

UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE
MESTRADO ENGENHARIA DE PROCESSOS

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE COBALTO PELAS FOLHAS
DE BANANEIRA EM PÓ

JORGE LUIZ RIPARI

Joinville - SC

2017

JORGE LUIZ RIPARI

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DE COBALTO PELAS FOLHAS
DE BANANEIRA EM PÓ

Dissertação de Mestrado apresentado
como parte dos requisitos para a
obtenção do título de Mestrado em
Engenharia de Processos na
Universidade da Região de Joinville.

Orientadora: Profa Dra Ana Paula Testa
Pezzin

Co-orientadora: Profa Dra Sandra Helena
Westrupp Medeiros

Joinville - SC

2017

Catálogo na publicação pela Biblioteca Universitária da Univille

R588a Ripari, Jorge Luiz
Avaliação da capacidade de adsorção de cobalto pelas folhas de bananeira em pó/ Jorge Luiz Ripari; orientador Dra. Ana Paula Testa Pezzin, coorientadora Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros. – Joinville: UNIVILLE, 2017.

77 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da Região de Joinville)

1. Resíduos agrícolas - Reaproveitamento. 2. Bananeira. 3. Cobalto. 4. Adsorção. I. Pezzin, Ana Paula Testa (orient.). II. Medeiros, Sandra Helena Westrupp (coorient.). III. Título.

CDD 628.746

Termo de Aprovação

“Avaliação da Capacidade de Adsorção de Cobalto pelas Folhas de Bananeira em Pó”

por

Jorge Luiz Ripari

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)



Profa. Dra. Sandra Helena Westrupp Medeiros
Coorientadora (UNIVILLE)

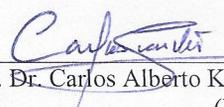


Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:



Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin
Orientadora (UNIVILLE)



Prof. Dr. Carlos Alberto Klimeck Gouvêa
(UNISOCIESC)



Profa. Dra. Giannini Pasiznick Apati
(UNIVILLE)

Joinville, 30 de agosto de 2016.

DEDICATÓRIA

A Deus onipotente que iluminou e fortaleceu a minha esperança, fé e vontade de vencer durante esta etapa de minha vida.

A toda minha família, em especial, aos meus pais Jorge e Rosemeire e meu cachorro Bob Billy Maylon que me acompanhou durante toda esta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me demonstrado sua eterna força por mim em todos os momentos de minha vida.

Aos meus pais Jorge e Rosemeire, pois sempre me apoiaram mesmo à distância e acreditaram no meu potencial.

À minha orientadora Prof.^a Dra. Ana Paula Pezzin e co-orientadora Prof.^a Dra. Sandra Helena Westrupp pela orientação e incentivo na realização deste trabalho.

Ao corpo docente do Mestrado de Engenharia de Processos e aos funcionários da secretaria do curso, em especial a Carolina Pinheiro Barbosa e Débora Rosana Moser.

Às minhas amigas e companheiras de laboratório, Cláudia Hack Gumz Correia, Ana Paula Pereira e Aline Scheller Coan.

Ao meu irmão Renato Ripari, aos meus amigos Edson Barbosa e Juliano Franco e minhas amigas Bharbara Schatzmann e Marisa Paludo, pela ajuda e incentivo na realização deste trabalho.

“O tempo não espera por homem nenhum”.
(Abraham Lincoln)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura da parede celular vegetal.....	28
Figura 2. Formas mais comuns de isotermas de adsorção.....	30
Figura 3. Tipos de isotermas.....	31
Figura 4. Isotermas de adsorção de acordo com a classificação de Giles <i>et al.</i> (1961).....	33
Figura 5. Corte das folhas de bananeira em tiras de 20 cm.....	39
Figura 6. Folhas após secagem (30 h a 100 °C).....	40
Figura 7. Moinho de facas.....	40
Figura 8. Separação do pó em peneiras granulométricas.....	41
Figura 9. Etapas do procedimento de preparo da folha de bananeira.....	41
Figura 10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (200x) do pó de folha de bananeira.....	46
Figura 11. Análises de FTIR para as amostras de pó da folha de bananeira (a) e tratados em meio ácido (b).....	47
Figura 12. Isoterma de adsorção.....	51
Figura 13. Isoterma de Langmuir.....	52
Figura 14. Isoterma de Freundlich.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reserva e produção de cobalto no mundo.....	21
Tabela 2. Classificação dos poros segundo a dimensão das suas aberturas	32
Tabela 3. Resultados do ensaio de granulometria	48
Tabela 4. Resultados dos valores de concentração de cobalto (mg/L) com adição de cobalto a 1mg/L em meio ácido e o percentual de remoção pela folha de bananeira em pó	49
Tabela 5. Concentração de Co^{2+} (mg/L) inicial e o % de remoção para amostras tratadas.....	49
Tabela 6. Quantidade de cobalto adsorvido (q_e), as concentrações do soluto na fase líquida (C_e).....	50
Tabela 7. Resultados dos cálculos para linearização das isotermas	52
Tabela 8. Parâmetros obtidos a partir das regressões lineares das isotermas	53
Tabela 9. Resultados do parâmetro de equilíbrio de Langmuir (R_L).....	54

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Ligas de cobalto, composição e utilização industrial	24
Quadro 2. Padrões e valores orientados para o teor de cobalto segundo Conama nº 357/2005	25
Quadro 3. Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio R_L	35
Quadro 4. Critérios sobre a energia livre de Gibbs	36

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

%	– Porcentagem
ΔG	– Energia livre de Gibbs
C	– Partição constante
CDI	– Instituto de Desenvolvimento de cobalto
Ce	– Concentração de equilíbrio do soluto
Ceq	– Concentração da fase fluida
Cf	– Concentração final (mg/L)
Ci	– Concentração inicial (mg/L)
Co	– Cobalto
g	– Gramas
°C	– Grau Celsius
H	– Elevada afinidade
ICP	– Plasma acoplado por indução
FTIR	– Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
ISO/IEC	– Código de prática para a gestão de segurança da informação
K	– Constante de equilíbrio
K	– Kelvin
KF	– Constante de Freundlich
KL	– Constante de Langmuir
M	– Quantidade de folha de bananeira
mesh	– Unidade de medida de tamanho de partículas
MEV	– Microscopia eletrônica de varredura
mg/L	– Miligrama/litro
mmol	– Milimol
mL	– Mililitro
mm	– Milímetro
Mol	– Massa molar
pH	– Potencial hidrogeniônico
qe	– Quantidade adsorvida
qm	– Quantidade máxima de soluto adsorvido

R	– Constante universal dos gases perfeitos
RL	– Parâmetro de equilíbrio
ppm	– Partes por milhão
rpm	– Rotação por minuto
Å	– Angstrom
S	– Esférico
t	– Tonelada
UV	– Ultravioleta

RESUMO

Dentre as diferentes formas de reaproveitamento e valorização da biomassa residual da agroindústria, a folha de bananeira é uma alternativa para uso como matéria-prima na adsorção de cobalto. Este trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção de cobalto pelas folhas de bananeira em pó. Avaliou-se as etapas do preparo da folha de bananeira em pó, a granulometria, a preparação da solução de nitrato de cobalto em diferentes concentrações iniciais, os ensaios das amostras em meio ácido, a quantidade de cobalto adsorvido, os testes de adsorção e os estudos da isoterma de equilíbrio de adsorção e posteriormente foram feitas as comparações do modelo de Langmuir e Freundlich. Na remoção do cobalto, a folha de bananeira em pó de granulometria 0,063 mm mostrou-se um biossorvente eficaz com grandes perspectivas de aplicação. A concentração de cobalto de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ no meio ácido com adição de ácido nítrico teve uma remoção na adsorção de 96,27%. A quantidade de cobalto adsorvido $0,0444 \text{ mg.g}^{-1}$ e a concentração de soluto na fase líquida $0,23 \text{ mg.L}^{-1}$, teve o melhor resultado, favorecendo o processo de adsorção. Foram feitas somente uma amostra para cada teste em cinco experimentos com diferentes concentrações de nitrato de cobalto e o percentual de remoção das amostras tratadas apresentaram excelentes resultados, todas acima de 95 %. Por meio da espectroscopia de infravermelho, confirmou-se a presença de grupos hidroxila, os quais se destacam nas estruturas da celulose, hemicelulose e lignina, principais compostos na folha de bananeira em pó. A microscopia eletrônica de varredura forneceu dados a respeito da porosidade das fibras. O valor obtido na energia livre de Gibbs de $-2,688 \text{ KJ/mol}$, indicou a espontaneidade do processo caracterizando a adsorção como física seguindo para o estado de equilíbrio. A classificação da isoterma de adsorção, segundo Giles *et al.* (1960), na sua forma e curvatura é do tipo S e subdivide no subgrupo 3. A partir dos valores obtidos, pode-se observar que a isoterma de Langmuir apresentou-se de forma mais ajustada, pois a adsorção ocorre em monocamada e por isso o ajuste foi melhor no modelo Langmuir ($R^2 = 0,9692$) em relação à Freundlich ($R^2 = 0,9603$), determinados também pelo parâmetro de equilíbrio R_L .

Palavras-chave: cobalto, folha de bananeira, adsorção.

ABSTRACT

Among the different forms of reutilization and valorization of the residual biomass of the agroindustry, the banana leaf is an alternative for use as raw material in the adsorption of cobalt. The objective of this work was to evaluate the adsorption capacity of cobalt by the banana leaf powder. In the literature were presented fundamentals, concepts, said what is cobalt and banana leaf. The preparation stages of the banana leaf powder, granulometry, the preparation of the cobalt nitrate solution in different initial concentrations, the acid sample tests, the amount of cobalt adsorbed, the adsorption tests and the adsorption tests were evaluated. Studies of the adsorption equilibrium isotherm, and comparisons of the Langmuir and Freundlich model were made. In the removal of cobalt, the banana leaf powder of 0.063 mm granulometry showed to be an effective biosorbent with great application prospects. The concentration of cobalt of 1.0 mg.L^{-1} in the acid medium with addition of nitric acid had a removal in the adsorption of 96.27%. The amount of cobalt adsorbed and the concentration of solute in the liquid phase 0.23 mg.L^{-1} had the best result, favoring the process of adsorption. Only one sample was made for each test in five experiments with different concentrations of cobalt nitrate and the percentage of rupture of the treated samples presented excellent results all over 95%. Infrared spectroscopy confirmed the presence of hydroxyl groups, which are prominent in the structures of cellulose, hemicellulose and lignin, the main compounds in the banana leaf powder. Scanning electron microscopy provided data on the porosity of the fibers. The value obtained in the free energy of Gibbs obtained of -2.688 KJ/mol , indicated the spontaneity of the process characterizing as adsorption as physical following to the state of equilibrium. The classification of the adsorption isotherm according to Giles *et al* (1960) in its shape and curvature and of type S and subdivides in subgroup 3. From the values obtained, it can be observed that the Langmuir isotherm was more adjusted, since the adsorption occurs in monolayer and therefore the fit was better in the Langmuir ($R^2 = 0,9692$) model in relation to Freundlich ($R^2 = 0,9603$), determined also by the equilibrium parameter R_L .

Key words: cobalt, banana leaf, adsorption.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE QUADROS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
INTRODUÇÃO	14
1 OBJETIVOS	17
1.1 OBJETIVO GERAL	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO	18
2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	19
2.3 COBALTO	20
2.3.1 Processo de Extração	22
2.3.2 Aplicações Industriais.....	23
2.4 INFLUÊNCIA DO pH	25
2.4.1 Padrões e Valores do CONAMA	25
2.5 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE A BANANEIRA.....	26
2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	29
2.6.1 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção e Modelos	34
2.6.1.1 Isoterma de Langmuir.....	34
2.6.1.2 Constante de Langmuir e a energia livre de Gibbs	35
2.6.1.3 Isoterma de Freundlich.....	36
3 METODOLOGIA	38
3.1 MÉTODOS	38
3.1.1 Preparo da Folha de Bananeira em Pó	38
3.1.2 Preparo da Solução de Nitrato de Cobalto	41
3.1.3 Ativação das Amostras em Meio Ácido	42
3.1.4 Teste de Adsorção	42

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	43
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 ANÁLISES DE MEV E FTIR.....	45
4.2 ENSAIOS DE GRANULOMETRIA	48
4.3 ENSAIOS EM SOLUÇÕES ATIVADAS MEIO ÁCIDO	48
4.3.1 Ensaio com Solução de Nitrato de Cobalto	49
4.3.2 Quantidade de Cobalto Adsorvido.....	50
4.3.3 Energia Livre de GIBBS	50
5 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO E MODELOS	51
CONCLUSÃO	55
SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO	56
REFERÊNCIAS.....	57
ANEXOS	64

INTRODUÇÃO

A água é um dos principais recursos naturais existentes no planeta. É essencial à vida, além de ser um bem que gera riqueza na comunidade. É cada vez mais escassa, devido ao aumento da população mundial e às alterações climáticas a que temos assistido nos dias de hoje. Nesta perspectiva, o uso equilibrado e racional da água torna-se cada vez mais importante (MAIÉ, 2008).

O Brasil apresenta uma das maiores reservas de água doce do planeta desigualmente distribuída: a região Norte possui 68% da água doce do Brasil e abastece apenas cerca de 7% da população brasileira; o Nordeste, com 29% da população nacional, possui somente 3% das reservas de água doce, enquanto o Sudeste, com apenas 6% das reservas de água abastece cerca de 43% da população brasileira (LECEY & CAPPELI, 2009).

Cabe ressaltar que o investimento contínuo pela busca de novas tecnologias tornou-se uma necessidade nos tratamentos de efluentes. Segundo Boniolo (2008), a indústria de biomassa apresenta uma alternativa viável no tratamento dos efluentes industriais e residenciais.

Um tipo de biomassa que vem ganhando destaque no cenário nacional na última década é a biomassa vinda das plantações de bananas. As bananeiras podem ser plantadas tanto em planícies ou morros, onde desperta grande interesse dos agricultores.

Um estudo desenvolvido por Boniolo (2008) mostrou potencial de aplicação das cascas de banana como bioissorvente de íons de urânio. A autora sugere que:

[...] os principais grupos responsáveis pela adsorção pela casca de banana sejam os grupos carbonila e hidroxila presentes em toda estrutura de carboidrato da casca de banana na forma de celulose, hemicelulose, lignina e derivados que totalizam uma carga negativa favorável para fixação dos íons metálicos de carga positiva (BONIOLO, 2008).

A importância dos pequenos grãos ou pó sobre seu poder adsorvente segundo Guillarduci *et al.* (2006) é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. Diante disso, neste estudo será testado o uso da folha de bananeira em pó como material adsorvente

para a remoção de íons cobalto, em solução aquosa 0,1 mol.L⁻¹ de nitrato de cobalto II Co(NO₃)₂.

Como, geralmente o cobalto presente em solução está na forma de cátions, é necessária a presença de grupos aniônicos na superfície do adsorvente (MIMURA *et al.*, 2010). De fato, subprodutos agrícolas são geralmente compostos de lignina e celulose, podendo conter também outros grupos funcionais polares, como alcoóis, cetonas, carboxilas, aldeídos, fenóis e ésteres. Esses grupos são capazes de criar ligações com metais pesados, doando um par de elétrons para formar complexos com os íons metálicos em solução (PAGNANELLI *et al.*, 2003).

O íon cobalto Co²⁺ e o íon hidratado [Co(H₂O)₆]²⁺ podem ser encontrados em muitos compostos simples, sendo o íon hidratado estável em água. Em contraste, os compostos mais simples contendo Co³⁺ são oxidantes e relativamente instáveis. Contudo, os complexos de Co³⁺ são estáveis e muito numerosos. O íon Co²⁺ apresenta elétrons desemparelhados no subnível d e podem apresentar geometrias tetraédricas ou octaédricas (LEE, 1999).

O elemento cobalto pertence ao grupo 9 da tabela periódica, e apresenta diversos estados de oxidação, sendo eles: I, II, III, IV, V e VI (BERNHARDT & LAWRENCE, 2003). Os estados de oxidação (II) e (III) são de longe os mais importantes para o cobalto (LEE, 1999).

Distintos processos experimentais são descritos para a remoção de Co²⁺ em soluções, tais como uso do Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico) em pH 7,2 (BARANDAS *et al.*, 2007); emprego de plantas das espécies *Erica andevalensis*, *Juncus acutus*, *Agrostis castellanae* *Nicotiana glauca* (FREITAS *et al.*, 2009); zeólitas do tipo clinoptilolita e bactérias das espécies *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Bacillus firmus*, *Bacillus fusiformis*, *Bacillus macroides*, *Bacillus licheniformis*, *Pseudomonas spp.*, *Shewanella spp.* *Acidithiobacillus caldus*, *Leptospirillum spp.*, *Ferroplasma spp.*, e *Sulphobacillus spp.* (MAMBA *et al.*, 2009); precipitação química (CITAK *et al.*, 2009); extração em fase sólida, empregando nanotubos de carbono impregnados com o aminoácido tirosina (PACHECO *et al.*, 2009); utilização de argilas (PAYNE *et al.*, 2009); precipitação química (SOYLAK & BALGUNES, 2008) entre outras.

O desenvolvimento de novas tecnologias está crescendo exponencialmente e tem elevado à produção e o consumo de produtos contendo níquel e cobalto. Conseqüentemente, a demanda mundial por tais metais está aumentando de forma

progressiva enquanto fontes primárias estão sendo exauridas, levando a uma rápida diminuição de suas fontes não renováveis (LI *et al.*, 2009).

Níquel e cobalto são metais de grande importância, pois são utilizados na confecção de produtos como: superligas, catalisadores, reagentes químicos, ligas metálicas e na produção de baterias que são empregadas, em grande parte, em eletrônicos como celulares e computadores portáteis. Estes produtos, depois de certo tempo de utilização, geram um descarte expressivo de níquel e cobalto que, por sua vez, possuem alto valor agregado (NAYL, 2010).

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização das folhas de bananeira em pó como material adsorvente na remoção dos íons de Co^{2+} .

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a capacidade de adsorção de Cobalto pelas folhas de bananeira em pó.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a morfologia da biomassa da bananeira por microscopia eletrônica de varredura;
- Caracterizar os grupos orgânicos presentes na folha de bananeira em pó por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier;
- Avaliar a absorção dos íons Co^{2+} em diferentes granulometrias da biomassa da bananeira;
- Determinar a massa de íons Co^{2+} removidos pela biomassa da bananeira variando o pH e a concentração de íons cobalto;
- Fazer a ativação da folha de bananeira em pó em meio ácido;
- Realizar os estudos da isoterma de equilíbrio de adsorção.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 FUNDAMENTOS DA ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1988).

O número de moléculas que pode acumular sobre a superfície depende de vários fatores, uma vez que, em geral, o processo é reversível. Uma baixa concentração do fluido cobrirá a superfície do adsorvente apenas até o ponto em que a pressão exercida pela fase adsorvida seja igual à que reina no fluido. Assegurada uma concentração suficiente no fluido, as forças de adsorção física podem continuar a ter influência até se terem acumulado sobre a superfície várias camadas de moléculas, talvez cinco ou seis (COULSON & RICHARDSON, 1982). Conforme Coulson e Richardson (1982), se a superfície existir em poros estreitos, nesse caso o número máximo de camadas pode estar restringido pelas dimensões do próprio poro.

A natureza físico-química do adsorvente é um fator determinante, pois a capacidade e a taxa de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor (DOMINGUES, 2005).

O tamanho da espécie é sempre importante quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade do adsorvato, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme a polaridade (DOMINGUES, 2005). Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas, etc.) são bastante comuns em materiais lignocelulósicos. Tais grupos têm uma afinidade por metais muito conhecida, promovendo uma melhor interação entre o íon metálico e a superfície do adsorvente (NGAH & HANAFIAH, 2008).

Como vantagens sobre outras operações de separação, a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas azeotrópicas, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação, entre outros (SCHEER, 2002).

2.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO

No processo adsorptivo algumas das espécies químicas da fase fluida (adsorbato) aderem e são ou não retidas nas superfícies da fase sólida (adsorvente) em dois principais níveis de interação. Um primeiro tipo, de natureza física, é dito adsorção física ou fisissorção. Interações mais fortes em nível energético de reações químicas são identificadas como adsorção química ou quimissorção. Etapas de liberação dos componentes adsorvidos incorrem sobre o fenômeno de dessorção (RUTHVEN, 1984).

O fenômeno de adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e que seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (CIOLA, 1981).

A biomassa da bananeira apresenta alta porosidade facilitando a adsorção dos íons metálicos principalmente o Co^{2+} presentes nas soluções. A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente.

O cobalto está localizado no quarto período da tabela periódica e possui raio atômico menor que o ferro. O raio iônico do Co^{2+} é de 0,75 Å, relativamente pequeno comparado a outros metais. Essa característica favorece a sua adsorção pelos poros presentes na biomassa da bananeira.

Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas. Baixos valores de pH favorecem a

adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. No entanto, o valor ótimo de pH deve ser determinado para cada caso. A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico, onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido e baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores (FOUST, 1982; RUTHVEN, 1984).

Existem diversos fatores que contribuem para a intensidade do efeito de adsorção, tais como a natureza e concentrações do adsorbato e adsorvente, o pH do meio, solubilidade do soluto, tempo de contato e agitação dentre outros. O diâmetro molecular é muito significativo num processo de adsorção visto que compostos menores tem maior facilidade em difundir-se para o interior do sólido e como resposta tem-se maior adsorção (BONIOLO, 2008).

Segundo Mall *et al.* (2006), as alterações no pH podem afetar o processo de adsorção por meio da dissociação de grupos funcionais presentes nos sítios ativos do adsorvente. Dessa forma, é necessário conhecer a influência que este parâmetro exerce sobre o processo de adsorção do cobalto.

O pH da solução é uma importante variável no processo de adsorção visto que a variação em seu valor pode favorecer o surgimento ou o desaparecimento de espécies iônicas dos metais (BONIOLO, 2008).

2.3 COBALTO

Minérios de cobalto vêm sendo usados há quase cinco mil anos como constatado em artefatos de cerâmica egípcia, em vidros pérsicos e porcelanas chinesas das dinastias Tang (618-907) e Ming (1368-1644). A esmaltita é usada como pigmento cerâmico para a tonalidade azul há vários séculos (GREENWOOD & EARNSHAW, 1997).

Segundo Greenwood e Earnshaw (1997), as indústrias de tintas e cerâmicas são as maiores consumidoras desse elemento químico, mas atualmente, na indústria de cerâmicas, o seu principal uso é para fornecer a cor branca equilibrando

o tom amarelado decorrente de impurezas de íons Fe^{3+} e não mais a cor azul como ainda ocorre na indústria de tintas.

Além de ser usado como pigmento, o cobalto tem aplicações mais nobres como: na indústria química, como catalisador de reações orgânicas, tais como hidroformilação e hidrogenação de alquenos, na produção de ligas de aço magnéticas de alta magnetização como a Alnico (liga magnética muito dura e forte), em radioterapia utilizando-se a radiação ionizante (raios γ) emitido pelo cobalto-60 para atingir determinadas células, impedindo seu crescimento ou provocando sua destruição (CARDOSO, 2010).

Segundo dados preliminares do *United States Geological Survey* (USGS), a produção mundial de concentrado de cobalto em 2013 foi de 119.48 toneladas (t), quantidade 16% superior à de 2012. O maior produtor mundial foi à República Democrática do Congo (47,5%), cuja produção destina-se, em grande parte, para a China, o maior refinador de cobalto do mundo. Em 2013, segundo o *The Cobalt Development Institute* (CDI), a produção de cobalto refinado foi de 85.904 t, comparado a 77.189 t do ano anterior. O Brasil, apesar de modesta participação na produção mundial (2,9%), é um dos poucos países que mineram e refinam cobalto, e em 2013 produziu tanto cobalto contido no matte de níquel, exportado para a Finlândia, quanto cobalto metálico, utilizado internamente e também exportado. Com a paralisação das atividades em Fortaleza de Minas/MG no final de 2013, o país passou a produzir apenas cobalto metálico (FONSECA, 2014). A Tabela 1 ilustra os dados preliminares e revisados das reservas e produção de cobalto no mundo.

Tabela 1. Reserva e produção de cobalto no mundo

Discriminação	Reservas (t) (1)	Produção (t) (2)		
		2012 (r)	2013 (p)	%
Países	2013 (p)	2012 (r)	2013 (p)	%
Brasil	77.500	2.900	3.500	2,9
República Democrática do Congo	3.400.000	51.000	57.000	47,5
Canadá	260.000	6.630	8.000	6,7
China	80.000	7.000	7.100	5,9
Rússia	250.000	6.300	5.700	5,6
Austrália	1.200.000	3.900	6.500	5,4
Zâmbia	270.000	4.200	5.200	4,3
Cuba	500.000	4.900	4.300	3,6
Nova Caledônia	200.000	2.620	3.300	2,8
Marrocos	18.000	1.800	2.100	1,8
Outros países	1.100.000	11.750	16.300	13,6
Total	7.200.000	103.000	120.000	100,0

Fonte: DNPM/DIPLAM; USGS Mineral Commodities Summaries 2014. (1) reserva lavrável em metal contido (2) produção: quantidade de metal contido no minério. (r) revisado; (p) dado preliminar.

O cobalto produzido no Brasil vem de três jazidas localizadas nos municípios de Niquelândia/GO, Americano do Brasil/GO e Fortaleza de Minas/MG, juntas produziram em 2013 3.500 t de concentrado de cobalto, ante 2.900 t produzidas em 2012. Em Niquelândia a empresa Votorantim Metais promove a extração do minério de níquel laterítico, seguido de secagem, blendagem, britagem e moagem dos minérios oxidados e silicatados na proporção de cerca de 3 a 4 t de minério oxidado para 1 t de minério silicatado. Após isso foi iniciado o processo Caron que consiste na extração do níquel por amônia a fim de se produzir carbonato de níquel. Esse carbonato é transportado via rodoviária para São Miguel Paulista/SP onde é produzido níquel e cobalto metálico. Em 2013, foram produzidas 1.647 t de cobalto metálico nesta unidade. Em Fortaleza de Minas/MG, a jazida explorada pela Votorantim Metais, e em Americano do Brasil/GO, jazida explorada pela empresa Prometálica, cujos minérios são do tipo sulfetado com níquel, cobre e cobalto, os concentrados são encaminhados para a usina da Votorantim em Fortaleza de Minas, cujo produto final é o matte de níquel, com pequenos teores de cobalto. Em 2013 foram produzidas na usina da Votorantim em Fortaleza de Minas 197 t de cobalto contido no matte, totalmente exportado para a Finlândia (FONSECA, 2014).

2.3.1 Processo de Extração

Cobalto e níquel são metais estratégicos e estão entre os mais importantes metais não ferrosos devido a sua extensa aplicação nos setores industriais e comerciais, principalmente na produção de diversas ligas metálicas empregadas em diferentes produtos (NAYL, 2010).

Um problema clássico da química é a separação de cobalto e níquel em virtude de suas características e propriedades semelhantes, sendo considerada difícil tal separação (KUMBASAR, 2009).

A obtenção de níquel e cobalto de resíduos metálicos e de minérios ocorre com o emprego do processo pirometalúrgico ou do processo hidrometalúrgico. Os processos hidrometalúrgicos e suas aplicações são relativamente mais recentes. (GUO *et al.*, 2009; BERNARDES *et al.*, 2003).

A hidrometalurgia envolve uma etapa inicial de lixiviação em meio ácido ou alcalino para dissolver a fração metálica, com o objetivo de colocar os metais de interesse em solução. Após a etapa de lixiviação, os principais métodos propostos para separação de metais são: precipitação química (PIETRELLI *et al.*, 2002), eletrodeposição (FERREIRA *et al.*, 2009) e extração com solventes (REDDY & PRIYA, 2006) ou pela combinação de tais técnicas.

2.3.2 Aplicações Industriais

O cobalto é largamente utilizado em diversas aplicações comerciais, industriais e militares, sendo a principal utilização na indústria metalúrgica para produção de aços com características especiais de dureza e resistência (SHEN *et al.*, 2008). Seu emprego tem destaque na produção de eletrodos de baterias recarregáveis, participa da fabricação de superligas que são utilizadas na confecção de peças das turbinas de gás em motores de aviões, também são aplicadas em veículos espaciais, reatores nucleares e usinas termoelétricas (NAYL, 2010, GEORGIU & PAPANGELAKIS, 2009).

Outra aplicação do cobalto é na fabricação de tintas, onde ele é usado na forma de óxido ou de sais. Os resíduos da fabricação das tintas são precipitados nos tratamentos de efluentes, por apresentar um raio iônico de 0,75 Å, os íons de cobalto não são removidos por completo nos tratamentos convencionais sendo que os mesmos podem ser despejados nos rios.

Uma forma de retirar os íons de Co^{2+} é através da biomassa da bananeira, os microporos da biomassa adsorve com facilidade os íons menores principalmente os íons do Co^{2+} .

No Quadro 1 são apresentados alguns tipos de ligas de cobalto, sua composição e utilização industrial.

Quadro 1. Ligas de cobalto, composição e utilização industrial

Tipo de liga	Composição	Utilização
superligas resistentes a corrosão	cobalto, cromo, níquel, tungstênio, tântalo, alumínio, titânio e zircônio	lâminas de corte
ligas magnéticas	cobalto, níquel, alumínio, cobre e titânio	indústria eletroeletrônica
aços de alta resistência	cromo e cobalto (25 – 65%)	peças de equipamentos que necessitam de aço altamente resistente ao calor, tais como turbinas de aviões
aços com propriedades especiais	cromo, níquel, molibdênio e 65% de cobalto	implantes cirúrgicos
aço “metal duro” produzido por processo de sinterização	pó de cobalto, ligante na produção de ligas com o carbeto de tungstênio e/ou titânio, tântalo, nióbio e molibdênio	lâminas de corte, brocas e discos para polimento de diamantes

Fonte: SHEN *et al.* (2008)

Segundo Penha *et al.* (2006), um exemplo de adsorvente empregado na remoção do cobalto é a palha/casca de arroz. O metal foi determinado por titulação complexométrica e o experimento conduzido em batelada. O resultado indicou 0,1 mmol/g para adsorção do Co^{2+} , a qual pode ser justificada pela série de Irving Williams. O tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção fosse alcançado foi de 15 minutos para o Co^{2+} .

O material avaliado por Lehmann *et al.* (2006) como adsorvente para a remoção do cobalto foi o bagaço de uva, proveniente da produção de vinho do Brasil. Os parâmetros pH e tempo de agitação foram otimizados procurando a obtenção da melhor capacidade adsortiva, sendo o pH ideal 5 e tempo de agitação de 5 minutos. O valor determinado 400,74 mg Co.g^{-1} de bagaço de uva, foi maior que aqueles encontrados em literatura e para materiais mais caros, como resinas de troca iônicas e peneiras moleculares.

Cunha *et al.* (2014), realizou a recuperação de cobalto a partir de soluções lixiviadas de baterias utilizando a adsorção com casca de arroz. Primeiramente, utilizando-se soluções sintéticas de cobalto, foram estudados, o efeito do pH, a cinética e o equilíbrio da adsorção. Após, na condição mais apropriada obtida com as soluções sintéticas, a casca de arroz foi testada em soluções lixiviadas de baterias. Percentuais de remoção maiores que 95% foram obtidos utilizando-se 1,2 g/50 mL de adsorvente, mostrando que a casca de arroz é um adsorvente promissor para a recuperação de cobalto de soluções lixiviadas de baterias íon-lítio.

2.4 INFLUÊNCIA DO pH

De acordo com Cooney (1999), um fator-chave que influencia a adsorção de uma substância é se ela existe na sua forma neutra ou ionizada, visto que substâncias adsorvem fracamente quando estão ionizadas. Quando o pH é tal que os compostos que podem ser adsorvidos existem na forma ionizada, espécies adjacentes a essas espécies adsorvidas na superfície do material adsorvente irão repelir umas as outras em um grau significativo, pois elas carregam a mesma carga elétrica.

Nesse sentido, as espécies adsorvidas não podem ser adsorvidas na superfície de forma a ter uma densidade significativa de espécies adsorvidas. Em contraste, quando as espécies adsorvidas estão na forma não ionizada essa repulsão elétrica não existe. Portanto, a densidade de adsorção na superfície pode ser muito maior. Isso explica a observação comum em que espécies não ionizadas de compostos ácidos e básicos adsorvem muito melhor do que a sua forma ionizada. Espécies ácidas, portanto, adsorvem melhor em pH baixo, enquanto espécies básicas adsorvem melhor em pH alto.

2.4.1 Padrões e Valores do CONAMA

Os valores e padrões de qualidade de água para os limites de concentração de cobalto segundo o Conama nº 357/2005 estão apresentados no Quadro 2:

Quadro 2. Padrões e valores orientados para o teor de cobalto segundo Conama Nº 357/2005

Meio	Classe	Parametro inorganico	Concentração	Referência
Água doce	1	Cobalto total	0,05 mg/L	CONAMA
	3	Cobalto total	0,2 mg/L	357/2005

Fonte: CONAMA nº 357/2005.

2.5 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE A BANANEIRA

A bananeira é um vegetal herbáceo gigante, que apresenta pseudocaule aéreo originário do rizoma (caule subterrâneo, onde todos os órgãos se apoiam direta ou indiretamente), de onde crescem gemas laterais, filhos ou rebentos. As folhas apresentam uma distribuição helicoidal e as bainhas foliares circundam o caule originando o pseudocaule que vai do pecíolo a superfície do solo (SOTO, 1992; MOREIRA, 2001).

O desenvolvimento das folhas é iniciado a partir do ponto de crescimento do rizoma, em que a gema apical pode gerar de 30 a 70 folhas, dependendo do cultivar, sendo simultânea a formação da folha e da gema lateral de brotação. O aparecimento de uma nova folha ocorre a cada 7 a 11 dias e cada folha tem vida útil de 100 a 200 dias. As folhas são compostas de bainha longa, reta, com bordos retilíneos, salvo nas extremidades, pecíolo, limbo foliar dividido pela nervura central em dois semi limbos, nervuras e agulhão (ou pavio). As bainhas das folhas da bananeira têm grande importância, pois são elas que formam o pseudocaule e o sustentáculo do cacho (BORGES *et al.*, 2000).

Já é sabido que a radiação solar desempenha papel biológico em inúmeras características morfológicas, fisiológicas e bioquímicas nas plantas, o que evidencia, dessa forma, a necessidade de conhecimento adequado de quais são as condições ótimas de luminosidade requerida por cada espécie para seu melhor desenvolvimento (MCMAHON & KELLY, 1995).

Devido à alta demanda por mudas, a maioria dos materiais utilizados na formação de bananais no país advém da micropropagação que proporciona um suprimento constante de mudas sadias para os produtores (BRAGA *et al.*, 2001).

Segundo a Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI), em Santa Catarina há aproximadamente 3.700 produtores de banana, sendo o estado o terceiro maior produtor da cultura da banana do país. No litoral norte do estado encontram-se 87% das áreas cultivadas. A safra catarinense de banana de 2014 foi de 703,243 mil toneladas (EPAGRI, 2015).

Na Tabela 1, observou-se que Santa Catarina é o maior produtor de bananas gerando um volume considerado de biomassa. Essa biomassa não é aproveitada para fins nobres pelos grandes produtores, na maioria dos casos a

biomassa é queimada gerando CO₂ e outros gases contribuindo para o efeito estufa. Já os pequenos produtores acabam deixando a biomassa no solo que acaba se transformando em adubo orgânico.

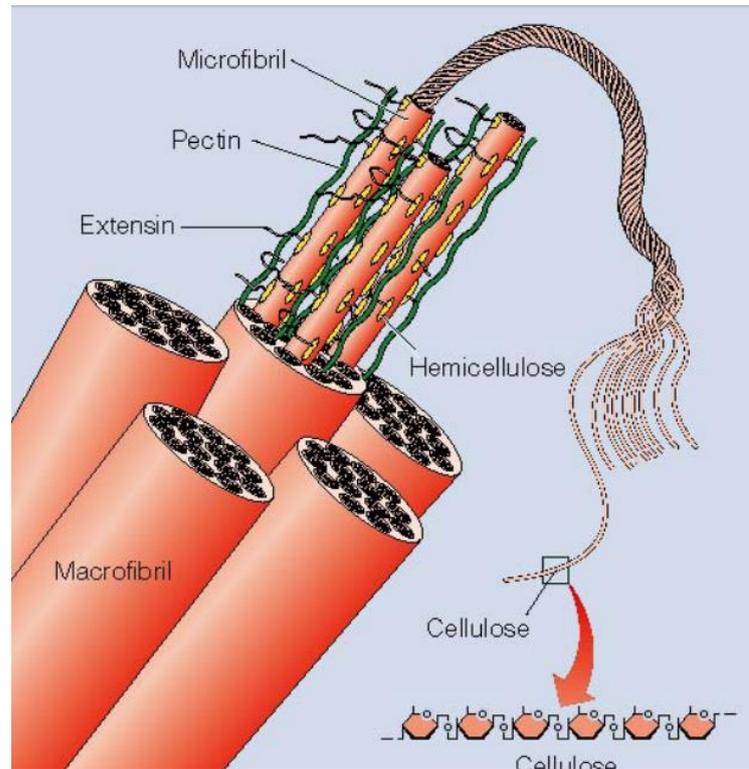
A parte dos resíduos que é decomposta auxilia na adubação do solo, porém há parte deste resíduo que não se decompõe rapidamente e é utilizado como substrato pelos micro-organismos. A intensa atividade microbiana realizada onde há excesso de resíduo, prejudica a composição do solo, gerando deficiência de nitrogênio (ZHANG *et al.*, 2005).

O pseudocaule é constituído por celulose (28 – 65%), hemicelulose (0,15 – 38,5% e lignina (5 – 45%). Seu teor de umidade pode chegar a 96%. Esta composição varia conforme a época de plantio, idade da planta, clima, entre outros fatores. Alguns autores relatam variações nos percentuais de compostos encontrados. Bilba, Arseno e Ouensanga (2007) relatam variação entre 31,3 e 63,9% no percentual de α celulose. Li *et al.* (2010) encontraram valores para hemicelulose entre 0,8 e 33,6%. Romero-Anaya *et al.* (2011) obtiveram variações de lignina entre 11,2 e 18,6%. Filho (2011) determinou as propriedades físico-químicas do pseudocaule da bananeira *Musa cavendishii* encontrou em base seca 44% de celulose, 16,5% de hemicelulose e 8,1% de lignina. Chacón (2002) determinou a presença de oligoelementos no pó do pseudocaule da banana *Musa paradisíaca* por espectrofotometria de absorção atômica e encontrou quantidades significativas de potássio, magnésio, cromo e manganês.

Em países em desenvolvimento, os resíduos da bananicultura são utilizados como alimento. O pseudocaule de bananeira, por sua resistência mecânica, vem sendo estudado para diversas aplicações, dentre as quais destacam-se: adsorventes naturais (no recolhimento de óleos nas indústrias e tratamentos de água com corantes) (KAMBUOU, 2002; MUSTAFFA & SATHIAMOORTHY, 2002; UMA *et al.*, 2005), agentes de biorremediação, fabricação de papéis, cordas, cerdas, tecidos, antioxidantes, inseticidas, geração de biogás e ração animal (MOHAPATRA, MISHRA & SUTAR, 2010). Devido ao alto teor de celulose e lignina também vem sendo testado como biofertilizante (PHIRKE *et al.*, 2001).

Na Figura 1 está demonstrada de forma simplificada a conformação da lignina, celulose e da hemicelulose na parede celular vegetal.

Figura 1. Estrutura da parede celular vegetal



Fonte: BUCKERIDGE (2008).

As teias cristalinas de celulose (microfibrilas) da parede celular determinam a forma estrutural da célula, estas estão permeadas por uma matriz (altamente hidratada) de moléculas não-celulósicas chamadas de hemicelulose, que se ligam por pontes de hidrogênio à celulose. A hemicelulose é responsável por proporcionar a ligação entre a celulose e a lignina. A lignina circunda as teias de celulose e hemicelulose. Do ponto de vista físico, a lignina é rígida e serve para adicionar resistência e impermeabilizar a parede celular (RAVEN *et al.*, 1996; TAIZ & ZEIGER, 2006; RABELO, 2010).

Os mecanismos ocorridos durante a retenção de íons metálicos em um bioissorvente de origem vegetal estão diretamente relacionados aos grupos funcionais químicos existentes no material (BROOKS, 1998). Esses grupos normalmente estão presentes em estruturas contidas na parede celular do biomaterial que engloba macromoléculas de celulose organizadas na forma de microfibrilas cercadas por hemiceluloses, lignina, pectina e pequenas porções de proteínas vegetais (DEMIRBAS, 2008; KURNIAWAN, 2006). Essas macromoléculas possuem grupos funcionais químicos, como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos

carboxílicos, fenóis e éteres. Esses grupos tendem a doar elétrons para o cátion metálico estabelecendo, assim, a ligação entre o íon metálico e o biossorvente (DEMIRBAS, 2008; KURNIAWAN, 2006).

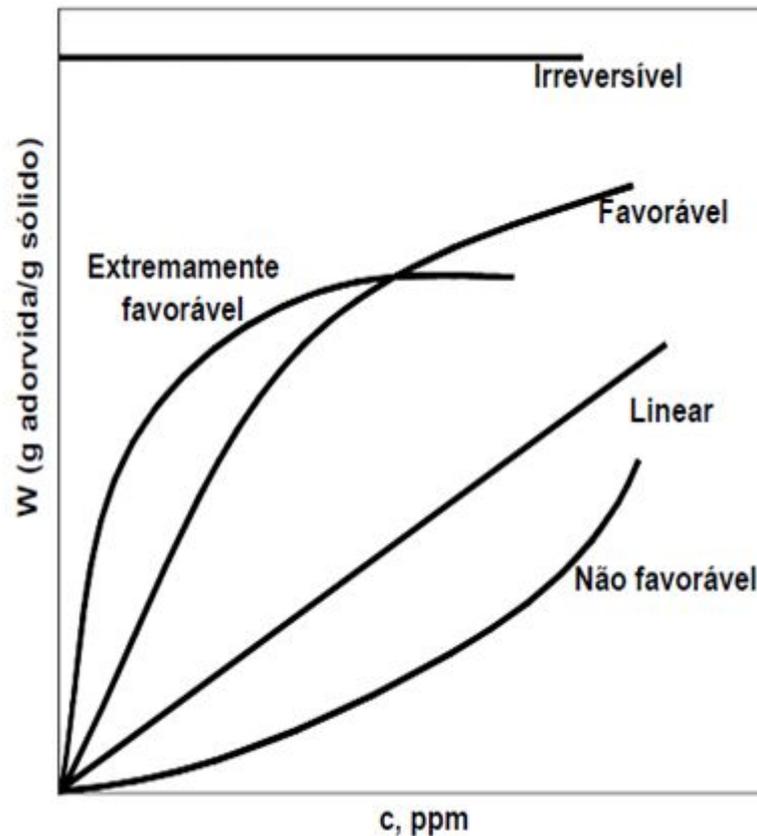
2.6 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam quanto o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; dá uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do fluido (PORPINO, 2009).

O procedimento experimental consiste em colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio, a temperatura constante. Depois da filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material que foi adsorvida. Assim, obtêm-se os gráficos, que são as isotermas. Esses podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. As isotermas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 2. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto. Os tipos de isotermas de adsorção são vários e suas expressões teóricas são derivadas de acordo com as diversas suposições sobre o comportamento dos componentes do sistema (CLARK, 2010).

As isotermas podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato. Essas equações provêm de modelos teóricos, sendo mais utilizados os modelos de Langmuir e BET (*Brunauer – Emmet – Teller*).

Figura 2. Formas mais comuns de isotermas de adsorção

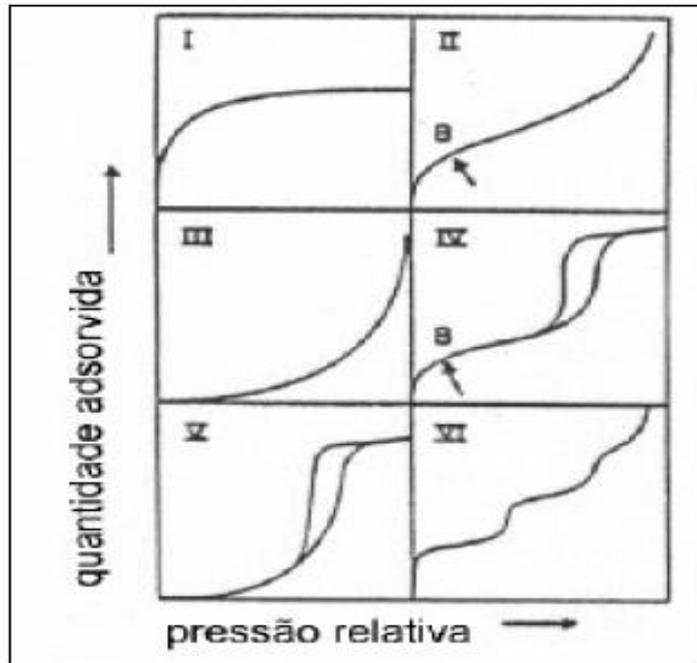


Fonte: Adaptado de CLARK (2010).

O modelo BET representa uma complementação ao modelo de Langmuir, assumindo a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra. Dessa forma, cada molécula adsorvida na superfície do adsorvente proporciona um segundo sítio, para uma segunda camada de moléculas, e assim por diante (CLARK, 2010).

O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde. A Figura 3 mostra os seis tipos de isotermas.

Figura 3. Tipos de isotermas



Nota: No eixo y estão representados os mols adsorvidos e no eixo x a relação entre a pressão medida no estado de equilíbrio e a pressão inicial do sistema.

Fonte: Brunauer *et al.* (1938).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (WEBB & ORR, 1997).

Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função de seu diâmetro (Tabela 2), já que este é seu principal parâmetro dimensional (GREGG & SING, 1982).

Tabela 2. Classificação dos poros segundo a dimensão das suas aberturas

Classificação	Dimensão da abertura (Å)
Microporos	$\varnothing < 20$
Mesoporos	$20 < \varnothing < 500$
Macroporos	$\varnothing > 500$

Fonte: Gregg e Sing (1982).

Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (WEBB & ORR, 1997).

Conforme Webb e Orr (1997) os sólidos microporosos na isoterma do tipo I, mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva, portanto mostra uma região quase constante que volta a crescer quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer.

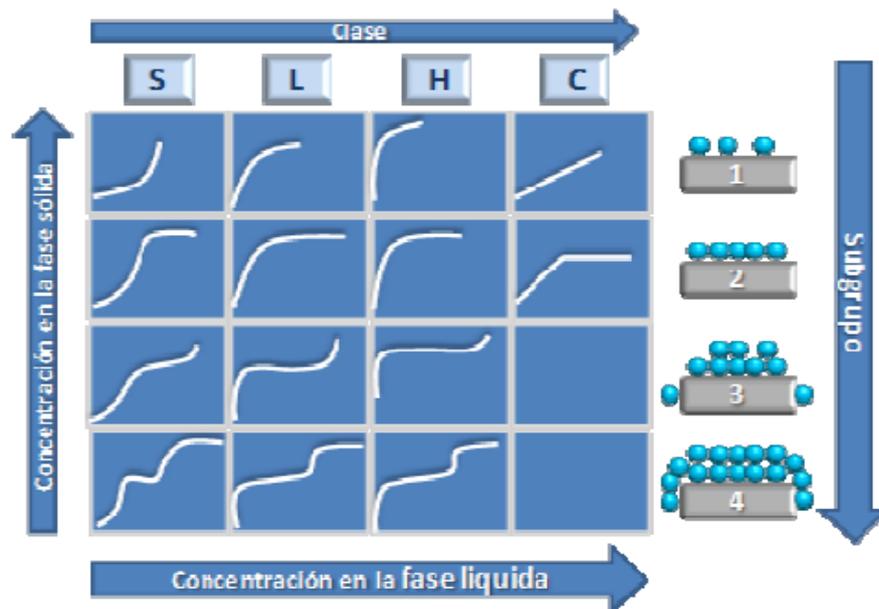
A isoterma do tipo II, segundo Webb e Orr (1997) originada a partir da adsorção em um sólido não poroso, mostra um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida para valores baixos de pressão relativa, que se torna mais lento para valores intermediários de P/P_0 . Este comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas de gás com os sítios mais ativos do sólido. Após o

preenchimento desses sítios, o gás passa a interagir com os de mais baixa energia. Isso é visualizado pela menor inclinação da região central da isoterma. Na região final da curva ocorre um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa. Isso se deve ao início da formação de camadas múltiplas e posterior condensação. Informações sobre a área do sólido são extraídas a partir da primeira região da curva, ou seja, da região onde se tem a formação de uma monocamada (WEBB & ORR, 1997).

Em geral, o estudo do comportamento de equilíbrio de adsorção pode ser realizado por identificação da forma e curvatura das isotermas de adsorção e sua descrição matemática (TAN, 1998). Giles *et al.* (1960) estabeleceram as isotérmicas de classificação de acordo com a sua forma e curvatura que é dividido em quatro tipos: C, L, M e S, o qual, por sua vez, subdivididas em quatro subgrupos, conforme mostrados na Figura 4.

Este tipo de classificação de acordo com a forma e curvatura das isotérmicas de adsorção é fenomenológico, com base na observação pura, que não revela os processos que conduzem aos diferentes tipos de isotérmicas e carece de base matemática (HINZ, 2001).

Figura 4. Isotermas de adsorção de acordo com a classificação de Giles *et al.* (1961).



Fonte: Giles *et al.* (1961).

Matematicamente, o equilíbrio é expresso por isotermas de adsorção que foram desenvolvidas visando descrever os fenômenos ocorridos na interface sólido/líquido (MCKAY, 1996). Algumas das isotermas de adsorção que possuem muitos estudos na literatura são a de Langmuir (1918) e Freundlich (1907).

As equações de Langmuir e Freundlich (AKSU, 2001), são em comum usadas para descrever o equilíbrio de adsorção, técnica esta, aplicada no tratamento de águas residuárias.

2.6.1 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção e Modelos

2.6.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é uma isoterma de equilíbrio teórica a qual relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução.

Todas as moléculas são adsorvidas sobre um número fixo e definido de sítios. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade de adsorção em monocamada. A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela Equação 1 (KUMAR & SIVANESAN, 2006).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio, q_m representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa e a constante de equilíbrio, K_L , que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada.

As características essenciais de uma isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação adimensional constante ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio, R_L , que é definido pela Equação 2.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 2})$$

O valor do parâmetro R_L indica o tipo de isoterma de adsorção (Quadro 3).

Quadro 3. Classificação do tipo de isoterma de acordo com o parâmetro de equilíbrio R_L

R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: Soares (1998).

A partir dos dados experimentais de q_e e C_e é possível determinar seus inversos para realizar as linearizações e regressões lineares com a equação $y = A \cdot x + B$ e, assim, determinar o parâmetro de Langmuir, representado pela Equação 3:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{qmK_L} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{qm} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$$1/q_e = y$$

$$x = 1/C_e$$

$$1/qm \cdot K_L = A$$

$$1/qm = B$$

2.6.1.2 Constante de Langmuir e a energia livre de Gibbs

Em estudos de adsorção, o conhecimento da variação da energia livre de Gibbs é um fator importante para determinação da espontaneidade e do tipo de processo, se física ou química.

A energia livre de Gibbs (ΔG) pode ser calculada pela Equação 4:

$$\Delta G = -R \times T \times \ln K_L \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

R: constante universal dos gases perfeitos 8,314 J/mol.K;

T: temperatura absoluta (K);

K_L : constante de equilíbrio

Sabendo-se o valor da energia livre de Gibbs pode-se identificar se o processo de adsorção é químico ou físico. Valores de ΔG maiores que 20 KJ indicam adsorção química. Já valores inferiores indicam que o processo de adsorção corresponde a uma adsorção física.

A espontaneidade de uma reação química também pode ser prevista a partir do valor de ΔG . Quando este é negativo, o processo é espontânea, analogamente, valores positivos indicam reações não espontâneas.

Conforme o Quadro 4, o resultado da energia livre de Gibbs pode apresentar os seguintes critérios:

Quadro 4. Critérios sobre a energia livre de Gibbs

$\Delta G = 0$	Sistema atingiu equilíbrio químico
$\Delta G = \text{positivo}$	O processo ocorre em favor dos reagentes
$\Delta G = \text{negativo}$	Segue para o estado de equilíbrio

Fonte: Soares (1998).

Conforme Boniolo (2008) a constante de equilíbrio K_L obtido pelo modelo de isothermas de Langmuir tem sido frequentemente considerada como a constante de equilíbrio e utilizada em cálculos da variação da energia livre de Gibbs do processo de adsorção.

2.6.1.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. A equação de Freundlich é dada pela Equação 5 (AKSU, 2001).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde

K_F = constante de Freundlich característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção

n = constante de Freundlich indicadora da intensidade de adsorção

C_e = concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (mg/L)

A isoterma de Freundlich supõe um número quase infinito de sítios de adsorção em relação ao número de moléculas de soluto e baseia-se no conceito que íons são infinitamente acumulados na superfície do adsorvente.

A partir dos dados experimentais de q_e e C_e é possível determinar seus logaritmos para realizar as linearizações e regressões lineares com a equação $y = A.x + B$ e, assim, determinar o parâmetro de Freundlich, representado pela Equação 6:

$$\log(q_e) = \frac{1}{n} \cdot \log(C_e) + \log(K_F) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

$\log q_e = y$

$\log C_e = x$

$1/n = A$

$\log K_F = B$

3 METODOLOGIA

Todos os experimentos foram realizados no laboratório da UNIVILLE (Laboratório de Química da Universidade da Região de Joinville), em escala de bancada. As análises das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), necessárias para caracterização do bioissorvente, foram realizadas nos Laboratórios de Materiais (Laboratório de Química da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) e Laboratório de Química da Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE)), respectivamente. As amostras em meio ácido em diferentes concentrações iniciais de solução de nitrato de cobalto, foram preparadas no Laboratório de Química da Universidade da Região de Joinville e os resultados dos ensaios de adsorção realizados no Laboratório Acquaplant, localizado no município de Joinville/SC.

3.1 MÉTODOS

Nesta seção, apresentou-se os métodos usados para o preparo, a caracterização do bioissorvente e a descrição do preparo das soluções utilizadas nos experimentos.

3.1.1 Preparo da Folha de Bananeira em Pó

Conforme os procedimentos adotados por Santos *et al.* (2007), para o estudo da capacidade de adsorção do pó da folha de bananeira, esta deve ser, inicialmente, cortada em tiras de 20 cm, e submetida a secagem.

Após a secagem, realizada em estufa de circulação de ar por 30 h a uma temperatura de 100°C (Figura 6), as fibras foram trituradas em um moinho de facas (Figura 7), no Laboratório de Química da Universidade da Região de Joinville, obtendo um pó com distribuição irregular de tamanhos. O pó foi separado em

diferentes frações com auxílio de peneiras granulométricas, com granulometria variando de 2,00 a 0,063 mm, de forma que a área de contato superficial do biossorvente fosse maior (Figura 8). (LOWELL & SHIELDS, 1984). As porções obtidas foram armazenadas em pequenos potes de polipropileno para estudos posteriores.

A Figura 9 ilustra as etapas utilizadas para a transformação da folha de bananeira em pó.

Sabe-se que os procedimentos de moagem e peneiração são lentos e custosos (BONIOLO, 2016). Além disso, segundo Atkins (1999), partículas menores possuem melhor desempenho na adsorção.

Foi então realizado um ensaio de granulometria para obtenção da curva granulométrica do pó da casca de banana e definição dos diâmetros de partícula a serem usados no estudo de adsorção (BONIOLO, 2016).

Figura 5. Corte das folhas de bananeira em tiras de 20 cm

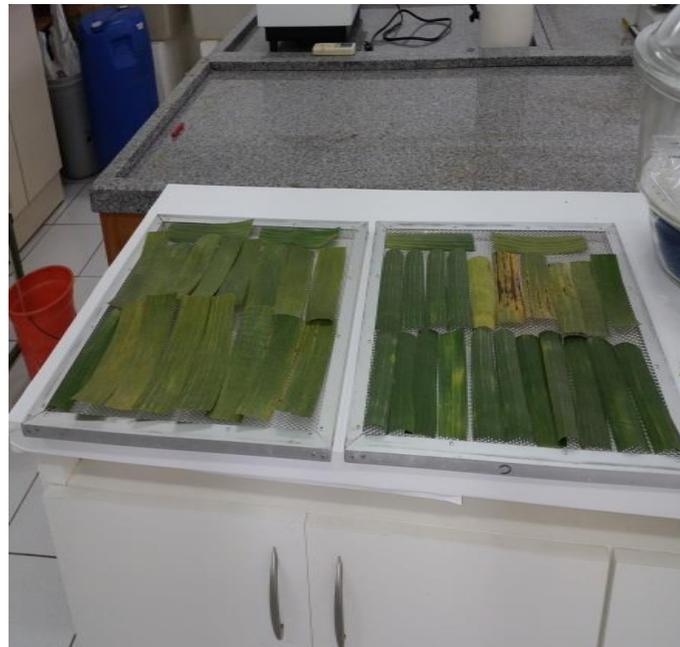


Figura 6. Folhas após secagem (30 h a 100 °C)



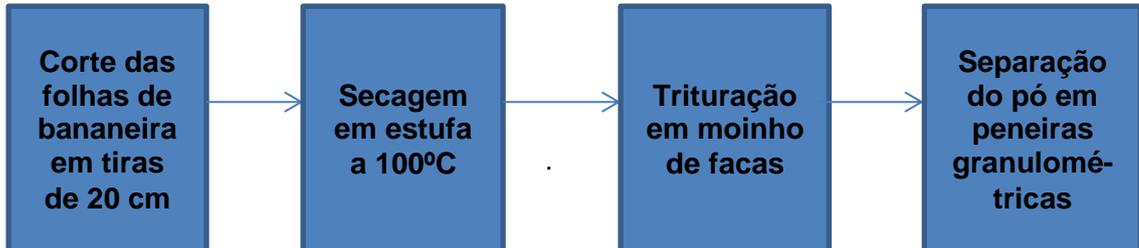
Figura 7. Moinho de facas



Figura 8. Separação do pó em peneiras granulométricas



Figura 9. Etapas do procedimento de preparo da folha de bananeira



3.1.2 Preparo da Solução de Nitrato de Cobalto

Segundo King (1981) e Svehla (1996), umas das formas de retirar o cobalto é por meio do preparo de uma solução de Co^{2+} com concentração inicial de $0,1 \text{ mol/L}^{-1}$. A passagem repetitiva do H_2S nesta solução promove a precipitação do CoS . Em seguida, promove-se a filtração desta solução. É possível observar que o Co^{2+} é removido da matriz através de sua precipitação na forma de CoS , portanto, uma fração deste metal passa para a forma iônica.

A fim de quantificar o teor residual do Co^{2+} na solução, foram utilizadas soluções padrão do metal no equipamento de absorção atômica. Assim, foi possível depreender, de acordo com os sinais de absorbância da amostra, em conjunto com a equação da reta, que o índice de recuperação do cobalto para o presente estudo foi de 99,84% (KING, 1981 e SVEHLA, 1996).

Foram preparadas soluções a partir de uma solução de nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em cinco concentrações: 1,5 mg/L; 2,0 mg/L; 2,5 mg/L; 3,0 mg/L e 3,5 mg/L, sendo que a menor concentração foi baseada no limite máximo permitido para Co^{2+} , de acordo com a Resolução 357 do CONAMA (CONAMA, 2005, web).

3.1.3 Ativação das Amostras em Meio Ácido

Os processos de adsorção são fortemente dependentes do pH, que afeta a carga superficial do adsorvente, bem como o grau de ionização e a distribuição das espécies do adsorvato (SILVA *et al.*, 2010). Este fato justifica a investigação em qual meio ocorre melhor à adsorção.

As cinco amostras a serem analisadas (seção 3.1.4) foram ativadas em meio ácido, contendo 100 mL de ácido nítrico HNO_3 a 0,1 M e, 100 mL de solução de água destilada, com adição de 10 g de pó da folha de bananeira.

Os frascos foram inseridos no *shaker* com movimento rotatório de 150 rpm, a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ por 18 h de agitação, garantindo assim o tempo de equilíbrio e de total adsorção do metal nos sítios ativos do adsorvente.

3.1.4 Teste de Adsorção

Para realização dos testes de adsorção, foram adicionadas 10 g de folhas de bananeira em pó ativadas às cinco soluções de concentrações distintas de nitrato de cobalto.

Os frascos foram colocados num *shaker* com movimento rotatório a $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 150 rpm por 18 h de incubação.

O percentual de remoção de cobalto pelo processo de adsorção foi calculado pela Equação 7:

$$\% \text{ rem} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo:

C_i = concentração inicial do cobalto (mg/L) na fase aquosa antes do contato com o adsorvente

C_f = concentração final do cobalto (mg/L) na fase aquosa depois do contato com o adsorvente

A quantidade de cobalto adsorvido (q) foi determinada pela Equação 8:

$$q \left(\frac{m_{fb}}{m_{co}} \right) = (C_i - C_f) \cdot \left(\frac{V}{m_{fb}} \right) \quad (\text{Equação 8})$$

Sendo:

q = quantidade de cobalto adsorvido

V = volume da solução de cobalto (mg/L)

m_{fb} = massa de folha de bananeira em pó (g)

m_{co} = massa de cobalto

As concentrações finais de cobalto, após contato com o adsorvente, foram determinadas por plasma acoplado por indução, usando o equipamento ICP-725 no Laboratório Acquaplant, em Joinville/SC.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV tem por objetivo conhecer a morfologia do material. Por se tratar de biomassa, a folha de bananeira é formada de elementos como carbono, oxigênio e o hidrogênio. Para realização de tal procedimento, primeiramente as amostras do pó da folha de bananeira foram metalizadas com ouro, assim, tornando-as condutivas.

Para isso foi utilizando-se um metalizador de amostras Sputer Coater BALTEC SCD 050.

Posteriormente, o pó foi observado ao microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 940 A, com ampliação de imagem da ordem de 200 vezes a uma voltagem de 15KV.

3.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi utilizada com a finalidade de caracterizar os grupos orgânicos presentes no pó da folha de bananeira a partir dos valores das bandas de espectro (MARTINS *et al.*, 2015).

Essa técnica permite analisar diferentes ligações químicas existentes em diferentes compostos. O espectro infravermelho de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por conta disto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos (LIMA, 2013).

Além disso, a capacidade de remoção de metais por biossorventes depende da composição química de sua superfície em que alguns grupos funcionais ativos podem ser responsáveis pelo processo de adsorção.

O pó da folha de bananeira foi analisado em um espectrofotômetro Perkin Elmer, na faixa de varredura de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , e, acessório de reflectância total atenuada (ATR), em 32 varreduras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISES DE MEV E FTIR

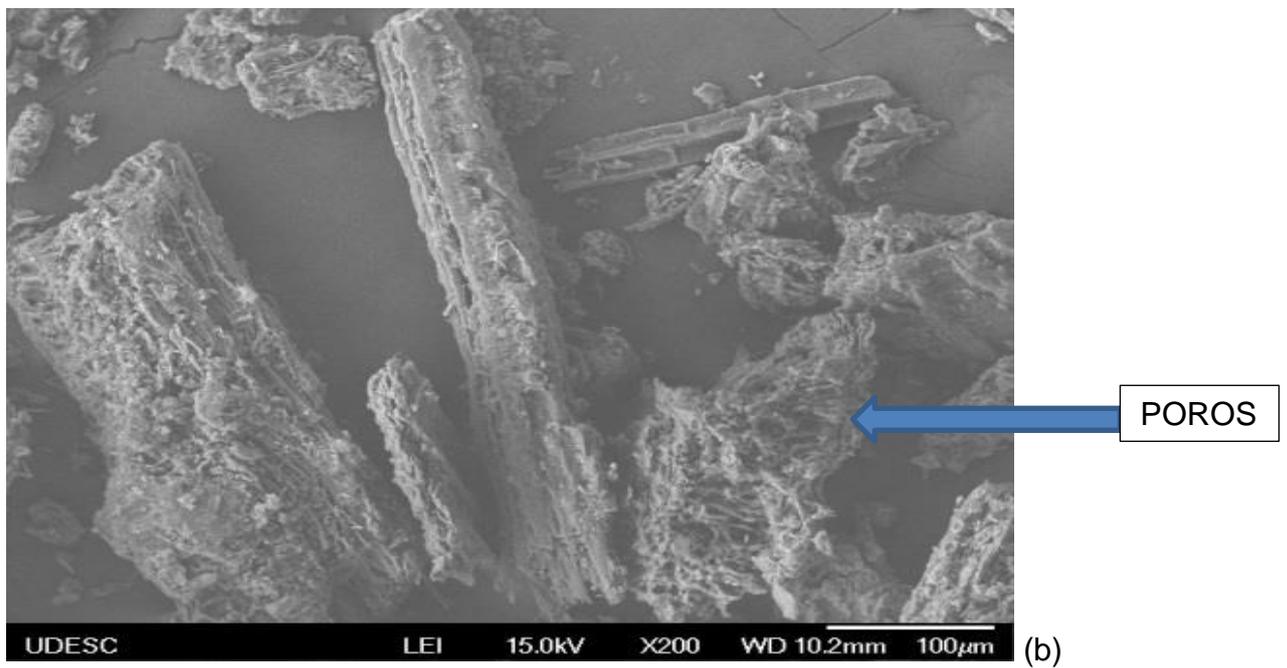
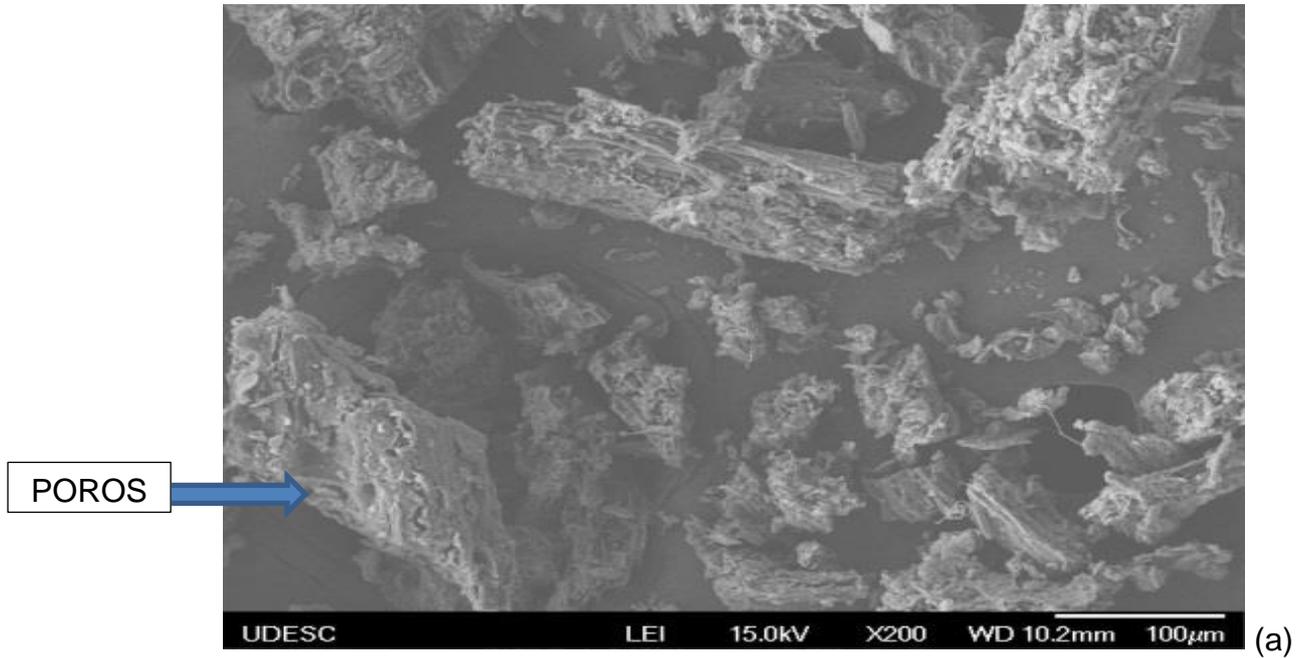
A microscopia eletrônica de varredura forneceu dados a respeito da morfologia do material. Por se tratar de uma biomassa, a folha de bananeira é formada de elementos como carbono, oxigênio e o hidrogênio.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (200x) mostrada na Figura 10 ilustram a morfologia do pó da folha de bananeira.

Na imagem ampliada 200 vezes do pó da folha de bananeira tipo prata com granulometria de 0,063 mm, notou-se a natureza fibrosa e irregular do material nas quais foram observados alguns grãos menores aderidos aos grupos maiores da biomassa.

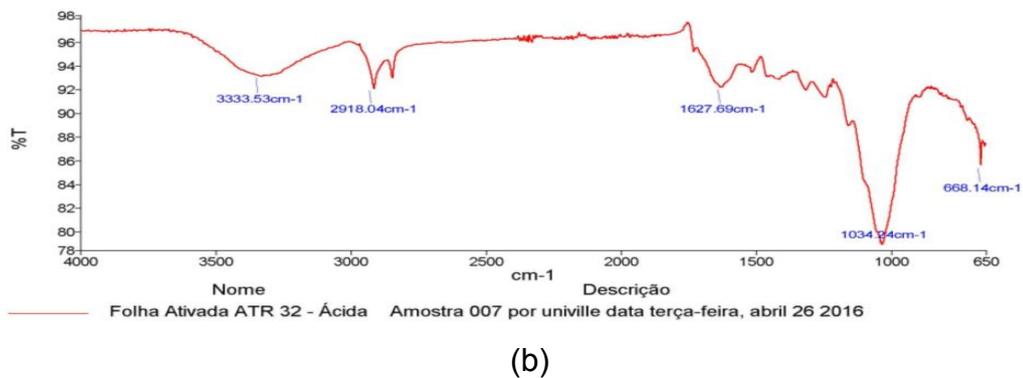
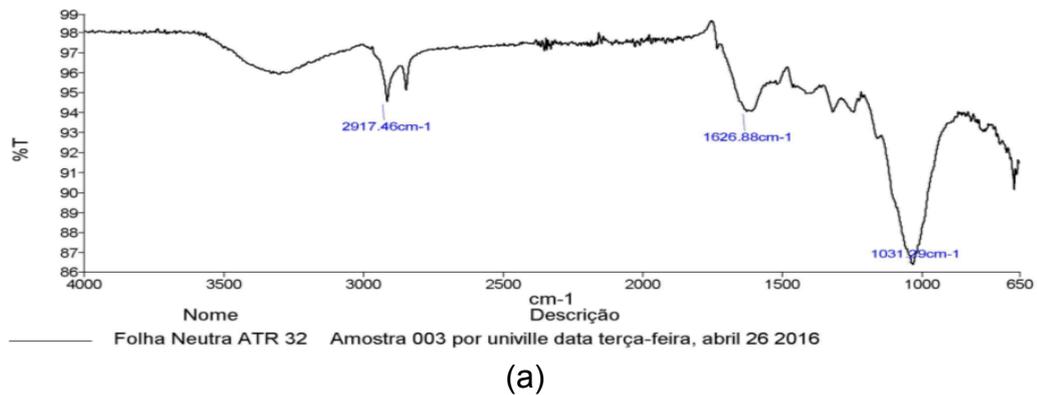
Neste tipo de morfologia, a área superficial do pó da folha de bananeira analisada possui agrupamentos e espessuras favoráveis que permitem a fixação dos metais nas diferentes partes deste material. O meio ácido facilita a formação de poros melhorando a adsorção dos íons de Co^{2+} .

Figura 10. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (200x) do pó de folha de bananeira



Os espectros das amostras do pó da folha e tratadas em meio ácido, encontram-se na Figura 11.

Figura 11. Análises de FTIR para as amostras de pó da folha de bananeira (a) e tratados em meio ácido (b)



Os espectros de FTIR para as amostras de adsorvente sem e com tratamento ácido foram muito similares e apresentaram as mesmas bandas. A faixa em torno de $3330,00\text{ cm}^{-1}$ indica a presença de grupos hidroxila, os quais se destacam nas estruturas da celulose, hemicelulose e lignina, principais compostos presentes no pó da folha de bananeira. As bandas em torno de $2917,00\text{ cm}^{-1}$, $3333,53\text{ cm}^{-1}$, $2918,04\text{ cm}^{-1}$, $1627,69\text{ cm}^{-1}$, $1034,24\text{ cm}^{-1}$, $668,14\text{ cm}^{-1}$ e a banda de $2850,10\text{ cm}^{-1}$ indicam ligações simples C-H. As bandas entre $1607,88$ e $1627,6\text{ cm}^{-1}$, indicam ligações duplas C=C, encontradas na estrutura da lignina (SKOOG *et al.*, 2006).

4.2 ENSAIOS DE GRANULOMETRIA

A Tabela 3 indica os valores do ensaio de granulometria realizado.

Tabela 3. Resultados do ensaio de granulometria

Peneira nº	Abertura (mm)	Material retido (g)	% em massa do material retido
1	0,71	34,7	18,68
2	0,4	50,7	27,30
3	0,150	29,4	15,83
4	0,125	35,3	19,00
5	0,063	35,6	19,17
Peso total		185,7	

Com o objetivo de otimização do processo (custo/benefício), foram analisados dois tamanhos de partícula, com granulometria de 0,4 e 0,063 mm. A porcentagem do material retido é dada numa determinada peneira. Obteve-se este percentual, a partir do momento em que se conheceu o peso seco da amostra. Pesou-se o material retido, dividiu-se este pelo peso seco total e foi multiplicado por 100.

Pode-se observar na Tabela 3 que a peneira nº 2 de abertura 0,4 mm teve o maior valor de material retido 50,7 g e a porcentagem em massa do material retido foi de 27,30%. Ao contrário, a peneira nº 4 de abertura 0,125 mm teve o menor valor de material retido 35,3 g e a porcentagem em massa do material retido foi de 19%.

Por ser o raio iônico do Co^{2+} de 0,75 Å, essa característica favorece a adsorção pelos poros na biomassa da bananeira.

4.3 ENSAIOS EM SOLUÇÕES ATIVADAS MEIO ÁCIDO

Na Tabela 4, apresenta-se o valor da concentração de cobalto na solução ativada em meio ácido, com adição de 1mg/L de solução de cobalto e o percentual de remoção pela folha de bananeira em pó.

Tabela 4. Resultados dos valores de concentração de cobalto (mg/L) com adição de cobalto a 1mg/L em meio ácido e o percentual de remoção pela folha de bananeira em pó

Análise	Tipo de amostra	Granulometria (mm)	Concentração (mg/L)	% remoção
cobalto	meio ácido	0,063	0,067	94,1

Aplicando-se a Equação 7 na amostra preparada em meio ácido e adicionadas 1 mg/L de solução de cobalto na granulometria de 0,063 mm, verificou-se uma eficiência na remoção do cobalto pelo pó da folha de bananeira em meio ácido de 94,10 %.

4.3.1 Ensaios com Solução de Nitrato de Cobalto

A Tabela 5 apresenta a identificação de cinco experimentos com diferentes concentrações iniciais de solução nitrato de cobalto, bem como o percentual de remoção para amostras tratadas. As amostras foram feitas numa única vez, ou seja, realizou-se somente uma amostra para cada teste.

Tabela 5. Concentração de Co^{2+} (mg/L) inicial e o % de remoção para amostras tratadas

Experimento	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	% remoção
1	1,5	0,074	96,12
2	2,0	0,114	95,80
3	2,5	0,126	96,27
4	3,0	0,198	95,10
5	3,5	0,230	95,07

Este estudo apresentou excelentes resultados (todas as remoções acima de 95%), considerando que a ativação do material adsorvente não necessitou de gasto energético com elevação de temperatura, pois, os ensaios de adsorção foram realizados à temperatura ambiente.

4.3.2 Quantidade de Cobalto Adsorvido

Na Tabela 6 estão apresentados os valores da quantidade de cobalto adsorvido (q_e) no equilíbrio e as concentrações do soluto na fase líquida.

Tabela 6. Quantidade de cobalto adsorvido (q_e), as concentrações do soluto na fase líquida (C_e)

Experimento	q_e (mg.g ⁻¹)	C_e (mg.L ⁻¹)
1	0,01837	0,074
2	0,02602	0,114
3	0,03254	0,126
4	0,0385	0,187
5	0,0444	0,23

Pode-se observar na Tabela 6 que a maior quantidade de cobalto adsorvido foi de 0,0444 mg_{Co}/g_{folha} e a concentração de soluto na fase líquida com o valor de 0,23 mg.L⁻¹. Portanto, a concentração de soluto a ser adsorvida é o fator que indica qual melhor modelo se aplica a cada processo de adsorção.

4.3.3 Energia Livre de GIBBS

Por meio da constante de Langmuir, que relaciona as quantidades de cobalto na solução e no adsorvente, estimou-se a energia livre de Gibbs.

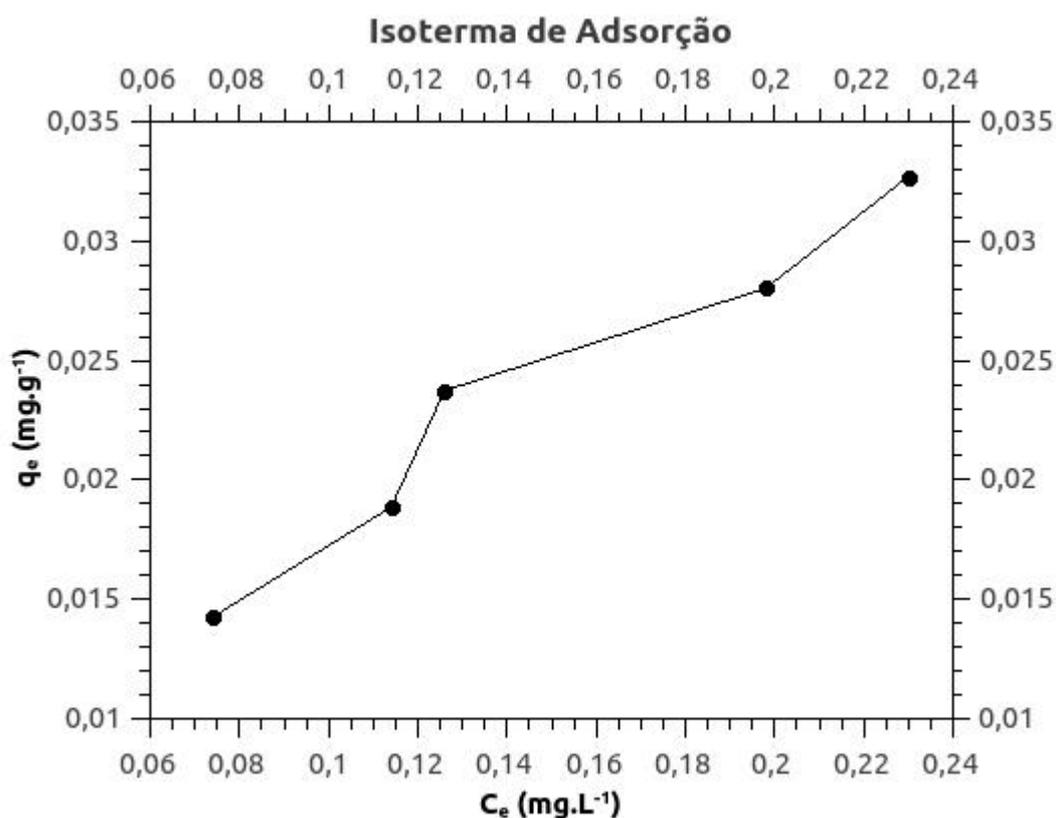
A partir da Equação 4, o valor obtido foi de -2,688 KJ/mol, o que indicou a espontaneidade do processo caracterizando a adsorção como física, seguindo para o estado de equilíbrio.

5 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO E MODELOS

Para obtenção da isoterma de adsorção, utilizou-se os resultados obtidos experimentalmente de q_e e C_e , conforme apresenta a Tabela 6.

De acordo com Giles *et al.* (1960), a classificação da isoterma de adsorção na sua forma e curvatura conforme apresentado na Figura 4, é mostrado na Figura 12 do tipo S e subdivide no subgrupo 3.

Figura 12. Isotherma de adsorção



A partir dos dados experimentais de q_e e C_e foram determinados seus inversos e seus logaritmos, demonstrado na Tabela 7 para realizar as linearizações e regressões lineares com equações $y = A.x + B$ e, assim, determinar os parâmetros de Langmuir e Freundlich, utilizando as Equações 3 (Langmuir) e 6 (Freundlich).

Tabela 7. Resultados dos cálculos para linearização das isotermas

Experimento	Langmuir		Freundlich	
	$1/q_e$	$1/C_e$	$\log q_e$	$\log C_e$
1	70,1262272	13,5135135	-1,84588047	-1,13076828
2	53,0222694	8,77192982	-1,72445831	-0,94309515
3	42,1229992	7,93650794	-1,62451929	-0,89962945
4	35,6887937	5,05050505	-1,55253187	-0,70333481
5	30,5810398	4,34782609	-1,48545225	-0,63827216

Os gráficos das linearizações e suas regressões lineares estão apresentados nas Figuras 13 e 14:

Figura 13. Isoterma de Langmuir

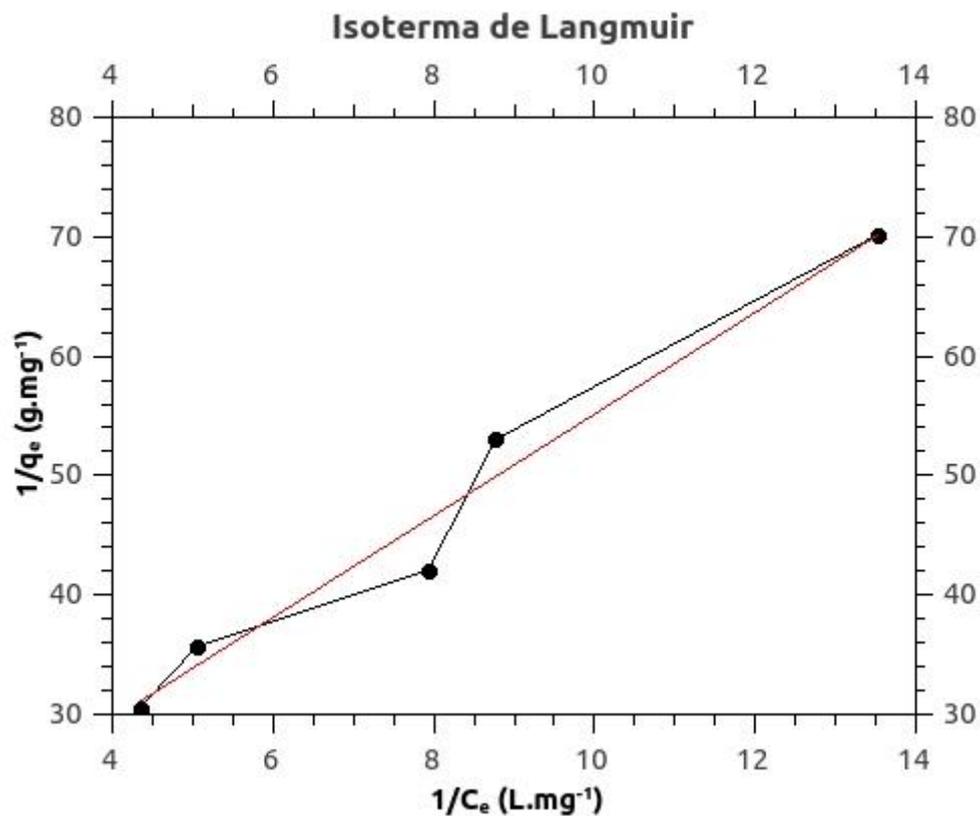
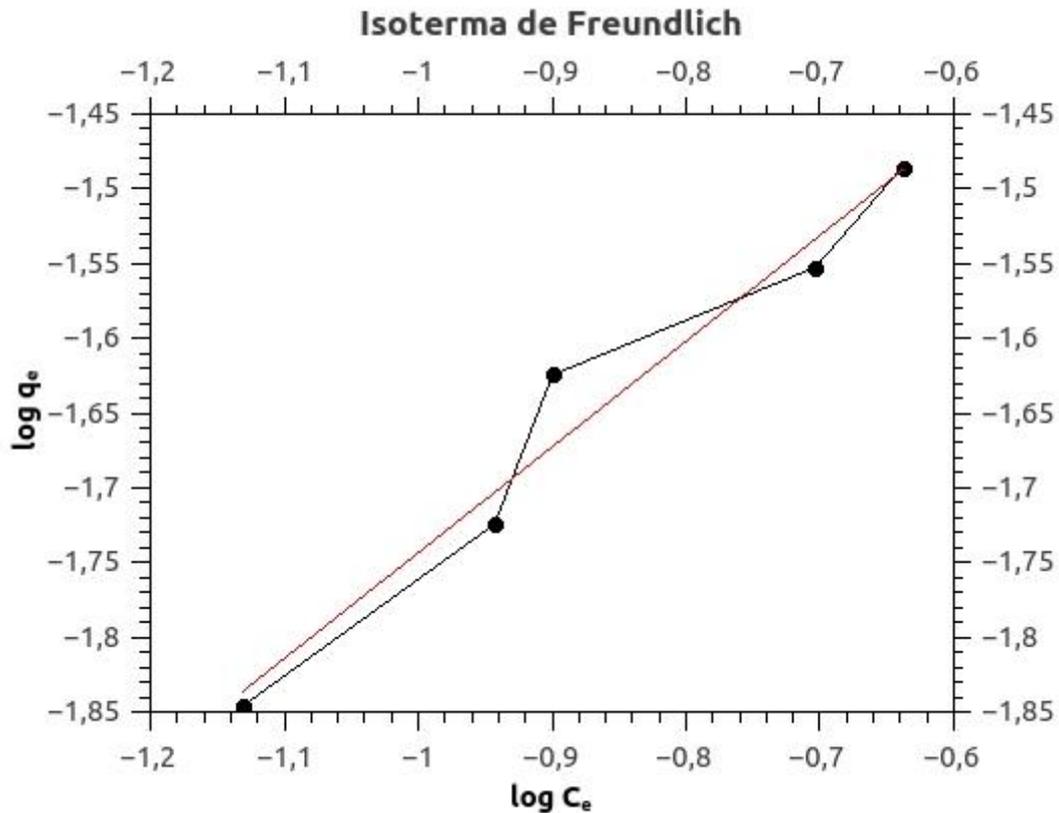


Figura 14. Isoterma de Freundlich



As equações obtidas, os coeficientes de correlação linear e os parâmetros obtidos por ambas as isotermas estão demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros obtidos a partir das regressões lineares das isotermas

Isotermas	Equação da regressão linear	R^2	q_m (mg.g ⁻¹)	K_L	1/n	K_F
Langmuir	$y = 4,254 + 1,259$	0,9692	0,0794	2,96	-----	-----
Freundlich	$y = 0,707 - 1,035$	0,9603	-----	-----	0,70775	0,0921

A partir desses valores, pode-se observar que a isoterma de Langmuir ($R^2 = 0,9692$) representou de forma mais ajustada, pois a adsorção ocorre em monocamada e por isso o ajuste foi melhor em comparação com o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9603$).

Para cada experimento de diferentes concentrações, calculou-se o parâmetro de equilíbrio R_L (Equação 2), conforme a Tabela 9.

Tabela 9. Resultados do parâmetro de equilíbrio de Langmuir (R_L)

Experimento	Ce (mg.L ⁻¹)	R_L
1	0,074	0,82031763
2	0,114	0,74769709
3	0,126	0,72835334
4	0,198	0,63048522
5	0,23	0,59495478

A partir dos resultados, é possível afirmar que esse tipo de isoterma é favorável para as diferentes concentrações ($0 < R_L < 1$), conforme especificado no Quadro 3. Portanto, estes resultados indicam que os dados experimentais se ajustam de forma satisfatória ao modelo de Langmuir.

CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que a folha de bananeira em pó de granulometria 0,063mm mostrou-se um biossorvente eficaz com grandes perspectivas de aplicação, utilizando a relação de 10 g da folha de bananeira em pó no meio ácido com adição de $1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de solução de cobalto obtendo um percentual de remoção 94,1%.

Posteriormente, realizou-se numa única vez, cinco experimentos com diferentes concentrações de nitrato de cobalto. O percentual de remoção das amostras tratadas apresentaram excelentes resultados, todas acima de 95%.

Os valores obtidos da quantidade de cobalto adsorvido (q_e) no equilíbrio de $0,0444\text{mg}_{\text{Co}}/\text{g}_{\text{folha}}$ e as concentrações do soluto na fase líquida (C_e) de $0,23\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, indicou o melhor modelo aplicado para cada processo de adsorção.

Observou-se que os resultados indicaram que os dados experimentais se ajustam de forma satisfatória ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9692$), em relação ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9603$), os quais foram determinados também pelo parâmetro de equilíbrio R_L .

Por fim, o valor negativo de ΔG obtido de $-2,688\text{KJ/mol}$, indicou a espontaneidade do processo caracterizando a adsorção como física seguindo para o estado de equilíbrio.

SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Segue abaixo, algumas sugestões que estão adequadas para a continuidade do trabalho:

- Testar concentrações maiores de Co^{2+} para verificar o limite de adsorção nas folhas de bananeira em pó;
- Analisar a adsorção nas folhas de bananeira em pó nos efluentes industriais para verificar se a concentração de Co^{2+} adsorvida será o suficiente para o lançamento em corpos d'água;
- Avaliar a viabilidade real de recuperar o Co^{2+} por meio da dessorção podendo ser reutilizado;
- Realizar o estudo da cinética de adsorção do Co^{2+} para verificar o tempo real de processo.

REFERÊNCIAS

- AKSU, Z. Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. **Biochemical Engineering Journal**, v.7, pp. 79-84, 2001.
- ATKINS, P. **Físico-Química**. Rio de Janeiro, RJ, LTC, 1999.
- BARANDAS, A.P.M.G.; AFONSO, J.C.; MANTOVANO, J.L.; CUNHA, J.W.S.D. Recuperação de cobalto de baterias de níquel metal-hidreto (Ni-MH) via extração seletiva com Cyanex 272. **Revista Matéria**, v. 12, n. 1, pp. 215-225, 2007.
- BERNARDES, A.M.; ESPINOSA, D.C.R.; TENORIO, J.A.S. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. **Journal of Power Sources**, v. 124, pp. 586-592, 2003.
- BERNHARDT, P.V.; LAWRENCE, G.A. **Comprehensive coordination chemistry II**. Oxford: Pergamon, p.1-145, 2003.
- BONIOLO, M.R. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – IPEN, 2008.
- BONIOLO, M.R. **Casca de banana transformada em despoluente**. 14/03/2014. Disponível em: <<http://cienciahoje.pt/index.php?oid=46955&op=all>>. Acesso em: 16 jun. 2016.
- BORGES, A.L.; SOUZA, L.S.; ALVES, E.J.; CORDEIRO, Z.J.M. **Banana Fitossanidade**. 1. ed. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 2000.
- BRAGA, M.F.; SÁ, M.E.L.; MUSTAFÁ, P.C. Avaliação de um protocolo para multiplicação *in vitro* da bananeira (*Musa sp.*) cv. 'Caipira' (AAA). **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 23, n. 2, pp. 215-219, 2001.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005**. pp.58-63. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 29 jun. 2016.
- BROOKS, R.R. Plants that Hyperaccumulate heavy metals. **Cab International**, New York, USA, 1998.
- BUCKERIDGE, M. **Parede celular**. Departamento de Botânica Instituto de Biociências – USP. 2008. Disponível em: <<http://felix.ib.usp.br/pessoal/marcos/fisio2008/PDF/PDF%20TEORICA/Parede%20celular.pdf>>. Acesso em: 05 jan. 2017.
- CARDOSO, E.M. **Aplicações da energia nuclear**, 2010. Disponível em: <http://portalnuclear.cnem.gov.br/conteudo/Grupo.asp?Cod_Grupo=1>. Acesso em: 02 ago. 2016.

CHACÓN, A.E. **Desenvolvimento de formas terminadas a partir do pó de pseudocaule de banana**. Tese. Mestrado em tecnologia e controle de medicamentos. Universidade de São Paulo – São Paulo (SP), 2002.

CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. 1.ed. São Paulo: Editora da USP, 1981.

CLARK, H.L.M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 115 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos) – Faculdade de Farmácia, UFMG, Belo Horizonte, 2010.

COONEY, D.O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton, FL.: Lewis Publishers, 190 p. ISBN 1-56670-333-6, 1999.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia química**. 3.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982. v. 3.

CUNHA, J.M.; KLEIN, L.; BERTUOL, D.A.; TANABE, E.H.; DOTTO, G.L. Recuperação de cobalto a partir de soluções lixiviadas de baterias utilizando adsorção com casca de arroz. In: 20º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA – COBEQ 2014. **Anais...** Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química, Florianópolis, 19-22 out. 2014.

DEMIRBAS, A.A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review, **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, pp. 220-229, 2008.

DOMINGUES, V.M.F. **Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas**. 2005. 224f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.

EPAGRI. **Boletim da Banana**. nº 4 [online]. Disponível em: <docweb.epagri.sc.gov.br/website_cepa/.../boletim_da_banana_n4.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2015.

FERREIRA, D.A.; PRADOS, L.M.Z.; MAJUSTE, D.; MANSUR, M.B. Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalto, copper and lithium from spent Li – ion batteries. **Journal of Power Sources**, v. 187, pp. 238-246, 2009.

FONSECA, D.S. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). **Sumário Mineral**, 2014 – Cobalto. Disponível em: <<http://w.w.w.dnpm.gov.br>> Acesso em: 20 jun. 2016.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das operações unitárias**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois/LTC, 1982.

FREITAS, M.C.; PACHECO, A.M.G.; ANAWAR, H.M.; DIONÍSIO, I.; DUNG, H. M.; CANHA, N.; BETTENCOURT, A.; HENRIQUES, F.; GOMES, C.J.P.; CAPELO, S. Determination of phytoextraction potencial of plant species for toxic elements in soils of abandoned sulphide-mining areas. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 282, n. 1, pp. 21-27, 2009.

GEORGIU, D.; PAPANGELAKIS, V.G. Behaviour of cobalto during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite. **Hydrometallurgy**, v. 100, pp. 35-40, 2009.

GILES, C.H.; MACEWAN, T.H.; NAKHWA, S.N; SMITH, D. Studies in adsorption, Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **J. Chem. Soc.**, pp. 3973-3993, 1960.

GOMIDE, R. **Operações unitárias**: operações de transferência de massa. 1.ed. v.4. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988.

GONÇALVES FILHO, L.C. **Utilização do pseudocaulo de bananeira como substrato da fermentação alcoólica**: avaliação de diferentes processos de despolimerização. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Processos) - UNIVILLE, Joinville, SC, 2011.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Oxford: Butterworth; Heinemann, 1997.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press, 1982.

GUILARDUCI, V.V.S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. 2006.

GUO, X.Y.; LI, D.; PARK, K.H.; TIAN, Q.H.; WU, Z. Leaching behavior of metals from a limonitic nickel laterite using a sulfation – roasting – leaching process. **Hydrometallurgy**, v. 99, pp. 144-150, 2009.

KAMBUOU, R.N. **Status of banana R e D, production and consumption in Papua New Guinea, report published in Advancing banana and plantain R e D in Asia and the Pacific**. Proc 1º Bapnet Steering Committee Meeting.pp.125-138. Bapnet, Los Banos, Laguna, Philippines, 2002.

KING, EDWARD.J. **Análise qualitativa, reações, separações e experiências**. Rio de Janeiro: Interamericana, 1981.

KUMAR, K.V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data, isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v.B134, pp. 237-244, 2006.

KUMBASAR, R.A. Selective extraction and concentration of cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC – 88 A as extractant. **Separation and Purification Technology**, v.64, pp. 273-279, 2009.

KURNIAWAN, T.A.; GILBERT Y.S.C.; WAI-HUNG, L.O.; SANDHYA, B. Improving Environmental through The Use of Solid Waste as Low-Cost Materials for Heavy Metal Removal from Contaminated Wastewater. **Science of The Total Environment.**, v.366, pp.409, 2006.

LECEY, E.; CAPPELI, S. **Revista de Direito Ambiental**, Editora Revista dos Tribunais, ex. 1,v.14, n.3, 2009.

LEE, J.D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução de Koiti Araki C. Rocha Henrique E. Toma. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LEHMANN, E.L.; MATOS, G.D.; ARRUDA, M.A.Z. Avaliação de bagaço de uva como material adsorvente de cobalto. In: 14^o CONGRESSO INTERNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Unicamp 2006. **Anais...** Campinas, 27-28 set. 2006.

LI, J.H.; LI, X. H; HU, Q.Y.; WANG, Z.X.; ZHENG, J.C.; WU, L.; ZHANG, L.X. Study of extraction and purification of Ni, Co and Mn from spent battery material. **Hydrometallurgy**, v.99, pp.7-12, 2009.

LI, K.; FU, S.; ZHAN, H.; Y.; LUCIA, L. Analysis of the chemical composition and morphological structure of Banana pseudostem. **Bioresources**, v.5, n.2, pp.576-585, 2010.

LIMA, A.C. **Avaliação da remoção de cromo (III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como bioissorvente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.E. **Powder Surface Area and Porosity**. New York: Chapman and Hall, 2nd. Ed., 232p. 1984.

MAIÉ, D.F.S. **Caracterização das águas residuais do processo de tratamento na ETA de Tavira e otimização das condições operacionais e tecnológicas do Densadeg**. Mestrado em Engenharia Biológica. Universidade do Algarve – Faculdade de Engenharia dos Recursos Naturais (Águas do Algarve, S.A), 2008.

MALL, I.D.; SRIVASTAVA, V.C.; AGARWAL, N.K. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash – kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Dyes and Pigments**, v. 69, pp. 210-223, 2006.

MAMBA, B.B.; DLAMINI, N.P.; NYEMBE, D.W.; BAFUBIANDI, A.F.M. Metal adsorption capabilities of clinoptilolite and selected strains of bacteria from mine water, **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 34, pp. 830-840, 2009.

MARTINS, W.A.; OLIVEIRA, A.M.B.M.; MORAIS, C.E.P.; COELHO, L.F.O.; MEDEIROS, J.F. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca de banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 1, pp. 96-102, 2015.

MCCMAHON, M.J.; KELLY, J.W. Anatomy and pigments of chrysanthemum leaves developed under spectrally selective filters. **Scientia Horticulturae**, v. 64, n. 3, pp.203-209, 1995.

MIMURA, A.M.S., VIEIRA, T.V.A., MARTELLI, P.B., GORGULHO H.F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. **Química Nova**, v.33, n.6, pp.1279-1284, 2010.

MOHAPATRA, D.; MISHRA, S.; SUTAR, N. Banana and its by-product utilisation: an overview. **Journal of Scientific e Industrial Research**, v.69, pp.323-329, 2010.

MOREIRA, R.S. Adubação. *In*: RUGGIERO, C. (Coord.). **Bananicultura**. Jaboticabal: FUNEP, pp. 252-325, 2001.

MUSTAFFA, M.M.; SATHIAMOORTHY, S. **Status of banana industry in India, report published in Advancing banana and plantain R e D in Asia and the Pacific**. Proc 1° Bapnet Steering Committee Meeting. pp. 81-92. Bapnet, Los Banos, Laguna, Philippines, 2002.

NAYL, A.A. Extraction and separation of Co (II) and Ni (II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, pp. 223-230, 2010.

NGAH, W.S.W.; HANAFIAH, M.A.K.M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, pp. 1168-1176, 2008.

PACHECO, P. H., SMICHOWSKI, P., POLLA, G., MARTINEZ, L. D., Solid phase extraction of Co ions using L-tyrosine immobilized on multiwall carbon nanotubes, **Talanta**, v. 79, pp. 249-253, 2009.

PAGNANELLI, F.; MAINELLI, S.; VEGLIO, F.; TORO, L. Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Science**, v.58, n. 20, pp. 4709-4717, 2003.

PAYNE, T. E., ITAKURA, T., COMARMOND, M. J., HARRISON, J. J., Environmental mobility of cobalt- Influence of solid phase characteristics and groundwater chemistry, **Applied Radiation and Isotopes**, v.67, pp.1269-1276, 2009.

PENHA, R.S.; BEZERRA, C.W.B.; SILVA, H.A.S; SANTANA, S.A.A. Casca/Palha de arroz como adsorvente de íons metálicos. *In*: 46° CBQ - CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. **Anais...** Universidade Federal do Maranhão, Departamento de Química, 25-29 set. 2006.

PIETRELLI, L.; BELLOMO, B.; FONTANA, D.; MONTEREALI, M. R. Rare earths recovery from NiMH spent batteries. **Hydrometallurgy**, v.66, pp.135-139, 2002.

PHIRKE, N.V.; PATIL, R.P.; CHINCHOLKAR, S.B; KOTHARI, R.M. Recycling of banana pseudo stem waste for economical production of quality banana. **Resources, conservation and recycling**, v.31, pp.347-353, 2001.

PORPINO, K.K.P. **Biossorção de Ferro (II) por casca de caranguejo *Ucides cordatus***. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

RABELO, S.C. **Avaliação e otimização de pré-tratamentos e hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar para a produção de etanol de segunda geração.** 414f. (Tese de Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química, da Universidade Estadual de Campinas, 2010.

RAVEN, P.H., EVERT, R.F. EICHHORN, S.E. **Biologia Vegetal.** Cap. Célula vegetal: Estrutura e metabolismo, p. 30. A Parede Celular. 5 ed. Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 1996.

REDDY, B.R.; PRIYA, D.N. Chloride leaching and solvent extraction of cadmium, cobalt and nickel from spent nickel – cadmium, batteries using Cyanex 923 and 272. **Journal of Power Sources**, v. 161, pp. 1428-1434, 2006.

ROMERO-ANAYA, A.J.; MOLINA, A.; GARCIA, P.; RUIZ-COLORADO, A.A.; LINARES-SOLANO, A.; DE LECEA, C.S.M. Phosphoric acid activation of recalcitrant biomass originated in ethanol production from banana plants. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, pp. 1196-1204, 2011.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption and adsorption processes.** New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, E.; ALSINA, O.L.S.; SILVA, F.L.H. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Química Nova**, v. 30, n.2, pp. 327-331, 2007.

SCHEER, A.P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** 2002. 64 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2002.

SHEN, Y.F.; XUE, W.Y.; LI, W.; TANG, Y.L. Selective recovery of nickel and cobalt from cobalt – enriched Ni – Cu matte by two – stage counter – current leaching. **Separation and Purification Technology**, v. 60, pp. 113-119, 2008.

SILVA, A.C.M. **Recuperação de óleos isolantes por adsorção.** Dissertação (Mestrado). Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2000.

SILVA, H.A.S; BEZERRA, C.W.B.; SANTANA, S.A.A.; SILVA, F.M. Adsorção do corante têxtil azul de Remazol R por pseudocaule da bananeira (*Musa sp.*). **Caderno de Pesquisas**. v.17, n.3, pp.71-77, 2010.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental.** 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

SOARES, J.L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

SOTO, B.M. **Bananas: cultivo e comercialización.** 2. ed. San José, Costa Rica: Litografía e Imprensa LIL, 674 p.1992.

SOYLAK, M., BALGUNES, H. Gadolinium hydroxide coprecipitation system for the separation-preconcentration of some heavy metals, **Journal of Hazardous Materials**, v.155, pp.595- 600, 2008.

SVEHLA, G. Vogel's qualitative inorganic analysis. 7. ed. **Pearson Education Limited**, Singapore, 1996.

YANG, J.; LIU, H.; MARTENS, W.N.; FROST, R. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodics. **The Journal of Physical Chemistry**.v.114, pp.111- 119, 2010.

TAIZ, L., ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal - Capitulo 15: paredes celulares**. 3.ed. Artmed, 339p, 2006.

UMA, S.; KALPANA, S.; SATHIAMOORTHY, S.; KUMAR, V. Evaluation of commercial cultivars of banana (*Musa* spp.) for their suitability for the fibre industry. **PL Genetic Resour Newslett**, v. 142, pp. 29-35, 2005.

WEBB, P.A.; ORR, C. **Analytical methods in fine particle technology**. Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, 1997.

ZHANG, P.; WHISTLER, R.L.; BEMILLER, J.N.; HAMAKER, B.R. Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility – a review. **Carbohydrate Polymers**, v.59, pp.443–458, 2005.

ANEXOS



RELATÓRIO DE ENSAIO NÃO ACREDITADO Nº 10522/2016.0

Data de Publicação: 19/10/2016 15:56

Identificação Conta	
Cliente: Jorge Luiz Ripari	CNPJ/CPF: ISENTO
Contato: Jorge Luiz Ripari	Telefone: -
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville - CEP: 89225-660 - Brazil	

Nº Amostra: 10522-1/2016.0 - Matéria-Prima Líquida	
Tipo de Amostra: Matéria-Prima Líquida	
Data Coleta: 05/10/2016 10:30	Data Recebimento: 05/10/2016 10:38
Tipo de Amostragem: Simples	Técnico da Coleta: Cliente
Data de Fabricação:	Data de Validade:
Lote:	Local de coleta:

Resultados Analíticos

Análise	Resultado	Método	LD	Data Análise
Cobalto	1050000 µg/L	Standard Methods - 3120 B e 3125 B	1	05/10/16
Nitrato	12000 mg/L	EPA 300.1:1997	0,1	07/10/16
Nitrito	< 0,1 mg/L	EPA 300.1:1997	0,1	07/10/16
Nitrogênio Total	13000 mg/L	Standard Methods - 4500 - N - D	0,2	07/10/16
Sulfato	14 mg/L	EPA 300.1:1997	0,1	07/10/16

Surrogates

Matéria-Prima Líquida 10522-1/2016.0			
Parâmetros	Resultado	Unidade	Limite
Ítrio	96	%	90 - 100 %

Notas
<p>LD = Limite de Quantificação PI = Presença de Interferentes Para ensaios biológicos e microbiológicos que apresentarem resultados < 1,1, considera-se como Ausência. Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada. As opiniões e interpretações expressas acima não fazem parte do escopo da acreditação deste laboratório.</p> <p>É proibida a reprodução parcial deste Relatório de Ensaio.</p>

Tuane Andreis Blanck
 Signatário(a) Autorizado(a)

Chave de Validação: 92bb0ac41ae474bb74bafcaae195df

RELATÓRIO DE ENSAIO ACREDITADO Nº: 5394/2016 - A

Data de Emissão: 28/04/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: Ácido
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 28/04/2016 00:00
Condições Ambientais: Não Fornecido pelo Cliente
Plano de Amostragem: RQ 080 28/04/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Sólido
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 28/04/2016 11:51

RESULTADO DAS ANÁLISES ACREDITADAS PELA ISO/IEC 17025

Análise	Nº do Equipamento	Resultado	Método	LQ	Valor Máximo Permitido	Data da Análise
Cobalto	ICP - 725	0,067 mg/L	Standard Methods 22a 3120 B	0,005 mg/L	--	28/04/2016

LQ = Limite de Quantificação
 PI = Presença de Interferentes

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.



Tuane Andreis Blanck
 CRQ/SC 13.403.359
 Técnico de Laboratório I

Código de segurança: F7F26E7228BB51491C760FCCE8C85580



PESSOAS SINCRONIZADAS
CONSTRUINDO UM MUNDO SUSTENTAVEL

PARECER TÉCNICO

REFERENTE A ENSAIOS ACREDITADOS REALIZADOS NA AMOSTRA Nº: 5394/2016

Data de Emissão: 28/04/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: Ácido
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 28/04/2016 00:00
Condições Ambientais: Não Fornecido pelo Cliente
Plano de Amostragem: RQ 080 28/04/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Sólido
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 28/04/2016 11:51

As opiniões e interpretações expressas acima não fazem parte do escopo da acreditação deste laboratório.

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.

Tuane Andreis Blanck

Tuane Andreis Blanck
CRQ/SC 13.403.359
Técnico de Laboratório I

Código de segurança: F7F26E7228BB51491C760FCCE8CB5580

Amostra Nº: 5394/2016

Acquaplant Química do Brasil Ltda.
Rua Parati, 20 Km 45 - CEP 89215-290 - Joinville - SC - Brasil
Tel.: 47 3454 4500 | www.acquaplant.com.br

Página: 01 de 01

RQ 0253 (Rev.0) - Emitido em 02/12/2015

É proibida a reprodução parcial deste Relatório de Ensaio.

RELATÓRIO DE ENSAIO ACREDITADO Nº: 6523/2016 - A

Data de Emissão: 30/05/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: 1B
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 20/05/2016 09:35
Condições Ambientais: Dia Chuvoso
Plano de Amostragem: RQ 080 20/05/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Amarela
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 20/05/2016 14:02

RESULTADO DAS ANÁLISES ACREDITADAS PELA ISO/IEC 17025

Análise	Nº do Equipamento	Resultado	Método	LQ	Valor Máximo Permitido	Data da Análise
Cobalto	ICP - 725	0,074 mg/L	Standard Methods 22a 3120 B	0,005 mg/L	--	27/05/2016

LQ = Limite de Quantificação
 PI = Presença de Interferentes

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.



Karina Zanella
 CRQ/SC 13.200.347
 Técnica Laboratorista II

Código de segurança: 0391F20663852F6718DE132AA9B6C738

Amostra Nº: **6523/2016**

Acquaplant Química do Brasil Ltda.
 Rua Parati, 20 Km 45 - CEP 89213-200 - Joinville - SC - Brasil
 Tel.: 47 3454 4580 | www.acquaplant.com.br

Página: 01 de 01

RQ 0253 (Rev.0) - Emitido em 02/12/2015

É proibida a reprodução parcial deste Relatório de Ensaio.



PESSOAS SINCRONIZADAS
CONSTRUINDO UM MUNDO SUSTENTÁVEL

PARECER TÉCNICO

REFERENTE A ENSAIOS ACREDITADOS REALIZADOS NA AMOSTRA Nº: 6523/2016

Data de Emissão: 30/05/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: 1B
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 20/05/2016 09:35
Condições Ambientais: Dia Chuvoso
Plano de Amostragem: RQ 080 20/05/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Amarela
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 20/05/2016 14:02

As opiniões e interpretações expressas acima não fazem parte do escopo da acreditação deste laboratório.

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.

Karina Zanella
 CRQ/SC 13.200.347
 Técnica Laboratorista II

Código de segurança: 0391F20663852F6718DE132AA9B8C738

Amostra Nº: 6523/2016

Acquaplant Química do Brasil Ltda.
 Rua Parati, 20 Km 45 - CEP 89213-200 - Joinville - SC - Brasil
 Tel: 47 3454 4500 | www.acquaplant.com.br

Página: 01 de 01

RQ 0253 (Rev.0) - Emitido em 02/12/2015

É proibida a reprodução parcial deste Relatório de Ensaio.

RELATÓRIO DE ENSAIO ACREDITADO Nº: 6524/2016 - A

Data de Emissão: 30/05/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: 2B
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 20/05/2016 09:36
Condições Ambientais: Dia Chuvoso
Plano de Amostragem: RQ 080 20/05/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Amarela
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 20/05/2016 14:03

RESULTADO DAS ANÁLISES ACREDITADAS PELA ISO/IEC 17025

Análise	Nº do Equipamento	Resultado	Método	LQ	Valor Máximo Permitido	Data da Análise
Cobalto	ICP - 725	0,114 mg/L	Standard Methods 22a 3120 B	0,005 mg/L	--	27/05/2016

LQ = Limite de Quantificação
 PI = Presença de Interferentes

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.



Karina Zanella
 CRQ/SC 13.200.347
 Técnica Laboratorista II

Código de segurança: 0E7C4E5A5E4CBB58F3260A8873F93242

Amostra Nº: 6524/2016

Acquaplant Química do Brasil Ltda.
 Rua Parati, 20 Km 45 - CEP 89213-200 - Joinville - SC - Brasil
 Tel: 47 3454 4500 | www.acquaplant.com.br

Página: 01 de 01

RQ 0253 (Rev.0) - Emitido em 02/12/2015

É proibida a reprodução parcial deste Relatório de Ensaio.



PESSOAS SINCRONIZADAS
CONSTRUINDO UM MUNDO SUSTENTAVEL

PARECER TÉCNICO

REFERENTE A ENSAIOS ACREDITADOS REALIZADOS NA AMOSTRA Nº: 6524/2016

Data de Emissão: 30/05/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: 2B
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 20/05/2016 09:36
Condições Ambientais: Dia Chuvoso
Plano de Amostragem: RQ 080 20/05/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Amarela
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 20/05/2016 14:03

As opiniões e interpretações expressas acima não fazem parte do escopo da acreditação deste laboratório.

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.

Karina Zanella
 CRQ/SC 13.200.347
 Técnica Laboratorista II

Código de segurança: 0E7C4E5A5E4CBB58F3260A8873F93242

Amostra Nº: 6524/2016

RQ 0253 (Rev.0) - Emitido em 02/12/2015

Acquaplant Química do Brasil Ltda.
 Rua Pireti, 20 Km 45 - CEP 89213-200 - Joinville - SC - Brasil
 Tel.: 47 3454 4500 | www.acquaplant.com.br
É proibida a reprodução parcial deste Relatório de Ensaio.

Página: 01 de 01

RELATÓRIO DE ENSAIO ACREDITADO Nº: 6525/2016 - A

Data de Emissão: 30/05/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: 3B
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 20/05/2016 09:32
Condições Ambientais: Dia Chuvoso
Plano de Amostragem: RQ 080 20/05/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Amarela
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 20/05/2016 14:03

RESULTADO DAS ANÁLISES ACREDITADAS PELA ISO/IEC 17025

Análise	Nº do Equipamento	Resultado	Método	LQ	Valor Máximo Permitido	Data da Análise
Cobalto	ICP - 725	0,126 mg/L	Standard Methods 22a 3120 B	0,005 mg/L	--	27/05/2016

LQ = Limite de Quantificação
 PI = Presença de Interferentes

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.



Karina Zanella
 CRQ/SC 13.200.347
 Técnica Laboratorista II

Código de segurança: 695D9C025449B86F527037C119E826AE

Amostra Nº: **6525/2016**

Acquaplant Química do Brasil Ltda.
 Rua Parati, 20 Km 45 - CEP 89213-200 - Joinville - SC - Brasil
 Tel.: 47 3454 4500 | www.acquaplant.com.br

Página: 01 de 01

RQ 0253 (Rev.0) - Emitido em 02/12/2015

É proibida a reprodução parcial deste Relatório de Ensaio.

PARECER TÉCNICO

REFERENTE A ENSAIOS ACREDITADOS REALIZADOS NA AMOSTRA Nº: 6525/2016

Data de Emissão: 30/05/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: 3B
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 20/05/2016 09:32
Condições Ambientais: Dia Chuvoso
Plano de Amostragem: RQ 080 20/05/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Amarela
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 20/05/2016 14:03

As opiniões e interpretações expressas acima não fazem parte do escopo da acreditação deste laboratório.

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.



Karina Zanella
 CRQ/SC 13.200.347
 Técnica Laboratorista II

Código de segurança: 695D9C025449B86F527037C119E826AE

Amostra Nº: 6525/2016

RQ 0253 (Rev.0) - Emitido em 02/12/2015

Acquaplant Química do Brasil Ltda.
 Rua Parati, 20 Km 45 - CEP 89213-200 - Joinville - SC - Brasil
 Tel.: 47 3454 4500 | www.acquaplant.com.br

É proibida a reprodução parcial deste Relatório de Ensaio.

Página: 01 de 01



PESSOAS SINCRONIZADAS
CONSTRUINDO UM MUNDO SUSTENTÁVEL



RELATÓRIO DE ENSAIO ACREDITADO Nº: 6526/2016 - A

Data de Emissão: 30/05/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: 4B
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 20/05/2016 09:38
Condições Ambientais: Dia Chuvoso
Plano de Amostragem: RQ 080 20/05/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Amarela
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 20/05/2016 14:04

RESULTADO DAS ANÁLISES ACREDITADAS PELA ISO/IEC 17025

Análise	Nº do Equipamento	Resultado	Método	LQ	Valor Máximo Permitido	Data da Análise
Cobalto	ICP - 725	0,198 mg/L	Standard Methods 22a 3120 B	0,005 mg/L	--	27/05/2016

LQ = Limite de Quantificação
PI = Presença de Interferentes

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.

Karina Zanella
CRQ/SC 13.200.347
Técnica Laboratorista II

Código de segurança: 30901B2F788168175D04EC26EF24E817

Amostra Nº: 6526/2016

Acquaplant Química do Brasil Ltda.
Rua Parati, 20 Km 45 - CEP 89213-200 - Joinville - SC - Brasil
Tel.: 47 3454 4500 | www.acquaplant.com.br

Página: 01 de 01

RQ 0253 (Rev.0) - Emitido em 02/12/2015

É proibida a reprodução parcial deste Relatório de Ensaio.

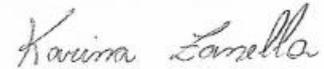
PARECER TÉCNICO

REFERENTE A ENSAIOS ACREDITADOS REALIZADOS NA AMOSTRA Nº: 6526/2016

Data de Emissão: 30/05/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: 4B
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 20/05/2016 09:38
Condições Ambientais: Dia Chuvoso
Plano de Amostragem: RQ 080 20/05/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Amarela
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 20/05/2016 14:04

As opiniões e interpretações expressas acima não fazem parte do escopo da acreditação deste laboratório.

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.



Karina Zanella
 CRQ/SC 13.200.347
 Técnica Laboratorista II

Código de segurança: 30901B2F788168175D04EC26EF24E817

Amostra Nº: 6526/2016

Acquaplant Química do Brasil Ltda.
 Rua Parati, 20 Km 45 - CEP 89213-200 - Joinville - SC - Brasil
 Tel.: 47 3454 4500 | www.acquaplant.com.br

Página: 01 de 01

RQ 0253 (Rev.0) - Emitido em 02/12/2015

É proibida a reprodução parcial deste Relatório de Ensaio.

RELATÓRIO DE ENSAIO ACREDITADO Nº: 6527/2016 - A

Data de Emissão: 30/05/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: 5B
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 20/05/2016 09:39
Condições Ambientais: Dia Chuvoso
Plano de Amostragem: RC 080 20/05/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Amarela
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 20/05/2016 13:54

RESULTADO DAS ANÁLISES ACREDITADAS PELA ISO/IEC 17025

Análise	Nº do Equipamento	Resultado	Método	LQ	Valor Máximo Permitido	Data da Análise
Cobalto	ICP - 725	0,230 mg/L	Standard Methods 22a 3120 B	0,005 mg/L	--	27/05/2016

LQ = Limite de Quantificação

PI = Presença de Interferentes

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensalada.



Karina Zanella
 CRQ/SC 13.200.347
 Técnica Laboratorista II

Código de segurança: 88CB3EB67D12D06378F23FF6D761ADCF

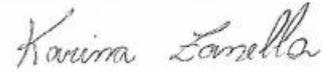
PARECER TÉCNICO

REFERENTE A ENSAIOS ACREDITADOS REALIZADOS NA AMOSTRA Nº: 6527/2016

Data de Emissão: 30/05/2016
Contratante: Jorge Luiz Ripari
Local de Amostragem: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Solicitante: Jorge Luiz Ripari
Endereço: Rua Azulão, 745 - Aventureiro - Joinville/SC
Descrição da Amostra: Resíduo
Ponto de Coleta: 5B
Área de Atuação:
Tipo de Amostragem: Simples
Data / Hora da Coleta: 20/05/2016 09:39
Condições Ambientais: Dia Chuvoso
Plano de Amostragem: RQ 080 20/05/2016
Método de Amostragem: Não Aplicável
Aspecto da Amostra: Amarela
Responsável pela Coleta: O Cliente
Data de Recebimento no Laboratório: 20/05/2016 13:54

As opiniões e interpretações expressas acima não fazem parte do escopo da acreditação deste laboratório.

Atenção: Os resultados destas análises têm significação restrita e se aplicam tão somente à amostra ensaiada.



Karina Zanella
 CRQ/SC 13.200.347
 Técnica Laboratorista II

Código de segurança: 88CB3EB67D12D86378F23FF6D761ADCF