

Produção e caracterização de catalisador à base de carvão ativado de bagaço de uva adsorvido com ferro

Alice Neri da Silva Sousa¹; Fernanda Luz de Freitas¹; Paula Schneid Alves^{1*}; Caroline Pereira Roldão¹; Luiz Antonio de Almeida Pinto¹; Débora Pez Jaeschke¹; Vanessa Bongalharo Mortola¹; Tito Roberto Sant'Anna Cadaval Junior¹

¹Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Avenida Itália, km 08, Bairro Carreiros, Rio Grande, RS, Brasil.

*Autor correspondente: paula_schneid@hotmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – A crescente demanda por materiais catalíticos econômicos e sustentáveis tem impulsionado a utilização de resíduos agroindustriais como fonte alternativa para sua produção. Este trabalho teve como objetivo produzir e modificar carvão ativado a partir de bagaço de uva, visando sua aplicação como catalisador após a adsorção de íons de ferro. O carvão ativado foi obtido por pirólise do bagaço de uva impregnado com $ZnCl_2$, apresentando área superficial de $443,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A modificação foi realizada por meio da adsorção de íons Fe^{3+} em diferentes concentrações (200, 300 e 400 mg L^{-1}). Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção aumentou com a concentração inicial de ferro, atingindo $217,5 \text{ mg g}^{-1}$ a 400 mg L^{-1} . A espectroscopia FTIR revelou alterações nos grupos funcionais após a adsorção, com aparecimento de bandas características de Fe–O e FeOOH, confirmando a fixação dos íons metálicos. A combinação de elevada área superficial e presença de grupos ativos demonstra que o material possui potencial promissor como catalisador de baixo custo a partir de resíduo agroindustrial.

Palavras-chave: resíduos agroindustriais, impregnação metálica, pirólise.

ABSTRACT – The growing demand for economical and sustainable catalytic materials has driven the use of agro-industrial residues as an alternative source for their production. This work aimed to produce and modify activated carbon from grape pomace, targeting its application as a catalyst after adsorption of iron ions. The activated carbon was obtained by pyrolysis of grape pomace impregnated with $ZnCl_2$, exhibiting a surface area of $443.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Modification was carried out through adsorption of Fe^{3+} ions at different concentrations (200, 300, and 400 mg L^{-1}). Results showed that the adsorption capacity increased with the initial iron concentration, reaching 217.5 mg g^{-1} at 400 mg L^{-1} . FTIR spectroscopy revealed changes in functional groups after adsorption, with the appearance of characteristic Fe–O and FeOOH bands, confirming the fixation of metal ions. The combination of high surface area and presence of active groups demonstrates that the material holds promising potential as a lowcost catalyst derived from agro-industrial residue.

Keywords: agroindustrial waste, metal impregnation, pyrolysis.

Introdução

O desenvolvimento de materiais catalíticos de baixo custo tem ganhado destaque devido à sua relevância científica, econômica e ambiental. Nesse contexto, os resíduos agroindustriais são uma alternativa para a produção de *biochar* e carvão ativado. Dependendo do material de origem, a pirólise desses resíduos pode gerar materiais com características de porosidade, área superficial, estrutura de poros e propriedades físico-químicas favoráveis para aplicações em adsorção e catálise (1). Dentre os diversos resíduos já estudados, destaca-se o bagaço de uva, um subproduto da indústria vitivinícola, que tem demonstrado potencial promissor na geração de materiais carbonáceos com aplicações em adsorção (2).

Neste estudo, propõe-se a modificação do carvão ativado por meio da adsorção de íons de ferro, visando seu uso posterior como catalisador. A impregnação metálica permite a fixação dos metais na superfície do carvão, e a redução dos metais adsorvidos promove a formação de elementos

metálicos ou íons de baixa valência, alterando a estrutura porosa do material. Essas modificações aumentam os sítios ativos, melhorando a eficiência do material como catalisador.

Experimental

O carvão ativado foi produzido a partir de bagaço de uva-bordô, proveniente da indústria vitivinícola. Inicialmente, o bagaço in natura foi submetido à secagem a $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, seguido de moagem e peneiramento. O material retido entre as malhas 20 e 48 mesh foi impregnado com $ZnCl_2$, na proporção 1:1, sob agitação a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após, as amostras foram filtradas e secas a $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Para a pirólise, utilizou-se 15g de amostra impregnada, inserida em tudo de quartzo, em forno tubular de leito fixo. A carbonização foi conduzida com fluxo de N_2 de 200 mL min^{-1} , rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir 700°C , e tempo de residência de 60 min. Após o resfriamento, o carvão ativado foi submetido à lavagem com HCl ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min. Em seguida, o material foi

lavado com água destilada até pH neutro e seco a 110 °C por 24 h.

Para os ensaios de adsorção de ferro, foram utilizados 0,1 g de carvão ativado em 100 mL de soluções contendo diferentes concentrações de $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (200, 300 e 400 mg L^{-1}). As amostras foram mantidas sob agitação de 100 rpm a 25 °C por 24 h (3). Após, as amostras foram filtradas, e a concentração de ferro no meio aquoso foi determinada pelo método de complexação com 1,10-fenantrolina (4). A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foi determinada conforme a Equação 1, e a taxa de remoção, conforme a Equação 2.

$$q_e = (C_0 - C_e/m) \cdot V \quad (1)$$

onde C_0 e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente (mg L^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

$$T_r(\%) = (C_0 - C_e/C_0) \cdot 100 \quad (2)$$

Para a caracterização das amostras, foi realizada espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A área superficial do carvão ativado de bagaço de uva, antes da adsorção, foi determinada por meio da análise BET (Brunauer–Emmett–Teller).

Resultados e Discussão

A área superficial do carvão ativado foi de 443,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, indicando que o material apresenta características adequadas para aplicações como adsorvente ou catalisador. Na Tabela 1 são apresentados os resultados referentes à capacidade de adsorção no equilíbrio e a taxa de remoção em diferentes concentrações de ferro.

Tabela 1. Capacidade de adsorção (q_e) e taxa de remoção (T_r) de ferro pelo carvão ativado de bagaço de uva em diferentes concentrações iniciais da solução (C_0 , 200, 300 e 400 mg L^{-1}).

Id.	C_0 (mg L^{-1})	q_e (mg g^{-1})	T_r (%)
CA-Fe200	200	25,9 ± 4,14	25,9 ± 2,07
CA-Fe300	300	101,8 ± 4,85	33,9 ± 1,62
CA-Fe400	400	217,5 ± 3,56	54,4 ± 0,89

Os resultados mostram que o aumento da concentração inicial de ferro eleva a capacidade de adsorção e a taxa de remoção, o que é esperado devido ao maior gradiente de concentração, que favorece a difusão do soluto até a superfície do adsorvente (5).

A Figura 1 apresenta os espectros de FTIR dos materiais avaliados, evidenciando alterações nas propriedades do carvão ativado após a adsorção, especialmente na intensidade das bandas dos grupos funcionais. Todos os espectros apresentaram um ombro em torno de 3300 cm^{-1} atribuído às vibrações de estiramento das ligações N–H e O–H (3). A região de 2900 cm^{-1} está relacionada às ligações C–H de grupos metila e metileno (6), enquanto a banda em 3034 cm^{-1} indica estiramento de –OH. A faixa de 2100–2000 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo aleno (7), e mudanças entre

1500 e 1600 cm^{-1} sugerem vibrações de N–H, hidroxilas fenólicas ou grupos C=C/C=O. Bandas características de Fe–O e FeOOH, ainda que discretas, sugerem a fixação dos íons metálicos, especialmente em maiores concentrações de ferro. A região de 686 cm^{-1} , ausente no carvão não modificado, é atribuída ao estiramento do FeOOH, típico de carvões ativados modificados com Fe^{3+} (3).

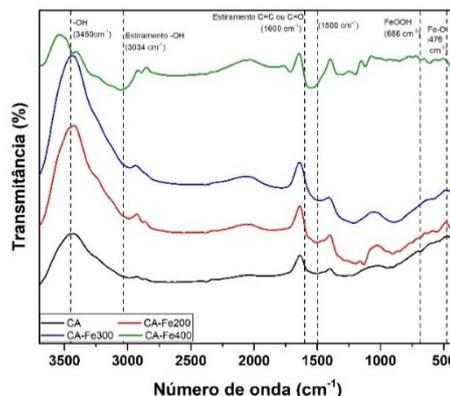


Figura 1. Espectros de infravermelho do carvão ativado (CA) e dos carvões após adsorção com ferro nas concentrações de 200 mg L^{-1} (CA-Fe200), 300 mg L^{-1} (CA-Fe300) e 400 mg L^{-1} (CA-Fe400).

Conclusões

Os resultados deste estudo demonstraram que o carvão ativado obtido a partir de bagaço de uva é capaz de adsorver ferro de forma eficiente, possibilitando sua aplicação como material catalítico. A incorporação de Fe promove alterações nos grupos funcionais da superfície, especialmente em maiores concentrações, conforme evidenciado pelas análises de FTIR. Além disso, a elevada área superficial do carvão ativado favorece a fixação dos íons metálicos, configurando-se como uma característica promissora para seu uso em reações catalíticas.

Agradecimentos

Agradecemos à CAPES, CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro.

Referências

1. I.F. Mena, E. Diaz, J.J. Rodriguez, A.F. Mohedano. *Chemical Engineering Journal*. 2017, 318, 153–160.
2. H. Demiral, C. Güngör. *Journal of Cleaner Production*. 2016, 124, 103–113.
3. Y. Liu; X. Liu; W. Dong. L. Zhang; Q. Kong; W. Wang. *Scientific Reports*. 2017, 7, 1–12.
4. L.L. Stookey. *Analytical Chemistry*. 1970, 42, 779–781.
5. R.S. Brishti, R. Kundu, M.A. Habib, M.H. Ara. *Results in Chemistry*. 2023, 5, 100727.
6. S. Mopoung, N. Dejang. *Scientific Reports*. 2021, 11, 13948.
7. M. S. Islam, B. C. Ang, S. Gharekhani, A. B. MuhammadAfifi. *Carbon Letters*. 2016, 20, 1–9.