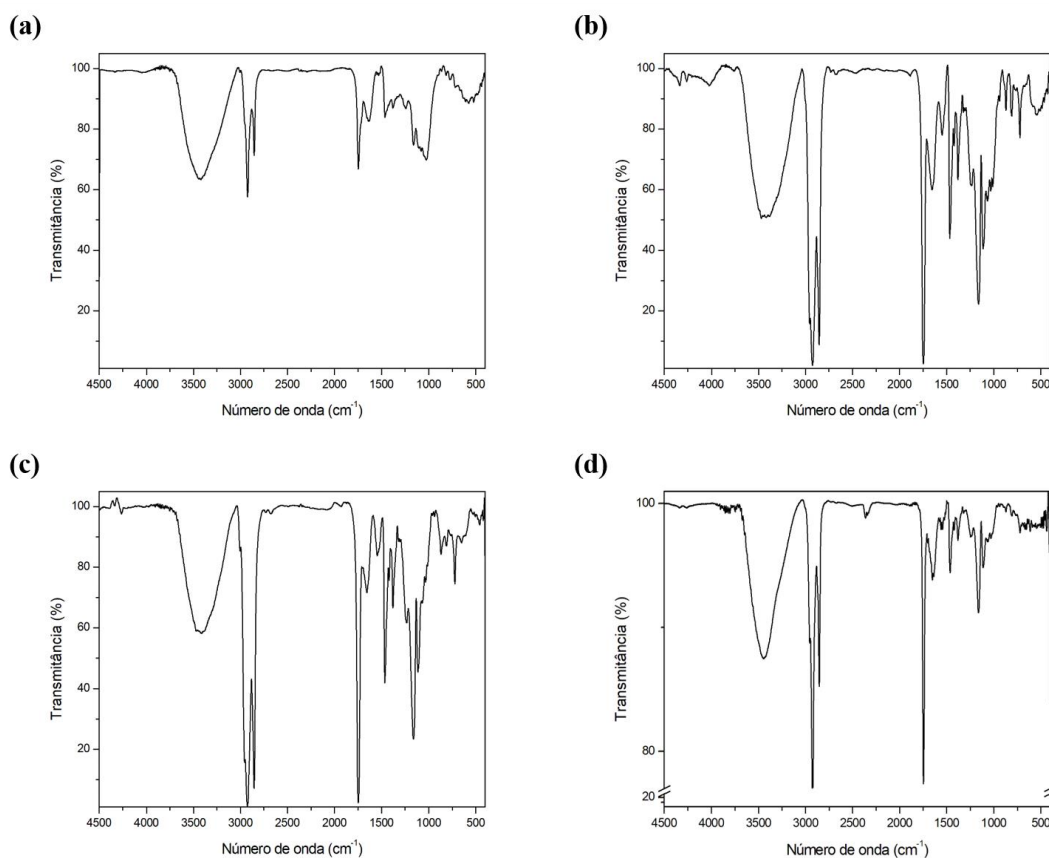
Em relação à amostra CAR (Figura 9.c) o componente com maior contribuição na composição é a lignina, destacando-se ainda a presença de hemicelulose. Esta amostra apresenta o início da degradação em 207°C, com picos em 270 e 322°C. Perondi *et al.* (2017) observaram a degradação de hemicelulose no intervalo entre 260 e 400°C. Poletto *et al.* (2012) apresentam que a degradação da hemicelulose pode ser observada por um pequeno pico na ATD, em 300°C, como se observa na Figura 9.c (também presente nas demais amostras). Comparando os dados obtidos no ensaio com a literatura consultada, observa-se que o maior evento de perda de massa se encontra dentro da faixa descrita para a

hemicelulose e que o pico de perda de massa está de acordo com a faixa de degradação apresentada por Yang *et al.* (2007).

A Figura 9.d apresenta os resultados da amostra DES, que tem cerca de 58% de celulose em sua composição. A degradação térmica desta amostra iniciou em 220°C, com picos em 265 e 377°C, tendo drástica redução da perda de massa a partir de 405°C. A degradação em temperaturas mais baixas pode ser atribuída à hemicelulose e à lignina. O maior evento de perda de massa, que também apresentou maior taxa, entre 310 e 405°C, está de acordo com o intervalo apontado pela literatura (YANG *et al.*, 2007). Eventos observados a partir de 405°C, com taxas menores de perda de massa, podem ser atribuídos à degradação da lignina, que se mostra resistente em altas temperaturas (PERONDI *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2007).

A Figura 10 apresenta os resultados obtidos nas análises de FTIR dos precursores empregados neste trabalho.

Figura 10 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras (a) FIB, (b) AME, (c) CAR e (d) DES.



Fonte: o autor.

Todas as amostras da Figura 10 apresentaram uma banda entre aproximadamente 3.600 e 3.000 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento da ligação O–H (FRANCISKI *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2007; ZAZYCKI *et al.*, 2018). As quatro amostras apresentaram bandas em 2.925 e 2.854 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento da ligação CH– (CUNHA *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2007). Em 1.745 cm^{-1} as amostras apresentaram, de forma mais intensa para AME e CAR, uma banda atribuída ao estiramento da ligação C=O (MUNAJAD; SUBROTO; SUWARNO, 2018).

As amostras AME e CAR (Figura 10.b e Figura 10.c), que possuem os maiores teores de lignina, apresentaram bandas mais intensas em aproximadamente 1.460 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à deformação da ligação CH_2 presente neste componente (SHI; XING; LI, 2012). As bandas visualizadas em 1.160 cm^{-1} , de acordo com Shi; Xing e Li (2012), podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação C–O–C, presente na celulose.

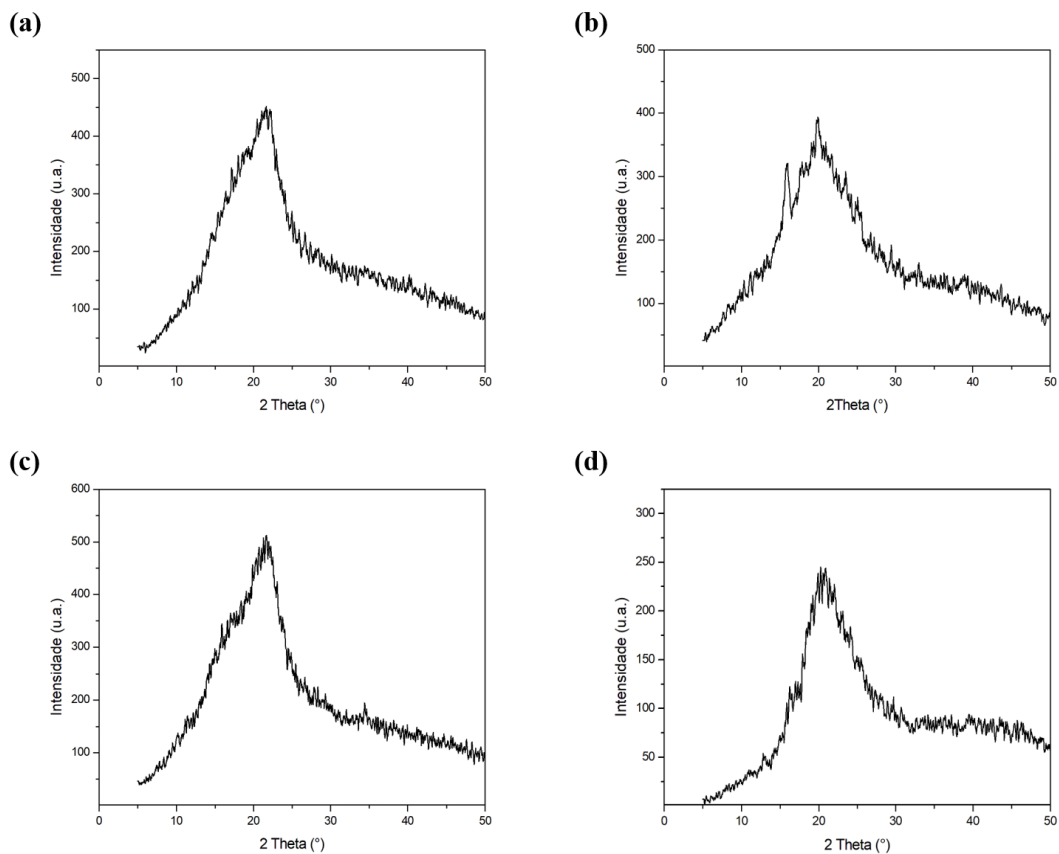
A Figura 11 apresenta os difratogramas obtidos na análise dos precursores empregados neste trabalho. Dos principais componentes observados na composição das amostras estudadas, apenas a celulose apresenta fase cristalina, enquanto lignina e hemicelulose são amorfas (POLETTI *et al.*, 2012). Os resultados obtidos para as quatro amostras apontam uma banda grande e larga, característica de materiais amorfos.

A Figura 12.a mostra as fibras do butiá com rugosidades na superfície, enquanto as micrografias da Figura 12.b e da Figura 12.c mostram a superfície do caroço e da amêndoa desengordurada com cavidades e sulcos. A presença de rugosidade e heterogeneidade na superfície dos precursores pode colaborar para a melhoria das propriedades dos materiais em aplicações na adsorção (ZAZYCKI *et al.*, 2018). Ademais, a presença de reentrâncias na superfície facilita o acesso de agentes ácidos, básicos, desidratantes ou oxidantes na estrutura lignocelulósica, o que pode conduzir a aumentos na A_{BET} e do V_{micro} (CONTE *et al.*, 2020) quando modificados.

A Figura 12.c apresenta a estrutura do precursor DES com maior quantidade de cavidades. A alteração na estrutura pode ser devido ao alto teor de óleo presente nestas amêndoas, que pode variar de 38,8 a 57,8% ((FARIA *et al.*, 2008; MARTINS *et al.*, 2015). A grande variação no teor de extrativos observada na Tabela 2 entre as amostras AME e DES confirma estes dados e pode ajudar a explicar a existência dos sulcos, devido à remoção de, principalmente, óleo das amêndoas. Os sulcos podem ser explicados pelo processo exaustivo a que as amêndoas foram submetidas para a extração do óleo, em contato com solventes orgânicos durante o aquecimento. A presença dos sulcos na estrutura pode ser um importante

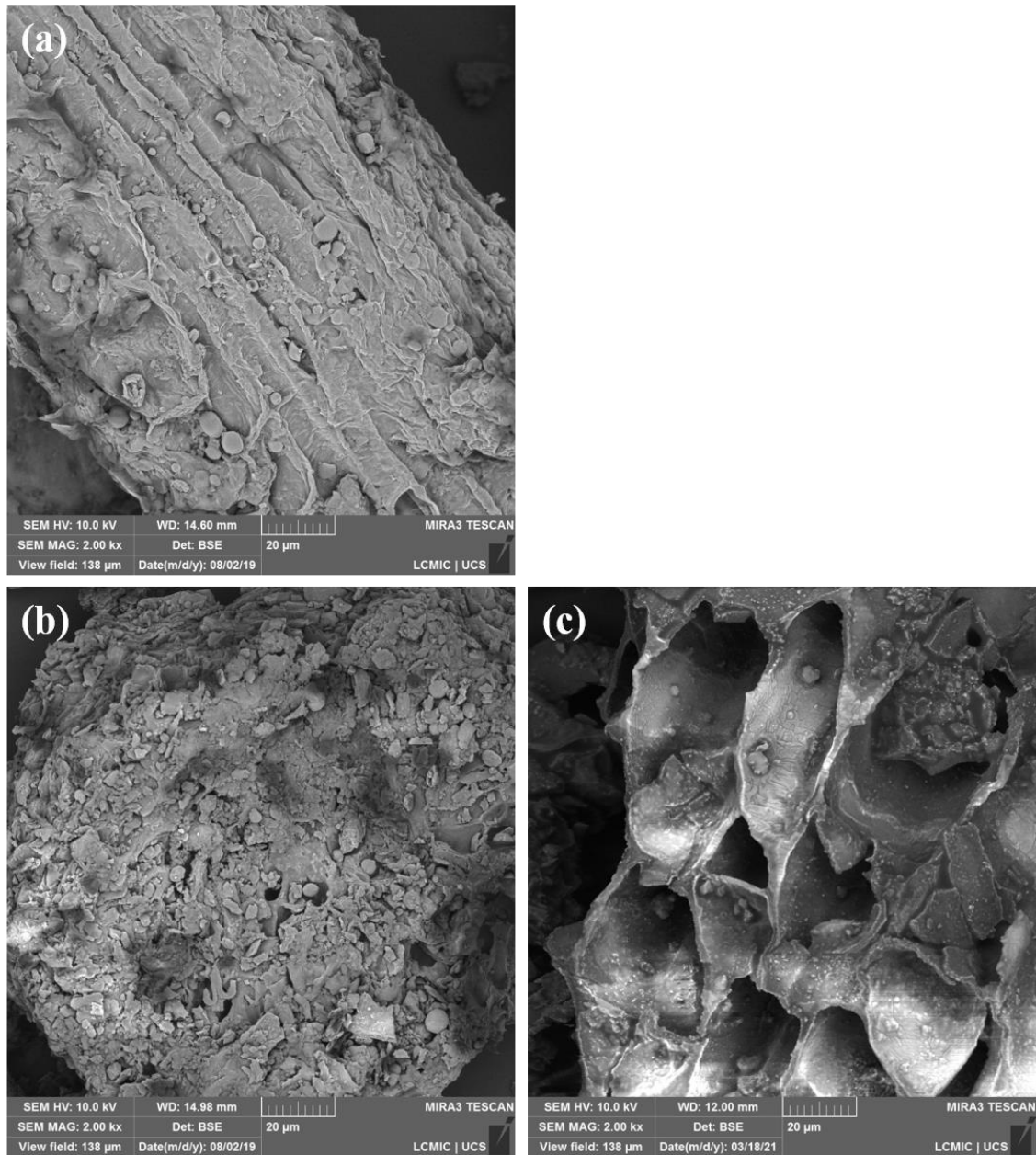
indicativo para a obtenção de materiais adsorventes. O elevado teor de óleo na amostra AME impossibilitou a realização da análise de MEV neste precursor, motivo pelo qual a Figura 12 não apresenta micrografia para tal amostra.

Figura 11 – Difrátogramas dos precursores (a) FIB, (b) AME, (c) CAR e (d) DES.



Fonte: o autor.

Figura 12 – Micrografias obtidas dos precursores (a) FIB, (b) CAR e (c) DES.



Fonte: o autor.

5.2 PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DOS *BIOCHARS*

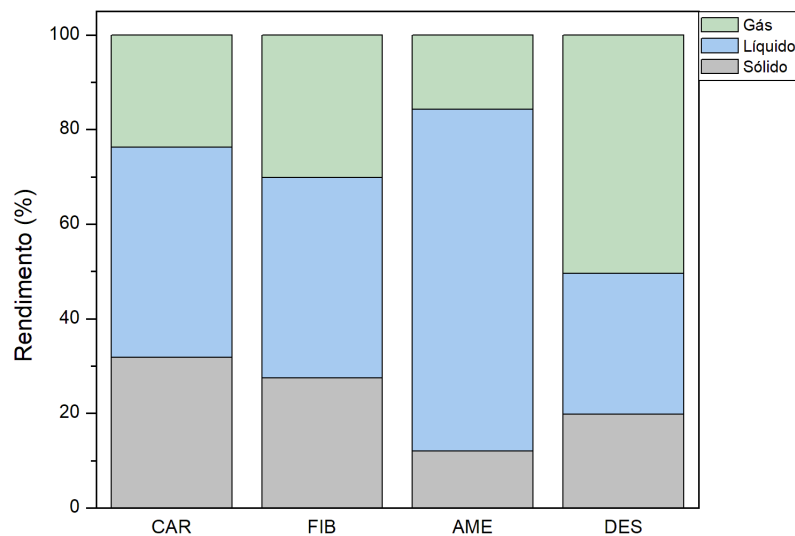
Os *biochars* foram produzidos a partir da pirólise das amostras FIB, AME, CAR e DES. Na pirólise avaliou-se o rendimento das frações sólida, líquida e gasosa e os gases formados no processo. Em relação à fração sólida, os *biochars* foram caracterizados por

DRX, FTIR, análise textural (BET) e MEV. Os *biochars* foram utilizados em experimentos de adsorção gasosa de CO₂ e líquida, na remoção de fenol. A seguir são apresentados os resultados e discussão detalhada destas etapas.

5.2.1 Ensaios de Pirólise

Os quatro precursores obtidos dos subprodutos do processamento de butiá (FIB, AME, CAR e DES) foram pirolisados em 700°C, com taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹ e tempo de patamar de 1 h. Os resultados obtidos no rendimento das fases sólida (*biochar*), líquida (bio-óleo) e gás são apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Rendimento das frações de *biochar* (sólido), líquido (bio-óleo) e gases obtidos na pirólise das amostras CAR, FIB, AME e DES em 700°C.

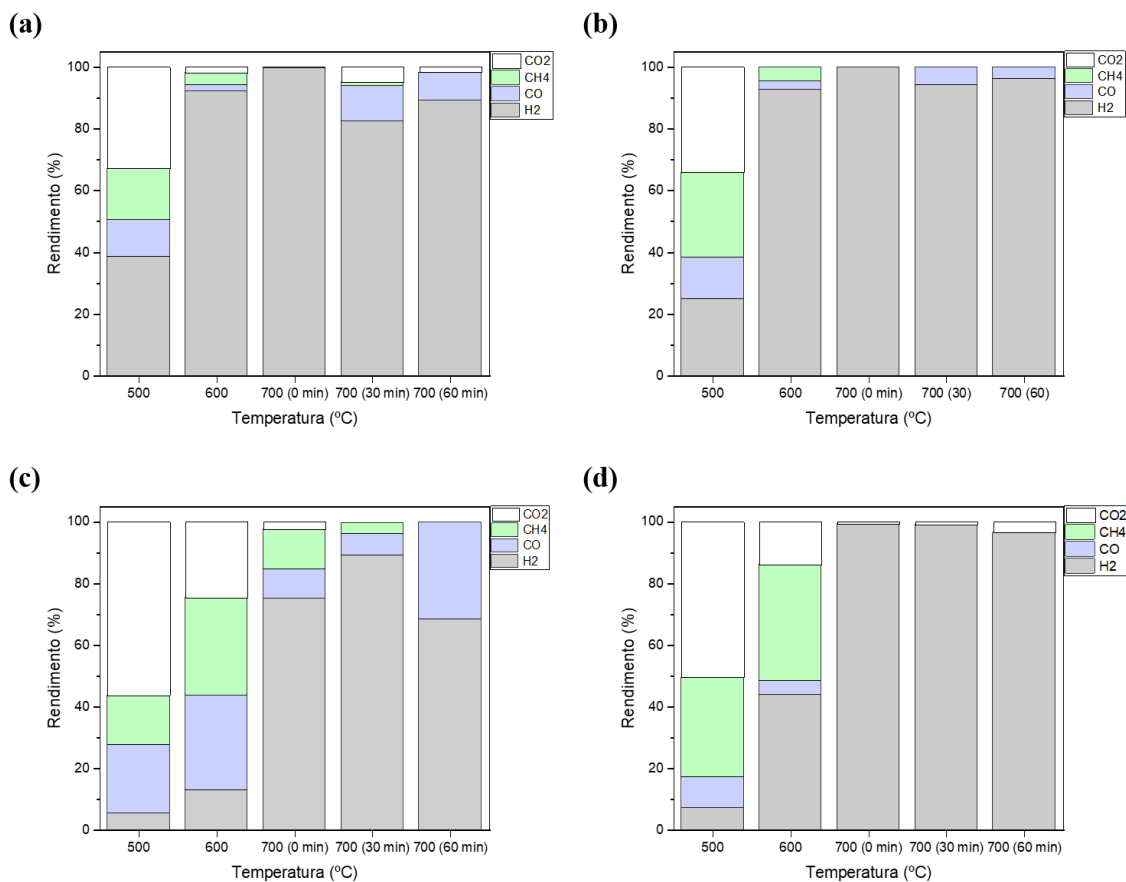


Fonte: o autor.

A amostra CAR apresentou maior rendimento de sólidos (31,9%), provavelmente devido à maior quantidade de lignina em sua composição. Dentre os quatro precursores, o maior rendimento de líquidos foi obtido para a amostra AME (72,2%), o que se pode atribuir à grande quantidade de óleo presente na amostra, como mostrado na Figura 8. Esta amostra foi a que resultou em menor rendimento de sólidos, indo de encontro ao objetivo deste trabalho. O destaque de produção de gás foi para a amostra DES, atingindo 50,5%.

Em relação à fração de gás coletada durante a pirólise, a Figura 14 apresenta a composição dos gases obtidos para as amostras FIB, AME, CAR e DES, em base livre de N₂. Foram coletadas amostras quando o sistema atingiu as temperaturas de 500 e 600°C e, posteriormente, quando atingiu o patamar de 700°C (em 0 min), sendo também realizadas coletas 30 e 60 min, durante a isoterma.

Figura 14 – Distribuição da composição do gás coletado na pirólise dos precursores (a) FIB, (b) AME, (c) CAR e (d) DES.



Fonte: o autor.

Analisando os resultados da Figura 14, de modo geral, para as quatro amostras, o gás com maior produção é o H₂, que tem aumento de geração com o incremento na temperatura. Este comportamento também foi observado por outros autores (DE CONTO *et al.*, 2016; PERONDI *et al.*, 2017). A geração de CO foi favorecida em temperaturas mais baixas, até 600°C, destacando-se a amostra CAR (Figura 14.c), que tem elevado teor de hemicelulose. Estes resultados estão de acordo com o que fora relatado por Yang *et al.* (2007) e podem ser atribuídos à quebra da carboxila (C–O–C), presente neste componente. Na temperatura de

700°C a evolução de CO é observada nas amostras FIB, AME e CAR (Figura 14.a, Figura 14.b e Figura 14.c) e pode ser atribuída à segunda pirólise do material sólido e à degradação de teores de lignina.

A produção de CH₄ foi observada majoritariamente até a temperatura de 600°C e esta geração se dá provavelmente a partir da quebra da ligação no grupo metoxilo (C–O–CH₃) (YANG *et al.*, 2007), com tendência à diminuição a partir de 700°C (DE CONTO *et al.*, 2016). No entanto, a amostra CAR (Figura 9.c) apresenta quantidades de CH₄ sendo liberadas em 700°C, durante os 30 minutos iniciais. Tal comportamento pode ser explicado pelo maior teor de lignina presente nesta amostra, que possui decomposição mais lenta (PERONDI *et al.*, 2017) e tendência à formação de CH₄ em temperaturas mais elevadas (YANG *et al.*, 2007).

Na pirólise de materiais lignocelulósicos, segundo Yang *et al.* (2007), a produção de CO₂ atinge o ponto máximo até 500°C. Avaliando esta afirmação, percebe-se da Figura 14 que a maior liberação de CO₂ ocorreu nas duas primeiras amostragens (500 e 600°C), para os quatro precursores. Em 700°C, para 30 e 60 min, em menor quantidade, as amostras FIB (Figura 14.a) e DES (Figura 14.d) tiveram geração de CO₂. Este evento ocorre pela decomposição da hemicelulose e, principalmente, da lignina (YANG *et al.*, 2007).

Em relação à fração sólida, para a obtenção de adsorventes, um maior rendimento faz com que um precursor desperte maior interesse. Analisando a Figura 13 por esta perspectiva, as amostras CAR e FIB contemplam melhor o objetivo proposto. No entanto, deve-se considerar que a distribuição de rendimento entre as fases se deve às condições experimentais (PERONDI *et al.*, 2017) que podem ser modificadas, buscando-se aumentar o percentual da fase de interesse. Por exemplo, Kim *et al.*, 2009 apresentam que o aumento da temperatura de pirólise tende a favorecer a produção da fase gasosa em detrimento das fases sólida e líquida.

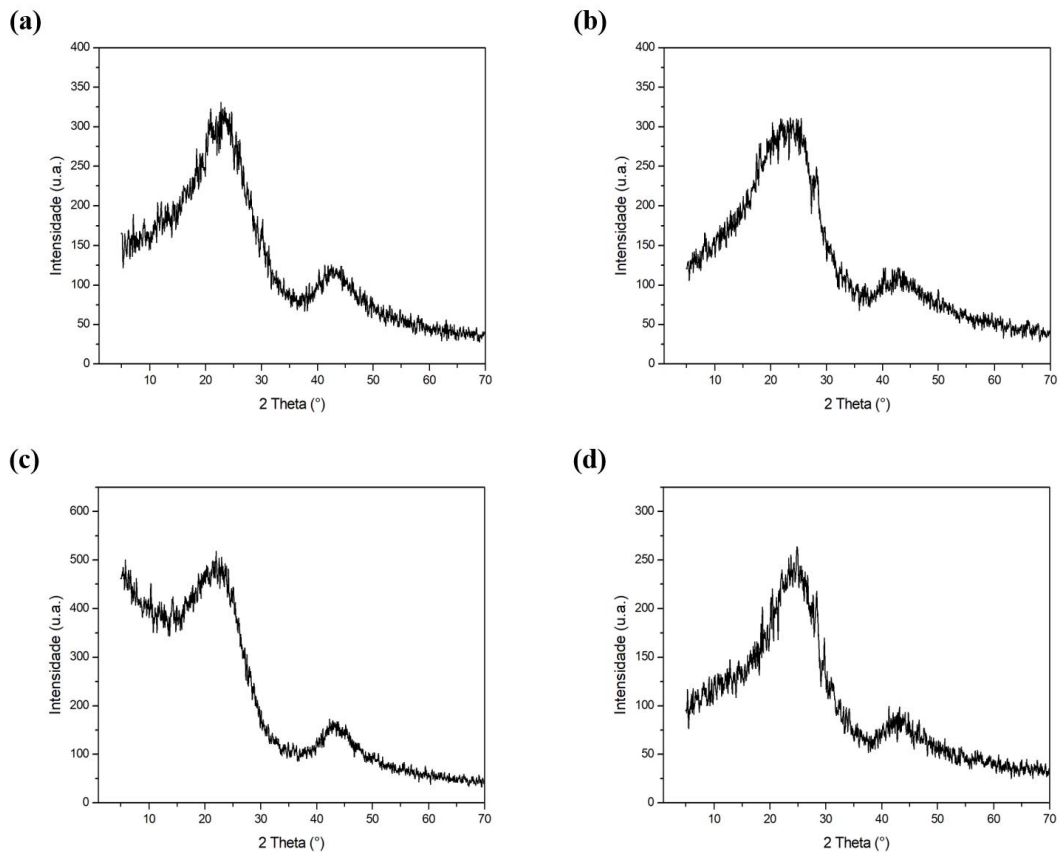
Um alto rendimento da fase sólida é desejável, porém não suficiente para a obtenção de um adsorvente. Além deste parâmetro, deve-se considerar que as propriedades do sólido, como volume e distribuição do tamanho de poros, a área superficial específica e a interação com o adsorbato, que influenciam na adsorção. Com o objetivo de encontrar melhores parâmetros para a avaliação dos *biochars*, a seguir são apresentados os resultados de análises realizadas para a caracterização da fase sólida obtida a partir dos quatro precursores.

5.2.2 Caracterização dos *biochars*

Os quatro *biochars* foram analisados por difração de raios X e os resultados são apresentados na Figura 15. Observando os difratogramas percebe-se para as quatro amostras

um formato parecido, que indica a presença de material amorfo devido à largura dos sinais obtidos. Resultados semelhantes são apresentados na literatura para *biochars* de cascas de nozes (ZAZYCKI *et al.*, 2018).

Figura 15 – Difratomogramas dos *biochars* (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.

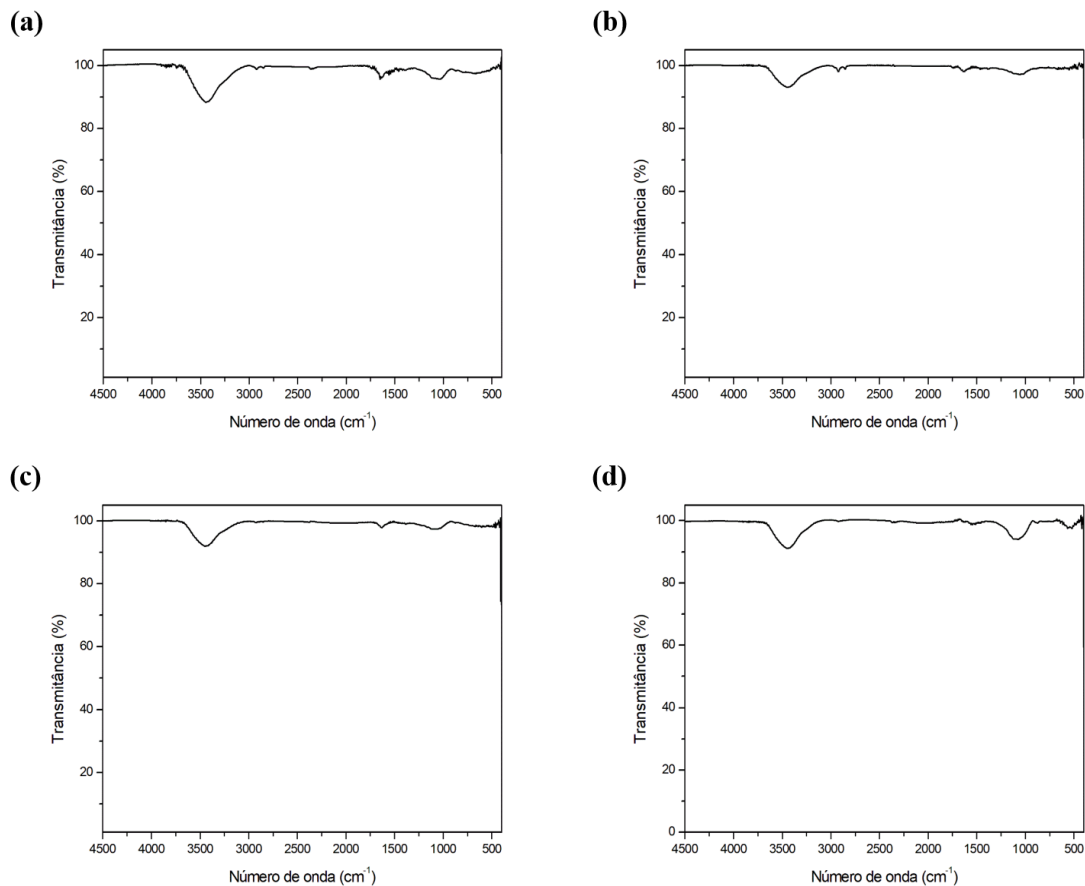


Fonte: o autor.

A Figura 16 mostra os espectros de FTIR obtidos dos *biochars* das amostras FIB, AME, CAR e DES. Comparando estes resultados com os apresentados nos espectros da Figura 10, percebe-se uma nítida diminuição das bandas após a pirólise das amostras. Este comportamento já foi relatado anteriormente por outros autores (FRANCISKI *et al.*, 2018; ZAZYCKI *et al.*, 2018). Para as quatro amostras de *biochar* analisadas, restou de forma menos pronunciada a banda em 3.445 cm^{-1} , do estiramento da ligação O–H (YANG *et al.*, 2007). Como a amostra AME havia apresentado de forma mais intensa uma banda em 1.745 cm^{-1} antes da pirólise (Figura 10.b), ainda observa-se na Figura 16.b a presença desta

banda do estiramento da ligação C=O (MUNAJAD; SUBROTO; SUWARNO, 2018), mas agora de forma atenuada.

Figura 16 – Espectros de infravermelho (FTIR) dos *biochars* (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.



Fonte: o autor.

Uma caracterização importante para materiais adsorventes é a determinação da área superficial, do tamanho de poros e volume total dos poros, assim como os dados de ponto de carga zero. Os dados obtidos nestas análises estão apresentados na Tabela 3.

O teste de carga zero indica o pH onde a superfície do material adsorvente possui carga neutra. Para valores de pH maiores que o pH_{PCZ} a superfície fica negativamente carregada, favorecendo a adsorção de ânions, enquanto para valores de pH menores que o pH_{PCZ} a superfície fica positivamente carregada, favorecendo a adsorção de cátions. O maior valor de pH_{PCZ} foi obtido com a amostra CAR.700 (7,34), que tem maior percentual de lignina em sua composição, que é uma base de Lewis, enquanto o menor valor obtido foi para

a amostra FIB.700 (6,52). A variação nos valores do teste de carga zero pode resultar em diferentes respostas na adsorção frente a um determinado poluente. Para o caso do CO₂, maiores valores de pH_{PCZ} podem resultar em capacidades adsorptivas maiores.

Tabela 3 – Resultados de área superficial, tamanho médio e volume de poros para os *biochars* FIB.700, AME.700, CAR.700 e DES.700

Amostra	A_{BET} (m² g⁻¹)	D_{poro} (nm)	V_{micro} (cm³ g⁻¹)	V_{meso} (cm³ g⁻¹)	VTP (cm³ g⁻¹)	pH_{PCZ}
FIB.700	183,59	2,527	0,109	0,0	0,109	6,52
AME.700	1,92	5,628	0,0	0,00194	0,00194	7,20
CAR.700	58,39	3,336	0,065	0,0	0,065	7,34
DES.700	220,43	2,456	0,123	0,0	0,123	7,05

Fonte: o autor.

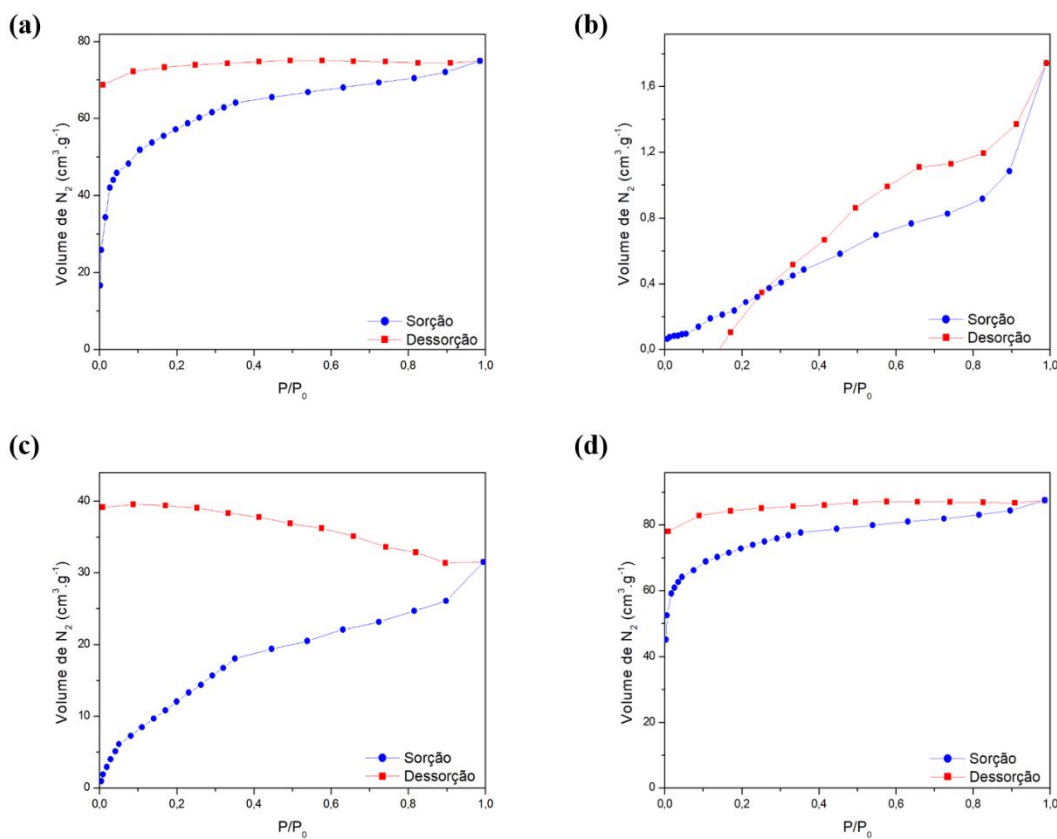
Em relação à análise textural, a amostra AME.700 apresentou o menor valor de área superficial específica, em patamar que é obtido normalmente para biomassas (ZAZYCKI *et al.*, 2018). Ainda assim, a literatura apresenta *chars* com valores de área superficial próximos ao obtido para essa amostra (AHMAD *et al.*, 2014; GRABER *et al.*, 2012; MANERA; PERONDI; GODINHO, 2019; PETERSON *et al.*, 2012; YILDIZ *et al.*, 2019b). Li *et al.* (2005) apresentam que a área superficial específica de *chars* obtidos de resíduos varia entre 65 e 95 m² g⁻¹. Esta afirmação mostra que o *char* CAR.700 está dentro da variação prevista.

Os maiores valores de área superficial específica foram de FIB.700 e DES.700 chegando a 183,59 e 220,43 m² g⁻¹, respectivamente, que também apresentaram os menores valores de D_{poro} e maiores VTP. Os valores de área superficial destas amostras são superiores a valores apresentados por *chars* que foram modificados e/ou ativados (DANISH; HASHIM; IBRAHIM, 2014; FRANCISKI *et al.*, 2018; PETERSON *et al.*, 2012; ZHANG; QIN; YI, 2021). Este resultado traz destaque para os materiais obtidos neste estudo, mas mostra que ainda podem ser melhorados com modificações na temperatura de processo (AHMAD *et al.*, 2014; GRABER *et al.*, 2012; LUA; YANG, 2004; TAY; UCAR; KARAGÖZ, 2009), taxa de aquecimento (GONZÁLEZ-GARCÍA, 2018; LUA; YANG; GUO, 2004), ativação química (GHOSH *et al.*, 2019) ou modificação física do sólido obtido (PETERSON *et al.*, 2012).

A Figura 17 apresenta as isotermas de sorção e dessorção de nitrogênio para os *biochars* FIB.700, AME.700, CAR.700 e DES.700. Pelo formato, pode-se observar que as isotermas obtidas para FIB.700 (Figura 17.a) e DES.700 (Figura 17.d) são do tipo I,

característico de sólidos com microporosidade (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). Da Tabela 3 percebe-se que o tamanho médio de poros destas amostras está acima do limite para microporos (IUPAC, 1972). No entanto, estas amostras apontam os maiores valores de volume de poros e o tamanho médio está ligeiramente superior a 2 nm. Materiais com este tamanho médio de poros normalmente são classificados como mesoporos estreitos (< 2,5 nm) (AMBROZ *et al.*, 2018) e possuem isotermas do tipo I.

Figura 17 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio nos *biochars* (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700



Fonte: o autor.

Uma explicação para os resultados dos *biochars* FIB.700 e DES.700 pode estar no fato de que estas amostras são as frações com menor teor de lignina que, como aponta a literatura (DARMAWAN *et al.*, 2016) pode inibir a formação de poros. Os resultados observados para estas amostras são muito semelhantes aos obtidos por El-Gamal *et al.* (2017) para *biochars* produzidos de bagaço de cana de açúcar ($0,11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e $2,31 \text{ nm}$).

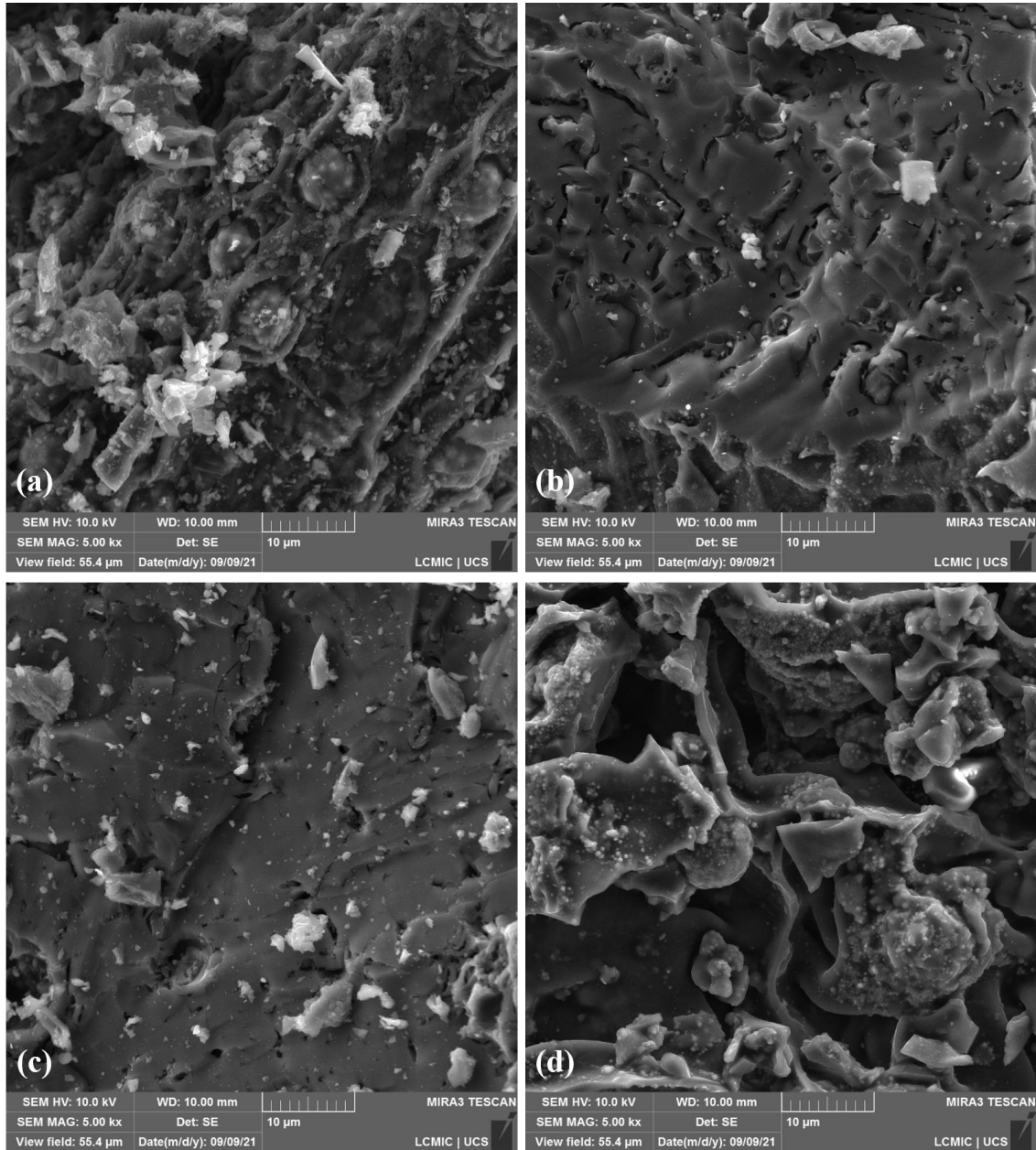
Em relação à composição da biomassa, a literatura apresenta que um percentual maior de celulose pode induzir a formação de microporos (CAGNON *et al.*, 2009; DAUD; ALI, 2004; LAWAL *et al.*, 2021; PETERS, 2011). Esta observação pode explicar o caso da amostra DES que tem mais de 50% de sua composição em celulose e apresentou o maior volume de poros.

As isotermas observadas para os *biochars* AME.700 e CAR.700 são do tipo IV e II, respectivamente. Isotermas que apresentam estes formatos são características de sólidos não porosos ou com poros relativamente grandes (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001). São estas as amostras com os maiores valores de diâmetro médio de poros e que também possuem menores valores de volume total de poros (VTP). Verificando a composição (Tabela 2), estas são as frações com maiores teores de lignina, o que pode ter inibido a formação de poros (DARMAWAN *et al.*, 2016). Outro fato que pode ter colaborado é o menor teor de celulose destas amostras. Maiores percentuais deste componente poderiam ter favorecido a formação de microporos (CAGNON *et al.*, 2009; PETERS, 2011).

A Figura 18 apresenta as micrografias dos *biochars* FIB.700, AME.700 e CAR.700 e DES.700. As micrografias apresentadas na Figura 18 mostram sulcos nos *biochars* e a presença de rugosidade na superfície. Isso pode indicar que a ocorrência de reações de degradação térmica durante a pirólise induziu à liberação de voláteis resultando na formação de poros.

As micrografias da Figura 18 devem ser relacionadas aos resultados da análise textural apresentada na Tabela 3. A maior A_{BET} foi obtida com o *biochar* DES.700 ($220,43 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), que apresenta na Figura 18.d heterogeneidade na superfície da amostra, poros e paredes muito finas. Esta observação pode indicar maior ataque à estrutura lignocelulósica, resultando na maior A_{BET} , combinado à ação dos solventes na extração do óleo e retirada deste da matriz vegetal, que já apresentava vazios na micrografia da Figura 12.c. A amostra FIB.700 obteve A_{BET} de $183,59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e a Figura 18.a aponta alta rugosidade na superfície analisada, o que colabora para o aumento da área. Para o *biochar* AME.700 a micrografia da Figura 18.b apresenta rugosidades, mas esta amostra apresentou o menor valor de A_{BET} ($1,92 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A Figura 18.c mostra uma estrutura mais densa para o *biochar* CAR.700, com alguns poros.

Figura 18 – Micrografias dos *biochars* (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.



Fonte: o autor.

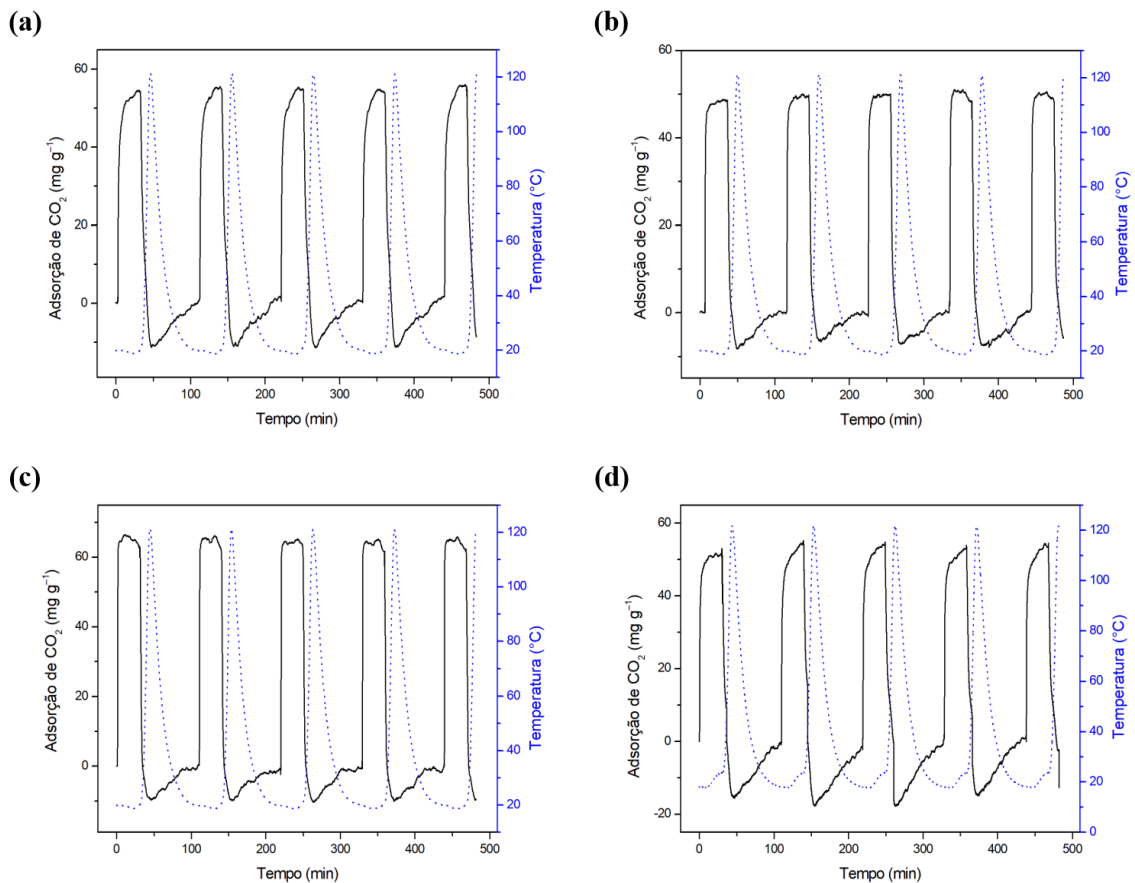
5.2.3 Ensaios de Adsorção com *biochars*

Os ensaios de adsorção foram realizados para os quatro *biochars* obtidos, tanto em fase gasosa, empregando fluxo de CO₂ em termobalança, quanto em fase líquida, com solução de fenol com concentração de 100 mg L⁻¹. A seguir são apresentados os resultados obtidos nestes testes.

5.2.3.1 Adsorção com *biochars* em fase gás

A Figura 19 apresenta a avaliação dos ciclos de adsorção de CO₂ realizados em termobalança para os *biochars* obtidos das quatro amostras utilizadas. Os resultados mostram que os *biochars* adsorveram o gás e, para as amostras FIB.700, AME.700 e CAR.700, durante os cinco ciclos avaliados a capacidade adsortiva manteve-se praticamente constante. Os perfis de adsorção apresentam o mesmo comportamento observado por Botomé *et al.* (2017) e Singh, Basu e Bhunia (2019).

Figura 19 – Avaliação dos ciclos de adsorção de CO₂ em termobalança a 23°C com os *biochars* (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.



Fonte: o autor.

A maior capacidade adsortiva foi atingida pelo *biochar* CAR.700 (Figura 19.c), que resultou em um pico de 66,43 mg g⁻¹ no primeiro ciclo, mantendo uma média de 65,41 ± 0,54 mg g⁻¹. Nos cinco ciclos, os *biochars* das FIB.700 (Figura 19.a) e AME.700 (Figura 19.b) apresentaram médias de 54,86 ± 0,63 e 49,91 ± 0,78 mg g⁻¹, respectivamente,

enquanto o *biochar* DES.700 apresentou média de $52,83 \pm 1,02 \text{ mg g}^{-1}$. Durante os cinco ciclos avaliados todos os adsorventes apresentaram regeneração de 100%. A regeneração total de adsorventes na captura de CO_2 também foi reportada por Botomé *et al.* (2017) e Li e Xiao (2019).

A Tabela 3 apresentou os valores de pH_{PCZ} para os adsorventes. Como comentado, a amostra CAR.700 possui o maior valor de pH_{PCZ} (7,34). Aliada à maior composição em lignina, esta observação pode ajudar a explicar o motivo pelo qual CAR.700 apresentou maior capacidade adsorptiva para CO_2 , em comparação aos demais adsorventes. A lignina é uma base de Lewis e o CO_2 atua como um ácido fraco de Lewis, aumentando a interação entre a fase sólida e fluida (ZHANG *et al.*, 2022a). Desta forma, o pH_{PCZ} pode desempenhar um papel secundário na adsorção de CO_2 . Wjihi *et al.* (2021) apontaram que maiores valores de pH_{PCZ} resultaram em maiores capacidades adsorptivas para o gás.

O Apêndice A (Tabela 23) apresenta dados de diferentes biomassas utilizadas como precursores na obtenção de adsorventes para CO_2 , bem como valores de área superficial específica e capacidade adsorptiva, com as condições de operação (temperatura e pressão). A maior parte dos dados encontrados na literatura consultada refere-se a amostras que foram pirolisadas e os *chars* obtidos foram modificados durante ou após o processo para então serem empregados na adsorção gasosa.

O *biochar* de caroço de butiá (CAR) apresentou melhor desempenho na adsorção de CO_2 até mesmo que carvões ativados com H_3PO_4 (HAO *et al.*, 2013), vapor de água (HAO *et al.*, 2013; PARSHETTI; CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2015) e CO_2 (NASRI *et al.*, 2014). Comparando estes carvões ativados com o *biochar* de caroço de butiá verifica-se que o *biochar* possui área superficial de 10,6 a 19,9 vezes menor, mas com melhores valores de capacidade adsorptiva de CO_2 .

Embora seja muito importante para processos de adsorção, Cong *et al.* (2015) e Singh; Basu; Bhunia (2019) comentam que a adsorção de CO_2 não se limita às condições de área superficial. A presença de nitrogênio na estrutura do adsorvente colabora para a seletividade ao CO_2 (SHI *et al.*, 2017). Em vista disso, alguns autores têm empregado melamina (CONG *et al.*, 2015; WEI *et al.*, 2018) e poliacrinolonitrila (SINGH; BASU; BHUNIA, 2019) para induzir esta seletividade nos carvões. A explicação para este fato pode estar na basicidade do nitrogênio, que produz interação ácido-base de Lewis com o CO_2 , aumentando a captura do gás (SINGH; BASU; BHUNIA, 2019).

A modificação química ou física de *chars* pode resultar na quantidade de microporos ou no aumento do volume deles, por exemplo. Ello *et al.* (2013b) observaram que para a adsorção de CO₂ em condições normais é necessário que o adsorvente conte com um grande volume de microporos. Serafin *et al.* (2017) verificaram que a pressão e temperatura foram determinantes para os resultados de adsorção do gás. Em relação à pressão, os autores comentam que a 1 bar e 0°C somente os poros entre 0,3 e 0,86 nm foram efetivos para a adsorção, e com aumento da temperatura para 25°C o range de tamanho de poros fica restrito entre 0,3 e 0,33 nm. Resultados semelhantes foram obtidos por Presser *et al.* (2011), a 1 bar, confirmando a importância do volume de micro e ultramicroporos nos adsorventes empregados no armazenamento de CO₂.

De modo geral, os valores obtidos para a adsorção de CO₂ com os *biochars* apresentados neste estudo é baixo em comparação aos melhores resultados do Apêndice A. Considerando que quase a totalidade dos materiais destacados neste compilado passou por alguma etapa de modificação física ou química, percebe-se que há grandes chances de se atingir melhora nos resultados após modificações dos *biochars* de frações de butiá. Este fato abre um horizonte de possibilidades para melhoria destes materiais, alterando-se as condições de processo (temperatura de pirólise), taxa de aquecimento e agente ativador, por exemplo.

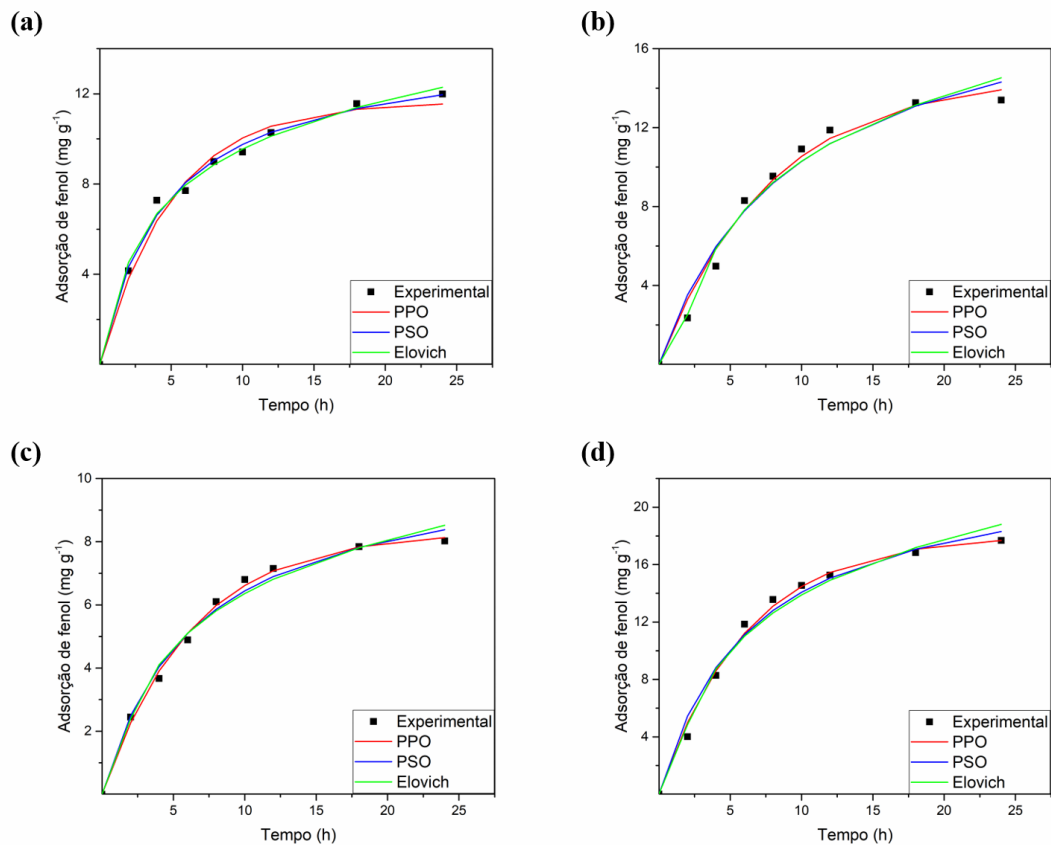
5.2.3.2 Adsorção com *biochars* em fase líquida

A Figura 20 apresenta os perfis cinéticos, e ajustes dos dados experimentais a modelos teóricos, para os ensaios de adsorção realizados com solução de fenol em 100 mg L⁻¹, a 25°C, com os *biochars* FIB.700, AME.700, CAR.700 e DES.700, em dosagem de 1 g L⁻¹. Pela dimensão do eixo y pode-se perceber que DES.700 (Figura 20.d) apresentou maior potencial para a remoção de fenol da solução aquosa, com capacidade adsortiva de 17,69 mg g⁻¹ e remoção de 17,69%. Embora este valor de capacidade adsortiva não seja muito expressivo, está acima do atingido por nanotubos de carbono, apresentado por Liao, Sun e Gao (2008).

Os resultados obtidos para a adsorção de fenol com as amostras AME.700 e FIB.700 (Figura 20.b e Figura 20.a) foram de 13,40 e 11,99 mg g⁻¹, enquanto a amostra CAR.700 (Figura 20.c) resultou em capacidade adsortiva de 8,02 mg g⁻¹. Os valores de capacidade adsortiva obtidos neste estudo podem ser julgados como baixos e aquém do desejado, no entanto, ao se comparar com valores apresentados por diversos autores Apêndice B, encontram-se dentro da ampla faixa apresentada na literatura. Dessa comparação, se observa

que os valores obtidos com os *biochars* de butiá são superiores a valores de *biochars*, carvões ativados, argilas e até mesmo nanofolhas de carbono.

Figura 20 – Cinéticas de adsorção de fenol, a 25°C, na concentração de 100 mg L⁻¹, com os *biochars* (a) FIB.700, (b) AME.700, (c) CAR.700 e (d) DES.700.



Fonte: o autor.

O *biochar* CAR.700 sem ativação, que teve o menor desempenho, possui capacidade adsorptiva cerca de vinte vezes maior do que uma amostra de *Aspergillus niger* ativada com ácido sulfúrico (RAO; VIRARAGHAVAN, 2002). Os *biochars* das FIB.700 e AME.700, sem ativação, possuem capacidades adsorptivas maiores do que adsorventes como alumina e zeólita modificadas com surfactantes (ADAK; PAL; BANDYOPADHYAY, 2006; GHIACI *et al.*, 2004), carvões ativados (NAMANE *et al.*, 2005; SUN *et al.*, 2019b), *biochars* (AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005; HAO *et al.*, 2018) e até mesmo as cascas de nozes que são apresentadas por Gallo-Cordova *et al.* (2017) como sendo de uso comercial na adsorção de fenol (4,9 mg g⁻¹).

Como comentado para adsorção de CO₂, os desempenhos dos materiais relatados neste estudo podem ser melhorados, equiparando-se aos patamares dos melhores resultados da literatura, ao se empregar modificações e ativação nos *biochars*. Além disso, as características do processo podem ser alteradas para melhoria dos resultados de remoção de fenol na fase aquosa. Mukherjee *et al.* (2019) estudaram o efeito do tempo de contato, dosagem de adsorvente e pH da solução para a adsorção de fenol, sendo estas possíveis variáveis a serem empregadas.

Alterações no pH afetam o processo adsorptivo por meio da dissociação de grupos funcionais nos sítios ativos do adsorvente, o que altera a cinética e características de equilíbrio (SRIVASTAVA *et al.*, 2006). Em relação à adsorção de fenol, Adak; Pal e Bandyopadhyay (2006) observaram diminuição da remoção em pH acima de 7, sendo o pH 6,5 apontado por Srivastava *et al.* (2006) como ponto ótimo. Os testes de adsorção do presente estudo foram realizados em pH natural da solução, medido em 6,6, próximo ao reportado na literatura.

A ativação dos *biochars* pode melhorar a área superficial, tamanho e distribuição dos poros, aumentando a quantidade de microporos, por exemplo. Para a adsorção de fenol, Hsieh e Teng (2000) observaram que os microporos foram fundamentais na sorção da molécula e que a adsorção nos mesoporos foi negligenciável, servindo apenas como acesso facilitado aos microporos. Por outro lado, Juang; Tseng e Wu (2001) observaram que, embora possa ocorrer majoritariamente nos microporos, a adsorção de fenol não se restringe a estas estruturas.

A molécula de fenol possui cerca de 0,7 nm de largura e 0,76 nm de comprimento (STREAT; SWEETLAND, 1997). Moléculas com tamanhos menores possuem melhor acesso à maioria dos poros. A alta solubilidade do fenol em água (93 g L⁻¹) (MOHAMED *et al.*, 2011) pode reduzir a capacidade de adsorção (STREAT; SWEETLAND, 1997) do composto, comparado a outros fenólicos menos solúveis. Além disso, László *et al.* (1999) mostraram que há uma competição entre água e o fenol e que a interação entre os compostos pode formar aglomerados que impedem o acesso aos poros. Neste sentido, alguns estudos (ADAK; PAL; BANDYOPADHYAY, 2006; GHIACI *et al.*, 2004) utilizaram surfactantes na produção de adsorventes visando melhorar a sorção de fenol ao criar uma camada adicional de sítios ativos na superfície do material.

No caso dos *biochars* produzidos do butiá (Tabela 3), o volume de microporos é pequeno, o que indica que mesmo sem ativação, pode ter ocorrido adsorção em poros de maior tamanho. A modificação dos *chars* para produção de carvão pode induzir à presença de grupos funcionais na superfície do sólido. A presença de grupos como –OH e –NH podem

colaborar para a remoção de fenol (FU *et al.*, 2019). Banat; Al-Asheh e Al-Makhadmeh (2004) observaram aumento de 16 vezes na capacidade adsorviva após a ativação de carvões de sementes de tâmaras.

Levando-se em consideração as observações apresentadas neste texto com a visão de diferentes autores, pode-se buscar melhorias no desempenho dos adsorventes. As etapas futuras previstas neste trabalho consideram a modificação dos adsorventes, realizando-se com $ZnCl_2$ e lavagem com HCl, que é procedimento análogo ao reportado por outros autores que estão apresentados nos Apêndices A e B. Além disso, a possibilidade de se investigar a dosagem de adsorvente, efeito do pH, teste de carga zero, podem conduzir a resultados ainda mais expressivos.

A Tabela 4 apresenta os dados ajustados aos modelos cinéticos para a adsorção de fenol nos quatro *biochars* desenvolvidos, em 25°C, na concentração de 100 mg L⁻¹.

Tabela 4 – Dados cinéticos obtidos a partir dos modelos testados para a adsorção de fenol com os *biochar* das frações de butiá na concentração de 100 mg L⁻¹, em 25°C.

Pseudo-Primeira Ordem (PPO)					
	q ₁ (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	R ² _{adj}	ARE
FIB.700	11,65	0,1979	0,9838	0,9815	0,306
AME.700	14,6	0,1281	0,9866	0,9847	0,04282
CAR.700	8,315	0,1587	0,9965	0,996	0,05204
DES.700	18,06	0,1616	0,9994	0,9931	0,2992
Pseudo-Segunda Ordem (PSO)					
	q ₂ (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg min ⁻¹)	R ²	R ² _{adj}	ARE
FIB.700	14,25	0,01524	0,9936	0,9927	0,3077
AME.700	19,85	0,005428	0,9762	0,9728	0,04305
CAR.700	10,66	0,01434	0,9905	0,9892	0,04235
DES.700	23,31	0,00653	0,9859	0,9838	0,3852
Elovich					
	α	β	R ²	R ² _{adj}	ARE
FIB.700	6,627	0,3195	0,9839	0,9812	0,3489
AME.700	4,079	0,2071	0,9698	0,9648	0,7426
CAR.700	3,259	0,4059	0,9693	0,9642	0,3822
DES.700	6,651	0,1779	0,9704	0,9655	0,8558

Fonte: o autor.

Os dados da Tabela 4 mostra que, para as amostras AME.700, CAR.700 e DES.700, o modelo de melhor ajuste (maiores valores de R^2 e R^2_{adj}) foi o de PPO. Este modelo também tem sido apontado na literatura como o de melhor ajuste aos dados cinéticos de adsorção de fenol (THUE *et al.*, 2016). Comparando os resultados da Tabela 4, percebe-se que o modelo de quimissorção de Elovich teve os menores valores de R^2 dentre os modelos testados.

A amostra FIB.700 apresentou melhores parâmetros de ajuste ao modelo de PSO, assim como obtido por Hernández-Barreto, Giraldo, Moreno-Piraján (2020); Mojoudi *et al.* (2019) e Sharan, Singh e Gupta (2009). Observando os dados da Tabela 4, o menor valor de R^2 foi obtido de 0,9762, com AME.700, para PSO, o que ainda indica bom ajuste com os dois modelos testados. Em seus resultados, Hao *et al.* (2018) apontaram que, embora os ajustes tenham sido melhores com o modelo de PPO, o modelo PSO também descreveu muito bem o comportamento da adsorção de fenol. Desta forma, os autores apresentam que os dois modelos podem ser considerados com boa adequação aos dados experimentais. Achados semelhantes foram reportados por Silva *et al.* (2022), com bom ajuste aos dois modelos cinéticos testados para adsorção do poluente.

5.3 PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DOS CARVÕES ATIVADOS

Os carvões ativados foram produzidos a partir da pirólise das amostras FIB, CAR e DES. A amostra AME não foi utilizada para obtenção de carvões devido ao baixo rendimento de sólidos na obtenção de *biochar* e à presença de lipídios que, como apresentado na literatura, possui usos na obtenção de adesivos e resinas dentários (PERALTA *et al.*, 2013; PERALTA *et al.*, 2017; REIZNAUTT *et al.*, 2021) e biocombustíveis (VIEIRA *et al.*, 2016; ZANUTTINI; PISARELLO; QUERINI, 2014), por exemplo.

A produção dos carvões foi organizada em três planejamentos experimentais e os resultados foram avaliados pela análise de variância (tabela ANOVA). Posteriormente foram construídas as superfícies de resposta, avaliando-se o rendimento dos carvões obtidos a partir dos três precursores, variando-se a temperatura de processo e a razão de $ZnCl_2$ utilizada. Os dados também foram utilizados na construção de modelos de árvores de decisão.

A caracterização dos carvões foi avaliada a partir dos resultados obtidos pela análise textural. Como respostas avaliou-se A_{BET} , D_{poro} , V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} , $\%V_{micro}$, $\%V_{meso}$, $\%V_{macro}$ e VTP. Estas respostas foram utilizadas na análise de variância e superfícies de resposta. Os dados também foram avaliados pela construção de árvores de decisão.

Os carvões ativados foram ainda testados em aplicações para adsorção gasosa de CO₂ e na remoção de fenol em solução aquosa. Os dados obtidos foram computados e analisados na construção da ANOVA e árvores de decisão. A seguir, os resultados de produção, caracterização e aplicação dos carvões ativados são apresentados e discutidos.

5.3.1 Produção dos carvões ativados

A Tabela 5 apresenta os resultados para o rendimento de carvão ativado obtido a partir dos precursores FIB, CAR e DES, preparados em diferentes temperaturas e razões de ZnCl₂. Os maiores rendimentos foram observados para os carvões obtidos de CAR, variando entre 42,48 e 73,69%, com média de 53,81%. O alto rendimento para os carvões se deve à maior quantidade de lignina presente no referido precursor, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 5 – Resultados da avaliação do rendimento dos carvões ativados produzidos a partir dos precursores FIB, CAR e DES

Amostra	Rendimento (%)	Amostra	Rendimento (%)	Amostra	Rendimento (%)
FIB.0,5.400	40,82	CAR.0,5.400	58,95	DES.0,5.400	33,94
FIB.0,5.400	42,46	CAR.0,5.400	58,90	DES.0,5.400	41,30
FIB.0,5.700	45,84	CAR.0,5.700	46,64	DES.0,5.700	25,33
FIB.0,5.700	32,80	CAR.0,5.700	42,48	DES.0,5.700	31,75
FIB.1,5.550	35,77	CAR.1,5.550	57,11	DES.1,5.550	52,66
FIB.1,5.550	36,75	CAR.1,5.550	48,30	DES.1,5.550	51,88
FIB.2,5.400	38,85	CAR.2,5.400	47,52	DES.2,5.400	18,43
FIB.2,5.400	37,12	CAR.2,5.400	73,69	DES.2,5.400	57,04
FIB.2,5.700	56,33	CAR.2,5.700	50,48	DES.2,5.700	2,62
FIB.2,5.700	42,04	CAR.2,5.700	54,05	DES.2,5.700	11,85

Fonte: o autor.

Os carvões produzidos de FIB apresentaram rendimento médio de 40,88%, variando de 32,80 a 56,33%. Os menores rendimentos foram observados com os carvões produzidos a partir de DES, que variaram entre 2,62 e 57,04, com valor médio de 32,68%. Os valores mais baixos foram observados com as amostras produzidas na maior temperatura (700°C) e razão de cloreto (2,5), que representam condições mais agressivas para a produção do carvão ativado. Patamar tão baixo de rendimento quanto 2,62% pode indicar a mineralização da amostra, podendo ser atribuída às intercorrências nas sínteses. As amostras preparadas com DES apresentaram expansão durante a pirólise, levando à necessidade de repetir as sínteses

diversas vezes para contornar o problema, mas, ao que indicam os resultados, não eliminando a presença de oxigênio no meio reacional.

Sem a ativação com $ZnCl_2$, os *biochars* produzidos em $700^\circ C$ apresentaram rendimentos de 27,5; 31,9 e 19,8%, para FIB, CAR e DES, respectivamente. Com a utilização de $ZnCl_2$, nos processamentos em $700^\circ C$, os rendimentos médios foram de 39,1 e 46,5% para carvões obtidos de FIB, 44,6 e 52,3% para CAR e de 28,5 e 11,9% para os carvões obtidos do precursor DES, para razões de $ZnCl_2$ de 0,5 e 2,5, respectivamente. Os resultados apontam que a utilização de $ZnCl_2$ na ativação dos carvões ativados aumenta o rendimento da fração sólida. Esta observação está de acordo com o que fora apresentado por Yang *et al.* (2022).

O rendimento dos carvões obtidos das amostras FIB, CAR e DES foi avaliado como variável resposta no planejamento de experimentos. Nos patamares investigados não foram significativas as variáveis temperatura, razão de $ZnCl_2$, bem como a interação entre as duas variáveis, para nenhum dos três grupos de amostras (FIB, CAR e DES). A Tabela 6 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta rendimento de carvão ativado. Os dados obtidos para os três conjuntos de carvões ativados mostraram que, a partir do teste F, o modelo não é preditivo e os valores de R^2 são menores do que o estabelecido ($R^2 \geq 0,75$).

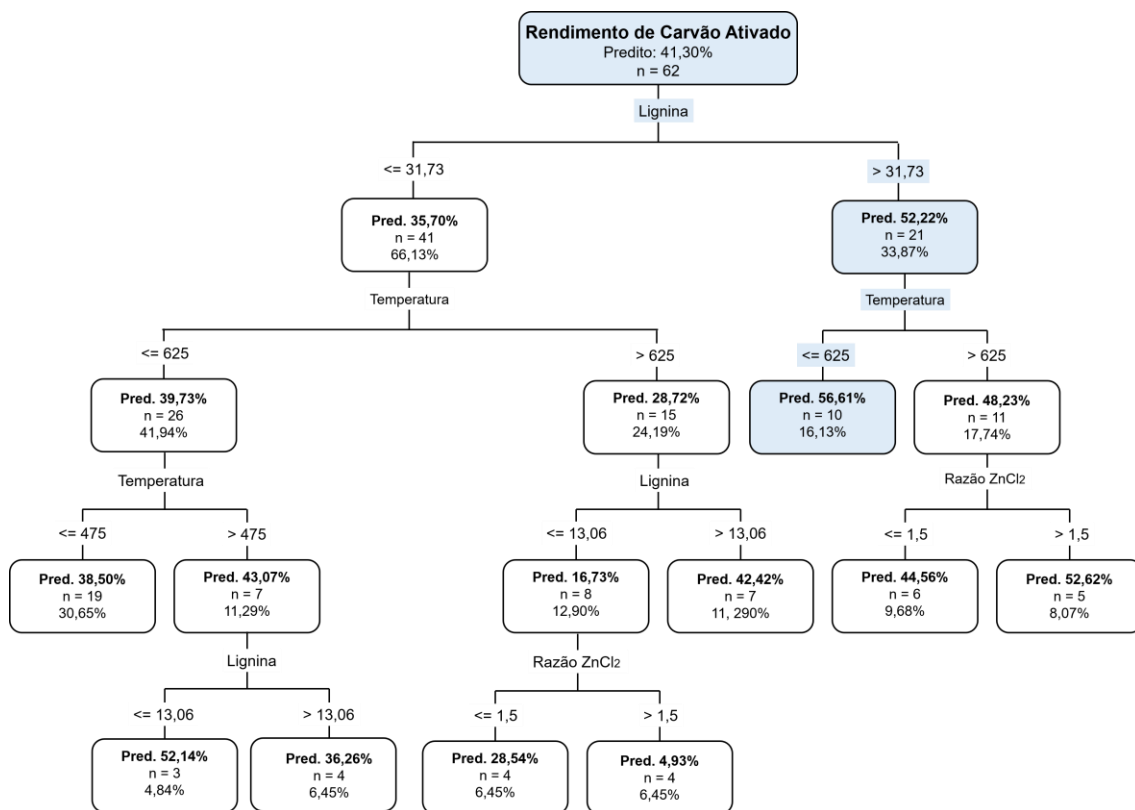
Tabela 6 – Análise da variância para os resultados de rendimento das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES

FIB						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	151,56	3	50,52	1,27	4,75	0,389
Resíduos	238,85	6	39,81			
Total	390,41	9				
CAR						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	319,95	3	106,65	1,60	4,75	0,445
Resíduos	399,33	6	66,56			
Total	719,28	9				
DES						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	1237,2	3	412,40	1,38	4,75	0,408
Resíduos	1.795,38	6	299,23			
Total	3.032,58	9				

Fonte: o autor.

A Figura 21 apresenta a árvore de decisão obtida avaliando-se como resposta o rendimento de carvão ativado como alvo (variável resposta), usando como *inputs* as composições dos precursores (teores de lignina, celulose, hemicelulose e extrativos), razão de $ZnCl_2$ e temperatura de processamento. O primeiro desdobramento da árvore de decisão se dá a partir da composição de lignina, indicando maiores rendimentos para teores maiores que 31,73% e em temperaturas abaixo de 625°C. O maior rendimento previsto foi de 56,61%, para 10 amostras, o que corresponde a um percentual de 16,13% do total analisado. Dentre os precursores utilizados, o único com teor de lignina acima do previsto na Figura 21 é CAR (48,14%).

Figura 21 – Árvore de decisão para o alvo rendimento dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando composição dos precursores, razão de $ZnCl_2$ e temperatura.



Fonte: o autor.

A observação de que ocorre maior rendimento para os mais altos teores de lignina pode ser explicada pela resistência térmica à degradação deste composto e pela interação deste com o $ZnCl_2$. Em contato com o precursor, o sal favorece a desidratação,

despolimerização, e redistribuição dos biopolímeros, além de promover a conversão de compostos alifáticos em compostos aromáticos, o que colabora para o aumento do rendimento de carvão ativado (PEZOTI JR. *et al.*, 2014). Esta hipótese pode ser confirmada ao se avaliar que, para teores de lignina acima de 31,73% e temperaturas maiores que 625°C, ocorre um desdobramento na árvore de decisão em relação à razão de ZnCl₂, no qual teores maiores que 1,5 refletem em rendimento superior (52,62%) em comparação às razões menores que 1,5 (44,56%).

Angin, Altintig e Köse (2013) produziram carvões ativados a partir de bagaço de sementes de cártamo e investigaram diferentes razões de ZnCl₂ e temperaturas na produção dos adsorventes. Os autores concluíram que temperaturas acima de 600°C reduziram o rendimento e que o uso de ZnCl₂ aumentou o rendimento. No entanto, o aumento de razões acima de 1,0 tendem a diminuir o rendimento. Com ressalvas às especificidades dos valores absolutos apontados pelos autores, as tendências obtidas no presente trabalho estão de acordo com o relatado na literatura: temperaturas muito altas reduzem o rendimento, o uso do cloreto melhora a resposta até certo ponto, a partir do qual pode diminuir a resposta.

5.3.2 Caracterização dos carvões ativados

A análise da área superficial das amostras de carvões ativados foi realizada pelo método BET (A_{BET}). A partir dessas análises foram obtidos os valores de A_{BET} , D_{poro} , V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} , $\%V_{micro}$, $\%V_{meso}$, $\%V_{macro}$ e VTP. A Tabela 7 apresenta os resultados para as respostas obtidas a partir da análise textural dos carvões ativados.

A Tabela 8 apresenta a análise de variância para a resposta A_{BET} . Para os carvões obtidos de FIB, nenhuma variável foi significativa nos níveis testados. As amostras obtidas no ponto central (550°C e 1,5 de razão de ZnCl₂) resultaram nos maiores valores de A_{BET} para os carvões, chegando a 930,08 e 1.029,02 m²/g (vide Tabela 7). Comparando-se com o *char* obtido a partir de FIB (Tabela 3), o aumento da área com o uso de cloreto na pirólise foi de 460,49%. Comparando-se com carvões obtidos na mesma temperatura (700°C), os aumentos foram de 410,01 e 424,55%. Zhao *et al.* (2022) também apontam que a área superficial de carvões aumenta com a razão de cloreto até certo ponto e depois tende a diminuir, devido ao crescimento do tamanho dos poros.

Tabela 7 – Resultados da caracterização dos carvões ativados produzidos a partir dos precursores FIB, CAR e DES, em termos de A_{BET} , D_{poro} , V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} , % V_{micro} , % V_{meso} , % V_{macro} e VTP

(continua)

Amostra	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	D_{poro} (nm)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 g^{-1}$)	V_{macro} ($cm^3 g^{-1}$)	% V_{micro} (%)	% V_{meso} (%)	% V_{macro} (%)	VTP ($cm^3 g^{-1}$)
FIB.0,5.400	762,89	2,36	0,364	0,033	0,003	91,03	8,14	0,83	0,400
FIB.0,5.400	876,51	2,36	0,416	0,039	0,005	90,40	8,55	1,05	0,460
FIB.0,5.700	770,22	2,30	0,359	0,034	0,002	91,03	8,59	0,39	0,395
FIB.0,5.700	936,33	2,28	0,442	0,034	0,001	92,64	7,10	0,26	0,477
FIB.1,5.550	1.029,02	2,97	0,304	0,361	0,001	43,61	51,81	4,58	0,698
FIB.1,5.550	930,08	3,00	0,281	0,319	0,036	44,20	50,07	5,73	0,637
FIB.2,5.400	494,06	2,81	0,211	0,074	0,019	69,56	24,24	6,20	0,304
FIB.2,5.400	776,93	3,20	0,290	0,162	0,079	54,59	30,52	14,89	0,531
FIB.2,5.700	963,03	4,25	0,261	0,358	0,289	28,76	39,42	31,82	0,907
FIB.2,5.700	303,86	3,56	0,075	0,142	0,026	30,78	58,46	10,76	0,242
CAR.0,5.400	657,18	2,34	0,314	0,026	0,004	91,16	7,63	1,21	0,344
CAR.0,5.400	596,99	2,31	0,292	0,016	0,002	94,21	5,23	0,56	0,309
CAR.0,5.700	636,11	2,28	0,302	0,021	0,002	92,92	6,45	0,64	0,324
CAR.0,5.700	678,37	2,26	0,324	0,019	0,000	94,59	5,41	0,00	0,342
CAR.1,5.550	1.264,36	2,89	0,357	0,433	0,041	42,99	52,08	4,93	0,832
CAR.1,5.550	1.261,07	2,93	0,359	0,445	0,041	42,43	52,67	4,90	0,845
CAR.2,5.400	1.003,76	2,44	0,425	0,115	0,012	76,98	20,89	2,14	0,552
CAR.2,5.400	1.261,36	2,41	0,531	0,151	0,000	77,80	22,21	0,00	0,682
CAR.2,5.700	1.114,48	2,43	0,424	0,173	0,014	69,33	28,33	2,34	0,612
CAR.2,5.700	871,10	3,00	0,271	0,271	0,054	45,34	45,53	9,14	0,596

Tabela 7 – Resultados da caracterização dos carvões ativados produzidos a partir dos precursores FIB, CAR e DES, em termos de A_{BET} , D_{poro} , V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} , % V_{micro} , % V_{meso} , % V_{macro} e VTP

(conclusão)

Amostra	A_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	D_{poro} (nm)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{macro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	% V_{micro} (%)	% V_{meso} (%)	% V_{macro} (%)	VTP ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
DES.0,5.400	661,81	2,43	0,314	0,038	0,005	87,91	10,77	1,32	0,357
DES.0,5.400	511,30	2,39	0,252	0,018	0,001	92,79	6,75	0,47	0,271
DES.0,5.700	729,53	2,37	0,316	0,062	0,003	82,88	16,31	0,80	0,382
DES.0,5.700	897,82	2,30	0,381	0,076	0,006	82,26	16,35	1,39	0,463
DES.1,5.550	447,97	2,84	0,175	0,093	0,000	65,27	34,73	0,00	0,268
DES.1,5.550	458,03	2,97	0,177	0,162	0,000	52,21	47,79	0,00	0,339
DES.2,5.400	57,00	3,04	0,026	0,005	0,001	81,19	16,13	2,68	0,033
DES.2,5.400	70,14	2,03	0,030	0,006	0,000	84,20	15,80	0,00	0,036
DES.2,5.700	342,97	2,57	0,131	0,054	0,006	68,77	28,34	2,89	0,191

Fonte: o autor.

Tabela 8 – Análise da variância para os resultados de A_{BET} das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES

FIB						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	82.756,3	3	27.585,43	0,44	4,75	0,180
Resíduos	377.716,1	6	62.952,68			
Total	460.472,40	9				
CAR						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	374.108,8	3	124.702,93	2,23	4,75	0,528
Resíduos	334.857,8	6	55.809,63			
Total	708.966,6	9				
DES						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	623.356,6	3	207.785,53	48,64	4,75	0,961
Resíduos	25.628,9	6	4.271,48			
Total	648.985,5	9				

Fonte: o autor.

Para os carvões produzidos a partir CAR a razão de $ZnCl_2$ foi significativa para a resposta A_{BET} . Na menor temperatura (400°C), variando a razão de precursor de 0,5 para 2,5 a A_{BET} média aumenta de 596,99 para 1.261,36 $m^2 g^{-1}$, que correspondem ao menor e maior valor atingidos pelos carvões deste precursor. Para a baixa razão de ativante (0,5), a variação da temperatura não alterou significativamente a A_{BET} , que atingiu 678,37 $m^2 g^{-1}$ em 700°C.

Nos carvões obtidos de DES, temperatura e razão de $ZnCl_2$ foram significativos para a A_{BET} , com maior influência da razão de ativante em relação à temperatura. A Tabela 8 mostra que o modelo é preditivo para a resposta, com valor de F_{calc} maior que o F_{tab} e coeficiente de correlação de 0,961. O modelo obtido é apresentado na Equação 14, apontando que a temperatura tem efeito positivo e a razão de cloreto tem efeito negativo na resposta A_{BET} .

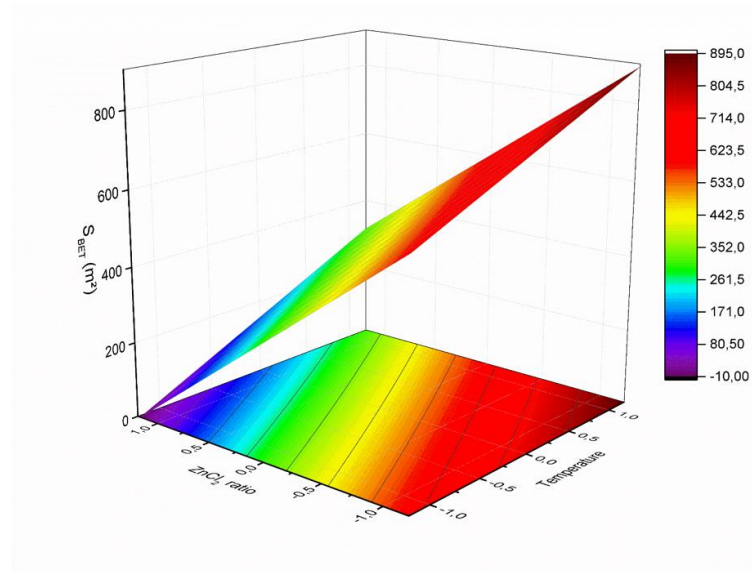
$$A_{BET} = 451,95 + 126,63(T) - 248,42(R) + 13,07(T)(R) \quad (14)$$

sendo (T) a temperatura e (R) a razão de cloreto, ambas codificadas.

A Figura 22 apresenta a superfície de resposta obtida para A_{BET} . Os resultados mostram que a diminuição da razão de ativante e o aumento da temperatura resultam em maiores valores de A_{BET} , observações similares às reportadas por Zhao *et al.* (2022). A menor razão de $ZnCl_2$ (0,5) produziu 897,82 $m^2 g^{-1}$ em 700°C e 511,30 $m^2 g^{-1}$ em 400°C. Em 400°C,

aumentando-se a razão para 2,5, a área obtida foi de apenas 57,00 m² g⁻¹, valor comparável a alguns *biochars* (LI *et al.*, 2005; NUNES *et al.*, 2022).

Figura 22 – Superfície de resposta para A_{BET} com os efeitos da temperatura e razão de ZnCl₂ para carvões ativados produzidos a partir de DES.

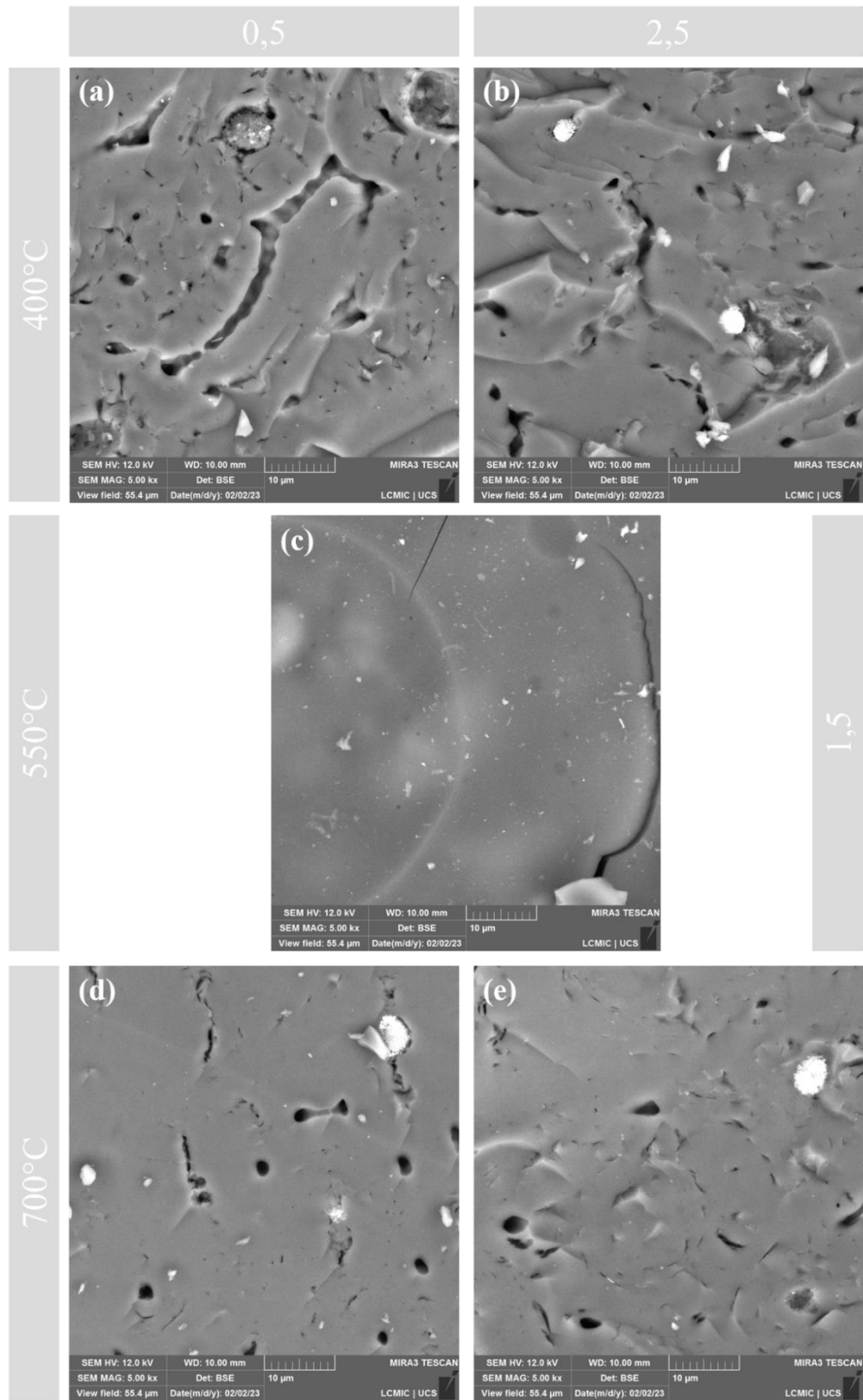


Fonte: o autor.

A tendência apontada na Figura 22 para carvões de DES é o contrário da apresentada pelos carvões de CAR. As diferenças podem ser atribuídas à composição destes precursores, apresentada na Tabela 2. Para ilustrar as diferenças, as Figura 23 e Figura 24 mostram as micrografias obtidas com os carvões produzidos de CAR e DES e a Figura 25 apresenta as micrografias dos carvões produzidos de FIB.

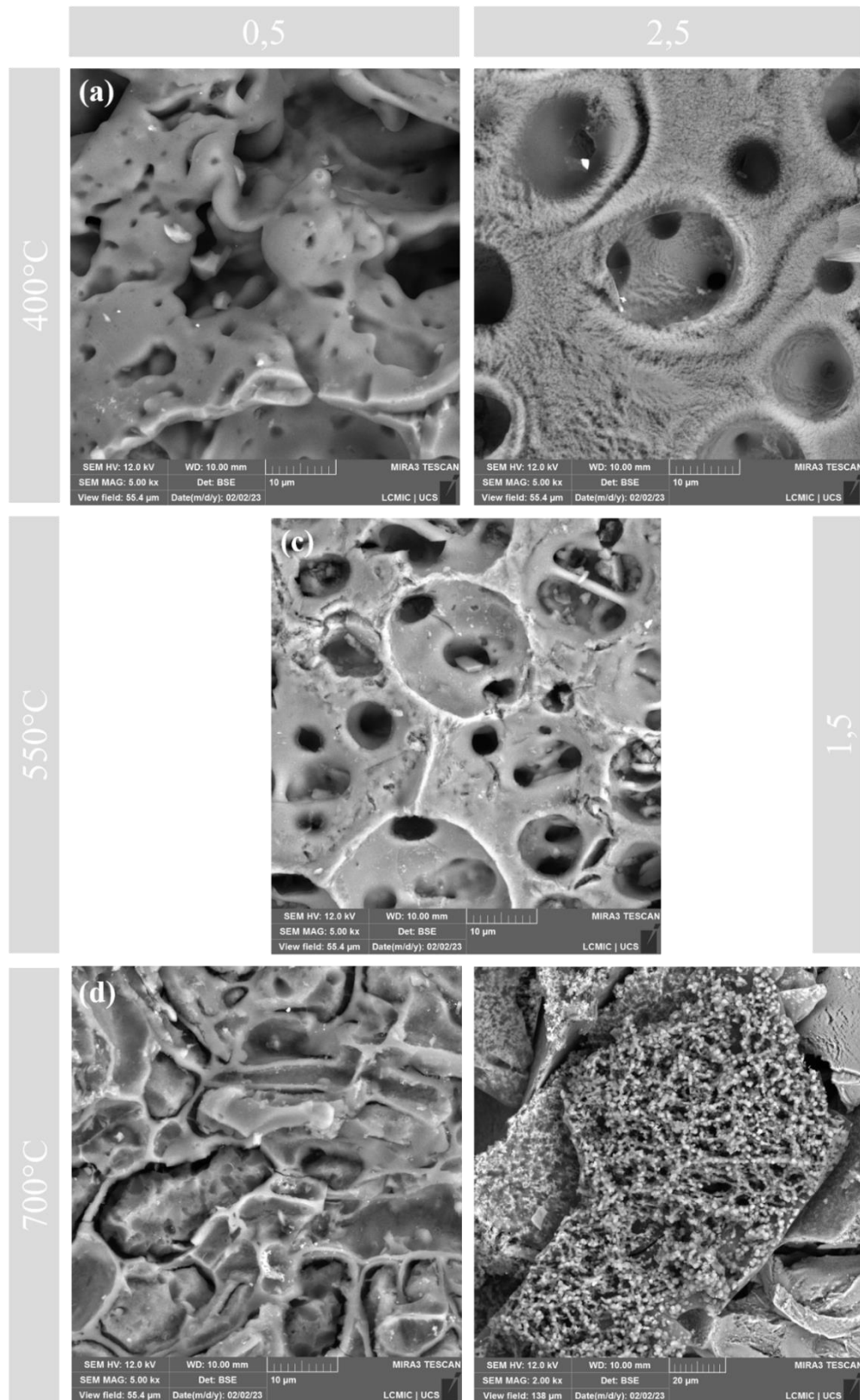
Em comparação aos carvões obtidos de DES (Figura 24), os carvões de CAR (Figura 23) mostraram uma estrutura mais densa, com menor quantidade de poros e superfície menos rugosa. O principal componente de CAR é a lignina, enquanto em DES é a celulose. A carbonização da lignina na pirólise, em presença de ZnCl₂, aumenta o rendimento e a porosidade (AL-LAGTAH *et al.*, 2019), devido à resistência térmica da lignina (YANG *et al.*, 2007). Por outro lado, celulose e hemicelulose se decompõem em temperaturas mais brandas (PERONDI *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2007) e a presença do sal neste processo facilita a degradação destes componentes, resultando em rugosidades na estrutura de lignina (MULTHAUPT; BOTTKE; WARK, 2021).

Figura 23 – Micrografias dos carvões ativados (a) CAR.0,5.400, (b) CAR.2,5.400, (c) CAR.1,5.550, (d) CAR.0,5.700 e (e) CAR.2,5.700.



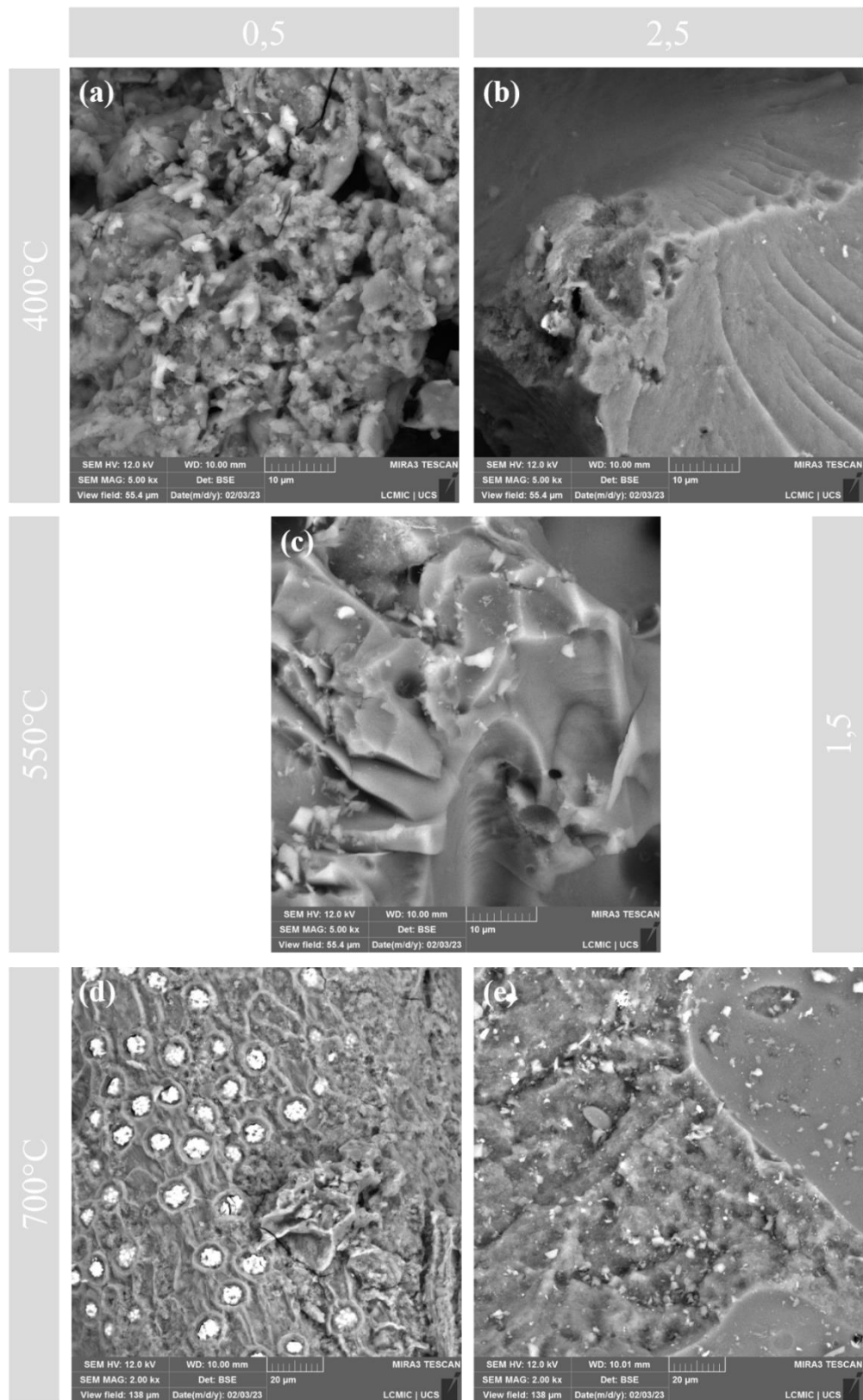
Fonte: o autor.

Figura 24 - Micrografias dos carvões ativados (a) DES.0,5.400, (b) DES.2,5.400, (c) DES.1,5.550, (d) DES.0,5.700 e (e) DES.2,5.700.



Fonte: o autor.

Figura 25 – Micrografias dos carvões ativados (a) FIB.0,5.400, (b) FIB.2,5.400, (c) FIB.1,5.550, (d) FIB.0,5.700 e (e) FIB.2,5.700.



Fonte: o autor.

As micrografias de carvões de CAR que apontam maiores alterações na superfície foram obtidas em 400°C (Figura 23.a e Figura 23.b). Para os carvões produzidos de DES, a Figura 24.e mostra que algumas regiões apresentaram ataque severo, gerando estrutura muito porosa, sobretudo na maior temperatura e razão de cloreto. Esta observação confirma o efeito significativo das duas variáveis na A_{BET} .

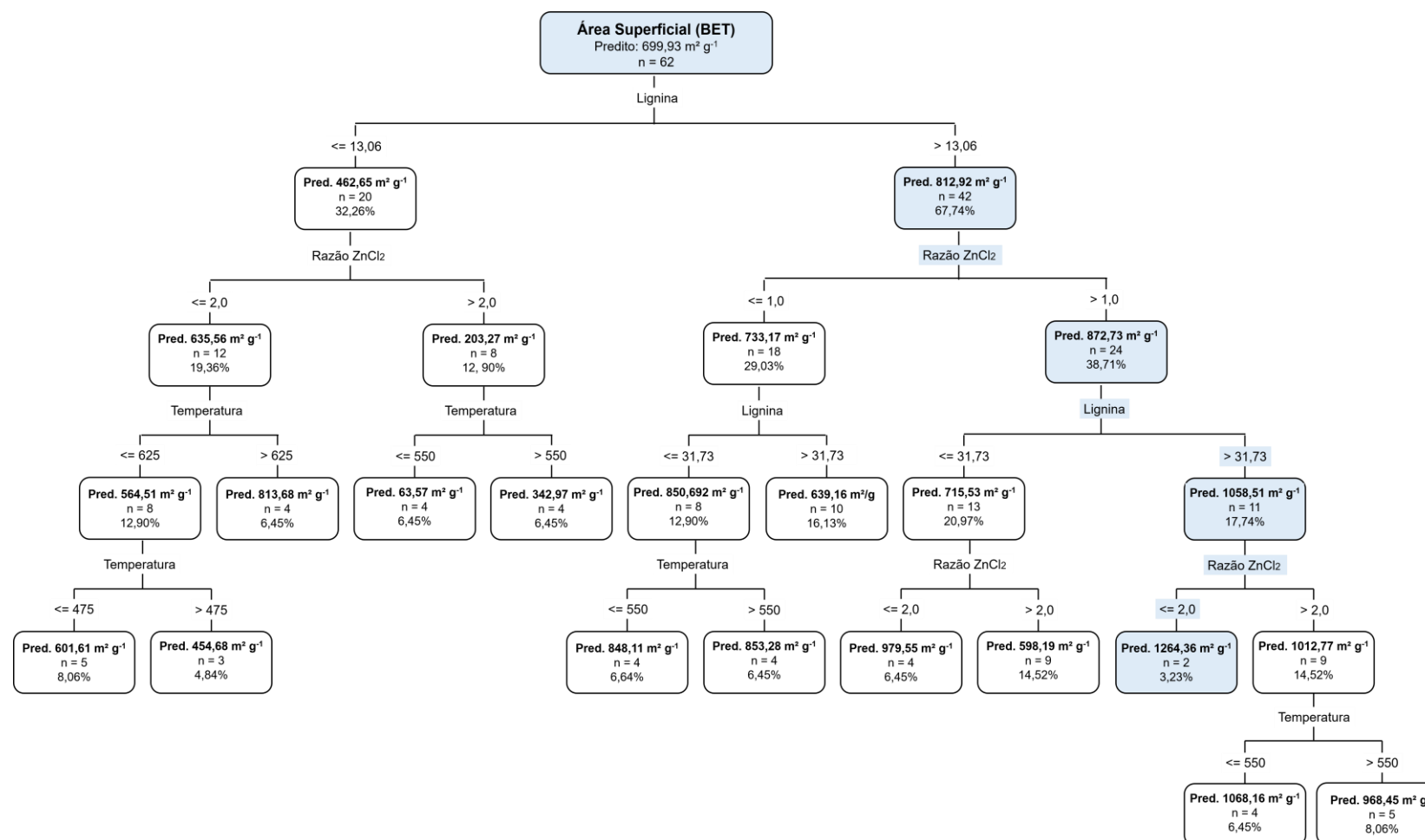
Os carvões obtidos de DES (Figura 24) apresentam superfície rugosa, presença de sulcos e alguns poros distribuídos. A explicação para esse comportamento tão diferente em comparação aos carvões de CAR pode estar no fato de que, para amostras com menos lignina (DES), o sal atua degradando a estrutura do precursor, aumentando o tamanho dos poros. A redução da A_{BET} com elevados teores de $ZnCl_2$ foi previamente reportada por Bosch et al. (2022), Ozdemir *et al.* (2014) e Saygili e Güzel (2016). O $ZnCl_2$ favorece a degradação da celulose interconectando os poros, o que pode resultar em diminuição da A_{BET} e V_{micro} (YANG *et al.*, 2023). Estas observações podem explicar porque ocorre aumento da A_{BET} com o aumento da razão de $ZnCl_2$ para carvões produzidos com CAR, enquanto esta resposta diminui para os carvões produzidos com DES. A interconexão dos poros pode ser visualizada com maior clareza na Figura 24, com um precursor de alto teor de celulose (DES).

As micrografias dos carvões obtidos de FIB (Figura 25) tem mais semelhanças com as micrografias de DES (Figura 24). Provavelmente a alteração na estrutura lignocelulósica, para este caso, tenha se dado pela baixa composição em lignina, que torna o material mais susceptível à degradação térmica em presença de $ZnCl_2$.

A Figura 26 apresenta a árvore de decisão para A_{BET} com *inputs* de composição dos precursores, razão de $ZnCl_2$ e a temperatura. O desdobramento da árvore de decisão se dá a partir do teor de lignina, o qual indica que valores menores de 13,06% resultam em carvões com menor A_{BET} . A maior área superficial prevista é de 1.264,36 $m^2 g^{-1}$, e se dá para teores de lignina acima de 31,73%, com razão de cloreto entre 1,0 e 2,0.

Os maiores valores de área superficial, dentre todas amostras de carvão foram obtidos de CAR (48,14% de lignina), com razão de cloreto de 1,5, atingindo valores de 1.264,36 e 1.261,07 $m^2 g^{-1}$, o que está de acordo com o previsto no modelo da árvore de decisão. Considerando amostras com alto teor de lignina, Abderrahim *et al.* (2022) obtiveram a melhor razão de cloreto de 2.0 (sementes de tâmaras), enquanto para lignina pura, Gonzalez-Serrano *et al.* (1997) indicaram melhores teores até 1,5.

Figura 26 – Árvore de decisão para o alvo A_{BET} dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando composição dos precursores, razão de $ZnCl_2$ e temperatura.



Fonte: o autor.

A análise da variância aplicada para D_{poro} está apresentada na Tabela 9. As variáveis investigadas foram significativas apenas para os carvões produzidos a partir de fibras de butiá. Nos carvões obtidos de CAR, D_{poro} variou entre 2,26 e 3,00 nm (média de $2,53 \pm 0,28$ nm). Os carvões obtidos a partir de DES tiveram variação de 2,03 a 3,04 nm (média de $2,55 \pm 0,32$ nm). Nos carvões produzidos a partir das fibras de butiá (FIB), as variáveis temperatura, razão de cloreto e a interação entre as duas se mostrou significativa para o processo.

Tabela 9 – Análise da variância para os resultados de D_{poro} das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES

FIB						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	3,38	3	1,13	20,48	4,75	0,910
Resíduos	0,33	6	0,06			
Total	3,71	9				
CAR						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	0,237	3	0,08	0,91	4,75	0,313
Resíduos	0,521	6	0,09			
Total	0,758	9				
DES						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	0,069	3	0,02	0,17	4,75	0,772
Resíduos	0,834	6	0,14			
Total	0,903	9				

Fonte: o autor.

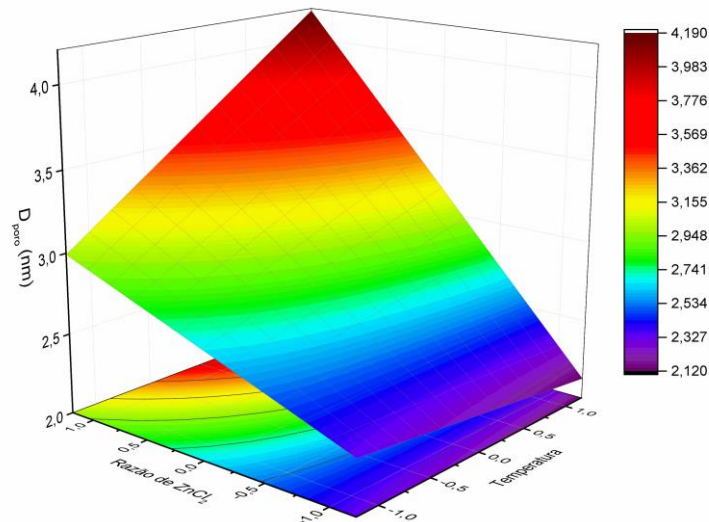
O modelo obtido para os carvões de FIB foi preditivo para a resposta D_{poro} (Tabela 9), sendo apresentado na Equação 15, enquanto a superfície de resposta está posta na Figura 27.

$$D_{\text{poro}} = 2,908 + 0,206(T) + 0,567(R) + 0,242(T)(R) \quad (15)$$

sendo (T) a temperatura e (R) a razão de cloreto, ambas codificadas.

Os resultados da Figura 27 mostram que a resposta diminui em menores razões de cloreto, sobretudo em temperatura mais alta. O aumento da temperatura induz ao crescimento do D_{poro} por potencializar o efeito do ZnCl_2 (PETROVIC; GORBOUNOV; SOLTANI, 2021), consequentemente o efeito tende a ser mais pronunciado em maiores razões de cloreto.

Figura 27 – Superfície de resposta para D_{poro} com os efeitos da temperatura e razão de ZnCl_2 para carvões ativados produzidos a partir de FIB



Fonte: o autor.

Para o carvão FIB.0,5.400 o diâmetro médio foi de 2,36 nm e de 2,29 nm para FIB.0,5.700. Os valores permitem classificar os materiais obtidos com baixa razão de cloreto em mesoporos estreitos ($< 2,5$ nm) (AMBROZ *et al.*, 2018). Os carvões FIB.1,5.550 apresentaram poros maiores que 2,5 nm. Aumentando-se a razão de cloreto para 2,5, em 400°C o diâmetro médio foi de 3,01 nm (FIB.2,5.400), atingindo 3,9 nm em 700°C (FIB.2,5.700). Estes resultados sugerem que a razão de cloreto possui maior influência neste processo, como se pode confirmar Equação 15. O precursor FIB possui 34,94% de celulose e hemicelulose, o que pode explicar que, com o aumento da temperatura e da razão de cloreto a estrutura tenha sido mais degradada, aumentando o D_{poro} . O ZnCl_2 atua preferencialmente na estrutura da celulose e pode interconectar os poros, aumentando seu tamanho (GONZALEZ-SERRANO *et al.*, 1997; YANG *et al.*, 2023).

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos da análise de variância do V_{micro} dos carvões ativados obtidos das amostras FIB, CAR e DES. Os dados apontaram que para os precursores FIB e CAR apenas a razão de cloreto foi significativa. Para os carvões obtidos de DES tanto a razão de ZnCl_2 e a temperatura, quanto a interação dessas duas variáveis foram significativas para o processo, no entanto, somente os conjuntos de carvões de FIB e DES apontaram resultados ($F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ e $R^2 > 0,75$) que validam os respectivos modelos.

Tabela 10 – Análise da variância para os resultados de V_{micro} das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES

FIB						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	0,0842	3	0,03	6,48	4,75	0,750
Resíduos	0,026	6	0,00			
Total	0,11	9				
CAR						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	0,039	3	0,01	4,33	4,75	0,684
Resíduos	0,018	6	0,00			
Total	0,057	9				
DES						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	0,126	3	0,042	50,40	4,75	0,964
Resíduos	0,005	6	0,00083			
Total	0,131	9				

Fonte: o autor.

As Equações 16 e 17 apresentam os modelos obtidos com a resposta V_{micro} para os carvões produzidos de FIB e DES, respectivamente. Para os carvões de fibras (Equação 16), temperatura, razão de cloreto e a interação entre as duas variáveis apresentaram efeito negativo na resposta. Para os carvões de amêndoas desengorduradas (Equação 17), apenas a razão de cloreto teve efeito negativo, tendo-se aumentos na resposta com incremento na temperatura e com a interação entre temperatura e razão de ativante.

$$V_{\text{micro}} = 0,300 - 0,018(T) - 0,093(R) - 0,023(T)(R) \quad (16)$$

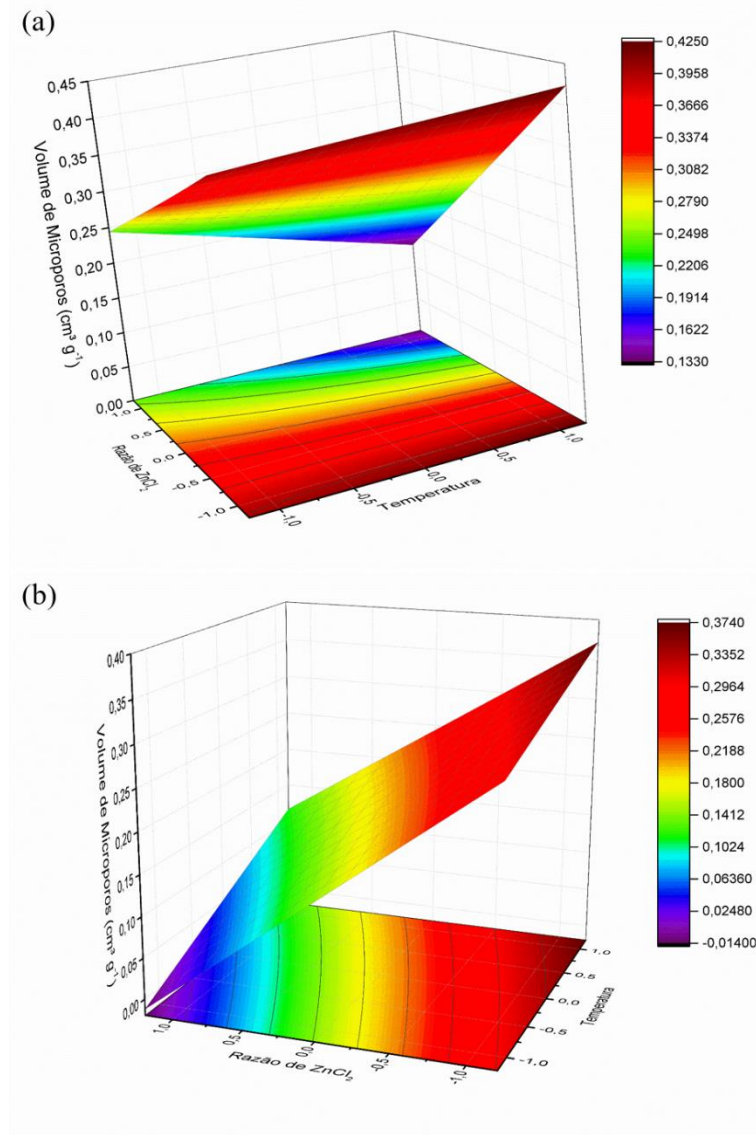
$$V_{\text{micro}} = 0,193 + 0,042(T) - 0,118(R) + 0,009(T)(R) \quad (17)$$

sendo (T) a temperatura e (R) a razão de cloreto, ambas codificadas.

A Figura 28 apresenta as superfícies de resposta para a avaliação do V_{micro} dos carvões ativados. Os carvões obtidos de FIB (Figura 28.a) apresentaram maior volume de microporos na menor razão de cloreto (0,5), independente da temperatura de processo (0,390 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ em 400°C e 0,401 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ em 700°C). O comportamento observado para volume de microporos para carvões de FIB e DES é semelhante ao obtido para A_{BET} das mesmas amostras, sendo atribuído às mesmas razões. Devido à interconexão dos poros, provavelmente a celulose tenha

desempenhado um papel fundamental mantendo a estrutura mesoporosa, enquanto a lignina foi responsável pela formação dos microporos (XUE *et al.*, 2018)

Figura 28 – Superfícies de resposta para V_{micro} com os efeitos da temperatura e razão de ZnCl_2 para carvões ativados produzidos a partir de (a) FIB e (b) DES.

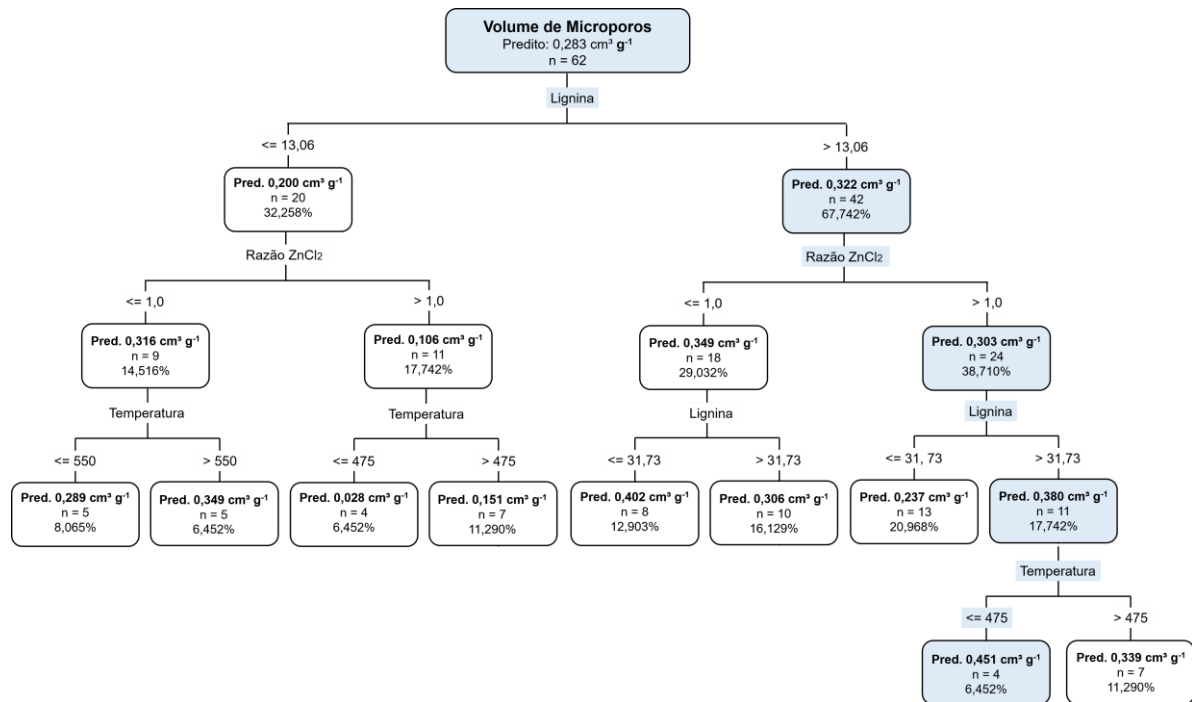


Fonte: o autor.

A Figura 29 apresenta a árvore de decisão para V_{micro} dos carvões ativados, considerando os *inputs*: composição do precursor, temperatura e razão de cloreto. O maior valor previsto de volume de microporos se dá para precursores com teores de lignina maiores do que 31,73%, produzidos em temperaturas até 475°C , empregando razão de cloreto maior do que 1. Comparando os dados da Tabela 7, dentre os três grupos de carvões ativados, o que

apresentou o maior volume de microporos ($0,454 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) foi CAR.2,5.400. Na menor razão de ativante (0,5) o volume de microporos foi de $0,302 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ em 400°C (redução de 28,8%) e $0,313 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ em 700°C (redução de 26,2%), sendo pouco alterados pela temperatura.

Figura 29 – Árvore de decisão para o alvo V_{micro} dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando a composição dos precursores, razão de ZnCl_2 e temperatura.



Fonte: o autor.

Como obtido para os carvões de CAR, utilizando lignina kraft, Gonzalez-Serrano *et al.* (1997) também obtiveram maiores V_{micro} com altas razões de cloreto, em temperaturas mais baixas. A explicação para o fato de que os carvões obtidos dos caroços de butiá apresentaram o maior volume de microporos na maior quantidade de agente ativante pode se dar pelo elevado teor de lignina na composição desse precursor. O ZnCl_2 ataca a estrutura de celulose e hemicelulose, e deixa na estrutura de lignina os pequenos poros. A menor temperatura de processamento requerida pode ser atribuída à diminuição da temperatura de degradação da lignina em presença de cloreto, conforme apresentado por Mulhaupt, Bottke e Wark (2021). Conseqüentemente, em temperaturas maiores a lignina poderá se degradar com mais intensidade, aumentando o teor de mesoporos, por exemplo.

A avaliação do volume de mesoporos não apresentou nenhuma variável como significativa no teste de análise de variância, para carvões obtidos por qualquer dos

precursores. Para os carvões de FIB, a variação foi de 0,033 até 0,361 cm³ g⁻¹, de 0,016 a 0,445 cm³ g⁻¹ para CAR e de 0,0005 a 0,162 cm³ g⁻¹ para os carvões obtidos de DES.

A avaliação dos percentuais de micro e mesoporos pela análise de variância mostrou que a razão de cloreto foi significativa apenas para os carvões produzidos a partir de fibras de butiá. Pelo mecanismo de ação do sal na estrutura lignocelulósica, a variável razão de impregnação tem sido relatada na literatura (DUAN *et al.*, 2021; GORBOUNOV *et al.*, 2022) como relevante nos estudos de preparação de carvões ativados por pirólise por afetar significativamente a distribuição dos poros. A Tabela 11 apresenta a análise de variância para %V_{micro}. Nos conjuntos de carvões de CAR e DES, nos níveis testados, nenhuma variável foi significativa. A avaliação dos resultados também apontou que o conjunto de carvões de FIB possui valor de F_{calc} maior do que F_{tab} e R² > 0,75, resultando em um modelo preditivo para a resposta, que é apresentado na Equação 18. No modelo descrito, os efeitos da temperatura, razão de cloreto e interação entre as variáveis foram negativos, diminuindo a resposta %V_{micro}.

Tabela 11 – Análise da variância para os resultados de %V_{micro} das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES

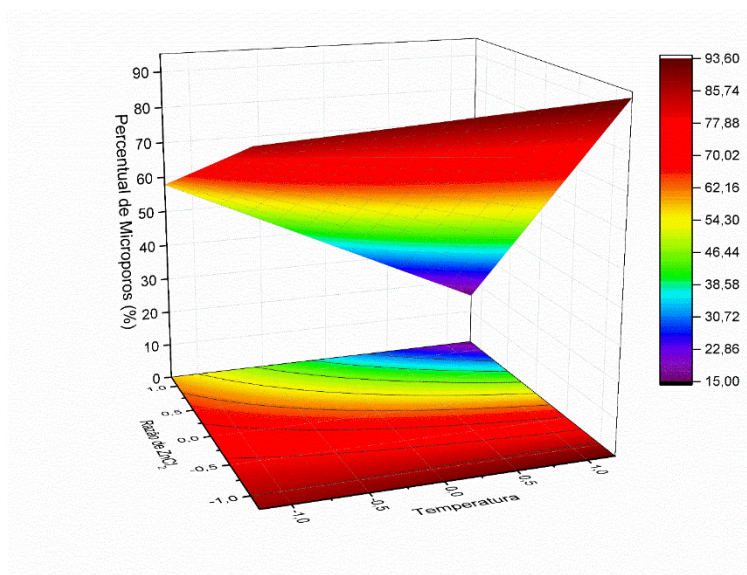
FIB						
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	5.158,38	3	1.719,46	9,45	4,75	0,825
Resíduos	1.091,37	6	181,90			
Total	6.249,75	9				
CAR						
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	1.740,82	3	580,27	1,36	4,75	0,405
Resíduos	2.553,82	6	425,64			
Total	4.294,64	9				
DES						
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	484,4	3	161,47	1,07	4,75	0,350
Resíduos	901,58	6	150,26			
Total	1.385,98	9				

Fonte: o autor.

$$\%V_{micro} = 63,66 - 7,797(T) - 22,675(R) - 8,356(T)(R) \quad (18)$$

A Figura 30 apresenta a superfície de resposta obtida para $\%V_{\text{micro}}$ dos carvões produzidos a partir de FIB. Os resultados mostram que o maior percentual de microporos ocorre na menor razão de cloreto (0,5) e temperatura (400°C), alcançando valor médio de 90,72% (FIB.0,5.400). Com a mesma razão de impregnação, em 700°C, o resultado atingiu 91,83% (FIB.0,5.700).

Figura 30 – Superfície de resposta para $\%V_{\text{micro}}$ considerando os efeitos da temperatura e razão de ZnCl_2 para carvões ativados produzidos a partir de FIB.



Fonte: o autor.

Embora nenhuma das variáveis estudadas tenha apresentado significância na avaliação $\%V_{\text{micro}}$ nos carvões obtidos dos precursores CAR e DES, a tendência foi a mesma observada para os produzidos a partir de FIB: os maiores $\%V_{\text{micro}}$ ocorrem em menores razão e temperatura. Para CAR e DES, em 400°C, empregando a mais alta razão de ZnCl_2 o percentual dos microporos é menor do que o observado com razão de 0,5 e temperatura de 700°C, para os carvões obtidos com os três precursores. Tal observação comprova a significância da razão de impregnação, que conduz a maiores resultados em menores teores, como apresentado na Equação 18.

Ainda que a análise de variância não tenha apresentado variáveis significativas para os carvões produzidos a partir de CAR, estes resultaram nos maiores percentuais de microporos, como pode ser visto na Tabela 7. Na menor razão de cloreto (0,5), os valores médios foram de

92,69% em 400°C e 93,75% em 700°C. Para os carvões obtidos a partir de DES, na mesma razão de $ZnCl_2$, em 400°C e 700°C os valores foram de 90,35 e 82,57%, respectivamente.

A Tabela 12 apresenta a análise de variância para $\%V_{meso}$. Como na avaliação de $\%V_{micro}$, no $\%V_{meso}$ apenas o conjunto de carvões de FIB apresentou uma variável significativa (razão de cloreto), não havendo níveis significativos para as variáveis nos carvões de CAR e DES. Avaliando os resultados da Tabela 12, nem mesmo o conjunto de dados de FIB apresentou valor de $F_{calc} > F_{tab}$ e ainda $R^2 < 0,75$, não validando o modelo, impossibilitando a construção da superfície de resposta.

Tabela 12 – Análise da variância para os resultados de $\%V_{meso}$ das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES

FIB						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	2.272,76	3	757,59	3,15	4,75	0,612
Resíduos	1.441,51	6	240,25			
Total	3.714,27	9				
CAR						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	1.301,43	3	433,81	1,25	4,75	0,385
Resíduos	2.075,18	6	345,86			
Total	3.376,61	9				
DES						
	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	395,05	3	131,68	0,78	4,75	0,282
Resíduos	1.008,2	6	168,03			
Total	1.403,25	9				

Fonte: o autor.

A análise dos resultados de $\%V_{meso}$ (Tabela 7) apontou tendência contrária ao comportamento de $\%V_{micro}$ Figura 30 apresenta a superfície de resposta obtida para $\%V_{micro}$ dos carvões produzidos a partir de FIB. Os resultados mostram que o maior percentual de microporos ocorrem na menor razão de cloreto (0,5) e temperatura (400°C), alcançando valor médio de 90,72% (FIB.0,5.400). Com a mesma razão de impregnação, em 700°C, o resultado atingiu 91,83% (FIB.0,5.700). Tal fato parece comprovar a observação de que a combinação de maiores teores de $ZnCl_2$ em maiores temperaturas degradam a estrutura lignocelulósica a ponto de fazerem coalescer os microporos, tornando-os maiores, em dimensões de mesoporos.

As micrografias das Figura 24 e Figura 25 confirmam o crescimento dos poros e interconexão entre os mesmos.

Zhao *et al.* (2022) também avaliaram a distribuição de micro, meso e macroporos e observaram que $\%V_{\text{meso}}$ ultrapassa $\%V_{\text{micro}}$ com o aumento da razão e temperatura. Os autores concluíram que a melhor razão de impregnação foi de 2 (avaliando entre 0, 1, 2, 4 e 6), resultando em maior A_{BET} e V_{micro} . A razão de impregnação com valor até 2,0 está de acordo com o valor apresentado na árvore de decisão construída para a A_{BET} (Figura 26).

Em relação ao VTP, o maior valor obtido foi de $0,907 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (FIB.2,5.700), enquanto o menor valor foi de $0,242 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. A amplitude de variação de VTP para carvões obtidos de CAR foi de $0,309$ até $0,845 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Os valores de VTP obtidos com os carvões ativados produzidos de FIB e CAR estão dentro da faixa de carvões ativados apresentados na literatura: $0,0007$ - $0,4988 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (ROVANI *et al.*, 2016), $0,349$ - $0,690 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (DOS REIS *et al.*, 2016), $0,932 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (CUNHA *et al.*, 2020) e $0,798 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (AHMED *et al.*, 2017).

A variação do VTP para os carvões obtidos de DES é de $0,032$ a $0,463 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Amplitude tão grande pode estar relacionada às intercorrências observadas na pirólise, anteriormente relatadas. Os problemas nas sínteses foram detectados com maior intensidade, sobretudo com maior razão de cloreto (2,5), onde ocorreram os menores valores de VTP, de $0,034$ e $0,191 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para 400 e 700°C , respectivamente. Embora o menor valor obtido seja muito baixo, Rovani *et al.* (2016) apresentaram valores ainda menores ($0,0007 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) para carvão obtido a partir de bagaço de maçã.

A Tabela 13 apresenta a análise de variância do VTP. Os dados apontam que apenas os carvões obtidos a partir de DES tiveram como variável significativa a razão de cloreto.

Tabela 13 – Análise da variância para os resultados de VTP das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB, CAR e DES

FIB						
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	0,033	3	0,011	0,21	4,75	0,929
Resíduos	0,319	6	0,053			
Total	0,35	9				
CAR						
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	0,158	3	0,053	1,40	4,75	0,409
Resíduos	0,226	6	0,038			
Total	0,384	9				
DES						
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	0,167	3	0,056	7,11	4,75	0,780
Resíduos	0,047	6	0,008			
Total	0,214	9				

Fonte: o autor.

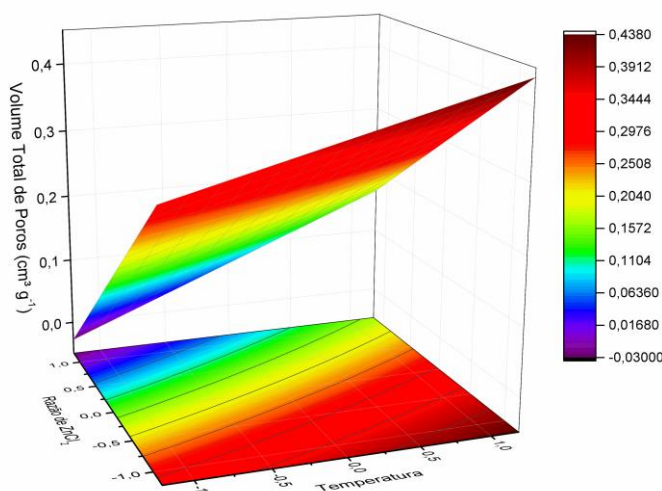
A Tabela 13 apresenta que o conjunto de dados de carvões produzidos de DES resultaram em $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}}$ e $R^2 > 0,75$, apontando portanto um modelo predito para a resposta VTP, posto na Equação 19.

$$VTP = 0,223 + 0,066(T) - 0,128(R) + 0,012(T)(R) \quad (19)$$

sendo (T) a temperatura e (R) a razão de cloreto, ambas codificadas.

A Figura 31 mostra a superfície de resposta para o VTP dos carvões produzidos com DES, apontando melhores resultados para a razão de 0,5. O maior valor de VTP foi de $0,463 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para DES.0,5.700 e, diminuindo a temperatura para 400°C o valor caiu para $0,314 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (DES.0,5.400). Estes carvões foram majoritariamente microporosos (82,57 e 90,35%). Comparando-se esse valor com o resultado de VTP apresentado pelo *char* produzido a partir de DES (Tabela 3), obteve-se um aumento expressivo de 276,42% nesta resposta.

Figura 31 – Superfície de resposta para VTP considerando os efeitos da temperatura e razão de ZnCl_2 para carvões ativados produzidos a partir de DES.



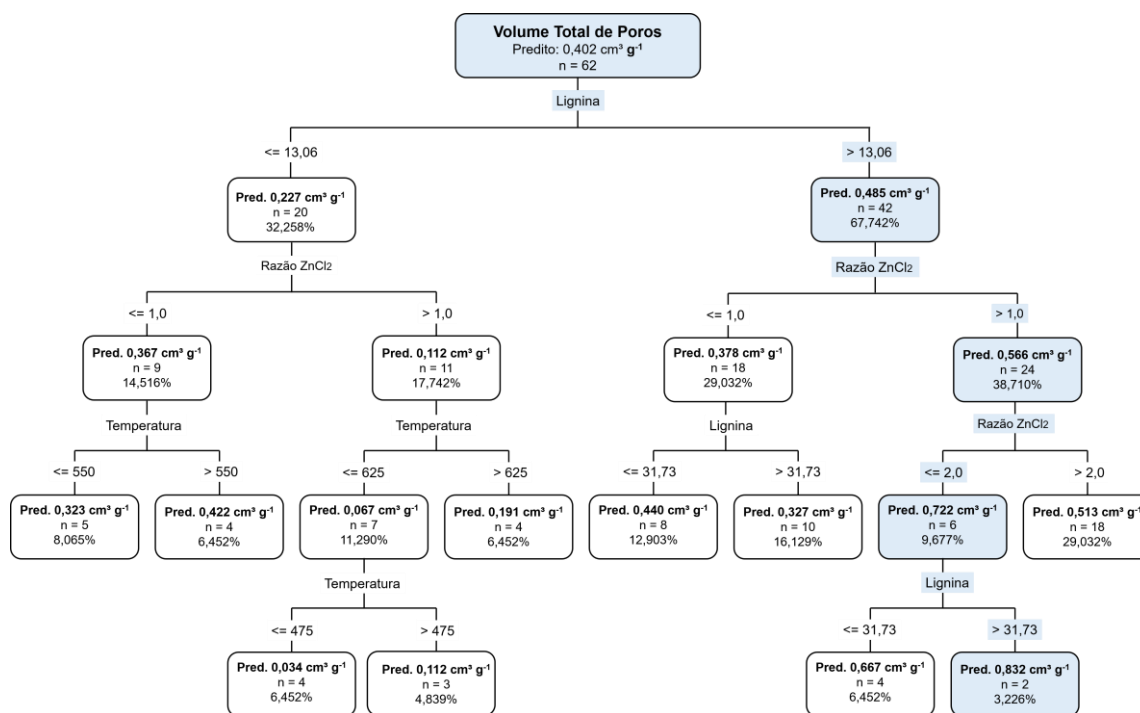
Fonte: o autor.

A síntese dos resultados de VTP está apresentada na árvore de decisão da Figura 32. O maior volume de poros é previsto para maiores teores de lignina (acima de 31,73%) e razões de ZnCl_2 maiores que 1 e menores ou iguais a 2. As amostras que correspondem a estas especificações são os carvões obtidos de CAR, no ponto central (CAR.1,5.550), que apresentaram 0,832 e 0,845 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. O ponto central também resultou em maior VTP para os carvões obtidos de FIB, que apresentaram 0,667 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

A avaliação do VTP é relatada em diversos trabalhos na literatura. Kasperiski *et al.* (2018) produziram carvões a partir de sementes da árvore pau-ferro (*Caesalpinia ferrea*) com razões de ZnCl_2 de 0,5; 1 e 1,5, em 600°C. Analisando os dados, o melhor resultado de A_{BET} e VTP (1480 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 0,572 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), como neste trabalho, foi obtido com a razão de cloreto de 1,5. Leite *et al.* (2018) produziram carvões ativados a partir de caroços de abacate com razão de impregnação de 1:1, investigando a influência da temperatura e do tempo de isoterma na pirólise. O VTP variou entre 0,6 e 0,847 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, com o maior valor para o carvão produzido em 500°C, durante 30 min. O aumento do tempo de isoterma (para 45 e 60 min) e da temperatura para 600 e 700°C reduziu os valores observados para A_{BET} e VTP. Tal fato pode explicar os maiores VTP obtidos para carvões de FIB e CAR no ponto central, em 550°C, uma vez que a temperatura (ROVANI *et al.*, 2016), assim como a razão de cloreto

(KASPERISKI *et al.*, 2018), são relatados como de forte influência na produção de carvões ativados.

Figura 32 – Árvore de decisão para o volume total de poros dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando composição dos precursores, razão de $ZnCl_2$ e temperatura.



Fonte: o autor.

A importância da caracterização de carvões ativados em relação à A_{BET} , D_{poro} , V_{micro} e V_{meso} , assim como VTP se justifica pela aplicação visada para estes materiais na adsorção. Avaliando-se os valores obtidos para estas variáveis com os materiais reportados neste estudo, percebe-se o potencial para uso na adsorção, seja em fase líquida, quanto em fase gasosa.

5.3.3 Ensaios de Adsorção com carvões ativados

Os ensaios de adsorção foram realizados para os trinta carvões ativados, tanto em fase gasosa, empregando fluxo de CO_2 em termobalança, quanto em fase líquida, com dosagem de adsorvente de 1 g L^{-1} em solução de fenol (100 mg L^{-1}), com agitação por 24 h. A seguir são apresentados os resultados obtidos nestes testes.

5.3.3.1 Adsorção com carvões ativados em fase gás

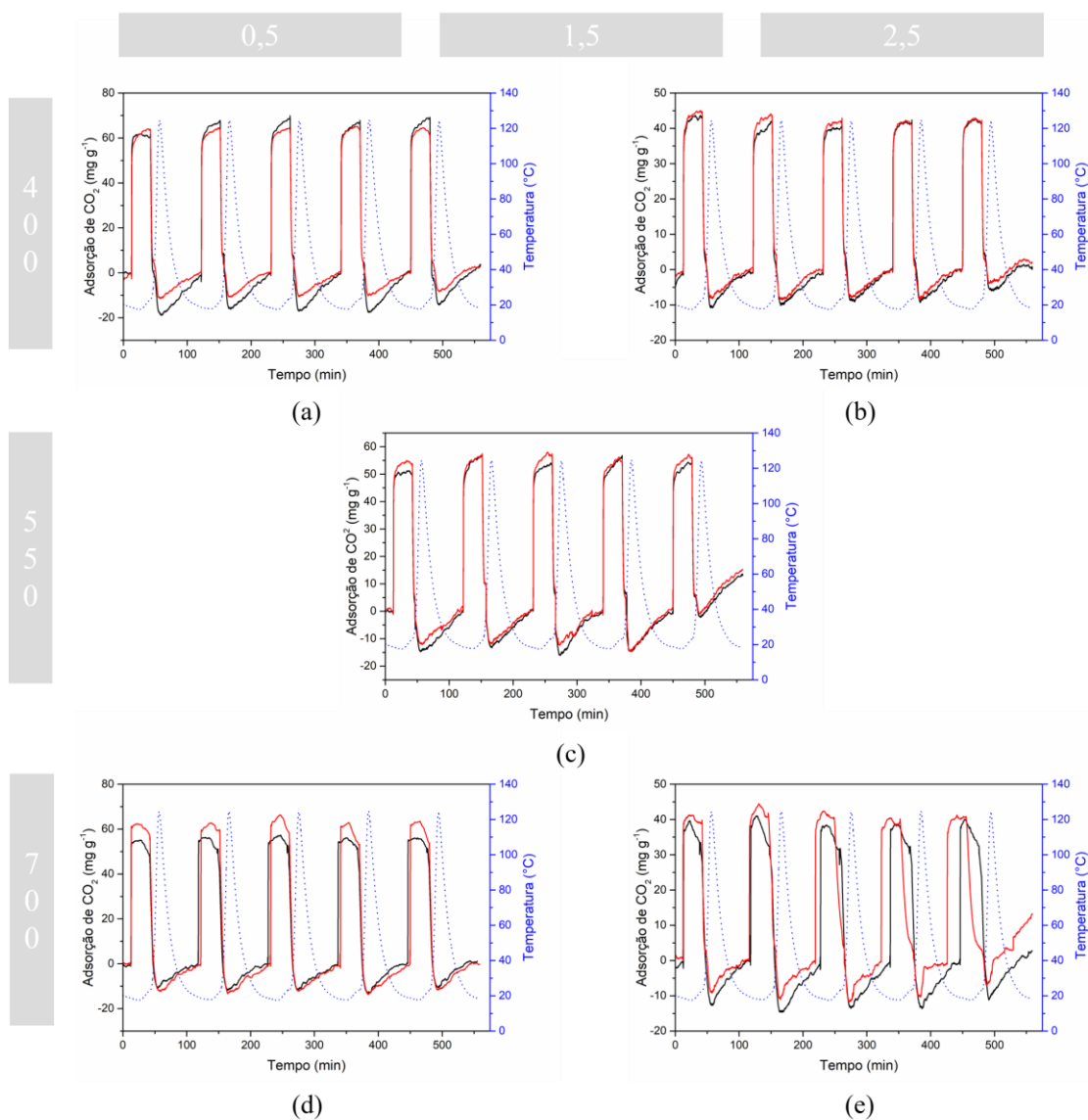
A Figura 33 apresenta a avaliação dos ciclos de adsorção de CO₂ realizados com os carvões obtidos a partir de FIB. Os cinco gráficos representam as amostras produzidas em diferentes razões de cloreto e temperatura, incluindo o ponto central. Em cada gráfico estão apresentados os cinco ciclos de adsorção/dessorção para uma amostra (linha em preto) e os ciclos obtidos com a amostra de repetição (linha em vermelho), executadas dentro do planejamento de experimentos. Os gráficos também apresentam a variação da temperatura na termobalança ao longo do teste (linha pontilhada em azul). Ademais, a Tabela 14 aponta os valores médios e desvio padrão obtidos para cada amostra nos cinco ciclos avaliados.

Os ciclos de adsorção de CO₂ na Figura 33 mostram excelente regeneração dos carvões após o primeiro ciclo, uma vez que a capacidade adsortiva se mantém praticamente constante. A amplitude da regeneração varia entre 94,15 e 110,29%, com média de 101,81%. Recuperações acima de 100% se devem à ocorrência de adsorções em alguns ciclos subsequentes maiores do que a observada no primeiro ciclo, tomado como referência no cálculo. Apenas os dois FIB.2,5.400 (Figura 33.b) resultaram em valores menores que 100% para a regeneração (94,15 e 94,74%). Elevada regeneração dos carvões na adsorção de CO₂ já foi reportada na literatura (BENEDETTI *et al.*, 2019; BOTOMÉ *et al.*, 2017; LI; XIAO, 2019), e também obtida na avaliação dos *chars* estudados neste trabalho.

A avaliação da reprodutibilidade dos resultados pode ser feita comparando as duas linhas (preta e vermelha) de um mesmo gráfico, que correspondem à amostra e sua repetição. Nas cinco condições experimentais utilizadas percebe-se a reprodutibilidade dos resultados, em função de pequena variação entre as capacidades adsortivas de carvões obtidos nos mesmos parâmetros.

A maior diferença na reprodutibilidade foi para os carvões FIB.0,5.700 (Figura 33.d), onde as médias dos cinco picos foram de $63,26 \pm 1,70 \text{ mg g}^{-1}$ e $55,52 \pm 0,82 \text{ mg g}^{-1}$. A caracterização destes dois carvões obtidos apresentou pouca diferença no D_{poro} (2,27 e 2,29 nm) e no % V_{micro} (92,64 e 91,03%), com A_{BET} de 936,33 e 770,22 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e VTP de 0,442 e 0,359 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Estas diferenças observadas na caracterização destes dois carvões podem indicar que a A_{BET} e o VTP afetaram a adsorção de CO₂, produzindo maior capacidade adsortiva no carvão com as melhores propriedades (quanto maior, melhor).

Figura 33 – Avaliação dos ciclos de adsorção de CO₂ com os carvões ativados (a) FIB.0,5.400, (b) FIB.2,5.400, (c) FIB.1,5.550, (d) FIB.0,5.700 e (e) FIB.2,5.700.



Fonte: o autor.

Tabela 14 – Valores médios de capacidade adsortiva e desvio padrão dos cinco picos de adsorção de CO₂ com os carvões ativados produzidos a partir de FIB em diferentes temperaturas e razões de ZnCl₂.

Amostra	Adsorção de CO ₂ (mg g ⁻¹)	
FIB.0,5.400	63,81	± 0,55
FIB.0,5.400	66,00	± 2,88
FIB.0,5.700	55,52	± 0,82
FIB.0,5.700	63,26	± 1,70
FIB.1,5.550	53,79	± 1,98
FIB.1,5.550	51,93	± 1,19
FIB.2,5.400	41,70	± 1,34
FIB.2,5.400	42,58	± 1,55
FIB.2,5.700	39,19	± 1,12
FIB.2,5.700	41,47	± 1,47

Fonte: o autor.

A A_{BET} , o D_{poro} , o V_{micro} e o VTP são apontados nos resultados expressos por Barua, Mehra e Paul (2023), Ma *et al.* (2022) e Xie *et al.* (2022) como importantes parâmetros para a adsorção gasosa, no entanto Guo, Tian e Wang (2022) não observaram correlação entre estes parâmetros para a adsorção de CO₂. A diferença entre estas observações pode estar na composição dos precursores que deram origem aos adsorventes em cada estudo. A análise realizada até este momento não permite discutir em relação à composição de precursores e não foi encontrada essa consideração na literatura consultada.

A Tabela 15 apresenta a análise de variância para os carvões obtidos de FIB, avaliando-se como resposta a adsorção de CO₂. Os resultados apontaram que apenas a razão de ZnCl₂ foi significativa para a resposta em análise. A avaliação do efeito da razão de cloreto foi negativa, ou seja, o aumento nesta variável induziu a diminuições na resposta. Esta informação explica a observação de que os carvões obtidos com as razões de 1,5 e 2,5 resultaram em capacidades adsortivas menores até mesmo do que aquela obtida com o *biochar* de FIB, previamente obtido.

Tabela 15 – Análise da variância para a adsorção de CO₂ das amostras de carvões ativados obtidos do precursor FIB

	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	908,35	3	302,783	46,27	4,75	0,959
Resíduos	39,26	6	6,543			
Total	947,61	9				

Fonte: o autor.

Os valores obtidos de F_{calc} e R² apontam que o modelo é preditivo para a resposta adsorção de CO₂ com os carvões produzidos de FIB. A Equação 20 apresenta o referido modelo, que tem efeitos negativos de temperatura e razão de cloreto.

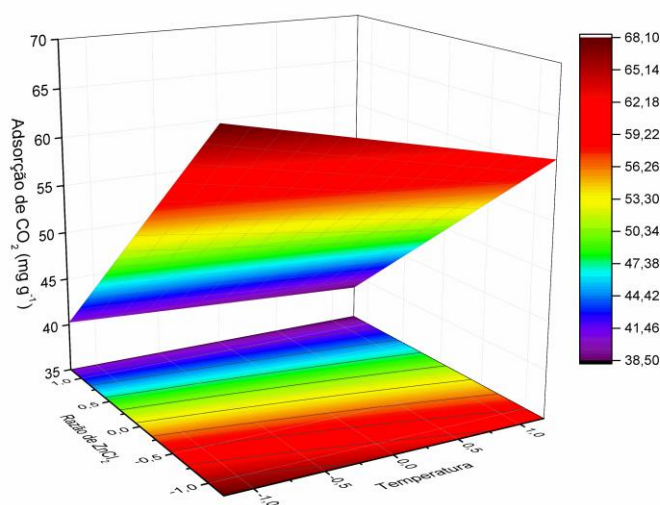
$$q_{CO_2} = 51,925 - 1,831(T) - 10,456(R) + 0,926(T)(R) \quad (20)$$

sendo (*T*) a temperatura, (*R*) a razão de cloreto, ambas codificadas, e *q*_{CO₂} a adsorção de CO₂.

A Figura 34 apresenta a superfície de resposta para a adsorção de CO₂ com os carvões produzidos a partir de FIB. Dentre as 5 configurações experimentais, a que resultou em maior capacidade adsortiva foi FIB.0,5.400 (também observado na Figura 33.a), com a qual os carvões resultaram em 66,00 ± 2,88 mg g⁻¹ e 63,81 ± 0,55 mg g⁻¹. Essas amostras apresentaram A_{BET} de 876,51 e 762,89 m² g⁻¹, respectivamente, e D_{poro} iguais, de 2,36 nm. Comparando-se com o *biochar* de FIB (Figura 19.a), o patamar atingido representa um aumento de até 20,30% na capacidade adsortiva média para o CO₂. Os carvões obtidos com a mesma razão, mas em 700°C (Figura 33.d) também tiveram desempenho melhor do que o *biochar* de FIB, porém com aumento de até 15,31%.

Guo, Tian e Wang (2022) produziram carvões a partir de cascas de nozes e observaram que a captura de CO₂ aumentou com o teor de impregnação do sal e depois diminuiu com teores maiores. Esta observação está de acordo com o que mostra a Figura 34. Os autores apontaram ainda que a maior A_{BET} não resultou na maior capacidade adsortiva. Como obtido aqui, dentre todos os adsorventes produzidos, a maior capacidade adsortiva não foi obtida com o carvão ativado de A_{BET} mais elevada.

Figura 34 – Superfície de resposta para adsorção de CO₂ considerando os efeitos da temperatura e razão de ZnCl₂ para carvões ativados produzidos a partir de FIB.



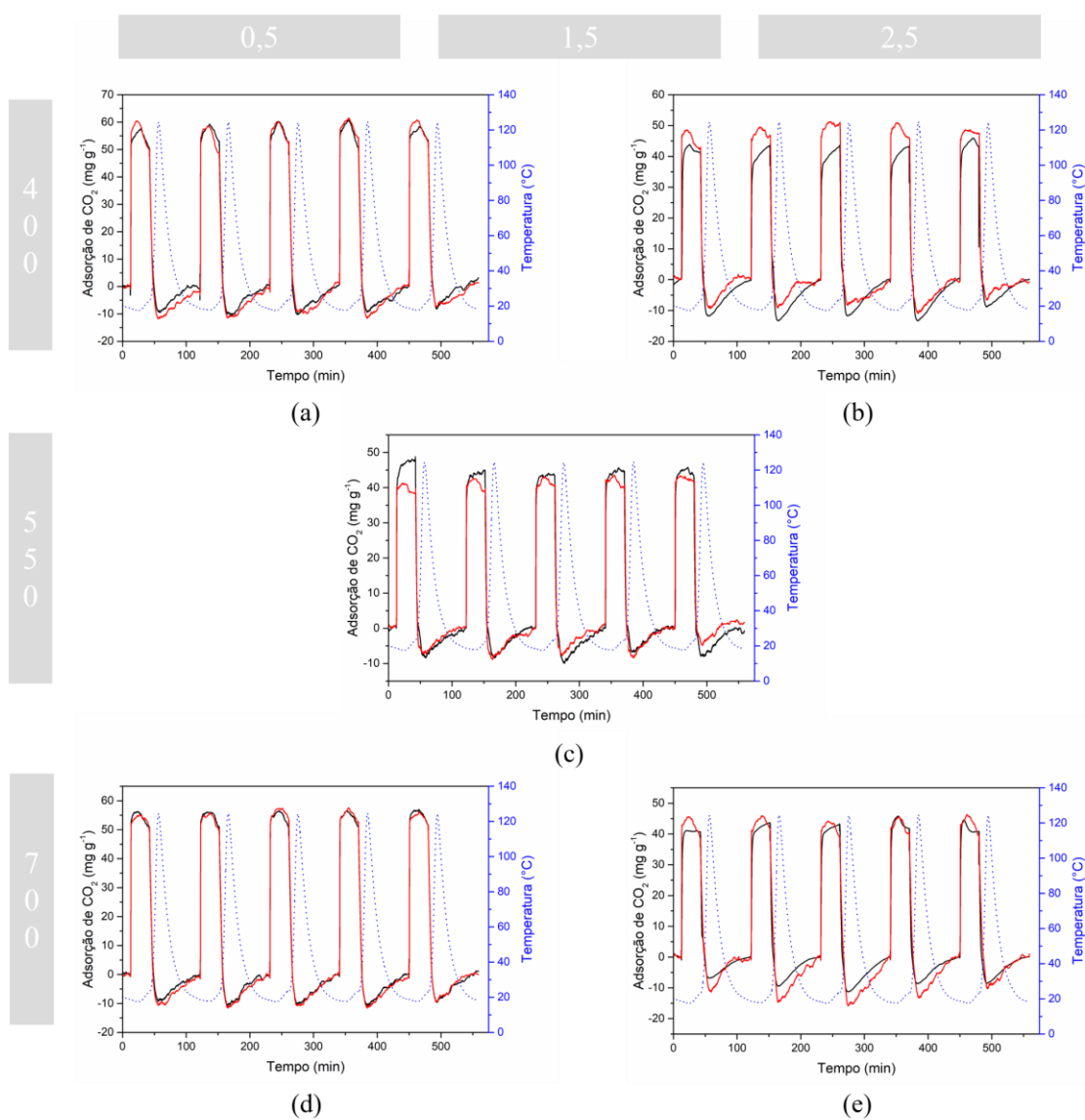
Fonte: o autor.

A Figura 35 apresenta a avaliação dos ciclos de adsorção de CO₂ realizados com os carvões obtidos a partir de CAR e a Tabela 16 apresenta os valores médios e desvio padrão para os cinco ciclos. Em relação à regeneração dos carvões, uma das amostras CAR.1,5.550 (linha em preto) teve a maior redução da capacidade após o primeiro ciclo, com regeneração média de 93,28%. Uma das amostras CAR.2,5.700 apresentou valor médio de 99,3%, enquanto todos os demais resultaram em valores maiores que 100% ($102,19 \pm 1,69\%$). Em relação à reprodutibilidade dos resultados, a maior diferença foi obtida nos carvões CAR.2,5.400, os quais apresentaram valores médios de $49,22 \pm 1,24$ e $43,36 \pm 1,39$ mg g⁻¹ para os cinco ciclos avaliados.

A análise da variância para a adsorção de CO₂ dos carvões obtidos de CAR está apresentada na Tabela 17. Como na avaliação dos carvões obtidos de FIB, apenas a razão de ZnCl₂ foi significativa. No entanto, os baixos valores de F_{calc} e R^2 não validam o modelo, impossibilitando a construção de superfície de resposta para este caso. Mesmo sem a construção de superfície de resposta, a tendência observada na adsorção de CO₂ com os carvões de CAR foi a mesma visualizada com os carvões de FIB (Figura 34). Embora a semelhança indique as mesmas direções nas avaliação dos resultados, a maior capacidade adsortiva foi para o CAR.0,5.400, com $60,76 \pm 2,57$ mg g⁻¹, em um patamar menor do que valor obtido com o *biochar* produzido do mesmo precursor ($65,41 \pm 0,54$ mg g⁻¹) e do que os

carvões FIB.0,5.400 (66,00 mg g⁻¹), que têm a melhor resposta dentre os carvões produzidos de subprodutos de processamento de butiá.

Figura 35 – Avaliação dos ciclos de adsorção de CO₂ com dos carvões ativados (a) CAR.0,5.400, (b) CAR.2,5.400, (c) CAR.1,5.550, (d) CAR.0,5.700 e (e) CAR.2,5.700.



Fonte: o autor.

Tabela 16 – Valores médios de capacidade adsorptiva e desvio padrão dos cinco picos de adsorção de CO₂ com os carvões ativados produzidos a partir de CAR em diferentes temperaturas e razões de ZnCl₂

Amostra	Adsorção de CO ₂ (mg g ⁻¹)	
CAR.0,5.400	60,76	± 2,57
CAR.0,5.400	58,58	± 1,27
CAR.0,5.700	56,13	± 0,37
CAR.0,5.700	55,77	± 1,20
CAR.1,5.550	44,96	± 1,61
CAR.1,5.550	42,04	± 0,51
CAR.2,5.400	49,22	± 1,39
CAR.2,5.400	43,36	± 1,24
CAR.2,5.700	44,95	± 0,79
CAR.2,5.700	43,08	± 1,64

Fonte: o autor.

Tabela 17 – Análise da variância para a adsorção de CO₂ das amostras de carvões ativados obtidos do precursor CAR

	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	762,58	3	254,193	0,97	4,75	0,328
Resíduos	1.565,49	6	260,915			
Total	2.328,07	9				

Fonte: o autor.

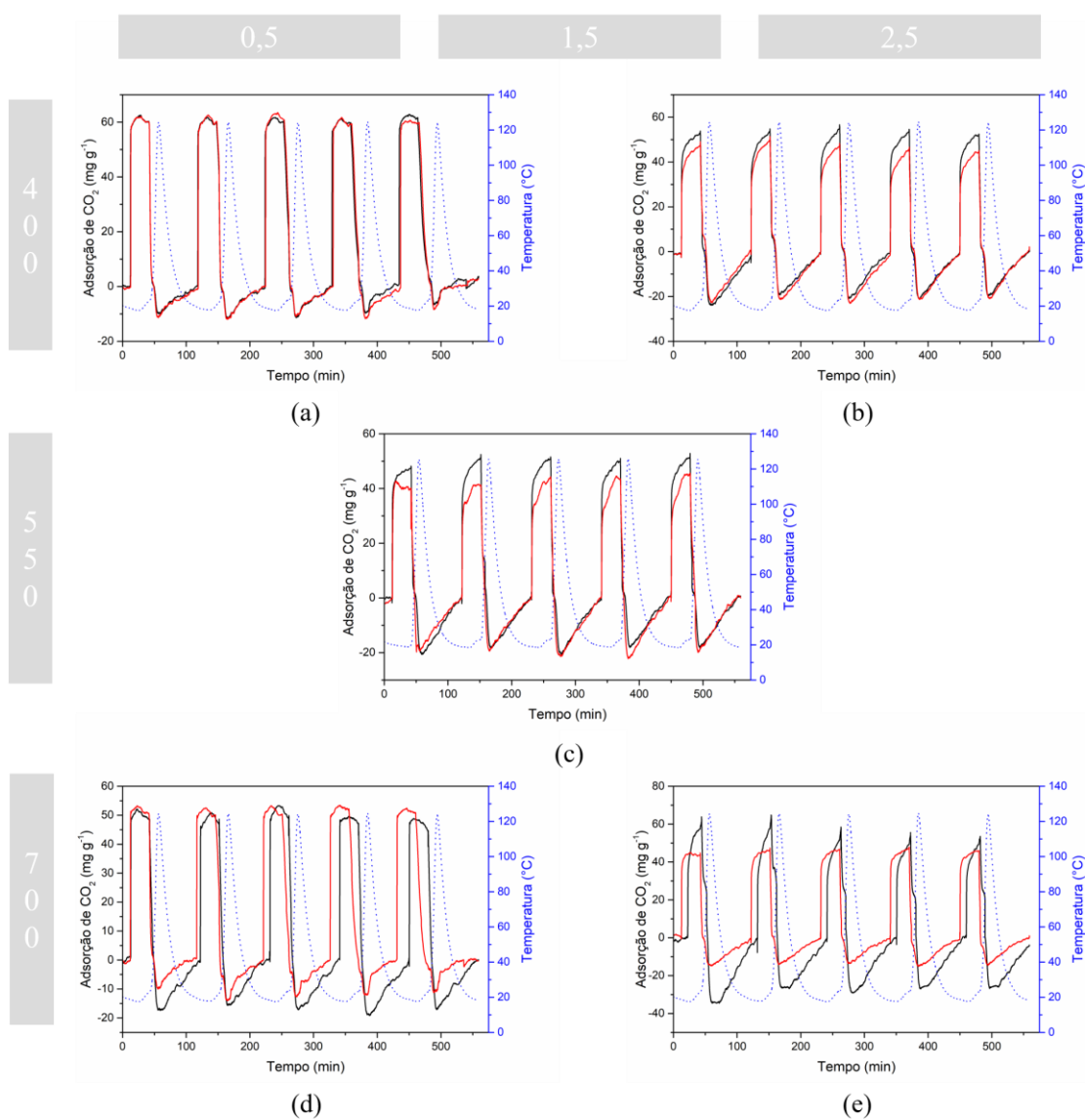
Considerando o grupo de carvões preparados com CAR, apesar das amostras CAR.0,5.400 apresentarem a maior capacidade adsorptiva, elas possuem os menores valores de A_{BET} (596,99 e 657,18 m² g⁻¹). Os maiores valores dessa resposta foram obtidos com os carvões CAR.1,5.550 (1.261,07 e 1.264,36 m² g⁻¹). Embora possuam maior A_{BET} e V_{micro} (0,302 e 0,358 cm³ g⁻¹, respectivamente), os carvões CAR.0,5.400 têm maior %V_{micro} (92,69%) e menor D_{poro} (2,33 nm), em comparação ao ponto central (CAR.1,5.550; 42,71% e 2,91 nm, respectivamente).

A literatura aponta que altos valores de A_{BET} e V_{micro} melhoram a adsorção de CO₂ (SABRI *et al.*, 2021), e que este processo é governado por microporos (CAO *et al.*, 2022). No entanto, os resultados aqui obtidos sugerem que não apenas a A_{BET} e o V_{micro} determinarão a capacidade de adsorção. Outros indicativos podem ser o pH_{PCZ} (WJIHI *et al.*, 2021) e a alcalinidade do adsorvente (MA *et al.*, 2021; SHAFAWI *et al.*, 2021). Guo, Tian e Wang

(2022) avaliaram que, na mesma temperatura usada no presente estudo, a variação de diâmetro de poros que mais favoreceu a adsorção de CO₂ foi de 0,33-0,39 nm, dentro da faixa de microporos. Essa observação pode corroborar para o entendimento de que, embora com maior A_{BET}, os carvões CAR.1,5.550 não foram tão efetivos por apresentarem maiores D_{poro} e percentual de mesoporos.

Em relação aos carvões produzidos de DES, a Figura 36 e a Tabela 18 apresentam a avaliação dos ciclos de adsorção de CO₂ com estas amostras.

Figura 36 – Avaliação dos ciclos de adsorção de CO₂ com os carvões ativados (a) DES.0,5.400, (b) DES.2,5.400, (c) DES.1,5.550, (d) DES.0,5.700 e (e) DES.2,5.700.



Fonte: o autor.

Tabela 18 – Valores médios de capacidade adsortiva e desvio padrão dos cinco picos de adsorção de CO₂ com os carvões ativados produzidos a partir de DES em diferentes temperaturas e razões de ZnCl₂

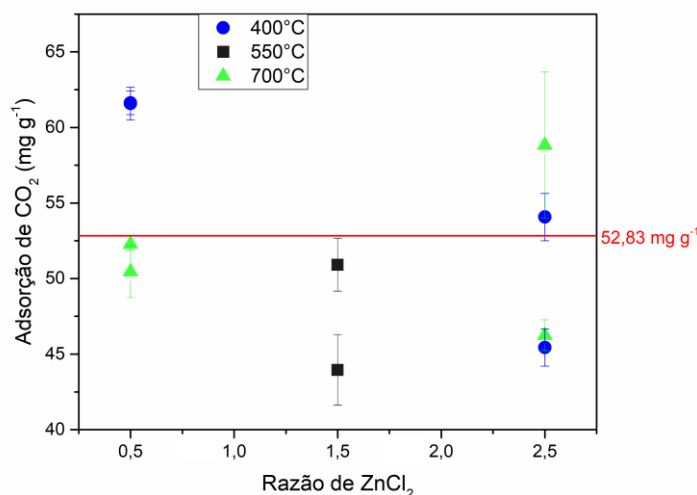
Amostra	Adsorção de CO ₂ (mg g ⁻¹)	
DES.0,5.400	61,63	± 0,78
DES.0,5.400	61,58	± 1,08
DES.0,5.700	50,45	± 1,71
DES.0,5.700	52,27	± 0,38
DES.1,5.550	43,96	± 2,34
DES.1,5.550	50,92	± 1,75
DES.2,5.400	54,07	± 1,56
DES.2,5.400	45,44	± 1,23
DES.2,5.700	58,83	± 4,84
DES.2,5.700	46,25	± 1,02

Fonte: o autor.

Os carvões com a menor razão de cloreto (0,5) apresentaram reprodutibilidade, com valores muito próximos de capacidade adsortiva entre as repetições, de $61,63 \pm 0,78$ mg g⁻¹ e $61,58 \pm 1,08$ mg g⁻¹ para DES.0,5.400 (Figura 36.a), e $50,45 \pm 1,71$ mg g⁻¹ e $52,27 \pm 0,38$ mg g⁻¹ para DES.0,5.700 (Figura 36.b). A maior disparidade entre as capacidades adsortivas ocorreu com o carvão DES.2,5.700 (Figura 36.e), que apresentou $46,25 \pm 1,02$ mg g⁻¹ e $58,83 \pm 4,84$ mg g⁻¹. Em relação à regeneração, esta última amostra apresentou o percentual mais baixo, de 91,91%, resultado esperado em função do maior desvio padrão para a linha em preto. Os carvões DES.2,5.400 (Figura 36.b) apresentaram diferenças na capacidade adsortiva média ($45,44 \pm 1,23$ mg g⁻¹ e $54,07 \pm 1,56$ mg g⁻¹), porém com regenerabilidade acima de 100% (110,96 e 101,22%). A regeneração média alcançada entre as amostras de carvões obtidos com DES foi de $99,39 \pm 4,93\%$.

Comparando os carvões do grupo obtido de DES com o seu respectivo *biochar*, observa-se que as duas amostras DES.0,5.400 apresentaram capacidade adsortiva cerca de 16,66% maior do que o adsorvente anteriormente preparado ($52,83 \pm 1,02$ mg g⁻¹). A Figura 37 mostra que, além dessas, uma amostra de DES.2,5.700 e uma de DES.0,5.700 apresentaram capacidades adsortivas 2,35% e 11,36% maior do que a apresentada pelo *biochar* (linha em vermelho). As demais amostras de carvão apresentaram valores abaixo do patamar atingido com o *biochar*.

Figura 37 – Distribuição das capacidades adsortivas médias de CO₂ obtidas para os carvões produzidos com DES em função da razão de ZnCl₂ e temperatura.



Fonte: o autor.

A análise de variância para adsorção de CO₂ dos carvões obtidos de DES está apresentada na Tabela 19. Os resultados não apontaram significância para as variáveis investigadas nos níveis estudados e os valores obtidos de F_{calc} e R^2 mostram que o modelo não foi preditivo para a resposta ($F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}}$ e $R^2 < 0,75$).

Tabela 19 – Análise da variância para a adsorção de CO₂ das amostras de carvões ativados obtidos do precursor DES

	SQ	GL	MQ	F_{calc}	F_{tab}	R^2
Regressão	169,65	3	56,550	0,34	4,75	0,144
Resíduos	1.009,07	6	168,178			
Total	1.178,72	9				

Fonte: o autor.

A capacidade adsortiva média para os carvões de DES variou de 43,96 a 61,63 mg g⁻¹. O valor médio para este grupo de amostras foi de $52,54 \pm 6,47$ mg g⁻¹, ligeiramente abaixo do valor apresentado pelo *biochar* de DES ($52,83 \pm 1,02$ mg g⁻¹). Os resultados dos carvões mostram grande amplitude dos dados, inclusive para repetição de uma mesma amostra. Isso pode justificar a não ocorrência de variáveis significativas na análise de variância. As

disparidades observadas podem se relacionar às intercorrências ocorridas nas sínteses dos carvões produzidos com DES.

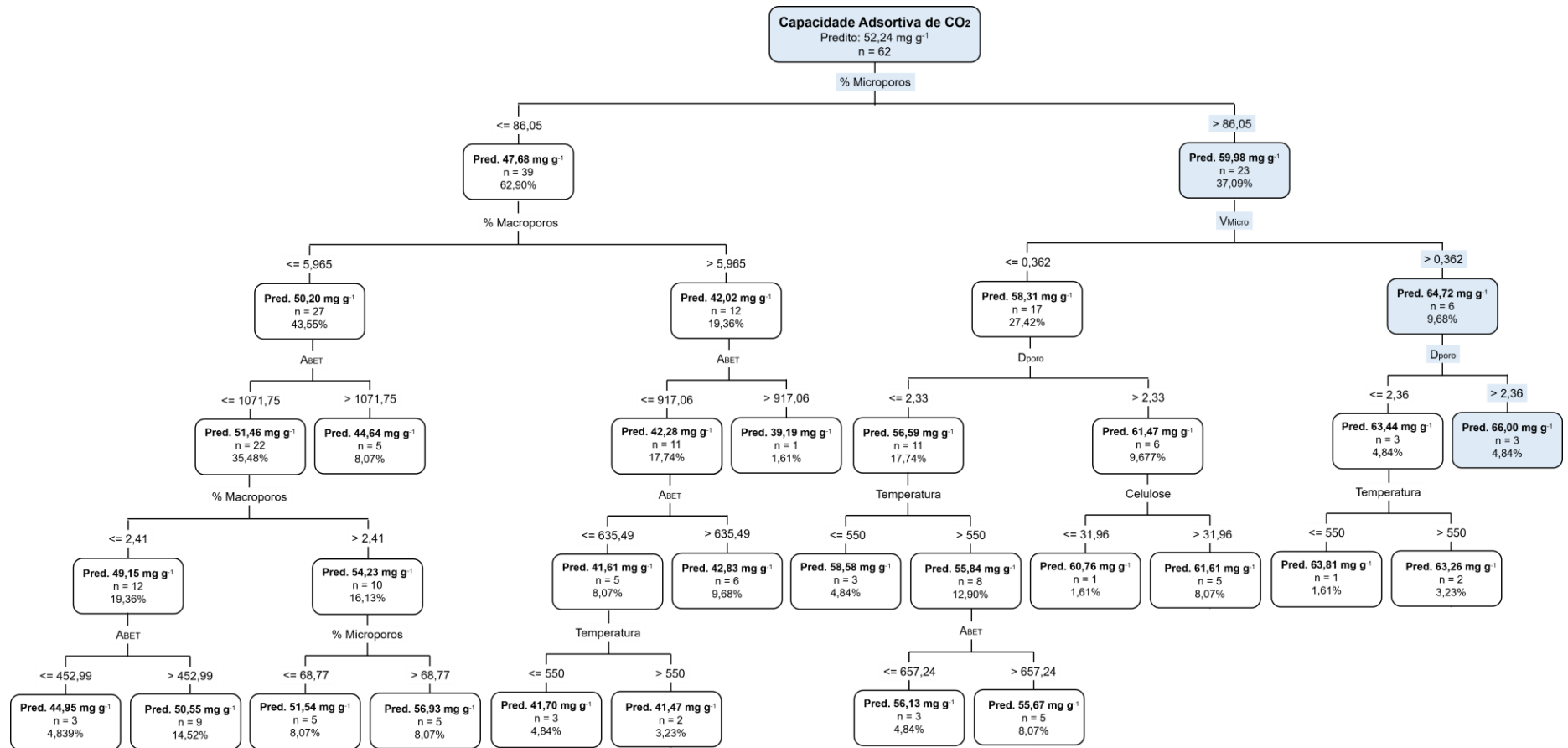
Os resultados apresentados nas Figura 34 e Figura 36 mostraram a mesma tendência: ocorreu maior adsorção em menores razões de cloreto, sobretudo na menor temperatura de produção do carvão. A mesma tendência não se repetiu exatamente nos resultados de DES, que não teve modelada sua superfície de resposta pelas limitações de F_{calc} e R^2 . A diferença de tendência entre os precursores pode indicar a interferência (e portanto, a necessidade de se considerar) a composição dos mesmos para a estimativa da capacidade adsortiva de CO_2 .

A Figura 38 mostra a árvore de decisão para a da adsorção de CO_2 considerando além da razão de $ZnCl_2$ e temperatura, a composição dos precursores (teores de lignina, celulose, hemicelulose e extrativos), a A_{BET} , o D_{poro} , o V_{micro} , o V_{meso} , o V_{macro} e o VTP. O $\%V_{micro}$ aparece como a primeira divisão da árvore, que conduz à maior capacidade com valores acima de 86,05%, V_{micro} maior do que $0,362 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e D_{poro} maior do que 2,36 nm. Essas especificações correspondem às propriedades da amostra FIB.0,5.400.

O primeiro desdobramento da árvore de decisão da Figura 38 está de acordo com o que se espera de uma adsorção gasosa, quando os microporos desempenham papel importante (CAO *et al.*, 2022), principalmente em baixas pressões e temperaturas (SHAFAWI *et al.*, 2021), como no presente estudo. Yildiz *et al.*, (2019a) modelaram árvore de decisão para a adsorção de CO_2 com sílica mesoporosa ativada com amina e observaram que as maiores capacidades ocorreram com o mais alto teor de amina, menores temperaturas e maior VTP.

Da primeira divisão na árvore resultam ramos que predizem $59,98 \text{ mg g}^{-1}$ em $\%V_{micro}$ maiores do que 86,05%, enquanto para teores menores o ramo prevê $47,68 \text{ mg g}^{-1}$. Nos ramos que surgem para $\%V_{micro}$ menores do que 86,05%, o máximo valor de capacidade adsortiva é $56,93 \text{ mg g}^{-1}$, com A_{BET} maior do que $1.071,75 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\%V_{macro}$ e $\%V_{micro}$ maiores do que 2,41 e 68,77%, respectivamente. Os valores máximos atingidos em cada um dos ramos reforçam o quanto o $\%V_{micro}$ é importante na adsorção gasosa, levando a inferir que, quanto maior, melhor a resposta de adsorção.

Figura 38 – Árvore de decisão para capacidade adsorptiva de CO₂ dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando composição dos precursores, razão de ZnCl₂, temperatura, ABET, D_{poro}, V_{micro}, V_{meso}, V_{macro}, percentuais de micro, meso e macroporos e VTP.



Fonte: o autor

O V_{micro} é desejado para a adsorção de gases e o alargamento excessivo do tamanho de poros prejudica a operação (SHAFAWI *et al.*, 2021). O valor de D_{poro} maior do que 2,36 nm, presente na árvore de decisão como favorecendo a adsorção de CO_2 , parece não atingir este limite, uma vez que colaborou para o melhor resultado. Huang *et al.* (2015) obtiveram capacidades de 86,21 e 76,92 mg g^{-1} com adsorventes obtidos a partir de palha de arroz de diâmetros de poro de 5,0 e 6,9 nm, respectivamente. Estes resultados mostram que, mesmo materiais com macroporos podem apresentar alto desempenho na adsorção de CO_2 .

Embora tenham sido considerados na construção da árvore de decisão da Figura 38, os parâmetros teor de lignina, hemicelulose, extrativos, razão de ZnCl_2 , V_{micro} , V_{meso} , % V_{meso} e VTP não representaram desdobramentos importantes para a estruturação dos resultados. De modo análogo à árvore da Figura 38, a resposta capacidade adsortiva de CO_2 foi avaliada na construção de duas outras árvores. Os *inputs* teores de lignina, celulose, hemicelulose e extrativos, razão de ZnCl_2 , temperatura, A_{BET} , D_{poro} e VTP foram comuns às duas, no entanto em uma delas utilizou-se V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} , enquanto na outra empregou-se os percentuais de micro, meso e macroporos.

No primeiro ramo da árvore construída com V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} os resultados são separados pelo V_{meso} , apontando valores preditos de adsorção de CO_2 maiores para quando V_{meso} for menor ou igual a 0,058%. O melhor resultado previsto foi obtido para D_{poro} maior do que 2,36 nm e V_{micro} maior do que 0,362 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. A árvore construída com % V_{micro} , % V_{meso} e % V_{macro} assim como na Figura 38, também teve o primeiro desdobramento em função do percentual de microporos, apresentando o melhor resultado combinando-se VTP maior do 0,398 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ e D_{poro} de 2,36 nm. As tendências previstas nas árvores de decisão ajudam a compreender como pode se dar a sinergia entre diversos parâmetros de síntese/composição e propriedades de materiais carbonáceos para aplicação na adsorção de CO_2 .

Toprak e Kopac (2017) produziram carvões ativados a partir de amostras de carvão betuminoso também empregando como variáveis a temperatura de processo (600, 700 e 800°C) e razões de ZnCl_2 (de 1, 2, 3, 4, 5 e 6). A resposta de adsorção de CO_2 variou entre 29,92 e 243,76 mg g^{-1} . O material com a menor capacidade foi produzido em 600°C com razão de cloreto de 5 e apresentou A_{BET} de 248 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e D_{poro} de 1,99 nm, enquanto para a maior capacidade estas variáveis foram de 1.568 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 2,70 nm, obtidas em 700°C e razão de ativante igual 4. Os autores apontam ainda outros carvões com capacidades próximas às obtidas no presente estudo (37,4 e 77,9 mg g^{-1}), com A_{BET} até 326 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e D_{poro} até 1,99 nm. É evidente a diferença entre a composição do carvão betuminoso e dos precursores obtidos do

subproduto do processamento do butiá. No entanto, o uso das mesmas variáveis e materiais que apresentaram capacidades semelhantes aos apontados no presente estudo permitem a comparação.

Rashidi, Yusup e Hameed (2013) produziram carvões ativados a partir de fibras e cascas de coco, cascas de arroz, fibras do mesocarpo de coco e endocarpos de fruto de palma (dendê – *palm kernel shell*), em diferentes temperaturas, ativando-os com fluxo de CO₂ durante a pirólise. Os precursores foram separados em diferentes granulometrias, para estudar a influência na adsorção. A capacidade adsorptiva para CO₂ obtida para os materiais variou de 12,91 a 60,20 mg g⁻¹ e 30,07 a 78,77 mg g⁻¹ para carvões de fibras e de cascas de coco, de 16,3 a 45,36 mg g⁻¹ para cascas de arroz, de 14,61 a 56,52 mg g⁻¹ para carvões de endocarpos de dendê e de 11,27 a 54,67 mg g⁻¹ para os carvões obtidos de fibras do mesocarpo de coco. Das 25 configurações experimentais testadas pelos autores, apenas 1 delas apresentou capacidade adsorptiva superior ao máximo atingido neste estudo (66,00 mg g⁻¹; FIB.0,5.400). Ainda assim, nenhum dos adsorventes preparados dos subprodutos de butiá apresentou resultados tão baixos quando 14 das amostras produzidas pelos autores (menor valor de 39,19 mg g⁻¹ para FIB.2,5.700). Esta comparação coloca os carvões produzidos neste estudo dentro da faixa de resultados relatados na literatura, considerando precursores semelhantes (como fibras e endocarpos, por exemplo).

Singh *et al.* (2017a) produziram carvões ativados a partir da biomassa *Arundo donax* misturada com quitosana (1:1), usando ZnCl₂ como ativante, em diferentes temperaturas. A adsorção de CO₂ foi realizada em 1 bar e 25°C e, os carvões produzidos com razão de cloreto igual a 3, em 500, 600 e 700°C resultaram em capacidades de 92,4; 74,8 e 88 mg g⁻¹, respectivamente. Neste caso, a mistura com quitosana foi realizada para que o adsorvente fosse dopado com nitrogênio (N), que tende a aumentar a adsorção de CO₂ (PETROVIC; GORBOUNOV; SOLTANI, 2021). Wilson, Vijayan e Prabhakaran (2017) também produziram carvão ativado com proteína animal, como forma de obter adsorvente impregnado com nitrogênio, para captura de CO₂.

Luo *et al.* (2016) trataram fibras de cana de açúcar com NaOH para quebrar a estrutura de lignina e fizeram impregnações com diferentes compostos nitrogenados para ancorarem aminas primárias e secundárias na superfície das fibras. Os autores apontaram adsorção de até 220,44 mg g⁻¹ com os materiais modificados, o que pode representar uma possibilidade para melhoria inclusive dos carvões obtidos neste estudo. Com o mesmo objetivo, Madzaki, Azlina e Ab (2016) produziram carvões a partir de serragem, em temperaturas de 450, 750 e 850°C.

Os autores obtiveram capacidades variando entre 19,7 e 47,5 mg g⁻¹ para os carvões *in natura* e reportaram diminuição em todos os casos para os carvões tratados com amina (19,1 a 44,8 mg g⁻¹), que visava aumentar a capacidade adsortiva para CO₂. A justificativa para a redução foi de que a amina bloqueou os poros do adsorvente, reduzindo o acesso do gás. Esta observação aponta que é necessário o estudo de modificação com amina em adsorventes para CO₂, mas que não necessariamente os resultados a serem obtidos podem ser promissores.

Dos resultados obtidos na caracterização dos carvões preparados com os subprodutos de processamento de butiá, pode-se perceber que o emprego do método de pirólise/ativação com ZnCl₂ foi efetivo no preparo de adsorventes, que apresentaram amplas propriedades texturais. No que concerne à aplicação dos mesmos na adsorção de CO₂, considerando o exposto na literatura, a modificação com outros agentes químicos, ou mesmo a mistura dos subprodutos de butiá com fontes de N pode resultar em respostas ainda mais satisfatórias.

Com os dados aqui obtidos, a adsorção de CO₂ com *biochar* de FIB parece ser mais vantajosa por não necessitar do uso de agente químico no preparo, que resulta em capacidade adsortiva de 54,86 mg g⁻¹. No entanto, o carvão FIB.0,5.400 usa baixo teor de ZnCl₂, apresenta elevada área superficial como potencial para melhorias e resultou em aumento de capacidade adsortiva, em relação ao *biochar*, de até 20,30%. Neste sentido, uma avaliação econômica e/ou a condução de novas configurações experimentais pode auxiliar na decisão para otimização dos resultados.

5.3.3.2 Adsorção com carvões ativados em fase líquida

A Tabela 20 apresenta os valores médios e desvio padrão dos testes feitos com 3 repetições para adsorção de fenol com os carvões de subprodutos de butiá produzidos em diferentes temperaturas e razões de ZnCl₂. A capacidade média atingida pelos carvões de FIB variou entre 15,14 a 38,86 mg g⁻¹, de CAR variou entre 24,08 e 40,31 mg g⁻¹ e de DES entre 12,29 e 25,21 mg g⁻¹.

A Figura 39 apresenta a comparação desses valores médios com o nível atingido pelos respectivos *biochars* (linhas vermelhas). Os resultados apontam que todos os carvões ativados produzidos a partir de FIB e CAR apresentaram capacidades adsortivas para fenol maiores do que seus *biochars*, em qualquer condição de temperatura e razão de ZnCl₂.

Os resultados para FIB e CAR (Figura 39.a e Figura 39.b) apontam uma tendência de aumento da capacidade adsortiva com o incremento da temperatura na síntese do material, e uma diminuição da resposta com o aumento da razão de cloreto. Os resultados também

mostram que a maior capacidade adsorptiva foi obtida com CAR.0,5.700 ($40,38 \pm 1,50 \text{ mg g}^{-1}$), seguido do FIB.0,5.700 ($38,52 \pm 1,53 \text{ mg g}^{-1}$).

Tabela 20 – Valores médios de capacidade adsorptiva para fenol dos carvões ativados produzidos a partir de FIB, CAR e DES em diferentes temperaturas e razões de ZnCl_2

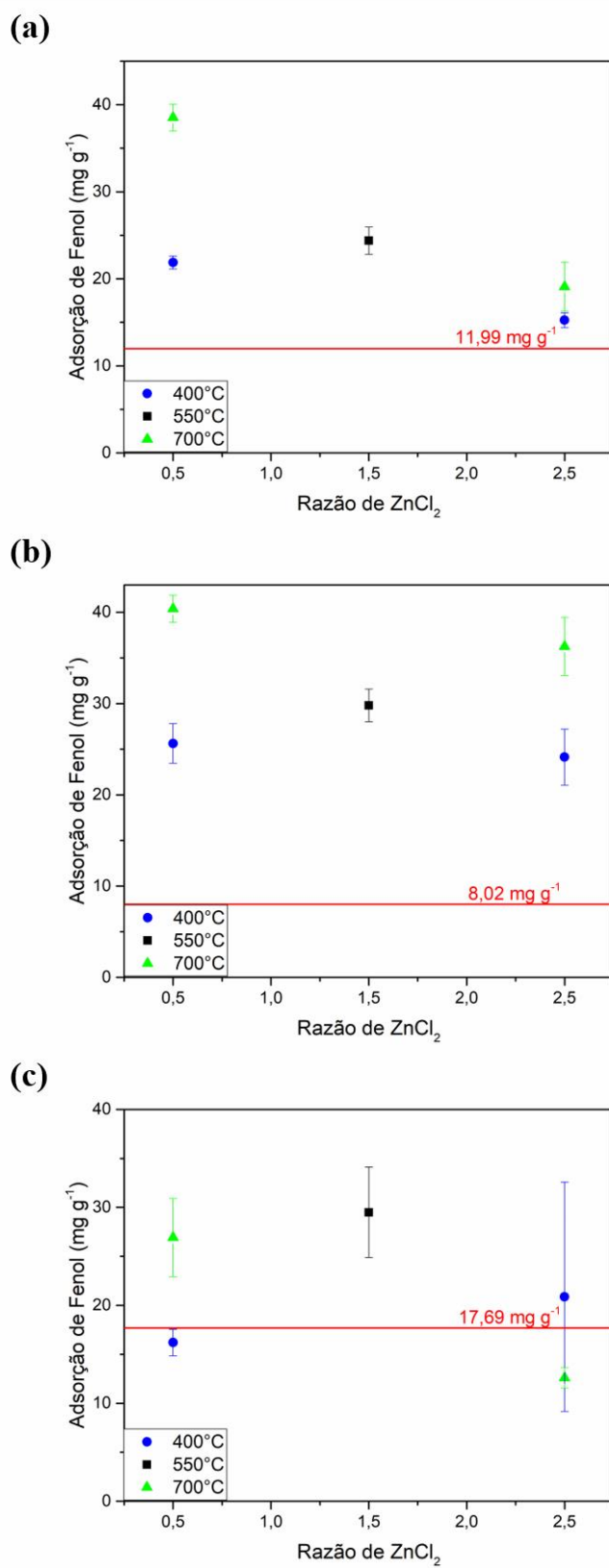
Amostra	Adsorção de Fenol (mg g^{-1})	Amostra	Adsorção de Fenol (mg g^{-1})	Amostra	Adsorção de Fenol (mg g^{-1})
FIB.0,5.400	$21,59 \pm 0,74$	CAR.0,5.400	$24,56 \pm 2,69$	DES.0,5.400	$16,24 \pm 1,63$
FIB.0,5.400	$22,17 \pm 0,77$	CAR.0,5.400	$26,71 \pm 1,03$	DES.0,5.400	$16,16 \pm 1,38$
FIB.0,5.700	$38,86 \pm 1,84$	CAR.0,5.700	$40,31 \pm 0,95$	DES.0,5.700	$25,21 \pm 4,91$
FIB.0,5.700	$38,17 \pm 1,45$	CAR.0,5.700	$40,45 \pm 2,18$	DES.0,5.700	$28,63 \pm 2,64$
FIB.1,5.550	$24,40 \pm 1,75$	CAR.1,5.550	$29,16 \pm 0,53$	DES.1,5.550	$27,85 \pm 1,14$
FIB.1,5.550	$24,37 \pm 1,75$	CAR.1,5.550	$30,45 \pm 2,52$	DES.1,5.550	$32,50 \pm 3,98$
FIB.2,5.400	$15,40 \pm 0,56$	CAR.2,5.400	$24,19 \pm 1,23$	DES.2,5.400	$11,18 \pm 1,69$
FIB.2,5.400	$15,14 \pm 1,23$	CAR.2,5.400	$24,08 \pm 4,69$	DES.2,5.400	$12,29 \pm 0,70$
FIB.2,5.700	$19,81 \pm 4,29$	CAR.2,5.700	$36,80 \pm 4,61$	DES.2,5.700	$12,60 \pm 1,17$
FIB.2,5.700	$18,38 \pm 0,21$	CAR.2,5.700	$23,62 \pm 1,15$	DES.2,5.700	$14,43 \pm 1,32$

Fonte: o autor.

Os carvões produzidos com o precursor DES (Figura 39.c) apresentaram os menores patamares de capacidade adsorptiva, com valores médios variando de 12,6 (DES.2,5.700) a 29,49 mg g^{-1} (DES.1,5.550). Os carvões de DES apresentaram os maiores valores de desvio padrão (1,04 a 11,71 mg g^{-1}), podendo ser atribuído às intercorrências observadas nas sínteses destes materiais. Este conjunto de carvões é o único que apresentou desempenhos menores do que o obtido com o respectivo *biochar*.

A análise da variância para a resposta adsorção de fenol dos carvões de FIB, CAR e DES é apresentada na Tabela 21. Para os carvões obtidos de CAR apenas a temperatura foi significativa. Provavelmente essa observação se dá em função de que, em diferentes razões de cloreto, considerando-se os valores de desvio padrão, os resultados apresentam proximidade. Para os carvões obtidos a partir de FIB foram significativos também a razão de ZnCl_2 e a interação entre temperatura e razão de cloreto. Para esses carvões, observa-se maior alteração dos resultados com a variação da temperatura e razão de cloreto (Figura 39.a), mostrando que diferentes combinações geraram respostas distintas. Os valores obtidos de F_{calc} e R^2 mostram que os modelos foram preditivos para os conjuntos de carvões de FIB e CAR. As Equações 21 e 22 apresentam os modelos obtidos para FIB e CAR, respectivamente.

Figura 39 – Capacidade adsortiva de fenol para os carvões produzidos de (a) FIB, (b) CAR e (c) DES em diferentes razões de $ZnCl_2$ e temperaturas.



Fonte: o autor.

Tabela 21 – Análise da variância para a adsorção de fenol das amostras de carvões ativados obtidos dos precursores FIB e CAR.

FIB						
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	630,13	3	210,04	562,62	4,75	0,996
Resíduos	2,24	6	0,37			
Total	632,37	9				
CAR						
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	322,42	3	107,47	7,15	4,75	0,782
Resíduos	90,14	6	15,02			
Total	412,56	9				
DES						
	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	R ²
Regressão	277,76	3	92,59	1,90	4,75	0,487
Resíduos	292,79	6	48,80			
Total	570,55	9				

Fonte: o autor.

$$q_{fenol} = 49,88 - 1,50(T) - 6,33(R) + 0,36(T)(R) \quad (21)$$

$$q_{fenol} = 30,03 + 5,21(T) - 2,92(R) - 2,17(T)(R) \quad (22)$$

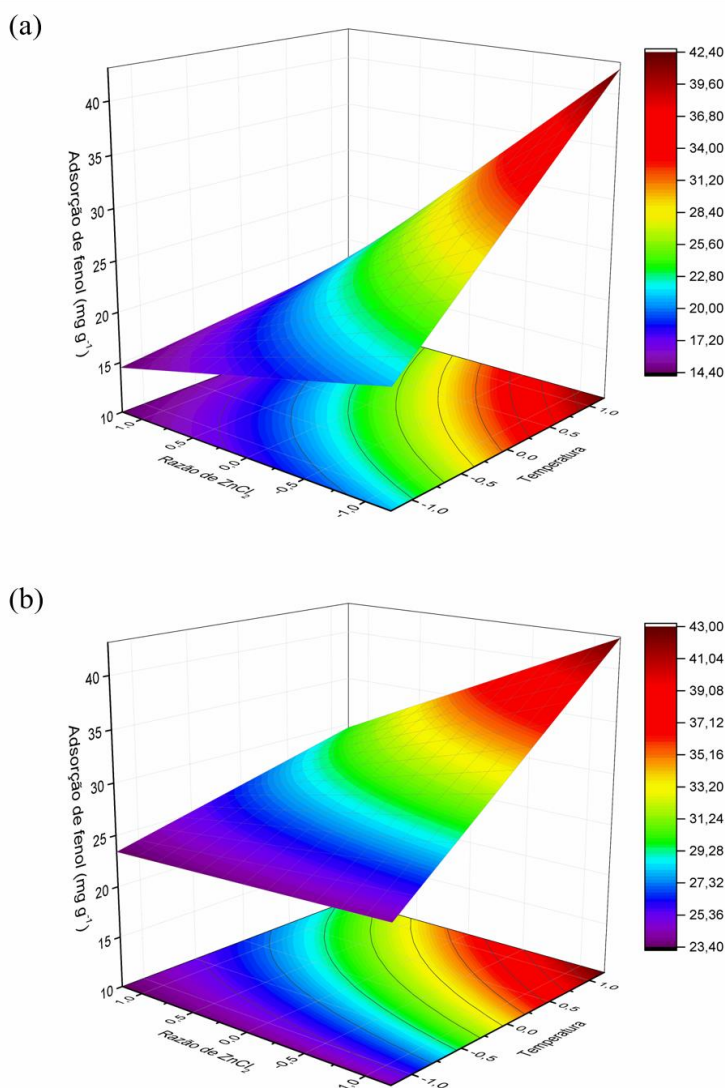
sendo (T) a temperatura, (R) a razão de cloreto, ambas codificadas, e q_{fenol} a adsorção de fenol. Os modelos obtidos para adsorção de fenol mostraram que a temperatura possui efeito positivo e a razão de cloreto apresenta efeito negativo.

Comparando-se os gráficos apresentados na Figura 39, percebe-se que para as amostras FIB e DES (Figura 39.a e Figura 39.c) o efeito do aumento da razão de cloreto na diminuição da capacidade adsortiva de fenol aparenta ser maior do que para as amostras obtidas de CAR (Figura 39.b). Avaliando-se a constituição das amostras, os precursores FIB e DES possuem cerca de 34,94 e 69,60% de celulose e hemicelulose, enquanto CAR possui 48,14% de lignina, mais resistente à degradação térmica.

A Figura 40 apresenta as superfícies de resposta para adsorção de fenol dos carvões produzidos de FIB e CAR. O conjunto de carvões obtidos dos precursores FIB e CAR apontaram a mesma tendência: a maior adsorção ocorreu em menores razões de cloreto e maior temperatura. Os patamares máximos atingidos por estes dois conjuntos foram similares,

mas os menores resultados foram ainda mais baixos para os carvões de FIB produzidos em alta razão de $ZnCl_2$, em baixa temperatura (FIB.0,5.400).

Figura 40 – Superfícies de resposta para adsorção de CO_2 considerando os efeitos da temperatura e razão de $ZnCl_2$ para carvões ativados produzidos a partir de (a) FIB e (b) CAR.



Fonte: o autor.

A composição dos precursores talvez possa dar indicativos do processo de adsorção, e as características do adsorvente podem ser consideradas. A Figura 41 apresenta a árvore de decisão para a capacidade adsorptiva de fenol. A primeira divisão da árvore de decisão se deu em termos do V_{micro} , prevendo-se melhores resultados para maiores valores do parâmetro (>

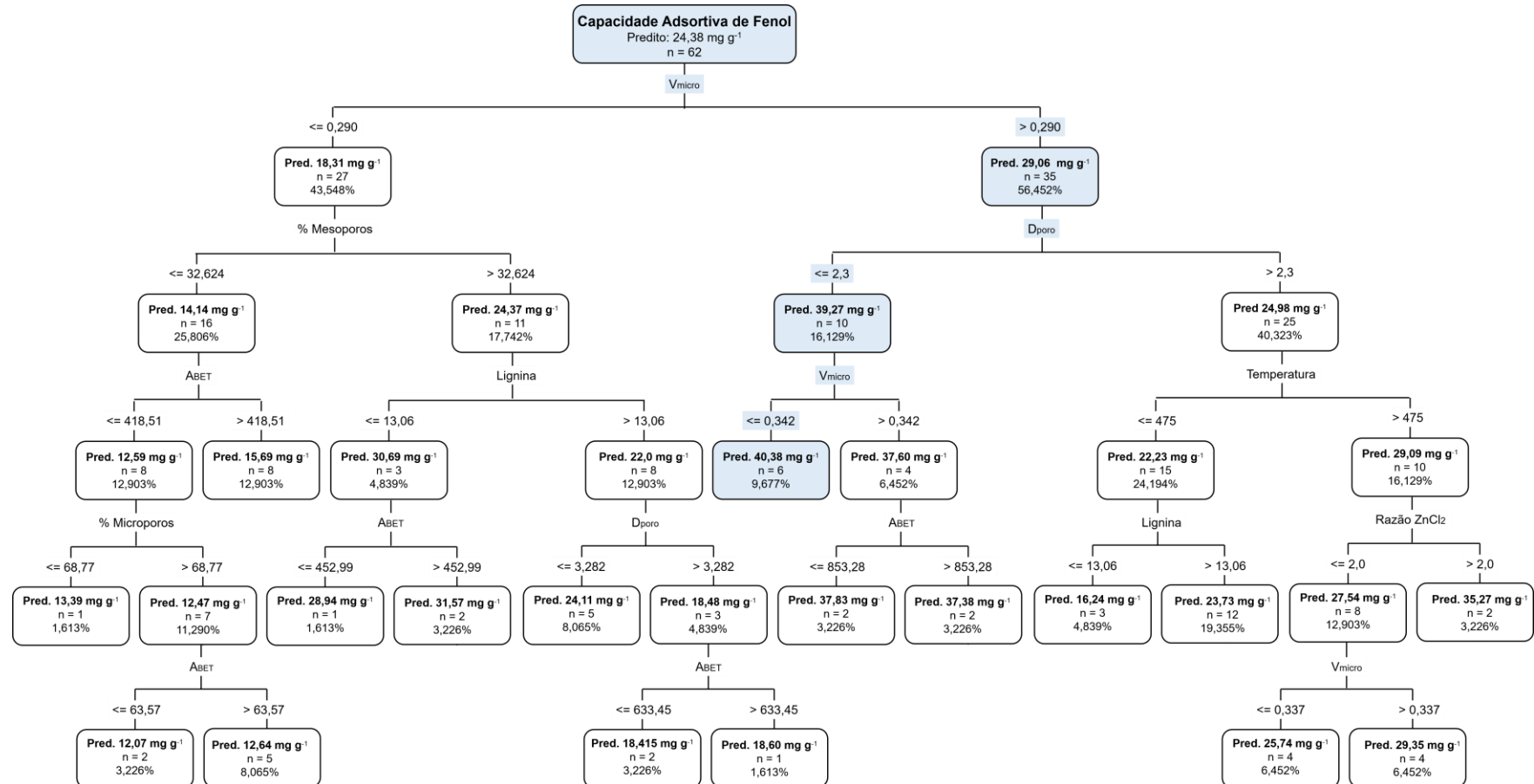
0,290 cm³ g⁻¹). Posteriormente, a divisão se dá em função do D_{poro}, com melhoria para valores menores que 2,3 nm e V_{micro} até 0,342 cm³ g⁻¹. O D_{poro} possui correlação negativa com a adsorção de fenol, apontando que menor D_{poro} resulta em capacidade adsorptiva maior (HAO *et al.*, 2018). Essa correlação pode explicar a maior resposta com limitação de D_{poro} até 2,3 nm.

Da Figura 41 cabe destaque ainda que, seguindo o mesmo caminho dos ramos elencados para o maior resultado, mas com V_{micro} maior do que 0,342 cm³ g⁻¹, obtém-se capacidades de 37,83 e 37,38 mg g⁻¹ para A_{BET} até 853,28 m² g⁻¹ e maior que 858,23 m² g⁻¹, respectivamente. Em relação à A_{BET}, Mojoudi *et al.* (2019) obtiveram a maior capacidade adsorptiva para fenol com um carvão de lama oleosa com a maior A_{BET} (2.263 m² g⁻¹), em pH 6. Embora os autores mencionem uma correlação direta entre A_{BET} e a capacidade adsorptiva, alguns resultados expostos pelos autores no estudo sugerem que carvões de baixa A_{BET} atingiram valores consideráveis de capacidade adsorptiva. Este fato sugere que não apenas a A_{BET} indicará alta ou baixa capacidade adsorptiva para fenol.

Considerando o uso de IA, Moosavi *et al.* (2021) compilaram dados de diversos estudos sobre a adsorção de corantes. O modelo construído apontou que o impacto da A_{BET} foi positivo, aumentando a capacidade adsorptiva até valores de aproximados de 600 m² g⁻¹. Um novo aumento foi apontando no range entre 600 e 1700 m² g⁻¹, sendo observado um decréscimo na adsorção para áreas acima de 1700 m² g⁻¹. Os autores apontam que A_{BET} muito grandes provavelmente apresentam influência negativa na adsorção por esta impactar outras características físico-químicas. O aumento da A_{BET} pode dificultar o acesso aos microporos, diminuir os grupos funcionais superficiais e reduzir a taxa de transferência de massa, que são parâmetros que influenciam diretamente na adsorção (MOOSAVI *et al.*, 2021).

Como visto na Figura 41, os microporos surgem como nós divisores para os resultados preditos. A importância dos microporos na adsorção de fenol pode ser justificada pelas observações de Beker *et al.* (2010), os quais apontaram que o diâmetro molecular do fenol é de 0,62 nm e que a adsorção deste composto ocorre em microporos (< 2,0 nm) e ultramicroporos (< 0,7 nm). Do ramo principal da Figura 41, para valores de V_{micro} menor do que 0,290 cm³ g⁻¹, o maior valor predito é de 31,57 mg g⁻¹, para percentual de mesoporos maior do que 32,62%, teor de lignina até 13,06% e A_{BET} maior do que 452,99 m² g⁻¹. Até certo patamar, como reportado por Moosavi *et al.* (2021) a A_{BET} tende a melhorar a eficiência do processo adsorptivo mas, adicionalmente, variáveis do processo, como pH e dosagem, por exemplo, também devem ser consideradas.

Figura 41 – Árvore de decisão para capacidade adsorptiva de fenol dos carvões ativados obtidos a partir das amostras FIB, CAR e DES considerando composição dos precursores, razão de $ZnCl_2$, temperatura, $ABET$, D_{poro} , V_{micro} , V_{meso} , V_{macro} , percentuais de micro, meso e macroporos e VTP.



Fonte: o autor.

Franco *et al.* (2021) estudaram o efeito do pH na adsorção de fenol e observaram a maior capacidade de $47,85 \text{ mg g}^{-1}$, na dosagem de 1 g L^{-1} , em pH neutro. Os comentários feitos pelos autores a respeito dos efeitos do pH maior ou menor resultando na diminuição da adsorção estão embasados na presença do íon fenolato e nas cargas superficiais do adsorvente. Por este motivo, os experimentos realizados no presente trabalho foram conduzidos em pH natural da solução, igual a 6,6, mais próximo à neutralidade. Yousef e El-Eswed (2009) estudaram a variação do pH no patamares de 4, 6, 9,9 e 10,5 e encontraram a maior capacidade, de $42,07 \text{ mg g}^{-1}$, no pH 6, em patamar compatível com a amostra CAR.0,5.700 ($40,38 \pm 1,50 \text{ mg g}^{-1}$).

Khare e Kumar (2012) produziram adsorventes a partir de casca de sementes dos frutos da árvore *Terminalia chebula*, em 600°C . Com solução de fenol de 100 mg L^{-1} , os autores obtiveram a maior capacidade adsortiva de $36,57 \text{ mg g}^{-1}$ e remoção de aproximadamente 54,34%, com dosagem de adsorvente de 3 g L^{-1} . Empregando dosagem de 1 g L^{-1} os resultados foram de, aproximadamente, $24,15 \text{ mg g}^{-1}$ e 24,36%. Comparando com o melhor resultado deste estudo, o carvão CAR.0,5.700 apresentou capacidade adsortiva 67,20% maior e remoção de $80,16 \pm 2,74\%$, representando um aumento médio de 229,04% na remoção de fenol. A avaliação do parâmetro dosagem é importante em função de quem em maiores doses, a área superficial de adsorvente e a quantidade de poros e sítios ativos é maior, o que tende a melhorar a remoção do poluente. Desta forma, os resultados obtidos neste estudo são melhores do que os apresentados pelos autores, em função de resultarem em maior capacidade adsortiva e remoção, mesmo com dosagem inferior.

Com o objetivo de melhorar a adsorção de fenol, Saleh *et al.* (2018) modificaram carvões ativados derivados de resíduos de borrachas com dietilenotriamina. Os autores executaram o estudo com planejamento de experimentos e realizaram análises estatísticas na avaliação dos dados. A variável mais significativa para o processo foi a dosagem de adsorvente (2 a 10 g L^{-1}), seguida por pH (3 a 11) e concentração inicial de fenol (100 a 200 mg L^{-1}). A máxima capacidade adsortiva apresentada pelos autores foi de $18,12 \text{ mg g}^{-1}$, valor inferior aos piores resultados obtidos com os carvões produzidos de CAR (Figura 39.b) e comparável aos menores patamares apresentados neste trabalho, com os carvões provenientes de DES (Figura 39.c).

Para dosagem de adsorvente semelhante à utilizada neste trabalho ($0,96 \text{ g L}^{-1}$), empregando adsorvente magnético a base de quitosana, Salari *et al.* (2019) obtiveram capacidade adsortiva máxima de $51,68 \text{ mg g}^{-1}$, em pH 3, enquanto em pH 7, próximo do valor

utilizado neste estudo (6,6), a capacidade foi reduzida para 6,81 mg g⁻¹. A capacidade adsorptiva obtida em pH 7 é cerca de 85% menor que o resultado mais baixo encontrado neste estudo (DES.2,5.700, 12,60 mg g⁻¹) e 492,95% menor que o melhor resultado (CAR.0,5.700, 40,38 mg g⁻¹). Esses dados permitem visualizar que, mesmo sem avaliação de pH e dosagem de adsorvente, que foram indicados como variáveis significativas em estudos de adsorção de fenol (SALEH *et al.*, 2018), os resultados obtidos apontam que adsorventes preparados dos subprodutos do processamento de butiá são promissores na remoção de fenol de solução aquosa, principalmente os preparados a partir de CAR.

O intervalo de remoção de fenol com carvões obtidos de CAR foi de 46,42 a 80,16%, dentro da faixa apresentada por da Silva *et al.* (2022) para carvões produzidos de cascas de nozes ativadas com KOH (calculadas em 46,06 e 65,08%). Os autores estudaram os carvões em concentração inicial de 50 mg L⁻¹ de fenol. Uma vez que a remoção tende a ser maior para menores concentrações iniciais (PIRZADEH; GHOREYSHI, 2014), os carvões de butiá provavelmente foram mais efetivos na remoção de fenol que os carvões obtidos de cascas de nozes.

Os endocarpos do fruto de palma (dendê – *palm kernel shell*) foram objeto de estudo de Hernández-Barreto, Giraldo e Moreno-Piraján (2020), que produziram carvões com ZnCl₂. Empregando dosagem de 2,5 g L⁻¹, a capacidade adsorptiva no equilíbrio foi calculada pelo modelo de PSO como 25,48 mg g⁻¹, e capacidade máxima pelo modelo de equilíbrio de Toth de 40,54 mg g⁻¹, próximo ao melhor resultado obtido neste estudo.

Carvão mineral foi utilizado por Gokce *et al.* (2021) na remoção de fenol. Empregando a mesma concentração inicial, mas metade da dosagem utilizada com os carvões de butiá, os autores obtiveram capacidades entre 61,27 e 153,17 mg g⁻¹ (aproximadamente). Os valores são superiores aos obtidos com carvões de butiá, mas há de se considerar que o uso da metade da dosagem aumentou o patamar da capacidade adsorptiva atingida no estudo. É esperado que em ensaios com dosagem igual à empregada nos carvões de butiá resultariam em capacidades adsorptivas menores, porém com maior remoção do poluente. Adicionalmente, a A_{BET} dos carvões apresentados pelos autores variou entre 1.059 e 1.951 m² g⁻¹ e o V_{micro} entre 0,466 e 0,885 cm³ g⁻¹. Como já apresentado, esses parâmetros são importantes para a adsorção e, provavelmente, colaboraram para o aumento dos índices de adsorção apresentados por esses materiais.

Os resíduos da casca de *Acacia mangium* foram usados por Zhang *et al.* (2021) para a produção de carvão ativado com H₃PO₄ a ser utilizado na adsorção de fenol. A menor

concentração de fenol utilizada pelos autores foi de 200 mg L^{-1} , na qual obteve-se capacidade adsortiva e remoção de fenol de (aproximadamente) $47,54 \text{ mg g}^{-1}$ e $19,02\%$, com dosagem de $0,8 \text{ g L}^{-1}$. Embora a capacidade adsortiva seja maior do que o melhor resultado deste estudo ($40,38 \text{ mg g}^{-1}$ - CAR.0,5.700), chama a atenção o baixo teor de remoção do poluente, cerca de 4,21 vezes menor. O valor da capacidade adsortiva tende a aumentar com a concentração inicial do adsorbato (SARKAR; ACHARYA, 2006). No estudo de Zhang *et al.* (2021) a concentração inicial foi o dobro da empregada com os carvões de butiá (100 mg L^{-1}), o que pode indicar que os resultados obtidos neste estudo são muito promissores para a remoção de fenol, em comparação aos carvões produzidos de *Acacia mangium*.

Embora a capacidade adsortiva seja muito interessante na escolha de um adsorvente, a remoção do poluente tem influência direta no processo, uma vez que é este o parâmetro que indica a eficiência da operação. Desta forma, comparando-se os valores do presente estudo com os apresentados por Pirzadeh e Ghoreyshi (2014) (com 3 g L^{-1} , $15,08 \text{ mg g}^{-1}$ e $79,45\%$), mesmo com dosagem inferior (1 g L^{-1}) o carvão CAR.0,5.700 apresenta maior capacidade adsortiva e remoção de fenol. Uma vez que a remoção de fenol aumenta com incrementos na dosagem de adsorvente (DJEJBAR *et al.*, 2012), certamente com avaliação deste parâmetro o CAR.0,5.700 apresentaria índices ainda mais satisfatórios para o processo.

A comparação e discussão dos resultados apresentados pelos carvões ativados obtidos de subprodutos do processamento de butiá na adsorção de fenol com diferentes materiais reportados na literatura situa estes materiais dentro do range de respostas de diversos autores. Para complementar, o Apêndice B (Tabela 24) apresenta uma comparação com dados de outros estudos encontrados na literatura. Tal avaliação possibilita a identificação da promissora aplicação destes materiais na remoção de fenol presente em efluentes líquidos.

Em se tratando da produção de adsorventes com e sem ativação, a comparação dos melhores resultados dos carvões ativados com os respectivos *biochars* obtidos dos precursores FIB, CAR e DES está apresentada na Tabela 22.

Relacionando os valores de capacidade adsortiva de *biochar* com o melhor resultado obtido com carvão ativado, a modificação do precursor com cloreto de zinco resultou em melhores resultados. Com os *biochars* a maior capacidade adsortiva foi de $17,69 \text{ mg g}^{-1}$, a partir da amostra DES, enquanto que para os carvões, o melhor resultado foi de $40,38 \text{ mg g}^{-1}$ com o carvão CAR.0,5.700.

Tabela 22 – Comparação dos resultados de adsorção de fenol e capacidade de remoção dos *biochars* e melhores resultados dos carvões ativados obtidos a partir dos precursores FIB, CAR e DES

<i>Biochar</i>	Adsorção de fenol (mg g ⁻¹)	%R (%)	Carvão	Adsorção de fenol (mg g ⁻¹)	%R (%)
AME	13,4	13,4	-	-	-
FIB	11,99	11,99	FIB.0,5.700	38,52	76,73
CAR	8,02	8,02	CAR.0,5.700	40,38	80,16
DES	17,69	17,69	DES.1,5.550	30,51	59,23

Fonte: o autor.

Da Tabela 22, comparando diretamente o *biochar* com o carvão obtido do mesmo precursor, obteve-se aumentos de 403,49%, 221,27% e 72,47% nas performances de CAR.0,5.700, FIB.0,5.700 e DES.1,5.550, respectivamente. Percentuais tão expressivos de aumento na capacidade adsorptiva dos carvões em relação aos *biochars* mostram que estes materiais foram muito mais efetivos na remoção de fenol, com experimentos nas mesmas condições de tempo de contato, pH, velocidade de agitação e temperatura. As respostas com os carvões ativados foram muito superiores às apresentadas pelos respectivos *biochars*, apontando que, para a aplicação na adsorção de fenol, a ativação com ZnCl₂ se faz necessária para melhores resultados.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir, em relação à caracterização dos precursores, que os subprodutos do processamento de butiá mostraram composições muito diferentes em termos dos principais constituintes. A diferente composição dos precursores foi confirmada nos perfis de perda de massa nas análises térmicas, onde se visualizou sinais característicos da degradação dos maiores constituintes (lignina, celulose e hemicelulose). As bandas características dos constituintes foram visualizadas nos espectros de FTIR, enquanto os difratogramas apontaram características de materiais amorfos. As micrografias mostraram rugosidade superficial para o precursor FIB, enquanto CAR e DES apresentaram na superfície cavidades. A amostra DES apresentou a superfície com maior presença de sulcos, provavelmente pela ação da temperatura e dos solventes orgânicos no processo de desengorduramento.

Em relação à pirólise dos precursores, a amostra CAR apresentou maior rendimento de sólidos (31,9%), sendo atribuído à maior resistência à degradação térmica da lignina. O maior rendimento de líquidos foi obtido com AME (72,2%), atribuído ao maior teor de óleo (extrativos) presente nesta amostra. As amêndoas de butiá produziram o menor teor de sólidos (*char*). A produção de gás foi mais destacada para DES, que atingiu 50,5%. O gás com maior produção foi H₂, que teve incrementos na geração com o aumento da temperatura.

A caracterização dos *biochars* por difração de raios X mostrou que os materiais apresentam estrutura amorfa. Os espectros de IR indicaram atenuação dos sinais e bandas característicos das ligações presentes nos precursores, confirmando a degradação destes materiais na pirólise. As micrografias mostraram rugosidade na superficial, provavelmente formada pela liberação de voláteis durante a pirólise. O *biochar* DES.700 apresentou superfície heterogênea, com elevada porosidade e paredes finas. A avaliação da A_{BET} indicou para esta amostra o maior valor obtido dentre os *biochars*, de 220,43 m² g⁻¹, que se pode atribuir às alterações estruturais devido à extração do óleo das amêndoas. Os *biochars* AME.700 e FIB.700 apresentaram os menores valores de A_{BET}, atribuindo-se ao maior teor de lignina destes compostos, que tende a dificultar a formação de poros na ausência de ativantes.

A produção dos adsorventes com o uso de ZnCl₂ resultou no aumento no rendimento da fração sólida para os três precursores testados. O maior rendimento foi observado para CAR, que tem o maior teor de lignina. Considerando a produção de carvões na mesma temperatura que os *chars*, em 700°C, o precursor FIB apresentou aumento do rendimento de

até 69,09%, CAR resultou em até 63,95% e DES em até 43,94%. Os maiores aumentos no rendimento de carvão ativado foram observados com a razão de cloreto mais elevada, devido ao mecanismo de ação do sal na estrutura lignocelulósica, que catalisa a formação de *char* a partir da quebra de ligações químicas e repolimerização.

A utilização de $ZnCl_2$ também favoreceu o aumento da A_{BET} . O maior valor foi obtido com o carvão CAR.1,5.550, que atingiu $1.262,72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, com aumento de 2.062,56% em relação ao respectivo *biochar*. O aumento mais pronunciado na amostra CAR se deve ao efeito do $ZnCl_2$ na estrutura lignocelulósica, que aumenta o rendimento da fração sólida e degrada preferencialmente celulose e hemicelulose, deixando poros na estrutura.

De modo geral, a razão de cloreto favoreceu o desenvolvimento da A_{BET} , mas atingindo um valor máximo, decaindo posteriormente a partir de determinado teor de ativante. A diminuição da A_{BET} se deve ao crescimento do tamanho dos poros com altos teores de sal, interconectando-os, como observado nas micrografias dos carvões ativados. Esse efeito foi mais pronunciado em materiais com menor teor de lignina. A amostra DES, com apresentou $57,00 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ quando exposta à razão de $ZnCl_2$ mais alta, de 2,5.

Em relação à adsorção de CO_2 pelos, os *biochars* foram mais efetivos do que os carvões ativados. A amostra CAR.700 apresentou capacidade adsortiva de $66,43 \text{ mg g}^{-1}$, com regeneração de 100%. Os *biochars* FIB.700, AME.700 e DES.700 apresentaram, respectivamente, capacidades de 54,86, 49,91 e $52,83 \text{ mg g}^{-1}$. O maior valor apresentado por CAR.700 foi atribuído à maior composição de lignina, que é uma base de Lewis, enquanto o CO_2 atua como um ácido fraco. Considerando o baixo valor de A_{BET} , o patamar atingido por esta amostra é maior do que diversos materiais apresentados na literatura, incluindo carvão ativado. Na adsorção em fase gás com os carvões ativados, maior percentual e o volume de microporos, assim como D_{poro} maior do que 2,36 nm favoreceram a operação.

A adsorção de fenol com os *biochars* foi mais efetiva com a amostra DES.700, que apresentou capacidade adsortiva de $17,69 \text{ mg g}^{-1}$, seguida das amostras AME.700, FIB.700 e CAR.700, com 13,40; 11,99 e $8,02 \text{ mg g}^{-1}$. O volume de microporos dos adsorventes foi pequeno, indicando que pode ter ocorrido adsorção em poros maiores. Em relação à cinética de adsorção, os dados obtidos se ajustaram bem aos dois modelos propostos, de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

O emprego dos carvões ativados na adsorção de fenol apresentou melhoria com os três precursores. O maior valor obtido foi com a amostra CAR.0,5.700, com $40,38 \text{ mg g}^{-1}$, que representa um aumento de 403,49% em relação ao *biochar* CAR.700. Para o grupo de carvões

produzidos de CAR, observou-se que a capacidade adsortiva se elevou com incrementos na temperatura de produção e decréscimos na razão de cloreto. Em relação às propriedades do carvão ativado, maior V_{micro} e D_{poro} até 2,3 nm foram mais favoráveis para a adsorção de fenol. O aumento expressivo na capacidade adsortiva dos carvões ativados para fenol, em comparação aos *biochars*, aponta que a modificação com ZnCl_2 é necessária para essa aplicação.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros, tem-se:

- Realizar estudo cinético de adsorção de fenol com os carvões ativados;
- Análise termodinâmica da adsorção de fenol com os *biochars*;
- Estudos de equilíbrio para a adsorção de fenol com os *biochars* e carvões ativados;
- Estudos de regeneração na adsorção líquida;
- Estudos cinéticos e de isothermas de equilíbrio com os *biochars* e carvões para outros adsorventes em fase líquida;
- Estudos de seletividade para CO₂ em misturas gasosas;
- Modificação dos *biochars* e carvões com aminas para a adsorção de CO₂;
- Variação de parâmetros (pH, dosagem, concentração, por exemplo) na adsorção com *biochars* e carvões ativados em fase líquida;
- Validação das árvores de decisão com outros parâmetros e comparação com estudos;
- Adsorção em leito fixo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDERRAHIM, N. et al. Heat and ZnCl₂ chemical carbonization of date stone as an adsorbent: optimization of material fabrication parameters and adsorption studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 30, p. 46038–46048, 2022.
- ABDI, J.; MAZLOOM, G. Machine learning approaches for predicting arsenic adsorption from water using porous metal–organic frameworks. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1–13, 2022.
- ADAK, A.; PAL, A.; BANDYOPADHYAY, M. Removal of phenol from water environment by surfactant-modified alumina through adsolubilization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 277, n. 1–3, p. 63–68, 2006.
- AGUIAR, M. C. S. et al. Volatile compounds from fruits of *Butia capitata* at different stages of maturity and storage. **Food Research International**, v. 62, p. 1095–1099, 2014.
- AHMAD, M. et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, p. 19–33, 2014.
- AHMARUZZAMAN, M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 143, n. 1–2, p. 48–67, 2008.
- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, n. 1, p. 14–24, 2005.
- AHMED, M. J. et al. Human hair-derived high surface area porous carbon material for the adsorption isotherm and kinetics of tetracycline antibiotics. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 778–784, 2017.
- AHMED, M. J. et al. High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue. **Bioresource Technology**, p. 159–164, 2019.
- AILIJIANG, N. et al. Electrical stimulation on biodegradation of phenolics in a novel anaerobic–aerobic-coupled upflow bioelectrochemical reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 421, n. P2, p. 127840, 2021.
- AL-GHOUTI, M. A. et al. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. September 2018, p. 222–239, 2019.
- AL-LAGTAH, N. M. A. et al. Elaboration and characterisation of novel low-cost adsorbents from grass-derived sulphonated lignin. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 2943–2958, 2019.
- ALAM, G. et al. Applications of artificial intelligence in water treatment for optimization and automation of adsorption processes: Recent advances and prospects. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, n. December 2020, 2022.
- ALI, A. et al. Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104142, 2020.
- AMBROZ, F. et al. Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs. **Small Methods**, v. 2, n. 11, p. 1–17, 2018.

AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3516-89 - Standard Test Methods for Ashing Cellulose** West Conshohocken ASTM International, , 2011.

AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E871-82 - Standard Test Method for Moisture Content Analysis of Particulate Wood** West Conshohocken ASTM International, , 2013a.

AMERICAM SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E872-82 - Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels.** West Conshohocken ASTM International, , 2013b.

AMIN, M. T.; ALAZBA, A. A.; SHAFIQ, M. Removal of Copper and Lead using Banana Biochar in Batch Adsorption Systems: Isotherms and Kinetic Studies. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 43, n. 11, p. 5711–5722, 2018.

AMMAR, N. M. et al. Phytochemical and biological studies of *Butia capitata* Becc. leaves cultivated in Egypt. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v. 4, n. 6, p. 456–462, 2014.

ANGIN, D.; ALTINTIG, E.; KÖSE, T. E. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. **Bioresource Technology**, v. 148, p. 542–549, 2013.

APUL, O. G. et al. Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon. **Water Research**, v. 47, n. 4, p. 1648–1654, 2013.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAŞ, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, n. 2–3, p. 189–195, 2003.

BABAR, M. et al. Thermodynamic data for cryogenic carbon dioxide capture from natural gas: A review. **Cryogenics**, v. 102, n. June, p. 85–104, 2019.

BABICH, H.; DAVIS, D. L. Phenol: A review of environmental and health risks. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 1, n. 1, p. 90–109, 1981.

BAE, J. S.; SU, S. Macadamia nut shell-derived carbon composites for post combustion CO₂ capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 19, p. 174–182, 2013.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Utilization of raw and activated date pits for the removal of phenol from aqueous solutions. **Chemical Engineering and Technology**, v. 27, n. 1, p. 80–86, 2004.

BAO, J. et al. Greenhouses for CO₂ sequestration from atmosphere. **Carbon Resources Conversion**, v. 1, n. 2, p. 183–190, 2018.

BARBIERI, R. L. et al. Agricultural biodiversity in southern Brazil: Integrating efforts for conservation and use of neglected and underutilized species. **Sustainability (Switzerland)**, v. 6, n. 2, p. 741–757, 2014.

BARUA, A.; MEHRA, P.; PAUL, A. Role of Nitrogen Doping and Pore Volume for CO₂ Capture in Metal-. **Results in Chemistry**, p. 100807, 2023.

BEKER, U. et al. Adsorption of phenol by activated carbon : Influence of activation methods

and solution pH. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 235–240, 2010.

BENEDETTI, V. et al. CO₂ Adsorption study on pure and chemically activated chars derived from commercial biomass gasifiers. **Journal of CO₂ Utilization**, 2019.

BERGSTRA, A. D.; BRUNEKREEF, B.; BURDORF, A. The influence of industry-related air pollution on birth outcomes in an industrialized area. **Environmental Pollution**, v. 269, n. 2, p. 115741, 2021.

BERNSTEIN, A. S.; RICE, M. B. Lungs in a Warming World: Climate Change and Respiratory Health. **Chest**, v. 143, n. 5, p. 1455–1459, 1 maio 2013.

BESKOW, G. T. et al. Bioactive and yield potential of jelly palms (*Butia odorata* Barb. Rodr.). **Food Chemistry**, v. 172, p. 699–704, 2015.

BHATTA, L. K. G. et al. Synthesis and characterization of activated carbon from *Delonix regia* seeds for CO₂ adsorption. **Energy and Climate Change**, v. 2, n. May, p. 100064, 2021.

BHATTI, A. H. et al. Metal impregnated activated carbon as cost-effective and scalable catalysts for amine-based CO₂ capture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 1, p. 109231, 2023.

BOSCH, D. et al. Alternative feedstock for the production of activated carbon with ZnCl₂: Forestry residue biomass and waste wood. **Carbon Resources Conversion**, v. 5, n. 4, p. 299–309, 2022.

BOTOMÉ, M. L. et al. Preparation and characterization of a metal-rich activated carbon from CCA-treated wood for CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 321, p. 614–621, 2017.

BREUER, J. L. et al. How to reduce the greenhouse gas emissions and air pollution caused by light and heavy duty vehicles with battery-electric, fuel cell-electric and catenary trucks. **Environment International**, v. 152, p. 106474, 1 jul. 2021.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações Entre Características Físicas E Químicas Da Madeira E a Produção De Carvão Vegetal: I. Densidade E Teor De Lignina Da Madeira De Eucalipto. **Ipef**, v. 14, n. 14, p. 9–20, 1977.

BURSZTYN FUENTES, A. L. et al. Paracetamol removal by Kon-Tiki kiln-derived biochar and activated carbons. **Industrial Crops and Products**, v. 155, n. June, p. 112740, 2020.

BUTTOW, M. V. et al. Caracterização molecular de populações de *Butia capitata* (Arecaceae) do Sul do Brasil através de marcadores AFLP. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 32, n. 1, p. 230–239, 2010.

BÜTTOW, M. V. et al. Conhecimento tradicional associado ao uso de butiás (*Butia* spp., arecaceae) no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 31, n. 4, p. 1069–1075, 2009.

CAGNON, B. et al. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 292–298, 2009.

CAI, J. et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. October 2016, p. 309–322, 2017.

- CAO, L. et al. Straw and wood based biochar for CO₂ capture: Adsorption performance and governing mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 287, n. January, p. 120592, 2022.
- CHEN, J. et al. Constructing highly porous carbon materials from porous organic polymers for superior CO₂ adsorption and separation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 609, p. 775–784, 2022.
- CHENG, N. et al. Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review. **Environmental Pollution**, v. 273, p. 116448, 2021.
- CHIANG, Y. C.; JUANG, R. S. Surface modifications of carbonaceous materials for carbon dioxide adsorption: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p. 214–234, 2017.
- CHOI, S. W. et al. Pollen-derived porous carbon by KOH activation: Effect of physicochemical structure on CO₂ adsorption. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 29, n. August 2018, p. 146–155, 2019.
- CHUNG, W. et al. Electrification of CO₂ conversion into chemicals and fuels: Gaps and opportunities in process systems engineering. **Computers and Chemical Engineering**, v. 170, n. December 2022, p. 108106, 2023.
- COELHO, A. et al. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 1, p. 178–184, 2006.
- CONG, H. et al. Highly selective CO₂ capture by nitrogen enriched porous carbons. **Carbon**, v. 92, p. 297–304, 2015.
- CONTE, G. et al. Assessment of activated carbon fibers from commercial Kevlar® as nanostructured material for gas storage: Effect of activation procedure and adsorption of CO₂ and CH₄. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 152, n. October, p. 104974, 2020.
- CREAMER, A. E.; GAO, B. Carbon-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture: A critical review. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 14, p. 7276–7289, 2016.
- CRUXEN, C. E. DOS S. et al. Probiotic butiá (*Butia odorata*) ice cream: Development, characterization, stability of bioactive compounds, and viability of *Bifidobacterium lactis* during storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 75, p. 379–385, 2017.
- CRUZ, P. N. et al. Antioxidant and antibacterial potential of butia (*Butia catarinensis*) seed extracts obtained by supercritical fluid extraction. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 119, p. 229–237, 2017.
- CUNHA, M. R. et al. Removal of captopril pharmaceutical from synthetic pharmaceutical-industry wastewaters: Use of activated carbon derived from *Butia catarinensis*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104506, 2020.
- CUONG, D. V. et al. A critical review on biochar-based engineered hierarchical porous carbon for capacitive charge storage. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 145, n. August 2020, p. 111029, 2021a.
- CUONG, D. V. et al. Active MnO₂/biochar composite for efficient As(III) removal: Insight into the mechanisms of redox transformation and adsorption. **Water Research**, v. 188, p. 116495, 2021b.

- DĄBROWSKI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. **Chemosphere**, v. 58, n. 8, p. 1049–1070, 2005.
- DAI, Y. et al. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. **Chemosphere**, p. 12–27, 2019.
- DANISH, M.; HASHIM, R.; IBRAHIM, M. N. M. Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L .) stone biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, n. 320, p. 167–178, 2014.
- DARMAWAN, S. et al. Characterization of lignocellulosic biomass as raw material for the production of porous carbon-based materials. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 3561–3574, 2016.
- DAUD, N. K.; NAJIB, N. H. I. M. Adsorption of CO₂ on ZSM-5 and Cu-MOF at room temperature and low pressure conditions for Carbon Capture and Storage (CCS) application. **Materials Today: Proceedings**, v. 57, p. 1345–1355, 2022.
- DAUD, W. M. A. W.; ALI, W. S. W. Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. **Bioresource Technology**, v. 93, n. 1, p. 63–69, 2004.
- DE CONTO, D. et al. Performance of rotary kiln reactor for the elephant grass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 218, p. 153–160, 2016.
- DE SILVA, C. L.; GARLAPALLI, R. K.; TREMBLY, J. P. Removal of phenol from oil/gas produced water using supercritical water treatment with TiO₂ supported MnO₂ catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 488–493, 2017.
- DEBLE, L. P. et al. Survey on *Butia* (Arecaceae): from Rio Grande do Sul State (Brazil). **Balduinia**, v. 30, p. 3–24, 2011.
- DENIZLI, A.; ÖZKAN, G.; UÇAR, M. Removal of chlorophenols from aquatic systems with dye-affinity microbeads. **Separation and Purification Technology**, v. 24, n. 1–2, p. 255–262, 2001.
- DING, S.; LIU, Y. Adsorption of CO₂ from flue gas by novel seaweed-based KOH-activated porous biochars. **Fuel**, v. 260, n. September 2019, p. 116382, 2020.
- DJEBBAR, M. et al. Adsorption of phenol on natural clay. **Applied Water Science**, v. 2, n. 2, p. 77–86, 2012.
- DOS REIS, G. S. et al. Activated carbon from sewage sludge for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous solutions. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 11, p. 3149–3161, 2016.
- DUAN, D. et al. Activated carbon from lignocellulosic biomass as catalyst: A review of the applications in fast pyrolysis process. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 158, n. June, p. 105246, 2021.
- DULANJA, P. et al. Biochar-based adsorbents for carbon dioxide capture: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, n. November 2019, p. 109582, 2020.
- EKHLASI, L. et al. Populus wood biomass-derived graphene for high CO₂ capture at atmospheric pressure and estimated cost of production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 113, p. 97–108, 2018.
- EL-GAMAL, E. H. et al. Comparison between Properties of Biochar Produced by Traditional

and Controlled Pyrolysis. **Alexandria Science Exchange Journal: An International Quarterly Journal of Science Agricultural Environments**, v. 38, n. July-September, p. 412–425, 1 set. 2017.

EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR, S.; ALHAIJA, M. A. Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 3, p. 997–1005, 2010.

ELLO, A. S. et al. Development of microporous carbons for CO₂ capture by KOH activation of African palm shells. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 2, p. 35–38, 2013.

ERSÖZ, A. et al. Removal of phenolic compounds with nitrophenol-imprinted polymer based on π - π and hydrogen-bonding interactions. **Separation and Purification Technology**, v. 38, n. 2, p. 173–179, 2004.

FAKHRU'L-RAZI, A. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–51, 2009.

FARIA, J. P. et al. Chemical Characterization of Nut of *Butia Capitata* Var *Capitata*. **Rev. Bras. Frutic**, v. 30, n. 2, p. 549–552, 2008.

FERRÃO, T. S. et al. Evaluation of composition and quality parameters of jelly palm (*Butia odorata*) fruits from different regions of Southern Brazil. **Food Research International**, v. 54, n. 1, p. 57–62, 2013.

FERREIRA, L. R. A. et al. Review of the energy potential of the residual biomass for the distributed generation in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. June, p. 440–455, 2018.

FRANCISKI, M. A. et al. Development of CO₂ activated biochar from solid wastes of a beer industry and its application for methylene blue adsorption. **Waste Management**, v. 78, p. 630–638, 2018.

FRANCO, D. S. P. et al. Highly effective adsorption of synthetic phenol effluent by a novel activated carbon prepared from fruit wastes of the *Ceiba speciosa* forest species. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105927, 2021.

FU, Y. et al. Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH-catalyzed pyrolysis for phenol adsorption. **Science of the Total Environment**, v. 646, p. 1567–1577, 2019.

GABARDO, I. T. et al. Evaluation of Produced Water from Brazilian Offshore Platforms. In: **Produced Water**. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 89–113.

GALDINO, A. L. et al. Prediction of the phenol removal capacity from water by adsorption on activated carbon. **Water Science and Technology**, v. 84, n. 1, p. 135–143, 2021.

GALIMOVA, T. et al. Global demand analysis for carbon dioxide as raw material from key industrial sources and direct air capture to produce renewable electricity-based fuels and chemicals. **Journal of Cleaner Production**, v. 373, n. February, p. 133920, 2022.

GALLO-CORDOVA, A. et al. Comparison of the adsorption capacity of organic compounds present in produced water with commercially obtained walnut shell and residual biomass. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 4, p. 4041–4050, 2017.

GAO, Y. et al. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating

agents: A review. **Science of the Total Environment**, v. 746, p. 141094, 2020.

GHIACI, M. et al. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. **Separation and Purification Technology**, v. 40, n. 3, p. 217–229, 2004.

GHOSH, A. et al. Structural and electrochemical properties of babassu coconut mesocarp-generated activated carbon and few-layer graphene. **Carbon**, v. 145, n. 2019, p. 175–186, 2019.

GHOULEH, Z.; GUTHRIE, R. I. L.; SHAO, Y. Production of carbonate aggregates using steel slag and carbon dioxide for carbon-negative concrete. **Journal of CO2 Utilization**, v. 18, p. 125–138, 2017.

GIRELLI, A.; SANT'ANNA, V.; KLEIN, M. P. Drying of butiá pulp by the foam-layer method and characterization of the obtained powder. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 58, n. e03050, 2023.

GOEL, C.; MOHAN, S.; DINESHA, P. CO2 capture by adsorption on biomass-derived activated char: A review. **Science of the Total Environment**, v. 798, p. 149296, 2021.

GOKCE, Y. et al. Adsorption behaviour of high performance activated carbon from demineralised low rank coal (Rawdon) for methylene blue and phenol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, 2021.

GOLIA, E. E. et al. Assessment of remediation of soils, moderately contaminated by potentially toxic metals, using different forms of carbon (charcoal, biochar, activated carbon). Impacts on contamination, metals availability and soil indices. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 28, n. April, p. 100724, 2022.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. August 2017, p. 1393–1414, 2018.

GONZALEZ-SERRANO, E. et al. Development of Porosity upon Chemical Activation of Kraft Lignin with ZnCl₂. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 11, p. 4832–4838, 1997.

GORBOUNOV, M. et al. To DoE or not to DoE ? A Technical Review on & Roadmap for Optimisation of Carbonaceous Adsorbents and Adsorption Processes. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 41, n. January, p. 111–128, 2022.

GRABER, E. R. et al. High surface area biochar negatively impacts herbicide efficacy. **Plant Soil**, v. 353, p. 95–106, 2012.

GUARDA, F. G. K. et al. Non-Hardware-Based Non-Technical Losses Detection Methods: A Review. **Energies**, v. 16, n. 2054, p. 1–27, 2023.

GUERRA, K.; DAHM, K.; DUNDORF, S. Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States. **U.S. Department of the Interior Bureau of Reclamation, Managing Water in the West**, n. 157, p. 129, 2011.

GUILHEN, S. N. et al. Pyrolytic temperature evaluation of macauba biochar for uranium adsorption from aqueous solutions. **Biomass and Bioenergy**, v. 122, n. January 2018, p. 381–390, 2019.

- GUO, T.; TIAN, W.; WANG, Y. Effect of Pore Structure on CO₂ Adsorption Performance for ZnCl₂/FeCl₃/H₂O(g) Co-Activated Walnut Shell-Based Biochar. **Atmosphere**, v. 13, n. 1110, p. 1–15, 2022.
- GUPTA, V. K. et al. Utilization of bagasse fly ash generated in the sugar industry for the removal and recovery of phenol and p-nitrophenol from wastewater. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 71, n. 2, p. 180–186, 1998.
- GUPTA, V. K.; ALI, I.; SAINI, V. K. Removal of chlorophenols from wastewater using red mud: An aluminum industry waste. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 14, p. 4012–4018, 2004.
- GUTIERREZ-ORTEGA, A. et al. A fast methodology to rank adsorbents for CO₂ capture with temperature swing adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 435, n. January, p. 15–17, 2022.
- HALALSHEH, N. et al. Breakthrough Curves Prediction of Selenite Adsorption on Chemically Modified Zeolite Using Boosted Decision Tree Algorithms for Water Treatment Applications. **Water (Switzerland)**, v. 14, n. 16, 2022.
- HANK, D. et al. Optimization of phenol adsorption onto bentonite by factorial design methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2256–2263, 2014.
- HAO, W. et al. Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO₂. **Applied Energy**, v. 112, p. 526–532, 2013.
- HAO, Z. et al. Magnetic particles modification of coconut shell-derived activated carbon and biochar for effective removal of phenol from water. **Chemosphere**, v. 211, p. 962–969, 2018.
- HAUBERT, L. et al. Tolerance to benzalkonium chloride and antimicrobial activity of *Butia odorata* Barb. Rodr. extract in *Salmonella* spp. isolates from food and food environments. **Food Research International**, v. 116, n. July 2018, p. 652–659, 2019.
- HE, Q. et al. Artificial intelligence application in a renewable energy-driven desalination system: A critical review. **Energy and AI**, v. 7, p. 100123, 2022.
- HERNÁNDEZ-BARRETO, D. F.; GIRALDO, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C. Dataset on adsorption of phenol onto activated carbons: Equilibrium, kinetics and mechanism of adsorption. **Data in Brief**, v. 32, 2020.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, p. 183–191, 1998.
- HOFFMANN, J. F. et al. *Butia* spp. (Arecaceae): An overview. **Scientia Horticulturae**, v. 179, p. 122–131, 2014.
- HOFFMANN, J. F. et al. Stability of bioactive compounds in butiá (*Butia odorata*) fruit pulp and nectar. **Food Chemistry**, v. 237, p. 638–644, dez. 2017.
- HOREMANS, J. A. et al. Weather, pollution and biotic factors drive net forest - atmosphere exchange of CO₂ at different temporal scales in a temperate-zone mixed forest. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 291, n. October 2018, p. 108059, 2020.
- HSIEH, C. T.; TENG, H. Liquid-phase adsorption of phenol onto activated carbons prepared with different activation levels. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 230, n. 1, p.

171–175, 2000.

HU, G. et al. Screening Amino Acid Salts as Rate Promoters in Potassium Carbonate Solvent for Carbon Dioxide Absorption. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 4, p. 4280–4286, 2017a.

HU, G. et al. Carbon dioxide capture by solvent absorption using amino acids: A review. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 11, p. 2229–2237, 2018.

HU, J. et al. Insight into the effect of ZnCl₂ on analytical pyrolysis behavior of cellulolytic enzyme corn stover lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, n. July, p. 444–450, 2017b.

HUANG, Y. et al. Microwave pyrolysis of rice straw to produce biochar as an adsorbent for CO₂ capture. **Energy**, v. 84, p. 75–82, 2015.

IBRAHIM, M.; VO, X. V. Exploring the relationships among innovation, financial sector development and environmental pollution in selected industrialized countries. **Journal of Environmental Management**, v. 284, n. January, p. 112057, 2021.

IDREES, M. et al. Animal manure-derived biochars produced via fast pyrolysis for the removal of divalent copper from aqueous media. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 109–118, 2018.

IEA. **Capacity of large-scale CO₂ capture projects, current and planned vs. the Net Zero Scenario, 2020-2030**. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/capacity-of-large-scale-co2-capture-projects-current-and-planned-vs-the-net-zero-scenario-2020-2030>>. Acesso em: 6 jan. 2023.

IGALAVITHANA, A. D. et al. Gasification biochar from biowaste (food waste and wood waste) for effective CO₂ adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 391, n. May 2019, p. 121147, 2020.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 9, n. 3, p. 157–177, 2014.

IUPAC. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 577–638, 1972.

JAIN, A. K. et al. A comparative study of adsorbents prepared from industrial wastes for removal of dyes. **Separation Science and Technology**, v. 38, n. 2, p. 463–481, 2003.

JAIN, A. K. et al. Removal of Chlorophenols Using Industrial Wastes. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 4, p. 1195–1200, 2004.

JIMÉNEZ, S. et al. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, 2018.

JIMÉNEZ, S. et al. Produced water treatment by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 666, p. 12–21, 2019.

JIN, J. et al. Influence of pyrolysis temperature on properties and environmental safety of heavy metals in biochars derived from municipal sewage sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 320, p. 417–426, 2016.

JUANG, R. S.; TSENG, R. L.; WU, F. C. Role of microporosity of activated carbons on their adsorption abilities for phenols and dyes. **Adsorption**, v. 7, n. 1, p. 65–72, 2001.

- KARIMI, M. 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**, v. 57, n. January, 2022.
- KASPERISKI, F. M. et al. Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: Highly efficient removal of captopril from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 919–929, 2018.
- KERKHOFF, C. M. et al. Adsorption of ketoprofen and paracetamol and treatment of a synthetic mixture by novel porous carbon derived from *Butia capitata* endocarp. **Journal of Molecular Liquids**, v. 339, p. 117184, 2021.
- KHALID, A. et al. Synthesis, characterization and applications of nano/micro carbonaceous inerts: A review. **Procedia Structural Integrity**, v. 9, p. 116–125, 2018.
- KHALIDY, R.; SANTOS, R. M. The fate of atmospheric carbon sequestered through weathering in mine tailings. **Minerals Engineering**, v. 163, p. 106767, 15 mar. 2021.
- KHANJIHANI, A. et al. Organizational, professional, and patient characteristics associated with artificial intelligence adoption in healthcare: A systematic review. **Health Policy and Technology**, v. 11, n. 1, 2022.
- KHARE, P.; KUMAR, A. Removal of phenol from aqueous solution using carbonized *Terminalia chebula*-activated carbon: process parametric optimization using conventional method and Taguchi's experimental design, adsorption kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Applied Water Science**, v. 2, n. 4, p. 317–326, 2012.
- KIM, H.; KOEHLER, G. J. Theory and practice of decision tree induction. **Omega**, v. 23, n. 6, p. 637–652, 1995.
- KIM, S. S.; AGBLEVOR, F. A. Pyrolysis characteristics and kinetics of chicken litter. **Waste Management**, v. 27, n. 1, p. 135–140, 2007.
- KIM, S. S.; AGBLEVOR, F. A.; LIM, J. Fast pyrolysis of chicken litter and turkey litter in a fluidized bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 247–252, 2009.
- KOBELNIK, M. et al. Thermal behavior and chromatographic characterization of oil extracted from the nut of the *Butia* (*Butia capitata*). **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 123, n. 3, p. 2517–2522, 2016.
- KUMAR, A. et al. A green approach towards sorption of CO₂ on waste derived biochar. **Environmental Research**, v. 214, n. June, 2022.
- LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Svenska Vetenskapsakademien**, v. 24, p. 1–39, 1898.
- LAKSHMI, D. et al. Artificial intelligence (AI) applications in adsorption of heavy metals using modified biochar. **Science of the Total Environment**, v. 801, 2021.
- LÁSZLÓ, K. et al. Porous carbon from polymer waste materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 151, n. 1–2, p. 311–320, 1999.
- LÁSZLÓ, K.; PODKOŚCIELNY, P.; DĄBROWSKI, A. Heterogeneity of polymer-based active carbons in adsorption of aqueous solutions of phenol and 2,3,4-trichlorophenol. **Langmuir**, v. 19, n. 13, p. 5287–5294, 2003.

- LÁSZLÓ, K.; SZUCS, A. Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions. **Carbon**, v. 39, n. 13, p. 1945–1953, 2001.
- LAWAL, A. A. et al. Effect of oil palm biomass cellulosic content on nanopore structure and adsorption capacity of biochar. **Bioresource Technology**, v. 332, n. January, p. 125070, 2021.
- LEI, L. et al. Taming structure and modulating carbon dioxide (CO₂) adsorption isosteric heat of nickel-based metal organic framework (MOF-74(Ni)) for remarkable CO₂ capture. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 612, p. 132–145, 2022.
- LEITE, A. B. et al. Activated carbons from avocado seed: optimisation and application for removal of several emerging organic compounds. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7647–7661, 2018.
- LELANDAIS, L. et al. Analysis of 5.5 years of atmospheric CO₂, CH₄, CO continuous observations (2014–2020) and their correlations, at the Observatoire de Haute Provence, a station of the ICOS-France national greenhouse gases observation network. **Atmospheric Environment**, p. 119020, mar. 2022.
- LI, B. et al. Application and Properties of Microporous Carbons Activated by ZnCl₂: Adsorption Behavior and Activation Mechanism. **ACS Omega**, v. 5, n. 16, p. 9398–9407, 2020.
- LI, J. et al. Microbial communities in the functional areas of a biofilm reactor with anaerobic–aerobic process for oily wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 7–15, 2017.
- LI, M.; XIAO, R. Preparation of a dual Pore Structure Activated Carbon from Rice Husk Char as an Adsorbent for CO₂ Capture. **Fuel Processing Technology**, v. 186, n. December 2018, p. 35–39, 2019.
- LI, S.-Q. et al. Properties of Pyrolytic Chars and Activated Carbons Derived from Pilot-Scale Pyrolysis of Used Tires. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 55, n. 9, p. 1315–1326, 2005.
- LI, S. et al. Predicting biochar properties and functions based on feedstock and pyrolysis temperature: A review and data syntheses. **Journal of Cleaner Production**, v. 215, p. 890–902, 2019.
- LI, S. et al. A review on biomass-derived CO₂ adsorption capture: Adsorbent, adsorber, adsorption, and advice. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 152, n. September 2020, p. 111708, 2021.
- LIAO, Q.; SUN, J.; GAO, L. The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 312, n. 2–3, p. 160–165, 2008.
- LIU, H. et al. Evaluation of animal hairs-based activated carbon for sorption of norfloxacin and acetaminophen by comparing with cattail fiber-based activated carbon. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 101, p. 156–165, 2013.
- LIU, S. et al. Facile synthesis of Cu(II) impregnated biochar with enhanced adsorption activity for the removal of doxycycline hydrochloride from water. **Science of the Total**

Environment, v. 592, p. 546–553, 2017.

LIU, W. J. et al. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. **Bioresource Technology**, 2011.

LIU, W. J.; JIANG, H.; YU, H. Q. Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion. **Energy and Environmental Science**, v. 12, n. 6, p. 1751–1779, 2019.

LIU, X. et al. Microwave-assisted ammonia modification of activated carbon for effective removal of phenol from wastewater: DFT and experiment study. **Applied Surface Science**, v. 518, n. March, 2020.

LOBATO-PERALTA, D. R. . et al. Advances in activated carbon modification, surface heteroatom configuration, reactor strategies, and regeneration methods for enhanced wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, p. 124530, 2020.

LONAPPAN, L. et al. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. **Waste Management**, v. 49, p. 537–544, 2016.

LUA, A. C.; YANG, T. Effects of vacuum pyrolysis conditions on the characteristics of activated carbons derived from pistachio-nut shells. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 364–372, 2004.

LUA, A. C.; YANG, T.; GUO, J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, n. 2, p. 279–287, 2004.

LUNARDI, H. et al. **PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE ENDOCARPOS DE BUTIA Yatay PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO**. XXXVIII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. **Anais...**2017

LUO, S. et al. Preparation and characterization of amine-functionalized sugarcane bagasse for CO₂ capture. **Journal of Environmental Management**, v. 168, p. 142–148, 2016.

LÜTKE, S. F. et al. Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 2019.

MA, J. et al. Changes in the pore structure of modified sludge-activated carbon and its effect on the adsorption characteristics of CO₂ under high pressure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 345, n. September, p. 112255, 2022a.

MA, Q. et al. One-step synthesis of microporous nitrogen-doped biochar for efficient removal of CO₂ and H₂S. **Fuel**, v. 289, n. May 2020, p. 119932, 2021.

MA, X. et al. In-situ activated ultramicroporous carbon materials derived from waste biomass for CO₂ capture and benzene adsorption. **Biomass and Bioenergy**, v. 158, n. August 2021, 2022b.

MADHUSHA, C. et al. Synthesis and structural characterization of copper nanoparticles doped activated carbon derived from coconut coir for drinking water purification. **Materials Today Chemistry**, v. 27, p. 101312, 2023.

MADZAKI, H.; AZLINA, W.; AB, W. Carbon Dioxide Adsorption on Sawdust Biochar. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 718–725, 2016.

MAIA, D. S. V. et al. Biofilm formation by *Staphylococcus aureus* isolated from food poisoning outbreaks and effect of *Butia odorata* Barb. Rodr. Extract on planktonic and biofilm cells. **Lwt**, v. 117, n. April 2019, p. 108685, 2020.

MANERA, C.; PERONDI, D.; GODINHO, M. **Production of micro-mesoporous activated carbons from various citrus waste**. IV Congresso Internacional de Biomassa. **Anais...**Curitiba, Brazil: 2019

MARRAKCHI, F.; HAMEED, B. H.; HUMMADI, E. H. Mesoporous biohybrid epichlorohydrin crosslinked chitosan/carbon–clay adsorbent for effective cationic and anionic dyes adsorption. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 1079–1086, 2020.

MARTINS, P. F. et al. **Extração Do Óleo Essencial Da Amêndoa Do Butiá Capitata**. Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais...**2015

MEHRPOOYA, M.; ESFILAR, R.; MOOSAVIAN, S. M. A. Introducing a novel air separation process based on cold energy recovery of LNG integrated with coal gasification, transcritical carbon dioxide power cycle and cryogenic CO₂ capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1749–1764, 2017.

MOHAMED, E. F. et al. Competitive adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using sludge-based activated carbon. **Environmental Technology**, v. 32, n. 12, p. 1325–1336, 2011.

MOHAMMED, N. A. S. et al. Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Management**, v. 226, n. August, p. 377–385, 2018.

MOJOUDI, N. et al. Phenol adsorption on high microporous activated carbons prepared from oily sludge: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Scientific Reports**, v. 9, p. 19352, 2019.

MOOSAVI, S. et al. A study on machine learning methods' application for dye adsorption prediction onto agricultural waste activated carbon. **Nanomaterials**, v. 11, n. 10, 2021.

MORAIS, M. M. et al. **Adsorção De Azul De Metileno Em Partículas De Endocarpos De Butiás**. Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. **Anais...**São Carlos-SP: 2015

MOURA, R. C. DE et al. Biometria de frutos e sementes de *Butia capitata* (Mart.) Beccari (Arecaceae), em vegetação natural no Norte de Minas Gerais, Brasil. **Biota Neotropica**, v. 10, n. 2, p. 415–419, jun. 2010.

MOURÃO, P. A. M. et al. Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 2, p. 241–246, 2011.

MOUTINHO, V. H. P. et al. Propriedades químicas e energéticas de madeiras amazônicas do segundo ciclo de corte. **Floresta e Ambiente**, v. 23, n. 3, p. 443–449, 2016.

MUKHERJEE, M. et al. Ultrasonic assisted graphene oxide nanosheet for the removal of phenol containing solution. **Environmental Technology and Innovation**, v. 13, p. 398–407, 2019.

MULTHAUPT, H.; BOTTKE, P.; WARK, M. Enhanced Breaking of Lignin and Mesopore

Formation in Zinc Chloride Assisted Hydrothermal Carbonization of Waste Biomasses. **Journal of Carbon Research**, v. 7, n. 4, p. 77, 2021.

MUMBACH, G. D. et al. Investigation on prospective bioenergy from pyrolysis of butia seed waste using TGA-FTIR: Assessment of kinetic triplet, thermodynamic parameters and evolved volatiles. **Renewable Energy**, v. 191, p. 238–250, 2022.

MUNAJAD, A.; SUBROTO, C.; SUWARNO. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis of transformer paper in mineral oil-paper composite insulation under accelerated thermal aging. **Energies**, v. 11, n. 2, 2018.

NAMANE, A. et al. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . **Journal of Hazardous Materials**, v. 119, n. 1–3, p. 189–194, 2005.

NASRI, N. S. et al. Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture. **Journal of Cleaner Production**, v. 71, p. 148–157, 2014.

NASRIFAR, K.; MOSHFEGHIAN, M. Thermodynamics of carbon dioxide mixtures at cryogenic conditions. **Cryogenics**, v. 121, n. November 2021, p. 103404, 2022.

NAZIR, G.; REHMAN, A.; PARK, S. J. Valorization of shrimp shell biowaste for environmental remediation: Efficient contender for CO_2 adsorption and separation. **Journal of Environmental Management**, v. 299, n. June, p. 113661, 2021.

NOORANI, N.; MEHRDAD, A.; ZAREI DIZNAB, R. Thermodynamic study on carbon dioxide absorption in vinyl imidazolium–amino acid ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, v. 557, p. 113433, 2022.

NORONHA, A. P.; BARBIERI, R. L.; SOSINSKI JUNIOR, E. E. **FESTA DO BUTIÁ: VALORIZAÇÃO E CONSERVAÇÃO DE BUTIA YATAY NO RIO GRANDE DO SUL, BRASIL**. Anais do X Simpósio de Recursos Genéticos para América Latina e Caribe. **Anais...2015**

NUNES, I. DOS S. et al. Valorization of Different Fractions from Butiá Pomace by Pyrolysis: H_2 Generation and Use of the Biochars for CO_2 Capture. **Molecules**, v. 27, n. 21, p. 7515, 3 nov. 2022.

OGUNGBENRO, A. E. et al. Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO_2 capture. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4245–4252, 2018.

OLIVEIRA, L. M. C. et al. Modelling of a pressure swing adsorption unit by deep learning and artificial Intelligence tools. **Chemical Engineering Science**, v. 224, 2020.

OTERO, M. et al. Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge. **Dyes and Pigments**, v. 57, n. 1, p. 55–65, 2003.

OZDEMIR, I. et al. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 200–206, 2014.

OZGUN, H. et al. Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 8, p. 1576–1583, 2013.

PARK, J. E. et al. High Surface Area–Activated Carbon Production from Cow Manure

Controlled by Heat Treatment Conditions. **Processes**, v. 10, n. 7, 2022.

PARRA, J. S. et al. Phosphorus adsorption prediction through Decision Tree Algorithm under different topographic conditions in sugarcane fields. **Catena**, v. 213, n. February, 2022.

PARSHETTI, G. K.; CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Biomass derived low-cost microporous adsorbents for efficient CO₂ capture. **Fuel**, v. 148, p. 246–254, 2015.

PEDRON, F. DE A.; MENEZES, J. P.; MENEZES, N. L. DE. Parâmetros biométricos de fruto, endocarpo e semente de butiazeiro. **Ciência Rural**, v. 34, n. 2, p. 585–586, 2005.

PERALTA, S. L. et al. Self-etching dental adhesive containing a natural essential oil: anti-biofouling performance and mechanical properties. **Biofouling**, v. 29, n. 4, p. 345–355, 2013.

PERALTA, S. L. et al. Cytotoxicity, genotoxicity and antibiofilm activity on *Streptococcus mutans* of an experimental self-etching adhesive system containing natural *Butia capitata* oil. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 78, n. May, p. 95–101, 2017.

PERONDI, D. et al. Steam gasification of poultry litter biochar for bio-syngas production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 109, p. 478–488, 2017.

PETERS, B. Prediction of pyrolysis of pistachio shells based on its components hemicellulose, cellulose and lignin. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1993–1998, 2011.

PETERSON, S. C. et al. Increasing biochar surface area: Optimization of ball milling parameters ☆. **Powder Technology**, v. 228, p. 115–120, 2012.

PETROVIC, B.; GORBOUNOV, M.; SOLTANI, S. M. Influence of surface modification on selective CO₂ adsorption: A technical review on mechanisms and methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 312, n. September 2020, p. 110751, 2021.

PEZOTI JR., O. . et al. Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 4401–4407, 2014.

PIN, C. F. et al. Uso do Bagaço de Butiá no Tratamento de Efluentes para a Remoção de Corante / Use of Butiá Bagasse in the Treatment of Effluents for the Removal of Dye. **Brazilian Journal of Animal and Environmental Research**, v. 4, n. 1, p. 798–812, 2021.

PIRES, J.; JUŻKÓW, J.; PINTO, M. L. Amino acid modified montmorillonite clays as sustainable materials for carbon dioxide adsorption and separation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 544, n. November 2017, p. 105–110, 2018.

PIRZADEH, K.; GHOREYSHI, A. A. Phenol removal from aqueous phase by adsorption on activated carbon prepared from paper mill sludge. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 34–36, p. 6505–6518, 2014.

POLETTO, M. et al. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148–153, 2012.

PRAMANIK, P. 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.

PRAUCHNER, M. J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 152, p.

163–171, 2012.

PRESSER, V. et al. Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon. **Energy and Environmental Science**, v. 4, n. 8, p. 3059–3066, 2011.

PU, Q. et al. Systematic study of dynamic CO₂ adsorption on activated carbons derived from different biomass. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 887, p. 161406, 2021.

QUAN, C. 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.

RAMOS, R. L. et al. Fouling in the membrane distillation treating superficial water with phenolic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 437, n. November 2021, 2022a.

RAMOS, R. L. et al. Direct contact membrane distillation as an approach for water treatment with phenolic compounds. **Journal of Environmental Management**, v. 303, n. November 2021, 2022b.

RANGARAJAN, T.; HEYDARI, A.; HENNI, A. State of the Art Treatment of Produced Water. In: **Water Treatment**. [s.l.] InTech, 2013.

RAO, J. R.; VIRARAGHAVAN, T. Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass. **Bioresource Technology**, v. 85, n. 2, p. 165–171, 2002.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. A review on recent technological advancement in the activated carbon production from oil palm wastes. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 277–290, 2017.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S.; HAMEED, B. H. Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon. **Energy**, v. 61, p. 440–446, 2013.

RAZA, W. et al. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 1–18, 2019.

REIZNAUTT, C. M. et al. Development and properties of endodontic resin sealers with natural oils. **Journal of Dentistry**, v. 104, n. November 2020, p. 103538, 2021.

RIVAS, M.; BARILANI, A. Diversidad, potencial productivo y reproductivo de los palmares de *Butia capitata* (MART.) becc. de Uruguay. **Agrociencia**, v. III, n. 1, p. 11–20, 2004.

ROCHA, E. P. A. et al. Kinetics of pyrolysis of some biomasses widely available in Brazil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, n. 3, p. 1445–1454, 2017.

ROCHELLE, G. T. Amine Scrubbing for CO₂ Capture. **Science**, v. 325, n. 5948, p. 1652–1654, 2009.

ROCKETT, F. C. et al. Phenolic compounds and antioxidant activity in vitro and in vivo of *Butia* and *Opuntia* fruits. **Food Research International**, v. 137, n. July, 2020.

RODRIGUES, L. M. . et al. Adsorção do corante azul de metileno pelo bagaço de butiá para o tratamento de efluentes. In: BONATTO, F.; A., H.; DALLAMUTA, J. (Eds.). . **Impactos das Tecnologias nas Engenharias 4**. 1. ed. Ponta Grossa-PR: Atena Editora, 2019. p. 168–175.

ROOSTAEI, N.; TEZEL, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 70, n. 2, p. 157–164, 2004.

ROSSETO, V. et al. **Caracterização Física, Química E Térmica De Endocarpos De Butiás**. Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...** Florianópolis: 2014

ROVANI, S. et al. Synthesis and characterisation of activated carbon from agroindustrial waste - Preliminary study of 17 β -estradiol removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2128–2137, 2016.

RUIZ-OJEDA, M.; FONSECA, L.; AMADO-GONZÁLEZ, E. Optimization of activated carbon production from chicken manure by chemical activation with KOH and H₃PO₄. **Chemical Engineering Transactions**, v. 50, p. 115–120, 2016.

SABLE, S. S. et al. Catalytic oxidative degradation of phenol using iron oxide promoted sulfonated-ZrO₂ by Advanced Oxidation Processes (AOPs). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 91, p. 434–440, 2018.

SABRI, M. A. et al. Current and future perspectives on catalytic-based integrated carbon capture and utilization. **Science of the Total Environment**, v. 790, p. 148081, 2021.

SALARI, M. et al. High performance removal of phenol from aqueous solution by magnetic chitosan based on response surface methodology and genetic algorithm. **Journal of Molecular Liquids**, v. 285, p. 146–157, 2019.

SALEH, T. A. et al. Statistical analysis of phenols adsorption on diethylenetriamine-modified activated carbon. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 960–968, 2018.

SALES, F. R. P. et al. Wastewater treatment using adsorption process in column for agricultural purposes. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 14, n. 1, p. 1, 21 jan. 2019.

SARKAR, M.; ACHARYA, P. K. Use of fly ash for the removal of phenol and its analogues from contaminated water. **Waste Management**, v. 26, n. 6, p. 559–570, 2006.

SARWAR, A. et al. Synthesis and characterization of biomass-derived surface-modified activated carbon for enhanced CO₂ adsorption. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 46, n. January, p. 101476, 2021.

SATTARI, M. T. et al. Estimation of sodium adsorption ratio in a river with kernel-based and decision-tree models. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 9, 2020.

SAYĞILI, H.; GÜZEL, F. High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 113, p. 995–1004, fev. 2016.

SAYLILI, H.; GÜZEL, F.; ÖNAL, Y. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. **Journal of Cleaner Production**, v. 93, p. 84–93, 2015.

SCIAVICCO, G. et al. The Voice of COVID19: Breath and Cough Recording Classification with Temporal Decision Trees and Random Forests. **SSRN Electronic Journal**, v. 137, n. December 2022, 2022.

SERAFIN, J. 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.

SGORLA DA SILVA, V. et al. Caracterização de resíduos gerados na colheita e no beneficiamento da macieira para fins energéticos em leitos fluidizados polidispersos. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 12, n. 2, p. 45–67, 2018.

SHAFAWI, A. N. et al. Recent advances in developing engineered biochar for CO₂ capture: An insight into the biochar modification approaches. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106869, 2021.

SHARAN, R.; SINGH, G.; GUPTA, S. K. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution onto Fly Ash from a Thermal. **Adsorption Science & Technology**, v. 27, n. 3, p. 267–279, 2009.

SHEN, Y.; FU, Y. KOH-activated rice husk char via CO₂ pyrolysis for phenol adsorption. **Materials Today Energy**, 2018.

SHI, J. et al. Nitrogen doped hierarchically porous carbon derived from glucosamine hydrochloride for CO₂ adsorption. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, n. July, p. 444–449, 2017.

SHI, J.; XING, D.; LI, J. FTIR studies of the changes in wood chemistry from wood forming tissue under inclined treatment. **Energy Procedia**, v. 16, n. PART B, p. 758–762, 2012.

SHIOMI, R. et al. A study on operating lifetime estimation for electrical components in power grids on the basis of analysis of maintenance records. **Journal of International Council on Electrical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 45–52, 2019.

SILVA, M. C. F. DA et al. KOH activated carbons from Brazil nut shell: Preparation, characterization, and their application in phenol adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 187, p. 387–396, 2022.

SILVA, M. C. et al. H₃PO₄-activated carbon fibers of high surface area from banana tree pseudo-stem fibers: Adsorption studies of methylene blue dye in batch and fixed bed systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 324, 2021.

SINGH, G. et al. Single step synthesis of activated bio-carbons with a high surface area and their excellent CO₂ adsorption capacity. **Carbon**, v. 116, p. 448–455, 2017a.

SINGH, G. et al. Heteroatom functionalized activated porous biocarbons and their excellent performance for CO₂ capture at high pressure. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 40, p. 21196–21204, 2017b.

SINGH, J.; BASU, S.; BHUNIA, H. CO₂ capture by modified porous carbon adsorbents: Effect of various activating agents. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 102, p. 438–447, 2019.

SINGH, P.; SRIVASTAVA, R. Utilization of bio-inspired catalyst for CO₂ reduction into green fuels: Recent advancement and future perspectives. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 53, n. October, p. 101748, 2021.

SINGH, S. et al. Graphene - Based membranes for carbon dioxide separation. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 49, n. April, p. 101544, 2021.

SINHA, A. et al. Oxidative degradation of strong acetic acid liquor in wastewater emanating from hazardous industries. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 10, p. 3101–3107, 2007.

SOARES, K. P. et al. Palms (Arecaceae) from Rio Grande do Sul, Brazil | Palmeiras

- (Arecaceae) no Rio Grande do Sul, Brasil. **Rodriguésia**, v. 65, n. 1, p. 113–139, 2014.
- SOARES, K. P.; LONGHI, S. J. UMA NOVA ESPÉCIE DE *Butia* (BECC.) BECC. (ARECACEAE) PARA O RIO GRANDE DO SUL, BRASIL. **Ciência Florestal**, v. 21, p. 203–208, 2011.
- SONG, J. et al. Superior carbon-based CO₂ adsorbents prepared from poplar anthers. **Carbon**, v. 69, p. 255–263, 2014.
- SOSINSKI, Ê. E. et al. On the ecological recognition of *Butia* palm groves as integral ecosystems: Why do we need to widen the legal protection and the in situ/on-farm conservation approaches? **Land Use Policy**, v. 81, n. October 2018, p. 124–130, 2019.
- SRIVASTAVA, V. C. et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, n. 1–2, p. 89–104, 2006.
- STREAT, M.; PATRICK, J. W.; PEREZ, M. J. C. Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 467–472, 1995.
- STREAT, M.; SWEETLAND, L. A. Physical and adsorptive properties of Hypersol-Macronet™ polymers. **Reactive and Functional Polymers**, v. 35, n. 1–2, p. 99–109, 1997.
- STREIT, A. F. M. et al. Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 277–287, 2019.
- SUN, C. et al. Selective Molecular Sieving through a Large Graphene Nanopore with Surface Charges. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 10, n. 22, p. 7188–7194, 2019a.
- SUN, J. et al. Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different oxidation degrees. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 563, p. 22–30, 2019b.
- SUN, L. et al. From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 21, p. 6462–6470, 2013.
- SUN, X. et al. Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes. **Desalination**, v. 355, p. 68–74, 2015.
- SUN, Y. et al. Organics removal, nitrogen removal and N₂O emission in subsurface wastewater infiltration systems amended with/without biochar and sludge. **Bioresource Technology**, v. 249, n. October 2017, p. 57–61, 2018.
- TAWALBEH, M. et al. Highly permeable tubular silicalite-1 membranes for CO₂ capture. **Science of the Total Environment**, v. 676, p. 305–320, 2019.
- TAY, T.; UCAR, S.; KARAGÖZ, S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass. v. 165, p. 481–485, 2009.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI - T204 CM - Solvent Extractives of Wood and Pulp** Technical Association of the Pulp and Paper Industry, , 1997.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T222 om-02 - Acid-insoluble lignin in wood and pulp** Technical Association of the Pulp and Paper Industry, , 1997.

Industry, , 2006.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

TERREROS-MECALCO, J.; GUZMÁN-LÓPEZ, O.; GARCÍA-SOLORIO, L. Simultaneous aerobic-anaerobic biodegradation of an industrial effluent of polymeric resins with high phenol concentration at different organic loading rates in a non-conventional UASB type reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, n. October 2021, p. 1–12, 2022.

THUE, P. S. et al. Preparation, characterization and application of microwave-assisted activated carbons from wood chips for removal of phenol from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 1067–1080, 2016.

TOPCU, N. S. et al. Evaluation of Poultry Manure: Combination of Phosphorus Recovery and Activated Carbon Production. **ACS Omega**, v. 7, n. 24, p. 20710–20718, 2022.

TOPRAK, A.; KOPAC, T. Carbon Dioxide Adsorption Using High Surface Area Activated Carbons from Local Coals Modified by KOH, NaOH and ZnCl₂ Agents. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 15, n. 3, p. 20160042, 2017.

TORIBIO-CUAYA, H.; PEDRAZA-SEGURA, L.; MACÍAS-BRAVO, S. Biological and Physical Sciences Characterization of Lignocellulosic Biomass Using Five Simple Steps. **Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences**, v. 4, n. 5, p. 28–49, 2014.

TRIPATHI, A.; BEJ, N.; DAS, S. Membranes for Carbon Dioxide Separation on a Small Scale: State of Art, Challenges and Applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106860, 2021.

TRIPATHY, A. et al. High supercapacitive performance of food waste extracted activated carbon. **Bioresource Technology Reports**, v. 20, n. October, p. 101241, 2022.

TSAI, W.-T.; HUANG, P.-C.; LIN, Y.-Q. Reusing Cow Manure for the Production of Activated Carbon Using Potassium Hydroxide (KOH) Activation Process and Its Liquid-Phase Adsorption Performance. **Processes**, v. 7, n. 10, p. 737, 14 out. 2019.

ÜNER, O.; BAYRAK, Y. The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundo donax*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 268, n. January, p. 225–234, 2018.

VEIL, J. A. et al. **A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane U. S. Department of Energy**. Washington, DC, USA: US Department of Energy, 2004.

VENTURA, L. DE J. M. et al. Cytological aspects of *Butia capitata* (Arecaceae) fruit maturation and senescence. **Scientia Horticulturae**, v. 297, n. January, 2022.

VIEIRA, B. M. et al. The synthesis and characterization of *Butia capitata* seed oil as a FAME feedstock. **Fuel**, v. 184, p. 533–535, 2016.

VILLEGAS, L. G. C. et al. A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 3, p. 157–167, 2016.

WANG, B. L.; GUO, Z. Q.; WEI, X. H. Recent advances on oxazolidinones synthesized from carbon dioxide. **Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v.

51, n. 1, p. 85–100, 2023.

WANG, J. et al. Recent advances in solid sorbents for CO₂ capture and new development trends. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. January 2011, p. 3478–3518, 2014.

WANG, L. et al. Recovery of rare earth by electro-sorption with sodium diphenylamine sulfonate modified activated carbon electrode. **Separation and Purification Technology**, v. 292, n. April, p. 121005, 2022.

WANG, Q. et al. CO₂ dual roles in food scraps-derived biochar activation to enhance lead adsorption capacity. **Science of the Total Environment**, v. 784, p. 147218, 2021.

WANG, S. H.; CHANG, F. C. Cu(II) and Au(III) recovery with electrospun lignosulfonate CO₂-activated carbon fiber. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 203, n. November 2021, p. 505–514, 2022.

WANG, Z. et al. Treatment of Lurgi coal gasification wastewater in pre-denitrification anaerobic and aerobic biofilm process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 899–905, 2013.

WEDLER, C.; SPAN, R. A pore-structure dependent kinetic adsorption model for consideration in char conversion – Adsorption kinetics of CO₂ on biomass chars. **Chemical Engineering Science**, v. 231, p. 116281, 2021.

WEI, H. et al. Biomass-derived nitrogen-doped porous carbon with superior capacitive performance and high CO₂ capture capacity. **Electrochimica Acta**, v. 266, p. 161–169, 2018.

WEI, X. et al. Adsorption of phenol from aqueous solution on activated carbons prepared from antibiotic mycelial residues and traditional biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 242, n. November 2022, 2023.

WILSON, P.; VIJAYAN, S.; PRABHAKARAN, K. Nitrogen doped microporous carbon by ZnCl₂ activation of protein. **Materials Research Express**, v. 4, p. 095602, 2017.

WJIHI, S. et al. Advanced interpretation of CO₂ adsorption thermodynamics onto porous solids by statistical physics formalism. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, n. August 2020, p. 126669, 2021.

XIE, W. et al. Effects of gas components, reservoir property and pore structure of shale gas reservoir on the competitive adsorption behavior of CO₂ and. **Energy**, v. 254, p. 124242, 2022.

XUE, Y. et al. Relationship of cellulose and lignin contents in biomass to the structure and RB-19 adsorption behavior of activated carbon. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 20, p. 16493–16502, 2018.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12–13, p. 1781–1788, 2007.

YANG, J. et al. Artificial intelligence simulation of water treatment using a novel bimodal micromesoporous nanocomposite. **Journal of Molecular Liquids**, v. 340, p. 32–40, 2021.

YANG, Q. et al. Performance of sesame straw cellulose, hemicellulose, and lignin biochars as adsorbents in removing benzo(a)pyrene from edible oil. **Food Science and Technology**, v. 42, n. e49021, 2022.

YANG, S. et al. ZnCl₂ Induced Hierarchical Porous Carbon for Zinc-Ion Hybrid

- Supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 554, n. October 2022, p. 2–7, 2023.
- YE, Z. et al. Tackling environmental challenges in pollution controls using artificial intelligence: A review. **Science of the Total Environment**, v. 699, p. 134279, 2020.
- YILDIZ, M. G. et al. CO₂ capture over amine-functionalized MCM-41 and SBA-15: Exploratory analysis and decision tree classification of past data. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 31, n. March, p. 27–42, 2019a.
- YILDIZ, Z. et al. Pyrolysis and optimization of chicken manure wastes in fluidized bed reactor: CO₂ capture in activated bio-chars. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 130, p. 297–305, 2019b.
- YOUSEF, R. I.; EL-ESWED, B. The effect of pH on the adsorption of phenol and chlorophenols onto natural zeolite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 334, p. 92–99, 2009.
- ZANUTTINI, M. S.; PISARELLO, M. L.; QUERINI, C. A. Butia Yatay coconut oil: Process development for biodiesel production and kinetics of esterification with ethanol. **Energy Conversion and Management**, v. 85, p. 407–416, 2014.
- ZAZYCKI, M. A. et al. New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 171, p. 57–65, 2018.
- ZHANG, F. et al. Utilization of bark waste of *Acacia mangium*: The preparation of activated carbon and adsorption of phenolic wastewater. **Industrial Crops and Products**, v. 160, n. November 2020, p. 113157, 2021.
- ZHANG, J. et al. Influence of different precursors on the characteristic of nitrogen-enriched biochar and SO₂ adsorption properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 385, n. December 2019, p. 123932, 2020.
- ZHANG, X. et al. Nitrogen enriched biochar modified by high temperature CO₂-ammonia treatment: Characterization and adsorption of CO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 257, p. 20–27, 2014.
- ZHANG, X. et al. Adsorptive and capacitive properties of the activated carbons derived from pig manure residues. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103066, 2019.
- ZHANG, X. et al. Preparation and evaluation of fine-tuned micropore biochar by lignin impregnation for CO₂ and VOCs adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 295, n. May, 2022a.
- ZHANG, Y. et al. Mass transfer and capture of carbon dioxide using amino acids sodium aqueous solution in microchannel. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 173, n. January, p. 108831, 2022b.
- ZHANG, Y.; QIN, J.; YI, Y. Biochar and hydrochar derived from freshwater sludge: Characterization and possible applications. **Science of the Total Environment**, v. 763, p. 144550, 2021.
- ZHAO, H. . et al. Porous ZnCl₂-Activated Carbon from Shaddock Peel: Methylene Blue Adsorption Behavior. **Materials**, v. 15, n. 895, 2022.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739–762, 2015.

ZHU, X. L. et al. Activated carbon produced from paulownia sawdust for high-performance CO₂ sorbents. **Chinese Chemical Letters**, v. 25, n. 6, p. 929–932, 2014.

ZUBBRI, N. A. et al. Enhancement of CO₂ adsorption on biochar sorbent modified by metal incorporation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 11, p. 11809–11829, 2020.

ZUEVA, S. et al. Treatment of petroleum refinery wastewater by physicochemical methods. **E3S Web of Conferences**, v. 161, p. 1–5, 2020.

ZUKAL, A. et al. The effect of pore size dimensions in isorecticular zeolites on carbon dioxide adsorption heats. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 24, n. January, p. 157–163, 2018.

ZUKAL, A.; KUBŮ, M.; PASTVA, J. Two-dimensional zeolites: Adsorption of carbon dioxide on pristine materials and on materials modified by magnesium oxide. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, n. July, p. 9–16, 2017.

APÊNDICE A – COMPILADO DE PROPRIEDADES E CAPACIDADE ADSORTIVA DE CO₂ DE DIVERSOS MATERIAIS

Tabela 23 – Valores de Área superficial específica e capacidades adsorptivas para CO₂ para adsorventes de diferentes materiais carbonáceos encontrados na literatura.

(continua)

Material	Ativação	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Adsorção de CO ₂ (mg g ⁻¹)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Fonte
Cacho de frutos de palmeira	Hidrotérmica	1.163	29,09	25	1	(PARSHETTI; CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2015)
AME.700	-	1,92	22,26	23	1	Este estudo
DES.700	-	220,43	29,62	23	1	Este estudo
FIB.700	-	183,59	34,38	23	1	Este estudo
Bagaço de Malte	H ₃ PO ₄	1.073	35,21	0	0,1	(HAO <i>et al.</i> , 2013)
Cacho de frutos de palmeira	Hidrotérmica	2.510	37,58	25	1	(PARSHETTI; CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2015)
FIB.2,5.700	ZnCl₂	308,86	41,47	23	1	Este estudo
FIB.2,5.400	ZnCl₂	776,93	42,58	23	1	Este estudo
CAR.2,5.700	ZnCl₂	1114,48	44,95	23	1	Este estudo
CAR.1,5.550	ZnCl₂	1264,36	44,96	23	1	Este estudo
DES.2,5.400	ZnCl₂	57,00	45,44	23	1	Este estudo
Dejetos de frango	-	4,38	47,98	25	-	(YILDIZ <i>et al.</i> , 2019b)
CAR.2,5.700	ZnCl₂	683,58	49,22	23	1	Este estudo

Tabela 15 – Valores de Área superficial específica e capacidades adsorptivas para CO₂ para adsorventes de diferentes materiais carbonáceos encontrados na literatura.

(continuação)

Material	Ativação	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Adsorção de CO ₂ (mg g ⁻¹)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Fonte
Cacho de frutos de palmeira	-	1.080	49,29	25	1	(PARSHETTI; CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2015)
Casca de dendê	CO ₂	167,08	50,17	30	1	(NASRI <i>et al.</i> , 2014)
DES.0,5.700	ZnCl₂	729,53	50,45	23	1	Este estudo
DES.0,5.550	ZnCl₂	286,55	50,92	23	1	Este estudo
FIB.0,5.550	ZnCl₂	1029,02	53,79	23	1	Este estudo
DES.2,5.400	ZnCl₂	243,07	54,07	23	1	Este estudo
CAR.0,5.700	ZnCl₂	636,11	56,13	23	1	Este estudo
Bagaço de Malte	Hidrotérmica	622	57,50	0	0,1	(HAO <i>et al.</i> , 2013)
DES.2,5.700	ZnCl₂	342,97	48,83	23	1	Este estudo
CAR.700	-	58,39	60,41	23	1	Este estudo
CAR.0,5.400	ZnCl₂	657,18	60,76	23	1	Este estudo
DES.0,5.400	ZnCl₂	661,81	61,63	23	1	Este estudo
FIB.0,5.700	ZnCl₂	936,33	63,26	23	1	Este estudo
FIB.0,5.400	ZnCl₂	876,51	66,00	23	1	Este estudo
Carvão de madeira de faia (char)	-	36,2	70,41	25	0,72	(WEDLER; SPAN, 2021)
Casca de dendê	-	24,5	73,06	30	1	(NASRI <i>et al.</i> , 2014)

Tabela 15 – Valores de Área superficial específica e capacidades adsorptivas para CO₂ para adsorventes de diferentes materiais carbonáceos encontrados na literatura.

(conclusão)

Material	Ativação	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Adsorção de CO ₂ (mg g ⁻¹)	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Fonte
Poliacrilonitrila	NaNH ₂	833	77,02	30	-	(SINGH; BASU; BHUNIA, 2019)
Dejetos de frango	HCl	136,75	77,02	25	-	(YILDIZ <i>et al.</i> , 2019b)
Madeira CCA	H ₃ PO ₄ /CO ₂	773	83,0	25	-	(BOTOMÉ <i>et al.</i> , 2017)
Dejetos de frango	KOH	22,22	85,82	25	-	(YILDIZ <i>et al.</i> , 2019b)
<i>Arundo donax</i>	-	16	87,18	0	1	(SINGH <i>et al.</i> , 2017a)
<i>Arundo donax</i>	ZnCl ₂	1.420	88,02	25	1	(SINGH <i>et al.</i> , 2017b)
Poliacrilonitrila	NaOH	1.020	96,82	30	-	(SINGH; BASU; BHUNIA, 2019)
Poliacrilonitrila	K ₂ CO ₃	1.250	107,38	30	-	(SINGH; BASU; BHUNIA, 2019)
Carvão	KOH	675,37	107,82	25	1	(QUAN <i>et al.</i> , 2021)
Casca de noz de macadâmia	CO ₂	425	123,23	25	1	(BAE; SU, 2013)
Casca de Arroz	CO ₂	1.097	136,43	25	1	(LI; XIAO, 2019)
Carvão	KOH	1.352,06	143,03	25	1	(QUAN <i>et al.</i> , 2021)
Pólen	KOH	1.460	150,51	25	1	(CHOI <i>et al.</i> , 2019)
Resina fenólica dopada com melamina	KOH	1.196	154,48	25	1	(CONG <i>et al.</i> , 2015)

Fonte: o autor.

APÊNDICE B – COMPILADO DE PROPRIEDADES E CAPACIDADE ADSORTIVA PARA FENOL DE DIVERSOS MATERIAIS

Tabela 24 – Valores de capacidade adsortiva de adsorventes de diferentes fontes, empregados na remoção de fenol, encontrados na literatura.
(continua)

Material	Ativação	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Adsorção de fenol (mg g ⁻¹)	Fonte
<i>Aspergillus niger</i>	H ₂ SO ₄	-	0,33	(RAO; VIRARAGHAVAN, 2002)
CAR.700	-	58,38	0,65	Este estudo
Cinzas volantes de bagaço de cana	-	-	0,67	(GUPTA <i>et al.</i> , 1998)
AME.700	-	1,92	0,94	Este estudo
Bentonita	-	-	1,71	(BANAT; AL-ASHEH; AL-MAKHADMEH, 2004)
DES.700	-	220,43	2,37	Este estudo
CA de Grãos de café	ZnCl ₂ + H ₃ PO ₄	640	3,22	(NAMANE <i>et al.</i> , 2005)
<i>Biochar</i> de madeira	-	7,233	~3,5	(HAO <i>et al.</i> , 2018)
Casca de arroz	-	-	4,5	(AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005)
Casca de nozes	-	-	4,9	(GALLO-CORDOVA <i>et al.</i> , 2017)
Pó de alto-forno	H ₂ O ₂	13	5,3	(JAIN <i>et al.</i> , 2003, 2004)
FIB.700	-	183,59	5,42	Este estudo
Char de Lodo de esgoto	-	~ 80	5,56	(OTERO <i>et al.</i> , 2003)
Cascas de castanhas	-	-	5,6	(GALLO-CORDOVA <i>et al.</i> , 2017)
Coque de petróleo	-	96,44	6,01	(AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005)
MAAP (metacrilamidoantipireno)	-	-	6,2	(ERSÖZ <i>et al.</i> , 2004)

Tabela 16 – Valores de capacidade adsortiva de adsorventes de diferentes fontes, empregados na remoção de fenol, encontrados na literatura. (continuação)

Material	Ativação	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Adsorção de fenol (mg g ⁻¹)	Fonte
Alumina com surfactante aniônico	-	0,09	6,64	(ADAK; PAL; BANDYOPADHYAY, 2006)
Zeólita com surfactante catiônico	-	-	7,4	(GHIACI <i>et al.</i> , 2004)
Lama de alto-forno	H ₂ O ₂	28	7,5	(JAIN <i>et al.</i> , 2003)
Char de casca de arroz	-	230,09	7,91	(AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005)
Carvão ativado comercial	HNO ₃ (85°C)	364,2	7,92	(SUN <i>et al.</i> , 2019b)
HEMA (hidroxietilmetacrilato)	-		8,4	(DENIZLI; ÖZKAN; UÇAR, 2001)
Nanofolhas de óxido de grafeno	-	312	9,02	(MUKHERJEE <i>et al.</i> , 2019)
DES.2,5.700	ZnCl₂	342,97	12,60	Este estudo
Carvão vegetal	-	135,3	13,28	(AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005)
FIB.2,5.400	ZnCl₂	776,93	15,26	Este estudo
Cinzas volantes de carvão	-	-	15,67	(SARKAR; ACHARYA, 2006)
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	-	72	15,88	(LIAO; SUN; GAO, 2008)
DES.0,5.400	ZnCl₂	661,81	16,20	Este estudo
FIB.2,5.700	ZnCl₂	308,86	19,10	Este estudo
CA magnético de casca de coco	Fe ₃ O ₄	416,705	~20	(HAO <i>et al.</i> , 2018)
DES.2,5.400	ZnCl₂	243,07	20,88	Este estudo
FIB.0,5.400	ZnCl₂	876,51	21,88	Este estudo
Cinzas volantes de bagaço de cana	-	168,39	23,83	(SRIVASTAVA <i>et al.</i> , 2006)

Tabela 16 – Valores de capacidade adsortiva de adsorventes de diferentes fontes, empregados na remoção de fenol, encontrados na literatura. (conclusão)

Material	Ativação	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Adsorção de fenol (mg g ⁻¹)	Fonte
CAR.2,5.400	ZnCl₂	683,58	24,13	Este estudo
FIB.1,5.550	ZnCl₂	1029,02	24,39	Este estudo
CAR.0,5.400	ZnCl₂	657,18	25,63	Este estudo
DES.0,5.700	ZnCl₂	729,53	26,92	Este estudo
DES.1,5.550	ZnCl₂	286,55	29,49	Este estudo
CAR.1,5.550	ZnCl₂	1264,36	29,80	Este estudo
Carvão ativado comercial	HNO ₃ (40°C)	858,2	30,25	(SUN <i>et al.</i> , 2019b)
CAR.2,5.700	ZnCl₂	1114,48	36,26	Este estudo
FIB.0,5.700	ZnCl₂	936,33	38,52	Este estudo
CAR.0,5.700	ZnCl₂	636,11	40,38	Este estudo
Char de Lodo de esgoto	H ₂ SO ₄	~ 390	42,04	(OTERO <i>et al.</i> , 2003)
Resíduo de carvão vegetal	-	165,07	45,45	(AHMARUZZAMAN; SHARMA, 2005)
Argila vermelha	H ₂ O ₂	-	59,2	(GUPTA; ALI; SAINI, 2004)
Carvão ativado comercial	HNO ₃ (30°C)	986,7	63,53	(SUN <i>et al.</i> , 2019b)
Bentonita	-	-	66,67	(HANK <i>et al.</i> , 2014)
Hypersol-Macronet (MN-100)	-	857	72,5	(STREAT; SWEETLAND, 1997)
Char de casca de arroz	KOH	741	82,5	(FU <i>et al.</i> , 2019)
Carvão ativado em pó		1.050-1.200	83,33	(HANK <i>et al.</i> , 2014)
Carvão de serragem	Ca(OH) ₂ , ZnCl ₂ FeCl ₃	647,05	89	(THUE <i>et al.</i> , 2016)