

CAROLINE APARECIDA MATIAS

**ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO E ÁCIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACÉTICO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO
BRÁCTEAS ESTÉREIS DE *Araucaria angustifolia***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Tadeu Paulino

Lages, SC

2019

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CAV/UDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Matias, Caroline Aparecida
Adsorção e remoção de azul de metileno e ácido
2,4-diclorofenoxiacético a partir de soluções aquosas utilizando
brácteas estéreis de *Araucaria angustifolia* / Caroline Aparecida
Matias. -- 2019.
116 p.

Orientador: Alexandre Tadeu Paulino
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa
Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de
Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Lages, 2019.

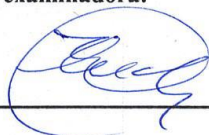
1. Adsorção. 2. Brácteas estéreis. 3. *Araucaria angustifolia*. 4.
Azul de metileno. 5. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético. I. Paulino,
Alexandre Tadeu. II. Universidade do Estado de Santa Catarina,
Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de Pós-Graduação
em Ciências Ambientais. III. Título.

CAROLINE APARECIDA MATIAS

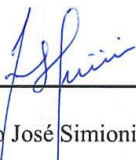
**ADSORÇÃO E REMOÇÃO DE AZUL DE METILENO E ÁCIDO 2,4-
DICLOROFENOXIACÉTICO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO
BRÁCTEAS ESTÉREIS DE *Araucaria angustifolia***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências Ambientais.

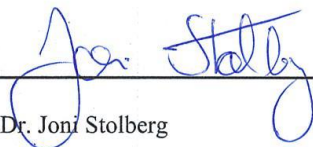
Banca examinadora:



Prof. Dr. Alexandre Tadeu Paulino (Orientador)
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC



Prof. Dr. Flávio José Simioni
Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC



Prof. Dr. Joni Stolberg
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Lages, 29 de Julho de 2019.

RESUMO

MATIAS, C. A. **Adsorção e remoção de azul de metileno e ácido 2,4-diclorofenoxiacético a partir de soluções aquosas utilizando brácteas estéreis de *Araucaria angustifolia***. 2019. 116 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Lages, 2019.

As brácteas estéreis são o principal coproduto da separação do pinhão contido no estróbilo feminino da *Araucaria angustifolia*. Na sua composição há diversos grupos químicos que permitem a interação do material com uma diversidade de compostos, tornando-a uma possibilidade enquanto adsorvente alternativo para remoção de poluentes como o corante azul de metileno (AM) e o herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). As brácteas estéreis de *Araucaria angustifolia* foram coletadas na mesorregião serrana do estado de Santa Catarina, preparadas com moagem em três distintas granulometrias (35, 65 e 500 mesh), enquanto que parte do material foi submetida ao tratamento por ebulição em água ultrapura. As brácteas estéreis foram caracterizadas quanto aos teores de umidade, cinzas, extrativos totais, lignina e celulose. A superfície foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição química por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O uso das brácteas estéreis com diferentes granulometrias *in natura* e tratadas por ebulição, para adsorção de AM e 2,4-D foi avaliado determinando parâmetros que influenciam o processo como pH da solução, concentração inicial de adsorbato, massa de adsorvente, tempo de contato e temperatura. As cinéticas de adsorção foram determinadas pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O mecanismo de adsorção foi avaliado pelos modelos de isothermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips. Os compostos lignocelulósicos compõem a constituição majoritária das brácteas estéreis. O processo de moagem das brácteas foi suficiente para que as capacidades de adsorção do corante e herbicida fossem eficientes, confirmados pelos espectros de FTIR. O tratamento por ebulição removeu alguns resíduos contaminantes da superfície das brácteas estéreis, todavia não alterou sua superfície lisa e áspera como observado pelas imagens obtidas por MEV. As maiores eficiências de remoção de AM em brácteas estéreis *in natura* e tratadas por ebulição foram observadas com 480 min de agitação, em soluções com pH 6 e massa de adsorvente de 5,0 g. O modelo cinético não linear de pseudo-primeira ordem e o modelo de isoterma não linear de Langmuir foram os melhores ajustes para a adsorção de AM em brácteas estéreis de *Araucaria angustifolia*. As máximas eficiências de remoção de 2,4-D em brácteas estéreis *in natura* e tratadas por ebulição foram observadas em soluções com pH 2 e massa de adsorvente de 5,0 g, atingindo equilíbrio com tempo de contato de 720 min. Os melhores ajustes foram observados com o modelo cinético não linear de pseudo-segunda ordem e modelo de isoterma não linear de Freundlich. O comportamento cinético e o mecanismo de adsorção relacionam-se com as características do adsorbato, além da superfície do adsorvente. Pelos resultados termodinâmicos foi observada a ocorrência de um processo de adsorção exotérmico, espontâneo e favorável. Por fim, as brácteas estéreis de *Araucaria angustifolia* poderiam ser utilizadas como adsorventes alternativos no processo de adsorção e remoção de AM e 2,4-D a partir de águas e efluentes industriais.

Palavras chave: Adsorção. Brácteas Estéreis. *Araucaria angustifolia*. Azul de Metileno. Ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

ABSTRACT

MATIAS, C. A. **Adsorption and removal of methylene blue and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions using sterile bracts of *Araucaria angustifolia***. 2019. 116 p. Dissertation (Master's in Environmental Sciences) – State University of Santa Catarina, Agroveterinary Science Center, Lages, 2019.

Sterile bract is the main residue obtained after the separation of pinion contained in the female strobilus of *Araucaria angustifolia*. This material contains several chemical groups that can interact with organic and inorganic pollutants, being an alternative adsorbent for the removal of methylene blue and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide from aqueous solutions. The sterile bracts of *Araucaria angustifolia* were collected in the mesoregion of the state of Santa Catarina, Brasil, dried in an oven and milled at three different granulometries (35, 65 and 500 mesh). Boiling-treated sterile bracts were prepared by placing known amounts of collected bract in ultrapure water under boiling at specific times. The sterile bract composition was evaluated by determining humidity, ash, total extractives, and lignin and cellulose contents. The surface morphology was evaluated by scanning electron microscopy (SEM), and active chemical groups were determined by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The adsorption studies were conducted at different granulometries, pH values, adsorbate solution volumes, adsorbent masses, adsorption times, and temperatures. The adsorption kinetics were evaluated using non-linear pseudo-first-order and pseudo-second order kinetic models, whereas adsorption mechanisms were evaluated by non-linear Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Sips isotherm models. Sterile bracts of *Araucaria angustifolia* are rich in lignocellulosic components and efficient adsorbents for the removal of organic pollutants from aqueous solutions. The dye and herbicide adsorption capacities of the sterile bracts were confirmed by FTIR, and the SEM analyzes indicated that the boiling-treatment removed only contaminant residues from the adsorbent surface. The highest starch removal efficiencies are fresh and boiling-treated were observed with 480 min stirring in pH 6 solutions and 5.0 g adsorbent mass. The non-linear pseudo-first order kinetic model and the non-linear Langmuir isotherm model were the best adjustments for AM adsorption in sterile bracts of *Araucaria angustifolia*. The maximum removal efficiencies of 2,4-D in raw and boiling-treated sterile bracts were observed in pH 2 solutions and 5.0 g adsorbent mass, reaching equilibrium with contact time of 720 min. The best adjustments were observed with the non-linear pseudo-second order kinetic model and the non-linear Freundlich isotherm model. The kinetic behavior and the adsorption mechanism are related to the adsorbate characteristics, besides the adsorbent surface. From the thermodynamic results it was observed the occurrence of an exothermic, spontaneous and favorable adsorption process. Finally, sterile bracts of *Araucaria angustifolia* could be used as alternative adsorbents in the process of adsorption and removal of AM and 2,4-D from water and industrial effluents.

Palavras chave: Adsorption. Sterile Bract. *Araucaria angustifolia*. Methylene Blue. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.