

## AVALIAÇÃO DO TRATAMENTO QUÍMICO NAS PROPRIEDADES DE ADSORVENTES PRODUZIDOS UTILIZANDO A COROA DO ABACAXI<sup>1</sup>

Pablo Souza Oliveira<sup>2</sup>, Mateus da Silva Carvalho<sup>3</sup>, Alexilda Oliveira de Souza<sup>4</sup>

### RESUMO

Foi investigada a eficiência da aplicação da coroa do abacaxi (CRA) tratada quimicamente com os ácidos sulfúrico e fosfórico para a remoção do corante violeta cristal em meio aquoso. Os materiais foram caracterizados a partir do PCZ, titulação de Boehm, DRX e FTIR. O tratamento promoveu modificações na estrutura da coroa do abacaxi, promovendo a diminuição de grupos ácidos e o aumento dos grupos alcalinos. Notou-se também alterações nos pontos onde as cargas líquidas se anulam saindo de um ponto fixo na amostra *in natura* para uma faixa nas amostras tratadas, bem como, sugerindo a lixiviação do material. Estudos de otimização de massa e tempo, indicaram que os adsorventes têm melhor desempenho com massa de 100mg atingindo o equilíbrio adsortivo em 180 minutos para as amostras *in natura* (CRA) e tratada com ácido sulfúrico (CRAS) e 120 minutos para a amostra tratada com ácido fosfórico (CRAP). A modelagem cinética indicou que os dados se ajustaram ao modelo cinético de pseudossegunda ordem.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Biomassa, Corante, Química Verde.

## EVALUATION OF CHEMICAL TREATMENT ON THE PROPERTIES OF ADSORBENTS PRODUCED USING PINEAPPLE CROWN

### ABSTRACT

The efficiency of chemically treated pineapple crown (CRA) using sulfuric and phosphoric acids for the removal of crystal violet dye in aqueous solution was investigated. The materials were characterized by PZC, Boehm titration, XRD, and FTIR. The treatment promoted modifications in the pineapple crown structure, leading to a decrease in acidic groups and an increase in alkaline groups. It also generated changes in the points where the net charges are neutralized, shifting from a fixed point in the raw sample to a range in the treated samples, as well as suggesting leaching of the material. Mass and contact time optimization studies indicated that the adsorbents showed the best performance at a mass of 100 mg, reaching adsorption equilibrium in 180 minutes for the raw sample (CRA) and the sulfuric acid-treated sample (CRAS), and in 120 minutes for the phosphoric acid-treated sample (CRAP). Kinetic modeling indicated that the data fit the pseudo-second-order model.

KEYWORDS: Adsorption, Biomass, Dye, Green Chemistry.

### INTRODUÇÃO

A conciliação entre o desenvolvimento econômico e a sustentabilidade tem se mostrado um grande desafio, levando a organização das nações unidas a formular 17 objetivos para o desenvolvimento sustentável (ODS) proposta para ser implementada pelos governos mundiais a fim de mitigar os efeitos antrópicos sobre o meio ambiente, como o descarte de efluentes industriais em corpos d'água que tem se mostrado um grande problema para a preservação dos recursos hídricos. Apesar da existência de uma legislação rigorosa a implementação de gerenciamento e tratamento adequado para o descarte é um grande desafio em especial no tratamento de efluentes contaminados com corantes amplamente utilizados na indústria (DAI et al., 2019). Corantes como o violeta cristal, corante catiônico de pH básico, se destacam pela sua complexidade química, alta estabilidade e baixa biodegradabilidade (KADHOM et al., 2020). Quando lançados na natureza mesmo em baixas concentrações diminui a qualidade da água tornando, mesmo em baixas concentrações, tóxicos à vida aquática e atrapalhando os processos fotossintéticos (KUMAR, 2024).

Várias alternativas de tratamento têm sido propostas para remover contaminantes orgânicos decorrentes do descarte inadequado em sistemas aquosos. Uma delas é a adsorção, que se destaca pela eficiência e baixo custo operacional. Além disso, essa técnica permite o aproveitamento de resíduos da agroindústria, para obtenção de novos adsorventes devido a alta disponibilidade dessa matéria prima, bem como a versatilidade na aplicação em diversos processos adsorptivos. A produção de adsorventes tem sido amplamente estudada no emprego de diversos meios para a produção destes materiais. Como no caso dos tratamentos térmicos, hidrotérmicos, e ácidos para produzir materiais capazes de remover metais, corantes e outros contaminantes do meio aquoso (NY et al., 2025). O tratamento ácido por sua vez produz diversas modificações na estrutura dos materiais lignocelulósicos como no caso do ácido fosfórico e sulfúrico empregados em processos de deslignificação levando a lixiviação do material (CARVALHO et al., 2025), removendo grupos, aumentando a porosidade e sítios ativos impactando no potencial adsorptivo do material.

A coroa do fruto abacaxi (*Ananas comosus*) pertencente à família das bromélias, originária das regiões tropicais e subtropicais da América do Sul e Central, é composta por folhas pontiagudas, longas e ligeiramente grossas, tipicamente verde com cerdas nas pontas. A produção agrícola e industrial do abacaxi é um grande gerador de resíduos, pois cerca de 80% de sua produção é descartada, sua coroa representa algo em torno de 10-20% da massa do fruto (BRAGA et al., 2015).

O presente trabalho teve como objetivo produzir adsorventes de baixo custo a partir da coroa do abacaxi tratada quimicamente com ácido sulfúrico e ácido fosfórico para aplicação em processos de remoção do corante violeta cristal em meio aquoso, assim como, avaliar o impactos do tratamento químico no potencial adsorativo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As coroas de abacaxi foram coletadas em Dias D'Ávila, Bahia (12° 36' 46" S, 38° 17' 49" O) lavadas em água de torneira corrente para retirada de impurezas associadas ao armazenamento e transporte. Secas em estufa de circulação de ar a 105 °C por 72 horas. As amostras foram trituradas e secas em estufa por 4 horas à 105°C e armazenadas.

Após o tratamento químico da biomassa, obtida a partir da coroa do abacaxi, foram produzidas as amostras CRAS e CRAP. Tais amostras foram tratadas, respectivamente, com soluções de ácido sulfúrico e fosfórico com concentração 5% m/m. A biomassa foi submetida ao tratamento na proporção 1:10 m/v a 120 rpm por 4 horas em temperatura ambiente. Ao fim deste tempo o sistema foi filtrado e lavado com água destilada até o pH neutro. Os sólidos obtidos foram secos em estufa de circulação de ar a 105 °C por 48h.

Os materiais foram caracterizados pelo método de Boehm para determinação dos seus grupos superficiais. Para este método, foram utilizadas soluções padronizadas de ácido clorídrico (HCl), hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio e carbonato de sódio com concentração de 0,1 mol/L. Para a determinação dos grupos alcalinos utilizou-se 0,15g de biomassa e 50 ml de solução (HCl). Para a determinação de grupos ácidos foi utilizado 1g de biomassa para 50 ml de solução de NaOH, NaHCO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Todas as amostras foram submetidas à agitação orbital por 24h em temperatura ambiente. Após este tempo, foram retiradas as alíquotas de 10 ml das amostras. Os grupos superficiais básicos foram determinados seguindo a equação (1):

$$GB = \frac{Vt.Nb.(Vb-Vam)}{Val} \quad (1)$$

Nas amostras tratadas com solução de HCl foram adicionadas 5 gotas de fenolftaleína a 1% para serem tituladas. Já as amostras de NaOH, NaHCO<sub>3</sub> e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> foram adicionados um excesso de HCl e foram aquecidos em manta aquecedora até levantar fervura depois deixados esfriar até chegar à temperatura ambiente para ser

adicionado 5 gotas de fenolftaleína a 1% para serem titulados. Os grupos superficiais foram determinados seguindo a equação (2):

$$GA = \frac{Vt.Nb.(Vam-Vb)}{Val} \quad (2)$$

Para a determinação do PCZ foram utilizados 11 pontos onde 25 mL de solução de cloreto de potássio com concentração de 0,1 mol foi adicionada a 25 mg das amostras CRAS e CRAP fazendo um ajuste em 11 diferentes faixas de pH(2-12). A solução contendo os adsorventes ficaram sob agitação por 24 horas em seguida foi medido o pH final da solução.

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos materiais produzidos foram obtidos utilizando um equipamento FTIR-ATR Agilent Cary 630, com uma faixa espectral de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

As análises de difração de raio-X (DRX) foram conduzidas em um equipamento Shimadzu, modelo XRD- 600 usando radiação de Cu  $K\alpha_1$ ,  $\lambda=1.5420 \text{ \AA}$ , com filtro de níquel para  $K\alpha_2$ . Os experimentos foram realizados usando 40 kV e 30 mA. As análises foram feitas na faixa de  $2\theta = 10^\circ-60^\circ$ , com velocidade de goniômetro igual a  $2^\circ \text{ min}^{-1}$

Para avaliação dos adsorventes foram realizados os estudos de massa e cinética de adsorção. Para o estudo de massa foram pesadas diferentes massas variando de 100mg a 500mg e adicionou-se uma solução do corante violeta cristal com concentração de 20 ppm, os sistemas foram mantidos em agitação orbital por 120 min. As concentrações finais foram determinadas em um espectrofotômetro uv-vis na faixa de absorvância de 590 nm. Para determinar a eficiência do processo de adsorção utilizou-se a equação (3).

$$\%remoção = \frac{ABS(inicial)-ABS(final)}{ABS(inicial)} . 100 \quad (3)$$

O estudo cinético foi desenvolvido a partir da melhor massa (100 mg) em 25 mL de solução de violeta cristal (20 ppm) . Os sistemas foram submetidos a agitação orbital em intervalos de tempo de 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180 minutos. Ao fim de cada tempo os sistemas foram centrifugados por 3 minutos e a concentração final do corante foi quantificada por espectrofotometria nas condições já descritas.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

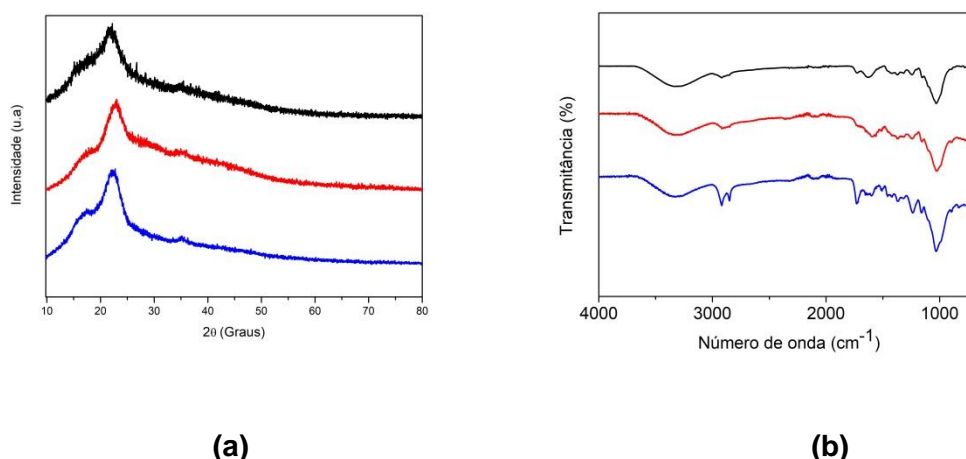
O tratamento ácido produziu mudanças nas amostras CRAS e CRAP em relação a amostra CRA. Os resultados do método de Boehm indicaram aumento de

espécies alcalinas na superfície e a diminuição nas concentrações dos grupos superficiais carboxílicos, fenólicos e lactônicos sugerindo que o tratamento ácido promoveu a lixiviação do material. O aumento dos grupos alcalinos nas amostras tratadas sugere que contaminantes com características catiônicas teriam maior predisposição a serem adsorvidos pelas amostras CRAS e CRAP. A diminuição dos grupos carboxílicos nas amostras tratadas pode diminuir a eficiência do adsorvente em aplicações que dependem de sítios ácidos.

No ponto de carga zero também é possível perceber uma mudança no comportamento das cargas superficiais com o tratamento químico que passaram de PCZ igual a 5 na amostra *in natura* para uma faixa de 3-5 para a amostra CRAS e de 2-5 para a amostra CRAP, sugerindo uma superfície heterogênea que em pH superior a 5 a superfície do material fica carregado negativamente confirmando a propensão das amostras para adsorção de espécies catiônicas como o corante violeta cristal que possui pH 8 em solução.

Os resultados de espectroscopia de infravermelho (Figura 1 (a)) apresentaram os grupos funcionais característicos de materiais lignocelulósicos para as amostras CRA, CRAS e CRAP. Em  $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ , foi observada uma banda larga, associada aos estiramentos de grupos hidroxila (-OH) de fenóis, álcoois ou ácidos carboxílicos. Já os picos em  $2902$ ,  $2852$  e  $2919\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados ao estiramento de ligações (-CH) em grupos alifáticos. Os sinais entre  $1030$  e  $1022\text{ cm}^{-1}$  estão associados a modos vibracionais de ligações (-CO), que podem estar presentes em grupos éteres, álcoois ou ácidos carboxílicos. Esses grupos estão alinhados com os resultados do método de Boehm, que indicou a existência de grupos carboxílicos e básicos nas amostras.

**FIGURA 1: gráficos de espectroscopia de infravermelho (a) difração de raio-x (b) das amostras CRA (---); CRAS (-.-) e CRAP (-.-).**



Fonte: autor

As curvas de difração de raios X (Figura 1b) evidenciou um halo amorfo centrado em  $2\theta$  igual a  $22^\circ$ , característico das estruturas complexas dos materiais lignocelulósicos. Após o tratamento ácido verificou-se uma melhor definição dos difratogramas sugerindo que o tratamento promoveu mudanças estruturais.

O estudo de massa evidenciou que a massa de 100 mg promoveu melhor eficiência para os sistemas estudados, removendo 82,9% para CRA; 86,5% para CRAS e 88,8% para CRAP. As amostras CRAS e CRAP apresentaram os melhores desempenhos, sendo capazes de remover elevadas quantidades do corante violeta cristal (VC) atingindo uma remoção 90,4% em 180 minutos para CRAS e de 90,3% em 120 minutos e 82,15 % em 180 minutos para a amostra CRA, como demonstrado na Figura 4.

A modelagem cinética indicou que os sistemas estudados foram melhor ajustados ao modelo de pseudossegunda ordem sugerindo que as interações adsorvente/adsorvato ocorreram por interações tanto físicas quanto químicas para todas as amostras. A velocidade em que o adsorvato migra para superfície dos adsorventes representado por  $K_2$  é de  $0,20 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  para CRAS,  $0,12 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  para a CRAP e  $0,08 \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$  para CRA. Já a quantidade adsorvato na superfície do adsorvente no equilíbrio ( $Q_e$ )  $6,41 \text{ mg.g}^{-1}$  para a amostra CRAS;  $6,45 \text{ mg.g}^{-1}$  para CRAP e  $3,96 \text{ mg.g}^{-1}$  para CRA.

## CONCLUSÕES/CONSIDERAÇÕES

Os resultados obtidos evidenciaram que o tratamento ácido potencializou a capacidade adsorvativa do material obtido a partir da coroa do abacaxi aumentando sua eficiência, especialmente quando tratado com ácido fosfórico. Notou-se que a amostra CRAP apresentou o menor tempo de contato para o sistema entrar em

equilíbrio. Os estudos também indicaram que o tratamento químico promoveu alterações estruturais nos materiais produzidos levando ao aumento dos sítios superficiais disponíveis para o processo de adsorção. Importante destacar que os adsorventes obtidos apresentaram potencial para serem empregados no tratamento de efluentes contaminados com o corante violeta cristal sendo uma opção barata, sustentável e ambientalmente amigável.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]BERNARDES, Giordano P. et al. Effect of alkaline treatment on thermal stability, degradation kinetics and parameters thermodynamics of pineapple crown fibers. *Journal of materials research and technology*. v.76, p.64-76, 2 de janeiro de 2023.
- [2]BRAGA, R. M. et al. The energetic characterization of pineapple crown leaves. *Environ Sci Pollut Res*, v. 22, p. 18987–18993, 2 ago 2015.
- [3]CARVALHO, M. S. et al. Impact of chemical treatment on the energy potential of *Pachira aquatica* A. fruit peel during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 192, p. 107325, 14 ago. 2025.
- [4]DAI, Y. ZHANG, N. XING, C. CUI, Q. SUN, Q. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. *Chemosphere*, v. 223, p.12-27, 2019.
- [5]DRESCH, Aline P. et al. Different Treatments Of Pearl Millet Biomass For Cellulose Recovery: Effects On Lignocellulosic Composition. *Cellulose Chemistry And Technology*. v. 57, p. 227-236, 7 de dezembro de 2022.
- [6]KUMAR, J. et al. Recent advancements in utilizing plant-based approaches for water and wastewater treatment technologies. *Cleaner Water*, v. 2. p. 100030, 2024.
- [7]MOTA, F. A. S. et al. PIRÓLISE DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA: UMA REVISÃO. *Revista Gestão Inovação e Tecnologias*, v. 5, n. 4, p. 2511–2525, 3 dez. 2015.
- [8]NY, R. et al. A review on the recent advancement of acid modified bio-adsorbents for the removal of methyl orange dye from wastewater treatment. *Discover Chemistry.*, v. 2, n. 1, 24 abr. 2025.
- [9]PEREIRA, Paulo H.F. et al. Effect of the chemical treatment sequence on the bark fiber pineapple: chemical composition and thermal degradation behavior. *Springer Nature.*, v. 29, p.8587–8598, 23 de agosto de 2022.
- [10]SILVA, Janduir E. et al. Energy potential and thermogravimetric study of pyrolysis kinetics of biomass wastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.137, p. 1635–1643, 20 fev. 2019.

[11]WANG, X. et al. Pyrolysis of Biomass Pineapple Residue and Banana Pseudo-Stem: Kinetics, Mechanism and Valorization of Bio-Char. Catalysts, v. 12, n. 8, p. 840, 30 jul. 2022.

[12]ZAINUDDIN, M. F. et al. Physicochemical Properties of Pineapple Plant Waste Fibers from the Leaves and Stems of Different Varieties. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/Physicochemical-Properties-of-Pineapple-Plant-Waste-Zainuddin-Shamsudin/6bcd038eea760d0ae8d8c5565192b29944ba714f>>.