# 55 - ANÁLISE PRELIMINAR DE FOLHAS DE BANANEIRA EM PÓ COMO BIOADSORVENTE DE COBALTO

**Jorge Luiz Ripari**[(1)]
Engenheiro Ambiental, Pontifícia Universidade Católica do Paraná; Mestre em Engenharia de Processos pela Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE.
**Ana Paula Kurek** [(2)]
Química Industrial e Mestre em Engenharia de Processos, UNIVILLE; Doutora em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC e pós-doutoranda no Mestrado em Engenharia de Processos, UNIVILLE.
**Ana Paula Testa Pezzin** [(3)]
Licenciada em Química, Mestre em Engenharia Química e Doutora em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas. Pós-Doutorado na Université Pierre et Marie Curie, em Paris/França. Professora dos Departamentos de Engenharia Química, Engenharia Ambiental e Sanitária, Engenharia Civil e Arquitetura e Urbanismo e Mestrado em Engenharia de Processos, UNIVILLE.
**Sandra Helena Westrupp Medeiros**[(4)]
Engenheira Química, Fundação Universidade Regional de Blumenau; Mestre em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina; Doutorado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Professora dos Departamentos de Engenharia Química e Engenharia Ambiental e Sanitária da UNIVILLE.

**Endereço**[(2)]**:** R. Paulo Malschitzki, 10, Zona Industrial Norte, CEP 89219-710, Joinville/SC, Brasil; Tel: (47) 3461-9000; e-mail: anapkurek@gmail

## RESUMO

Este trabalho analisou o processo de adsorção de cobalto usando folhas de bananeira em pó (0,063 mm) como bioadsorvente. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, usando cinco diferentes concentrações de solução aquosa de nitrato de cobalto II [$Co(NO_3)_2$] e 10 g do biossorvente, em pH 6, a 25 ± 2 ºC, a 150 rpm e por 18 h. Os modelos das isotermas de Freundlich e Langmuir foram utilizados para o estudo do equilíbrio e a determinação da capacidade de adsorção do sistema. Verificou-se, pela análise dos resultados obtidos, que o percentual máximo de remoção de cobalto pelo biossorvente foi de 95,1%. Quanto ao equilíbrio de adsorção, a classificação da isoterma de adsorção, na sua forma e curvatura é do tipo S, no subgrupo 3. Entre os dois modelos de isotermas empregadas, o de Langmuir foi o que melhor ajustou os resultados ($R^2$ = 0,9723); $R_L$ = 0,972155), indicando uma capacidade de adsorção máxima de 0,08591 $mg.g^{-1}$. Provavelmente, grupos hidroxila, presentes na composição das folhas de bananeira, tiveram maior influência na separação. Por fim, pelo valor da energia livre de Gibbs, -2,688 kJ/mol, pode-se estabelecer que o processo de adsorção, para o sistema estudado, é espontâneo e físico.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, folha de bananeira, cobalto

## 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 nos dias de hoje. Nesta perspectiva, o uso equilibrado e racional da água torna-se cada vez mais importante (SOUZA *et al*, 2018). A poluição das águas, seja por efluente doméstico ou industrial, são cada vez mais frequentes, se tornando um fator preocupante, pois representam um potencial de risco para os seres vivos de uma forma geral, com isso a busca de novas tecnologias para o tratamento de efluentes tem sido contínuo.

Segundo Marichelvam e Azhagurajan (2018), a indústria de biomassa apresenta uma alternativa viável no tratamento desses efluentes. 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. 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 aguilhão (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).

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, 2019).

Um estudo desenvolvido por Boniolo *et al.* (2010) mostrou o potencial de aplicação das cascas de banana como biossorvente de íons de urânio. Os autores descrevem que os principais grupos responsáveis pela adsorção pela casca de banana são 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. A importância dos pequenos grãos ou pó sobre seu poder adsorvente, é proveniente da alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície.

Além do urânio, o consumo de produtos contendo cobalto, níquel, entre outros está crescendo exponencialmente e, consequentemente, 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).

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 álcoois, 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 $Co^{2+}$ e o íon hidratado $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ podem ser encontrados em muitos compostos simples, sendo o íon hidratado estável em água. Em contraste, os compostos mais simples contendo $Co^{3+}$ são oxidantes e relativamente instáveis, contudo, os complexos de $Co^{3+}$ são numerosos. O íon $Co^{2+}$ 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 e LAWRANCE, 2003). Os estados de oxidação (II) e (III) são os mais importantes para o cobalto (LEE, 1999). Distintos processos experimentais são descritos para a remoção de $Co^{2+}$ 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, Juncusacutus*, *Agrostiscastellanae Nicotiana glauca* (FREITAS *et al.,* 2009); zeólitas do tipo clinoptilolita e bactérias das espécies *Bacillussubtilis*, *Bacilluscereus, Bacillusfirmus, Bacillusfusiformis, Bacillusmacroides, Bacilluslicheniformis, Pseudomonas spp., Shewanella spp. Acidithiobcilluscaldus, Leptospirillum spp.,Ferroplasma spp.,* e *Sulphobacillus spp*. (MAMBA *et al*., 2009); utilização de argilas (PAYNE *et al*., 2009); precipitação química (SOYLAK e BALGUNES, 2008) entre outras.

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o uso 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 [$Co(NO_3)_2$].

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparo e Caracterização do bioadsorvente da Folha de Bananeira em Pó

Conforme os procedimentos adotados por Santos *et al*. (2007), para o estudo da capacidade de adsorção da folha de bananeira em pó, 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 ºC, as fibras foram trituradas em um moinho de facas, no Laboratório de Química da Universidade da Região de Joinville, obtendo um pó com distribuição irregular de tamanhos. Foi, então, realizado um ensaio de granulometria para obtenção da curva granulométrica do pó da folha de bananeira e definição dos diâmetros de partícula a serem usados no estudo de adsorção.

Para a caracterização desse material, foram utilizadas as seguintes análises:

*Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):* A morfologia da superfície do pó da folha de bananeira foi analisada pelo microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6390LV, da marca Jeol. As amostras foram previamente metalizadas com ouro para se tornarem eletricamente condutivas. As análises foram realizadas com filamento de tungstênio, com energia de aceleração do feixe de elétrons de 15 kV, e as micrografias foram obtidas com aumento de 200 vezes.

*Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier - Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR):* Para avaliar as alterações nos grupos químicos na superfície do pó da folha de bananeira, os espectros FTIR-ATR foram realizados em um espectrofotômetro Frontier Perkin Elmer, equipado com acessório ATR, com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). A faixa de análise foi de 4000 a 600 $cm^{-1}$, ângulo de incidência de 45°, resolução de 4 $cm^{-1}$ e um total de 32 varreduras por amostra.

### Preparo da Solução de Nitrato de Cobalto

Foram preparadas soluções a partir de uma solução de nitrato de cobalto $Co(NO_3)^2$, 0,1 mol.$L^{-1}$, em cinco concentrações, quais sejam: 1,5 mg.$L^{-1}$; 2,0 mg.$L^{-1}$; 2,5 mg.$L^{-1}$; 3,0 mg.$L^{-1}$ e 3,5 mg.$L^{-1}$, 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).

### Ensaios de Adsorção

Para realização dos testes de adsorção, foram adicionadas 10 g de folhas de bananeira em pó a 100 mL de cada uma das cinco soluções supracitadas, em Erlenmeyers de 250 mL. Os frascos foram colocados num *shaker* com movimento rotatório a 25 ± 2ºC, 150 rpm, pH 6, por 18 h de incubação, para garantir o alcance do equilíbrio.

Após o término dos ensaios, as soluções foram filtradas e encaminhadas para determinação da concentração final de cobalto por plasma acoplado por indução – ICP-725, em laboratório externo.

A partir dos valores obtidos, determinou-se a capacidade de adsorção do sistema estudado empregando-se os modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e de Freundlich.

### Equilíbrio (Isotermas) de Adsorção

A isoterma de adsorção é uma relação de equilíbrio entre a concentração da fase fluida e das partículas de adsorvente, a uma temperatura constante (COLPANI, 2012). Essas equações provêm de modelos teóricos, sendo mais utilizados os modelos de Langmuir e de Freundlich.

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.

Giles *et al*. (1960) estabeleceram uma classificação das isotermas de acordo com a sua forma e curvatura, dividida em quatro tipos: C, L, M e S, os quais, por sua vez, foram divididos em quatro subgrupos, conforme mostrados na Figura 1. 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.

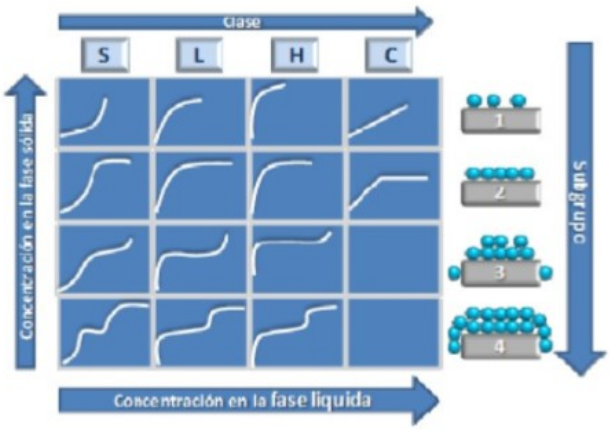



Figura 1: Isotermas de adsorção de acordo com a classificação de Giles *et al*. (1960).

**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 e SIVANESAN, 2006).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Equação 1

Onde $q_e$ representa a massa de adsorvato adsorvida (x) por unidade de massa de adsorvente (m) no equilíbrio; $q_m$ representa a quantidade máxima de soluto adsorvido por unidade de adsorvente, $K_L$, a constante de equilíbrio de Langmuir ($L.mg^{-1}$) e, $C_e$, a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida ($mg.L^{-1}$)

Os dois parâmetros, $K_L$ e $q_m$, refletem, convenientemente, a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da biossorção.

A partir dos dados experimentais de $q_e$ e $C_e$, é possível determinar os parâmetros $K_L$ e $q_m$, linearizado a Equação , resultando na expressão representada pela Equação 2.

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{qmK_L} \cdot \frac{1}{Ce} + \frac{1}{qm}$$

Equação 2

Onde a expressão $1/q_m.K_L$ representa o coeficiente angular e $1/q_m$ o coeficiente linear dessa reta.

Além disso, uma característica essencial da isoterma de Langmuir pode ser expressa pelo fator de separação, $R_L$, definido pela Equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Equação 3

O valor do parâmetro $R_L$ indica o tipo de isoterma de adsorção, conforme mostrado no Quadro 1.

Quadro 1. Classificação do tipo de isoterma de acordo com o fator de separação, $R_L$

| $R_L$ | Tipo de Isoterma |
|---|---|
| $R_L > 1$ | Desfavorável |
| $R_L = 1$ | Linear |
| $0<R_L < 1$ | Favorável |
| $R_L = 0$ | Irreverssível |

Fonte: Soares (1998).

**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 4 (AKSU, 2001).

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Equação 4

Onde:
$K_F$ = constante de Freundlich, característica do sistema e indicadora da capacidade de adsorção [(mg.g-1).(L.mg-1)]1/n
n = parâmetro empírico e adimensional, indicador da intensidade de adsorção

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. Similar ao exposto sobre a isoterma de Langmuir, as constantes n e $K_F$ são calculadas linearizando-se a Equação 4, conforme a expressão da Equação 5, e empregando-se os dados experimentais de $q_e$ e $C_e$ obtidos pelos ensaios de adsorção.

$$\log(qe) = \frac{1}{n}.\log(Ce) + \log(K_F)$$

Equação 5

Deste modo, as constantes 1/n e log $K_F$ são, respectivamente, os coeficientes angular e linear da reta representada pela Equação 5.

Quanto ao percentual de remoção de cobalto pelo processo de adsorção, este foi calculado pela Equação 6.

$$\%\, rem = \frac{(Ci - Cf)}{Ci} \times 100$$

Equação 6

Sendo:
$C_i$ = concentração inicial do cobalto ($mg.L^{-1}$) na fase aquosa antes do contato com o adsorvente
$C_f$ (ou $C_e$) = concentração final do cobalto ($mg.L^{-1}$) na fase aquosa depois do contato com o adsorvente

Já a quantidade de cobalto adsorvida (x) foi determinada pela Equação 7:

$$x = (C_i - C_e)V$$ Equação 7

Sendo:
x = a massa de cobalto adsorvida (mg)
V = volume da solução de cobalto (L)

**Parâmetro Termodinâmico: Energia Livre de Gibbs (ΔGº)**

A energia livre de Gibbs (ΔGº) é parâmetro termodinâmico importante para melhor avaliar os mecanismos envolvidos no processo de adsorção e indica a espontaneidade do processo, dependendo do sinal da variação de ΔGº. Conforme Boniolo (2010), a constante de equilíbrio $K_L$, determinada pelo modelo de isoterma de Langmuir, tem sido, frequentemente, utilizada para determinação de ΔGº.

A energia livre de Gibbs (ΔG) pode ser calculada pela Equação 8:

$$\Delta G = -R\ x\ T\ x\ Ln\ K_L$$ Equação 8

Onde:
R: constante universal dos gases perfeitos 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$;
T: temperatura absoluta (K);
$K_L$: constante de equilíbrio (adimensionalizada multiplicando seu valor pela massa específica da solução).

Com o valor da energia livre de Gibbs, pode-se identificar, também, se o processo de adsorção é químico ou físico. Valores de ΔGº maiores que 20 kJ indicam adsorção química e, portanto, física se inferiores. Quando este parâmetro for negativo, o processo é considerado espontâneo; analogamente, valores positivos indicam reações não espontâneas. No Quadro 2, encontra-se um resumo dos critérios da energia livre de Gibbs.

Quadro 2. Critérios relativos à energia livre de Gibbs

| | |
|---|---|
| ΔG = 0 | Sistema atingiu equilíbrio químico |
| ΔG = positivo | O processo ocorre em favor dos reagentes |
| ΔG = negativo | Segue para o estado de equilíbrio |

Fonte: Soares (1998).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Ensaios de Granulometria**

Na Tabela 1, estão indicados os valores resultantes do ensaio de granulometria realizado.

Tabela 1: 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 | |

Pode-se observar, na Tabela 1, que na peneira nº 2 de abertura 0,4 mm obteve-se a maior quantidade de material retido, 50,7 g, representando um percentual mássico de 27,30%. Ao contrário, na peneira nº 4, ficaram retidos 35,3 g ou 15,83% em massa.

Apesar desses resultados, optou-se pelo emprego do bioadsorvente com tamanho de 0,063 mm, por proporcionar, dentre os demais tamanhos, a maior área superficial. Portanto, todos os demais resultados, apresentados a seguir, referem-se ao uso de partículas do bioadsorvente neste tamanho.

**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), mostradas na Figura 2, ilustram a morfologia do pó da folha de bananeira.

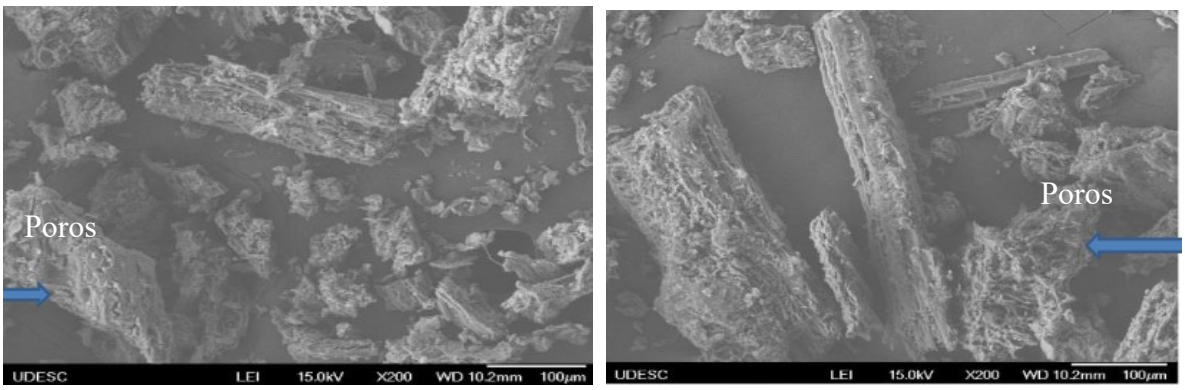
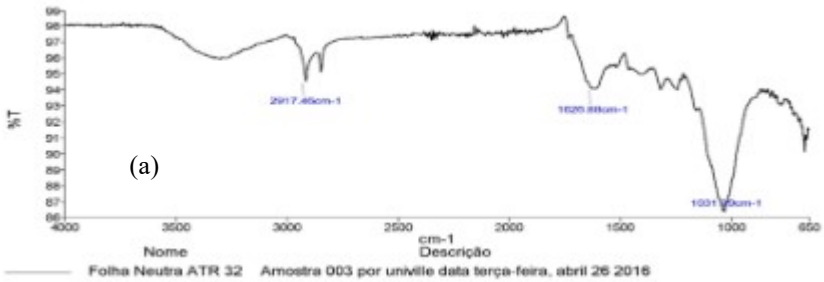



**Figura 2: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (200x) do pó de folha de bananeira.**

Na imagem ampliada 200 vezes da amostra, notou-se a natureza fibrosa e irregular do material bem como 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. Os poros favorecem a adsorção dos íons de $Co^{2+}$. Além disso, essa característica favorece a adsorção pelos poros na biomassa da bananeira, visto o raio iônico do $Co^{2+}$ ser 0,75 Å.

Quanto aos espectros de FTIR para as amostras de adsorvente, sem o tratamento ácido (ver Figuras 3) apresentaram as mesmas bandas, na faixa em torno de 3330 $cm^{-1}$ 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, 3333, 2918, 1627, 1034, 668 e a banda de 2850 $cm^{-1}$ indicam ligações simples C-H. As bandas entre 1607 e 1627 $cm^{-1}$, indicam ligações duplas C=C, encontradas na estrutura da lignina (SKOOG *et al*., 2006).



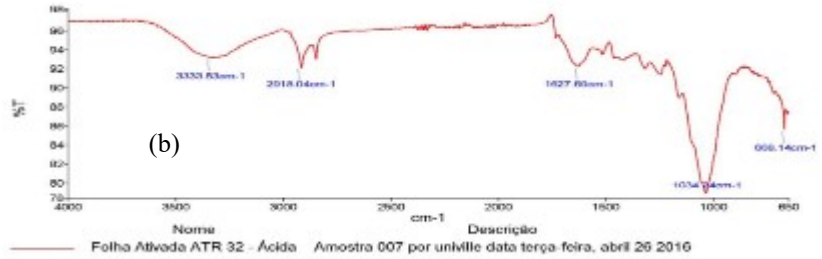



**Figura 3: Análises de FTIR para as amostras de pó da folha de bananeira (a) e tratados em meio ácido (b).**

**Resultados dos Ensaios de Adsorção**

Na Tabela 3, os resultados dos cinco ensaios de adsorção estão apresentados, quais sejam: a concentração de equilíbrio ($C_e$) ou final ($C_f$) do cobalto na fase líquida, para cada concentração inicial ($C_i$) usada; a massa de $Co^{2+}$ adsorvida (x) e respectivo percentual de remoção, assim como a capacidade de adsorção. Vale lembrar que a massa de adsorvente empregada foi 10 g em 0,1 L de solução.

Tabela 3: Resultados dos ensaios de adsorção: $C_e$, massa de $Co^{2+}$ adsorvida e respectivo % de remoção e capacidade de adsorção

| Ensaio | $C_i$, mg.L$^{-1}$ | $C_e$, mg.L$^{-1}$ | x (mg $Co^{2+}$) | % Remoção | $q_e$ (mg.g$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1,5 | 0,074 | 0,1426 | 95,1 | 0,01426 |
| 2 | 2,0 | 0,114 | 0,1886 | 94,3 | 0,01886 |
| 3 | 2,5 | 0,126 | 0,2374 | 95,0 | 0,02374 |
| 4 | 3,0 | 0,198 | 0,2802 | 93,4 | 0,02802 |
| 5 | 3,5 | 0,230 | 0,327 | 93,43 | 0,0327 |

Analisando-se os valores mostrados na Tabela 3, o percentual de remoção de cobalto, pelo bioadsorvente empregado, variou de 93,4% a 95,1%, um bom resultado ao se comparar com resultados obtidos por outros autores.

Os valores de $C_e$ e $q_e$ (Tabela 3) foram, então, empregados para determinação de qual modelo de isoterma melhor representa o processo de adsorção estudado, Langmuir ou Freundlich, a partir de suas equações linearizadas (Equações 2 e 5, respectivamente) e ajuste por regressão linear. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros obtidos para as isotermas de Langmuir e Freundlich, obtidos por regressão linear

| Isotermas | Equação da regressão linear | $R^2$ | $q_m$ (mg.g$^{-1}$) | $K_L$ | 1/n | $K_F$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Langmuir | y = 4,3288 + 11,749 | 0,9723 | 0,08591 | 2,71 | -------- | ------- |
| Freundlich | y = 0,7078 – 1,0358 | 0,9604 | --------- | ------ | 0,7078 | 10,859 |

Analisando-se os dados mostrados na Tabela 4, verifica-se que o modelo de Langmuir é o que melhor representa o processo de adsorção do cobalto pelo bioadsorvente preparado a partir de folhas de bananeira em pó, de acordo com o valor do coeficiente de correlação da reta ($R^2$), igual a 0,9723, maior do que o de Freundlich. Verifica-se, também, que sua máxima capacidade de adsorção é de 0,08591 mg.g$^{-1}$.

Segundo Salam (*et al.*, 2011), o ajuste pela isoterma de Langmuir, indica que a superfície do bioadsorvente é homogênea e com um número finito de sítios de adsorção, sendo que a energia de adsorção de cada sítio é igual e, quando moléculas ocupam sítios vizinhos a outras moléculas adsorvidas, não há interações entre estas. Além disso, sua capacidade máxima é representada pela formação de uma monocamada saturada de moléculas

de adsorbato sobre essas superfícies. Reforçando essa conclusão, tem-se o valor médio obtido para o fator de separação ($R_L$ = 0,72155), indicando que essa isoterma é favorável.

Complementando, o perfil obtido para a isoterma de adsorção pelo modelo de Langmuir (ver Figura 4), conforme estudos Giles *et al*. (1960), foi classificada como sendo do tipo S e subgrupo 3, indicando que as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente.

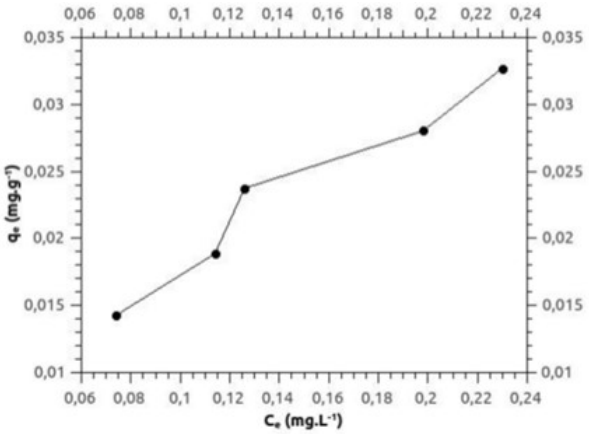



**Figura 4: Classificação da isoterma de adsorção**

Finalmente, os resultados permitiram, também, estimar o valor da energia livre de Gibbs (ΔGº), cujo valor foi de -2,688 kJ/mol, indicando a espontaneidade do processo e caracterizando a adsorção como física, seguindo para o estado de equilíbrio.

## CONCLUSÃO

Os resultados demonstraram que o processo de adsorção de cobalto, empregando-se folha de bananeira em pó como bioadsorvente, pode ser representado pela isoterma de Langmuir, fato reforçado pelo fator de separação, cujo valor obtido ficou na faixa indicadora do favorecimento desse modelo de isoterma. Assim, o valor da capacidade máxima de adsorção de cobalto pelo bioadsorvente em questão foi de 0,08591 $mg.g^{-1}$.
Em termos de remoção, o percentual encontrado ficou na faixa de 93% a 95%, basicamente, resultado próximo a de estudos similares de outros autores.
Por fim, o valor negativo obtido para ΔGº (-2,688 KJ/mol) indicou a espontaneidade do processo caracterizando a adsorção como física seguindo para o estado de equilíbrio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKSU, Z. *Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling. Biochemical Engineering Journal*, v.7, pp. 79-84, 2001.
2. 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.
3. BERNHARDT, P.V.; LAWRANCE, G.A. *Comprehensive coordination chemistry II. Oxford: Pergamon*, p.1-145, 2003.
4. Boniolo M R, Yamaura M, Monteiro R A. Biomassa residual para remoção de íons uranio. Quim. Nova, Vol. 33, No. 3, 547-551, 2010.
5. 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.
6. 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: 15 abril 2019.

7. COLPANI, G. L. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2012.
8. 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. 2019.
9. FREITAS, M.C.; PACHECO, A.M.G.; ANAWAR, H.M.; *et al*. *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.
10. 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. Journal Chemistry. Soc*., pp. 3973-3993, 1960.
11. 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.
12. LEE, J.D. Química inorgânica não tão concisa. Tradução de Koiti Araki C. Rocha Henrique E. Toma. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
13. 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.
14. 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 Ear*th, v. 34, pp. 830-840, 2009.
15. MARICHELVAM, M. K., AZHAGURAJAN, A. (2018). *Removal of Mercury from Effluent Solution by using Banana Corm and Neem Leaves Activated Charcoal. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. doi:10.1016/j.enmm.2018.08.005
16. MIMURA, A.M.S., VIEIRA, T.V.A., MARTELLI, P.B., GORGULHO H.F. Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons $Cu^{2+}$, $Al^{3+}$, $Ni^{2+}$ e $Zn^{2+}$. Química Nova, v.33, n.6, pp.1279-1284, 2010.
17. MOREIRA, R.S. Adubação. In: RUGGIERO, C. (Coord.). Bananicultura. Jaboticabal: FUNEP, pp. 252-325, 2001.
18. 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.
19. 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.
20. PAYNE, T. E., ITAKURA, T., COMARMOND, M. J., HARRISON, J. J., *Environmental mobilityofcobalt- Influence of solid phase characteristics and groundwater chemistry, Applied Radiation and Isotopes*, v.67, pp.1269-1276, 2009.
21. SALAM, O. E .A. REIAD, N. A. ELSFAFEI, M. M.A study of removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorvents, **Journal of Advanced Research**. v.2, p.297-303, 2011.
22. 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.
23. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Princípios de análise instrumental. 5.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
24. 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.
25. SOTO, B.M. *Bananas: cultivo e comercializacion*. 2. ed. San José, Costa Rica: Litografia e Imprensa LIL, 674 p.1992.
26. SOUZA, W.B.; MELO, L.P.; LIMA, L.C.S.*; et al. Mapping and evaluation of water quality from alternative sources of catchment in the Astolfo Dutra city*. Águas Subterrâneas - Seção Estudos de Caso e Notas Técnicas, pp. 1-7, 2018.
27. 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.