

## PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO DE EXPERIMENTOS COMO UMA FERRAMENTA PARA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE BIOSORÇÃO DE Cu(II) EM BATELADA UTILIZANDO-SE CASCA DE NOZES PECÃ COMO BIOSORVENTE

Jorge L. Brasil, Júlio C. P. Vaghetti, Betina Royer, Araci A. dos Santos Jr., Nathalia M. Simon, Flávio A. Pavan, Silvio L. P. Dias e Eder C. Lima\*

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CP 15003, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil

Recebido em 27/1/06; aceito em 24/8/06; publicado na web em 19/1/07

STATISTICAL DESIGN OF EXPERIMENTS AS A TOOL FOR OPTIMIZING THE BATCH CONDITIONS OF Cu(II) BIOSORPTION USING PECAN NUTSHELLS AS BIOSORBENT. In order to reduce the total number of experiments for achieving the highest amount of adsorbed Cu<sup>2+</sup> (q<sub>max</sub>) using pecan nutshells (*Carya illinoensis*) as biosorbent, a full 2<sup>2</sup> factorial design with two central points was carried out (mass of biosorbent- m, pH, initial metallic ion concentration- C<sub>0</sub>, time of contact- t). In order to continue the optimization of the system, a central composite surface analysis design with two factors and five central points was carried out. The maximum amount of Cu<sup>2+</sup> taken up by the pecan nutshells was 20 mg g<sup>-1</sup>. These results were confirmed by determining a Cu<sup>2+</sup> isotherm using the best conditions attained by the statistical design of experiments.

Keywords: biosorption; statistical design of experiments; *Carya illinoensis*.

### INTRODUÇÃO

A atividade industrial é responsável por gerar um volume muito grande de resíduos contendo diversas espécies nocivas à saúde humana<sup>1</sup>. Estes resíduos tóxicos necessitam ser tratados antes de serem despejados em águas naturais. Entre as espécies de maior relevância toxicológica presentes nos resíduos industriais estão os metais pesados e ametais, que não se biodegradam pela ação do tempo, sendo bioacumulativos<sup>2</sup>. Os procedimentos de tratamento de efluentes industriais visando a remoção de metais pesados são os processos químicos e físicos<sup>1-3</sup>.

Processos químicos são geralmente variados e dependem da natureza do efluente. As principais desvantagens destes procedimentos é que são dispendiosos, requerem uso de reagente químico e podem propiciar a formação de outra espécie tóxica no efluente tratado. Os procedimentos mais empregados são: neutralização ácido-base, cloração, precipitação química, complexação com agentes quelantes, eletrólise e métodos oxidativos com oxigênio e ozônio<sup>1,2</sup>.

Processos físicos, geralmente, são procedimentos mais simples, utilizando uma determinada operação unitária, tal como<sup>1,3</sup>: separação de fases para remoção do material sólido (decantação, sedimentação, filtração, centrifugação, flotação)<sup>1,4</sup>; transição de uma forma física à outra (destilação, evaporação, precipitação física, cristalização)<sup>1</sup>; utilização de membranas seletivas às espécies tóxicas, para hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise<sup>5</sup>; extração em fase sólida, utilizando adsorventes capazes de reter seletivamente as espécies de maior toxicidade<sup>6</sup>. Este procedimento geralmente é utilizado no final do tratamento de efluentes industriais, permitindo reduzir a um valor mínimo o nível da espécie tóxica presente. Tal procedimento envolve desde a simples passagem de um efluente por um meio granular, como areia<sup>1</sup> ou carvão ativado<sup>6</sup>, que retém as espécies tóxicas por fisissorção, até o emprego de adsorventes sintéticos, tais como resinas poliméricas de troca iônica<sup>7</sup>, tecidos modificados quimicamente com grupamentos orgânicos<sup>8,9</sup>, sílica gel modificada<sup>10-14</sup>, que são capazes de reter sele-

tivamente metais pesados por quelação, troca iônica ou micro-precipitação na superfície do adsorvente<sup>10-14</sup>.

Dentre todos os processos de tratamento de efluentes industriais citados, a extração em fase sólida é um dos procedimentos ecologicamente mais corretos, porque os íons metálicos são removidos por uma fase sólida. Este adsorvente pode ser regenerado posteriormente ou mantido em um local seco, sem contato direto com o ambiente. Entretanto, os adsorventes sintéticos (resinas poliméricas, sílicas organofuncionalizadas, tecidos modificados com grupamentos orgânicos) são de alto custo, fato que impossibilita sua aplicação em larga escala em tratamento de efluentes<sup>7-14</sup>.

Carvão ativado tem sido o adsorvente mais popular e largamente utilizado no tratamento de efluentes<sup>6</sup>. Apesar de seu uso extensivo, o carvão ativado de alta qualidade permanece dispendioso<sup>15</sup>. Além desta desvantagem, o carvão ativado requer uso de agentes complexantes para remoção de espécies inorgânicas, tornando o procedimento ainda mais oneroso.

Devido ao alto custo dos adsorventes, há um crescente interesse na produção de materiais de baixo custo, com capacidade de remoção de metais pesados de águas. Estes adsorventes devem estar disponíveis em grandes quantidades (pelo menos nas proximidades do local a ser aplicado) e apresentar custo reduzido. Entre eles destacam-se: quitosana<sup>15-17</sup>; argilas<sup>15</sup>; zeólitas<sup>15,18</sup>; certos subprodutos industriais tais como, cinzas<sup>15,19</sup>; óxidos metálicos e lã de aço<sup>15,20</sup>; resíduos manufaturados de óleos comestíveis<sup>21-23</sup>; carvão vegetal e mineral<sup>15,24</sup>; solos contendo grandes quantidades de matéria orgânica oriunda da decomposição de vegetais<sup>15,25,26</sup>; resíduos agrícolas, tais como casca de arroz<sup>15,26-28</sup> e de coco<sup>15,28</sup>, resíduos de café e chá<sup>29</sup>, farelo<sup>30</sup> e casca de trigo<sup>31</sup>, sementes mucilaginosas<sup>32</sup>; serragem de madeira<sup>26,33</sup>; cascas e copas de árvore<sup>15,26,33,34</sup>; materiais ricos em taninos<sup>26</sup>; cortiça<sup>35</sup>; gramíneas<sup>36</sup>; xantato<sup>26</sup>; cactus<sup>37</sup>; musgos<sup>38</sup>; algas marinhas<sup>39</sup> e seus derivados<sup>40</sup>.

Nas regiões sul e sudeste do Brasil, encontram-se extensas plantações da noqueira-pecã, a qual foi introduzida pelos imigrantes norte-americanos. A noqueira-pecã (*Carya illinoensis*) pertence à família *Junlandaceae*<sup>41</sup>. É uma árvore de folhas caducas, que pode atingir grande porte, superando 40 m de altura, 40 m de diâmetro

\*e-mail: ederlima@iq.ufrgs.br

de copa e 20 m de circunferência de tronco<sup>41</sup>. A longevidade pode superar 200 anos<sup>41</sup>.

A casca da noz pecã é um subproduto de cor avermelhada intensa, de difícil degradação. Dessa forma, torna-se necessário encontrar uma utilidade para esse subproduto, que nesse trabalho foi explorado como biossorvente para remoção de íons Cu(II) de soluções aquosas, utilizando-se planejamento estatístico de experimentos para otimizar as condições de biossorção em batelada.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparação do biossorvente

Nozes pecã (*Carya illinoensis*) foram adquiridas em mercado local, em Porto Alegre-RS. O peso de cada semente variou entre 7 a 11 g. A casca corresponde a aproximadamente 49% de toda a castanha. Aproximadamente 500 g de casca de noz pecã foram lavadas com água destilada e fervidas com 6,0 L de água por um período de 2 h para se eliminar a maior parte dos compostos solúveis em água. Posteriormente as cascas foram secas a 70 °C por 8 h, em estufa provida de ar quente. Após, a casca de noz foi moída em moinho de disco e, subsequentemente, peneirada. A fração com diâmetro de partículas inferior a 250 µm foi utilizada. A densidade aparente da casca de noz pecã encontrada foi de 1,30 g cm<sup>-3</sup>.

### Reagentes e soluções

Água deionizada foi empregada em todo o trabalho.

A solução estoque de 5000,0 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup> foi preparada dissolvendo-se 9,8228 g de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (Vetec, Rio de Janeiro-RJ) em água e completando-se o volume final até 500,0 mL. Soluções de trabalho de Cu<sup>2+</sup> com concentrações variando de 5,00 a 1000,0 mg L<sup>-1</sup> foram preparadas por diluição serial da solução estoque. O ajuste de pH das soluções foi feito com alíquotas de soluções de HNO<sub>3</sub> e NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, utilizando um pHmetro portátil handylab 1 Schott (Mainz, Alemanha) provido de eletrodo combinado de vidro, modelo Blue-Line 23.

A solução do agente cromogênico 0,15% m/v de dietilditio-carbamato de sódio (DDTC; Merck, Darmstadt-Alemanha) foi preparada diariamente dissolvendo-se 0,375 g de DDTC em 5 mL de etanol e após, esta solução foi misturada com 150 mL de água quente (≈70-80 °C), filtrada e completada a 250,0 mL em balão volumétrico.

Para preparo da solução tampão foi empregado tetraborato de sódio decaidratado (Vetec, Rio de Janeiro-RJ, Brasil).

### Procedimento de biossorção em batelada de Cu<sup>2+</sup>

Alíquotas de 20,00 mL de solução de Cu<sup>2+</sup> com concentrações variando entre 5,00-1000,0 mg L<sup>-1</sup> foram adicionadas em frascos plásticos cônicos (117 mm altura, 30 mm diâmetro) contendo 30,0–50,0 mg de casca de noz pecã moída. Os frascos foram tampados, colocados em agitador horizontal e agitados por 1 a 4 h. Após, os frascos foram destampados e a fase líquida foi separada por filtração utilizando-se filtro de papel Whatman. Quando necessário, alíquotas de 1-10 mL das soluções do sobrenadante foram propriamente diluídas entre 50-100 mL em balões volumétricos utilizando água. As soluções finais de Cu<sup>2+</sup> foram determinadas espectrofotometricamente utilizando-se DDTC a 460 nm<sup>13</sup>, em sistema de análise em fluxo, após multiplicar o valor da concentração da solução medida, depois do procedimento de biossorção, pelo fator de diluição apropriado.

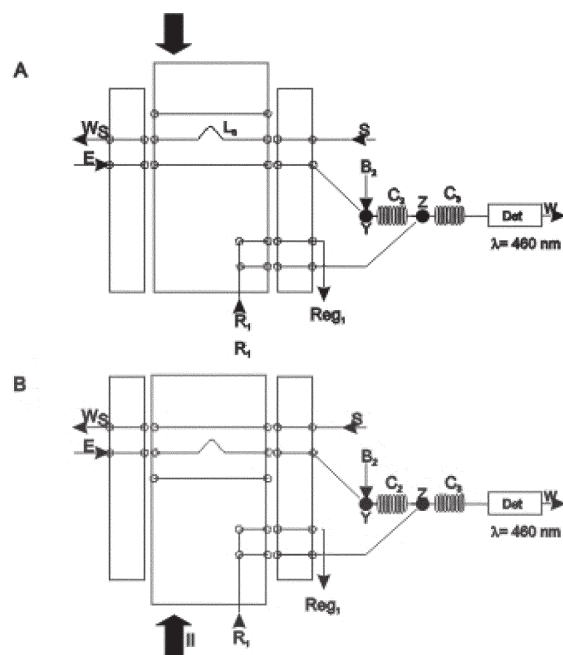
A quantidade de Cu<sup>2+</sup> biossorvida pela casca de noz pecã é dada pela Equação 1.

$$q = \frac{(C_o - C_f) \cdot V}{m} \quad (1)$$

na qual, q é a quantidade biossorvida do íon metálico pelo biossorvente (mg g<sup>-1</sup>); C<sub>o</sub> é a concentração inicial de Cu<sup>2+</sup> colocada em contato com o biossorvente (mg L<sup>-1</sup>), C<sub>f</sub> é a concentração final de Cu<sup>2+</sup> (mg L<sup>-1</sup>) após o procedimento de biossorção em batelada, m é a massa do biossorvente (g) e V é o volume da solução do íon metálico colocada em contato com o biossorvente (l).

### Determinação de Cu<sup>2+</sup>

Para determinação de Cu<sup>2+</sup> nas amostras, foi empregado<sup>42</sup> um injetor-comutador proporcional feito em acrílico, contendo uma seção 2:3:2 para adaptação da alça de amostragem e uma seção 0:1:2 para introdução do agente cromogênico intermitentemente. A parte central do injetor é móvel e suas laterais são fixas<sup>42</sup>. Também foram utilizadas duas bombas peristálticas (Milan, Colombo-PR), linhas de transmissão de 0,8 mm de d.i., conectores em acrílico, célula em fluxo (150 µL) e espectrofotômetro (Femto 600S, São Paulo-SP) como apresentados na Figura 1. Na posição de amostragem (Figura 1a), a solução da amostra S (5-30 mg L<sup>-1</sup> Cu<sup>2+</sup>; 4,0 mL min<sup>-1</sup>) preenche a alça de amostragem L<sub>s</sub> (125 µL) e seu excesso é direcionado ao descarte da solução da amostra (W<sub>s</sub>); o reagente cromogênico (0,15% m/v DDTC; 2,5 mL min<sup>-1</sup>) R<sub>1</sub> está sendo bombeado para seu frasco de regeneração Reg<sub>1</sub>. Em um segundo canal, a solução transportadora C<sub>s</sub> (0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>; 2,6 mL min<sup>-1</sup>) está sendo bombeada para o sistema, onde no ponto de confluência Y se mistura com a solução tampão B<sub>2</sub> (0,5 mol L<sup>-1</sup> tampão acetato, pH 5,5; a 2,6 mL min<sup>-1</sup>) e a mistura ocorre na bobina de reação C<sub>2</sub> (100 µL); então, a zona da amostra tamponada alcança o ponto de confluência Z e, subsequentemente, esta zona alcança a bobina de mistura C<sub>3</sub> (200 µL); a zona da amostra passa, en-



**Figura 1.** Diagrama de fluxo para determinação de Cu<sup>2+</sup> usando DDTC. S- solução da amostra; L<sub>s</sub>- alça de amostragem (375 µL); W<sub>s</sub>- descarte da solução da amostra; E- solução transportadora- 0,5 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>; R<sub>1</sub>- 0,15% m/v DDTC, Reg<sub>1</sub>- frasco de regeneração do agente cromogênico, B<sub>2</sub>- solução tampão borato pH 9,0, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> bobinas de reação com 100 e 200 µL, respectivamente; Y e Z- pontos de confluência, Det- célula em fluxo colocada em espectrofotômetro; W- descarte

tão, pela célula em fluxo (150  $\mu\text{L}$ ) do espectrofotômetro (460 nm) produzindo a linha de base e, subseqüentemente, sendo direcionada ao descarte (W). Na posição de injeção (Figura 1b), a alça de amostragem Ls é inserida no fluxo da solução transportadora Cs que direciona a zona da amostra para o ponto de confluência Y, onde esta se mistura com a solução tampão B<sub>2</sub> e é misturada na bobina C<sub>2</sub>; a zona da amostra tamponada alcança o ponto de confluência Z, onde se mistura com o reagente cromogênico e, então, a zona da reação é misturada na bobina C<sub>3</sub> (200  $\mu\text{L}$ ) formando o complexo Cu(DDTC)<sub>2</sub><sup>13</sup>. Esta zona é subseqüentemente direcionada à célula em fluxo do espectrofotômetro (460 nm), produzindo um sinal transiente e, finalmente, é direcionada ao descarte (W).

### Planejamento estatístico de experimentos

#### Planejamento fatorial completo com ponto central

Planejamento fatorial é empregado para se obter as melhores condições operacionais de um sistema sob estudo, realizando-se um número menor de experimentos quando comparado com o processo univariado de otimização do processo<sup>43-53</sup>. O planejamento fatorial determina que fatores têm efeitos relevantes na resposta e, também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores. Também, o planejamento fatorial permite medir as interações entre diferentes fatores. Essas interações são a principal componente de muitos processos de otimização. Sem o uso de planejamentos fatoriais de experimentos, importantes interações de fatores não são detectadas e a otimização máxima do sistema pode levar mais tempo para ser alcançada<sup>43-53</sup>.

Para estudar a bioadsorção de cobre (II) em cascas de nozes pecã, a quantidade adsorvida do íon metálico (q) pode depender da massa do bioadsorvente (m), da acidez do meio (pH), do tempo de contato entre o íon metálico e o bioadsorvente (t) e da concentração inicial de cobre(II) (Co). Outras variáveis foram investigadas, tais como velocidade de

agitação mantida constante em 120 rpm) e temperatura (fixada em 25 °C). O planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> é apresentado na Tabela 1. Os níveis dos fatores foram codificados como -1 (baixo), 0 (ponto central) e 1 (alto)<sup>43</sup>. Para tratamento dos dados, o programa estatístico Minitab Statistical Software versão 14.12.0 foi empregado para obtenção dos efeitos, coeficientes e desvio padrão dos coeficientes, gráficos dos efeitos padronizados, gráfico de pareto e as superfícies de respostas e de outros parâmetros estatísticos dos modelos ajustados.

### Análise de superfície de respostas empregando planejamento composto central

Métodos de superfícies de respostas são utilizados para examinar as relações entre uma ou mais variáveis e um conjunto quantitativo de fatores experimentais. Esses métodos estatísticos são empregados após uma triagem dos fatores importantes, que geralmente é realizada previamente por um planejamento fatorial. Após isso, é preciso encontrar um dos níveis de fatores que otimizam a resposta<sup>43</sup>.

Após realizar uma triagem dos fatores com o planejamento fatorial, uma análise de superfície de resposta empregando planejamento composto central<sup>43</sup> foi realizada para se obter a máxima quantidade adsorvida do íon metálico. O planejamento dos experimentos realizados é apresentado na Tabela 2.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Triagem dos fatores para bioadsorção de Cu(II) em casca de nozes pecã

A bioadsorção de um íon metálico por um bioadsorvente em um sistema em batelada geralmente depende de vários fatores, tais como massa do bioadsorvente (m), acidez do meio (pH), tempo de contato entre o íon metálico e o bioadsorvente (t), concentração inicial do íon

**Tabela 1.** Otimização da bioadsorção de cobre(II) em cascas de nozes pecã. Planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> com dois pontos centrais. O valor de q (mg g<sup>-1</sup>) corresponde ao valor experimental e q<sub>modelo</sub> corresponde ao valor ajustado pelo modelo. A diferença entre o q experimental e o q<sub>modelo</sub> é o resíduo de cada ponto

| Experimento | M  | pH | t  | Co | q (mg g <sup>-1</sup> ) | q <sub>modelo</sub> |
|-------------|----|----|----|----|-------------------------|---------------------|
| 1           | -1 | -1 | -1 | -1 | 0,604                   | 0,604               |
| 2           | 1  | -1 | -1 | -1 | 0,447                   | 0,447               |
| 3           | -1 | 1  | -1 | -1 | 4,866                   | 4,866               |
| 4           | 1  | 1  | -1 | -1 | 2,771                   | 2,771               |
| 5           | -1 | -1 | 1  | -1 | 0,611                   | 0,611               |
| 6           | 1  | -1 | 1  | -1 | 0,495                   | 0,495               |
| 7           | -1 | 1  | 1  | -1 | 4,719                   | 4,719               |
| 8           | 1  | 1  | 1  | -1 | 2,556                   | 2,556               |
| 9           | -1 | -1 | -1 | 1  | 1,168                   | 1,168               |
| 10          | 1  | -1 | -1 | 1  | 0,694                   | 0,694               |
| 11          | -1 | 1  | -1 | 1  | 8,878                   | 8,878               |
| 12          | 1  | 1  | -1 | 1  | 6,106                   | 6,106               |
| 13          | -1 | -1 | 1  | 1  | 1,218                   | 1,218               |
| 14          | 1  | -1 | 1  | 1  | 0,810                   | 0,810               |
| 15          | -1 | 1  | 1  | 1  | 8,694                   | 8,694               |
| 16          | 1  | 1  | 1  | 1  | 5,756                   | 5,756               |
| 17          | 0  | 0  | 0  | 0  | 3,423                   | -                   |
| 18          | 0  | 0  | 0  | 0  | 3,274                   | -                   |

|                          | Níveis |      |      |
|--------------------------|--------|------|------|
| Fatores                  | -1     | 0    | 1    |
| m (g)                    | 30,0   | 40,0 | 50,0 |
| pH                       | 2,0    | 4,0  | 6,0  |
| t (h)                    | 1,0    | 2,5  | 4,0  |
| Co (mg L <sup>-1</sup> ) | 10,0   | 15,0 | 20,0 |

**Tabela 2.** Otimização da biossorção de cobre(II) em cascas de nozes pecã. Análise de superfície de resposta empregando planejamento composto central contendo 13 experimentos e 2 fatores (pH, Co). O tempo foi fixado em 2,5 h e a massa do biossorvente em 30,0 mg

| Experimentos | pH | Co | q (mg g <sup>-1</sup> ) |
|--------------|----|----|-------------------------|
| 1            | -1 | -1 | 7,647                   |
| 2            | 1  | -1 | 15,56                   |
| 3            | -1 | 1  | 15,561                  |
| 4            | 1  | 1  | 10,085                  |
| 5            | -1 | 0  | 7,981                   |
| 6            | 1  | 0  | 6,819                   |
| 7            | 0  | -1 | 15,557                  |
| 8            | 0  | 1  | 9,079                   |
| 9            | 0  | 0  | 10,173                  |
| 10           | 0  | 0  | 9,88                    |
| 11           | 0  | 0  | 10,477                  |
| 12           | 0  | 0  | 9,115                   |
| 13           | 0  | 0  | 7,647                   |

| Fatores                  | Níveis |      |
|--------------------------|--------|------|
| pH                       | -1     | 0    |
| Co (mg L <sup>-1</sup> ) | 5,0    | 6,0  |
|                          | 20,0   | 35,0 |
|                          |        | 50,0 |

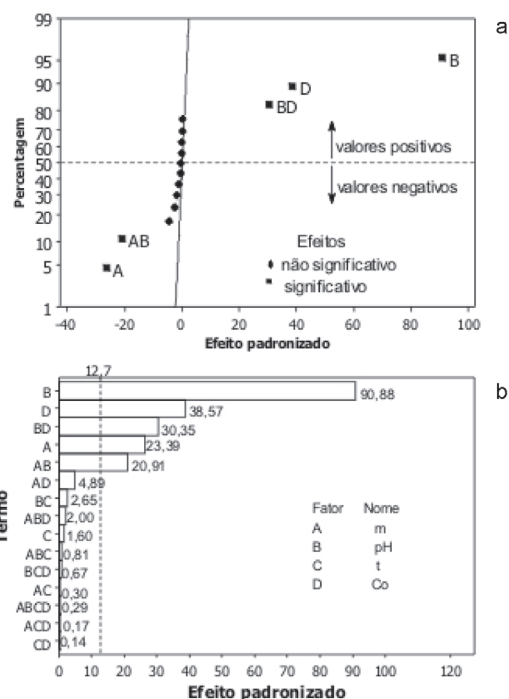
metálico (Co), velocidade de agitação, etc. A otimização de todas essas variáveis utilizando-se o procedimento univariado é muito entediante, porque para qualquer variável (fator) que é otimizada é necessário variar um fator por vez, fixando-se todos os demais. Então, o melhor valor obtido para esse fator é fixado e os outros fatores vão ser otimizados seqüencialmente, um a um. A desvantagem do procedimento univariado é que a melhor condição pode não ser atingida, porque as interações entre os fatores são negligenciadas e, como não se tem certeza do conjunto das outras variáveis que foram mantidas constantes, ou seja, se fossem fixadas previamente em outros valores, se os resultados iriam levar à mesma otimização do sistema. Além disso, o número total de experimentos a serem realizados no procedimento univariado é muito maior, quando comparado com o planejamento estatísticos de experimentos.

Na Figura 2a é apresentada a curva da distribuição de probabilidade normalizada para os efeitos padronizados, para-se avaliar cada fator e suas interações no processo de biossorção de Cu(II) utilizando casca de noz pecã como biossorvente. Este gráfico pode ser dividido em duas regiões, a com porcentagem inferior a 50%, onde os fatores e interações apresentam coeficientes negativos (m, m.pH) e a região com porcentagem acima de 50%, onde os fatores e as interações apresentam coeficientes positivos (pH, Co, pH.Co).

Todos os fatores e interações que são representados por um quadrado foram significativos e esses se localizam fora da linha central que cruza o valor zero na abcissa em probabilidade de 50%. Os efeitos posicionados nessa linha foram representados por um círculo e correspondem à estimativa dos erros dos efeitos, não sendo significativos (t, m.t, m.Co, pH.t, t.Co, m.pH.t, m.pH.Co, m.t.Co, pH.t.Co, m.pH.t.Co).

Na Figura 2b é apresentado o gráfico de Pareto dos efeitos padronizados em  $p = 0,05$ . Todos os efeitos padronizados estão em valores absolutos (para verificar quais são positivos e quais são negativos, ver Figura 2a). Todos os efeitos que apresentaram valores maiores que 12,7 ( $p = 0,05$ ), que se localizam à direita da linha tracejada, foram significativos. Os valores absolutos padronizados dos efeitos de cada fator e das interações aparecem à direita de cada barra.

Analisando-se os gráficos da Figura 2, pode ser inferido que o pH foi a variável mais importante do processo global da biossorção



**Figura 2.** a- Probabilidade normal dos efeitos padronizados em  $p = 0,05$ . A linha tracejada em 50% de probabilidade divide os efeitos negativos dos positivos; b- Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados em  $p = 0,05$

de Cu(II). O valor positivo de seu coeficiente significou que a biossorção de cobre(II) por cascas de nozes pecã foi favorecida em valores de pH próximo a 6,0. Utilizando-se esse valor de pH da solução no processo de biossorção foi observado um aumento significativo da quantidade de Cu(II) removido da solução aquosa propiciada pela cascas de nozes, como já observado previamente para outros biossorventes<sup>34</sup>. Na continuação da otimização desse trabalho, para melhor avaliar a acidez da solução do íon metálico, o pH da solução será explorado a seguir em outros níveis.

O segundo fator importante na otimização do sistema de adsorção em batelada foi a concentração inicial (Co) de Cu(II). Este resultado mostrou que Co do íon metálico poderia ser aumentada, para se obter maiores respostas (q), provavelmente, porque para os níveis testados do íon metálico (Tabela 1) não foram suficientes para saturar o biossorvente. Esse fator foi posteriormente estudado na análise de superfície de respostas, aumentando-se seus níveis.

O terceiro fator importante para a otimização global do processo de biossorção foi a interação de dois fatores, pH.Co, que foi mais significativa que o fator principal, m. Somente a aquisição dessa informação, justifica o uso de planejamento estatístico de experimentos sobre o procedimento convencional de otimização univariada. Essa informação jamais teria sido obtida em uma otimização univariada do processo de biossorção. Contudo, se o sistema estivesse sendo otimizado pelo procedimento univariado, um pequeno aumento do pH da solução associado com um pequeno aumento na concentração inicial do íon metálico levaria a uma interpretação errônea dos resultados obtidos. Provavelmente, o experimentador iria refazer todas as medidas, porque seria incapaz de perceber que um pequeno aumento no valor de pH da solução associado a um pequeno aumento na concentração de Cu(II) levaria a um aumento inexplicado na biossorção do íon metálico.

O quarto fator na ordem de importância para a otimização global da biossorção de Cu(II) em cascas de nozes pecã foi a massa do biossorvente (m). Como os experimentos de biossorção foram realizados em sistema em batelada usando tubos plásticos cônicos

(117 mm altura, 30 mm diâmetro), a quantidade de biossorbente foi limitada à dimensão do tubo plástico para realizar os experimentos. Isso justifica que a menor quantidade de biomassa conduziu a um valor maior na biossorção do íon metálico (valor do coeficiente negativo). Para minimizar problemas da não homogeneidade do biossorbente para massas muito pequenas, nos próximos experimentos da análise de superfície de resposta, a massa do biossorbente foi fixada em 30,0 mg.

O quinto fator importante na otimização da biossorção foi à interação de dois fatores, m.pH.

#### Análise de superfícies de respostas empregando planejamento composto central

Após realizar uma triagem dos fatores utilizando o planejamento fatorial completo  $2^4$ , uma análise de superfície de resposta empregando planejamento composto central foi realizada de acordo com os experimentos descritos na Tabela 2 ( $n = 13$ ), para se obter a máxima biossorção de Cu(II) ( $q$ ) pelas cascas de nozes pecã. Os níveis dos fatores escolhidos foram ajustados, baseados nos experimentos prévios de planejamento fatorial descritos acima, usando tempos de contato de 2,5 h. O efeito do tempo de contato entre biossorbato e biossorbente de fato não foi significativo, de acordo com os dados da Figura 2. Entretanto a concentração inicial ( $Co$ ) do biossorbato empregada naquele planejamento foi de apenas no máximo 20,0 mg L<sup>-1</sup>. Como se espera que a saturação do biossorbente ocorra para concentrações superiores a esse valor, é possível que apenas 1 h de contato entre biossorbato e biossorbente não seja suficiente para alcançar o equilíbrio.

Na Figura 3a é mostrada a superfície de resposta da quantidade de cobre(II) biossorvida ( $q$ ) em função da  $Co$  e pH. Como pode ser claramente observado, a concentração de cobre (II) não atingiu um máximo, indicando, provavelmente, que a quantidade do íon metálico não foi suficiente para saturar o biossorbente. Foi observado que o pH entre 5,0 a 7,0 não apresentou efeito significativo na biossorção de Cu(II). Na Figura 3b é apresentada a curva de contorno da resposta ( $q$ ) para concentração inicial de Cu(II) versus pH da solução. A maior biossorção do íon metálico pelas cascas de nozes pecã ocorreu em maiores concentrações iniciais de cobre(II) independente da faixa de pH, confirmando os dados da Figura 3a.

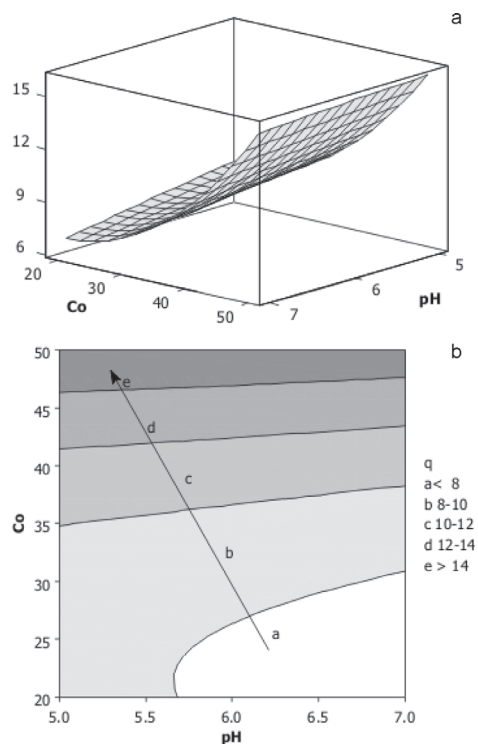
Na Tabela 3 é apresentada a análise de regressão da superfície de resposta para a biossorção de Cu(II) em cascas de nozes pecã. Apenas  $Co$  e  $Co^2$  foram significativas ( $p < 0,05$ ). Todos os demais fatores não foram significativos, pois apresentaram probabilidade maior que 0,05. O coeficiente de correlação ao quadrado ( $R^2$ ) foi de 96,10%.

Analisando-se a Figura 3 e os dados da Tabela 3, pode-se concluir que a faixa de pH ótima para biossorção de Cu(II) em casca de nozes pecã varia entre 5,0 a 7,0. Também pode ser observado que a saturação do biossorbente não foi alcançada na faixa de concentração inicial de Cu(II) entre 20,0 a 50,0 mg L<sup>-1</sup>. A quantidade biossorvida do íon metálico aumenta com a concentração inicial, podendo ser expressa pela Equação 2

$$q = 9,55252 + 3,91650Co + 2,11619Co^2. (R^2 = 96,10\%) \quad (2)$$

sendo os valores dos fatores codificados e seus níveis válidos apenas para os valores descritos na Tabela 2.

Com base nos dois planejamentos estatísticos de experimentos pode-se estabelecer as seguintes condições: a massa ideal de casca de nozes pecã para biossorção foi de 30,0 mg; a faixa de pH ideal para se obter a máxima biossorção de Cu(II) pelo biossorbente é entre 5,0 a 7,0 e, o tempo mínimo ideal de contato entre biossorbente e biossorbato é de pelo menos 2,5 h, considerando-se que a satura-



**Figura 3.** a- Superfície de resposta para a biossorção de Cu(II) ( $q$ ) versus  $Co$  e pH; b- curvas de contorno para  $q$ .  $Co$  versus pH. As regiões das curvas de contorno são divididas em várias áreas, nas quais a resposta  $q$  é expressa em mg g<sup>-1</sup>. As flechas indicam o aumento crescente em  $q$ . A  $Co$  é expressa em mg L<sup>-1</sup>. O tempo de contato foi fixo em 2,5 h

**Tabela 3.** Análise de regressão da superfície de resposta para a biossorção de Cu(II) em casca de nozes pecã. Modelo quadrático completo

| Termo     | Coefficiente | SE do Coeficiente | P     |
|-----------|--------------|-------------------|-------|
| Constante | 9,55252      | 0,3275            | 0,000 |
| pH        | -0,52817     | 0,3220            | 0,145 |
| $Co$      | 3,91650      | 0,3220            | 0,000 |
| $pH^2$    | -0,03881     | 0,4746            | 0,937 |
| $Co^2$    | 2,11619      | 0,4746            | 0,003 |
| pH.Co     | 0,26675      | 0,3944            | 0,521 |

$S = 0,7888$        $R^2 = 96,10\%$

P- probabilidade, SE- erro padrão do coeficiente. Os valores dos coeficientes são dados em unidades codificadas

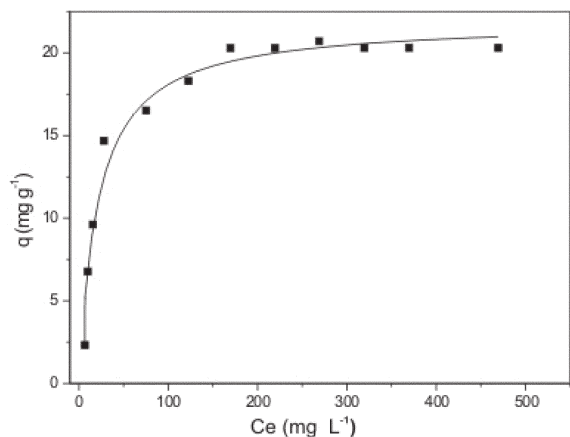
ção do biossorbente não ocorreu para os níveis de concentração empregados do biossorbato.

O número total de experimentos realizados para se obterem todas essas informações foram apenas 31 (1° planejamento fatorial - 18 experimentos, 2° análise de superfície de respostas - 13 experimentos).

#### Isoterma de biossorção de Cu(II) utilizando casca de nozes pecã como biossorbente

Para confirmar a utilidade dos planejamentos estatísticos de experimentos, foi realizada uma isoterma de biossorção de Cu(II) utilizando cascas de nozes pecã como biossorbente, usando-se as condições otimizadas de biossorção (Figura 4). Como pode ser observada, a saturação do biossorbente ocorreu quando a quantidade biossorvida do íon metálico atingiu em torno de 20 mg g<sup>-1</sup>. Somente

a informação da Figura 4 requereu 12 experimentos que correspondem a 38,7% de todos os experimentos realizados previamente.



**Figura 4.** Isoterma de biossorção de Cu(II) em cascas de nozes pecã. As condições utilizadas foram: tempo de contato de 2,0 h; pH 6,0; massa do biossorvente 30,0 mg

## CONCLUSÕES

Casca de noz pecã foi utilizada como biossorvente para remoção de íons Cu(II) de soluções aquosas. A otimização das condições de biossorção em batelada foi realizada utilizando-se dois planejamentos estatísticos de experimentos, o planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> com dois pontos centrais (n = 18 experimentos) e para continuar a otimização do sistema foi empregada análise de superfície de respostas empregando planejamento composto central com dois fatores (n=13 experimentos). Toda a otimização do sistema foi realizada com apenas 31 experimentos.

Após a otimização das condições de biossorção em batelada, foi obtida a isoterma de biossorção de Cu(II) em casca de noz pecã, resultando em uma saturação em 20,0 mg g<sup>-1</sup> do íon metálico adsorvido.

## AGRADECIMENTOS

À Pró-Reitoria de Pesquisa-UFRGS, ao Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pela concessão de recursos financeiros e bolsas de estudos.

## REFERÊNCIAS

1. Brito, N. N.; Paterniani, J. E. S.; Zamora, P. P.; Oliveira, A. L.; De Battistini, A.; Pelegrini, R. T.; *IV Fórum de Estudos Contábeis*, Rio Claro, Brasil, 2004.
2. Yu, M. H.; *Environmental Toxicology: Biological and Health Effects of Pollutants*, 2<sup>nd</sup> ed., CRC Press: Boca Raton, 2005.
3. Manaham, S. E.; *Environmental Chemistry*, 7<sup>th</sup> ed., CRC Press: Boca Raton, 2000.
4. Matis, K. A.; Zouboulis, A. I.; Lazaridis, N. K.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2003**, *3*, 143.
5. Molinari, R.; Argurio, P.; Poerio, T.; *Desalination* **2004**, *162*, 217.
6. Cooney, D. O.; *Adsorption design for wastewater treatment*, Lewis Publishers: Boca Raton, 1999.
7. Harland, C. E.; *Ion Exchange Theory and Practice*, 2<sup>nd</sup> ed., Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994.
8. Soldatov, V. S.; Shunkevich, A. A.; Elison, I. S.; Iraushek, H.; *Desalination* **1999**, *124*, 181.

9. Lacour, S.; Serpaud, B.; Bollinger, J. C.; *Water Res.* **2004**, *38*, 4045.
10. Vaghetti, J. C. P.; Zat, M.; Bentes, K. R. S.; Ferreira, L. S.; Benvenuti, E. V.; Lima, E. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 376.
11. Arenas, L. T.; Vaghetti, J. C. P.; Moro, C. C.; Lima, E. C.; Benvenuti, E. V.; Costa, T. M. H.; *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 895.
12. Moraes, S. V. M.; Tisott, M. M.; Milcharek, C. D.; Brasil, J. L.; Costa, T. M. H.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; Lima, E. C.; *Anal. Sci.* **2005**, *21*, 573.
13. Moraes, S. V. M.; Brasil, J. L.; Milcharek, C. D.; Martins, L. C.; Laranjo, M. T.; Gallas, M. R.; Benvenuti, E. V.; Lima, E. C.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2005**, *62*, 398.
14. Pavan, F. A.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E. V.; Jacques, R. A.; Cordova, M. C.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 730.
15. Babel, S.; Kurniawan, T. A.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *97*, 219.
16. Arrascue, M. L.; Garcia, H. M.; Horna, O.; Guilbal, E.; *Hydrometallurgy* **2003**, *71*, 191.
17. Moret, A.; Rubio, J.; *Miner. Eng.* **2003**, *16*, 715.
18. Pergher, S. B. C.; Oliveira, L. C. A.; Smaniotto, A.; Petkowicz, D. I.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 751.
19. Zhang, F. S.; Itoh, H.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *101*, 323.
20. Wang, Y. H.; Lin, S. H.; Juang, R. S.; *J. Hazard. Mater.* **2003**, *102*, 291.
21. Pagnanelli, F.; Mainelli, S.; Véglìo, F.; Toro, L.; *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 4709.
22. Veglió, F.; Beolchini, F.; Prisciandaro, M.; *Water Res.* **2003**, *37*, 4895.
23. Capasso, R.; Pigna, M.; De Martino, A.; Pucci, M.; Sannino, F.; Violante, A.; *Environ. Sci. Technol.* **2004**, *38*, 5170.
24. Kannan, N.; Rajakumar, A.; *Toxicol. Environ. Chem.* **2001**, *84*, 7.
25. Ma, W.; Tobin, J. M.; *Biochem. Eng. J.* **2004**, *18*, 33.
26. Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, M.; Adrian, D.; *Water Res.* **1999**, *33*, 2469.
27. Daifullah, A. A. M.; Girgis, B. S.; Gad, H. M. H.; *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 1723.
28. Sumathi, K. M. S.; Mahimairaja, S.; Naidu, R.; *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 309.
29. Minamisawa, M.; Minamisawa, H.; Yoshida, S.; Takai, N.; *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 5606.
30. Farajzadeh, M. A.; Monji, A. B.; *Sep. Purif. Technol.* **2004**, *38*, 197.
31. Basci, N.; Kocadagistan, E.; Kocadagistan, B.; *Desalination* **2004**, *164*, 135.
32. Melo, J. S.; D'Souza, S. F.; *Bioresour. Technol.* **2004**, *92*, 151.
33. Šciban, M.; Klačnja, M.; *Holz Roh Werkst* **2004**, *62*, 69.
34. Nuhogly, Y.; Oguz, E.; *Process Biochem.* **2003**, *38*, 1627.
35. Chubar, N.; Carvalho, J. R.; Correia, J. N.; *Colloids Surf., A* **2004**, *230*, 57.
36. Saeed, A.; Iqbal, M.; *Water Res.* **2004**, *37*, 3472.
37. Dávila-Jimenez, M. M.; Elizalde-González, M. P.; Geyer, W.; Mattush, J.; Wennrich, R.; *Colloids Surf., A* **2003**, *219*, 243.
38. Martins, R. J.; Pardo, R.; Boaventura, R. A. R.; *Water Res.* **2004**, *38*, 693.
39. Cossich, E. S.; Da Silva, E. A.; Tavares, C. R. G.; Cardozo-Filho, L.; Ravagnani, T. M. K.; *Adsorption* **2004**, *10*, 129.
40. Ibáñez, J. P.; Umetsu, Y.; *Hydrometallurgy* **2004**, *72*, 327.
41. <http://www.divinut.com.br/nogueira.htm>, acessada em Janeiro 2006.
42. Zagatto, E. A. G.; Jacintho, A. O.; Reis, B. F.; Krug, F. J.; Bergamin-Filho, H.; Pessenda, L. C. R.; Mortatti, J.; Giné, M. F.; *Manual de Análises de Plantas e Águas empregando sistemas de injeção em fluxo*, Centro de Energia Nuclear na Agricultura: Piracicaba, 1981.
43. De Barros Neto, B.; Scarmínio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Ed. da Unicamp: Campinas, 2003.
44. Brasil, J. L.; Martins, L. C.; Ev, R. R.; Dupont, J.; Dias, S. L. P.; Sales, J. A. A.; Airoidi, C.; Lima, E. C.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2005**, *15*, 475.
45. Brasil, J. L.; Ev, R. R.; Milcharek, C. D.; Martins, L. C.; Pavan, F.; dos Santos Júnior, A. A.; Dias, S. L. P.; Dupont, J.; Noreña, C. P. Z.; Lima, E. C.; *J. Hazard. Mater.* **2006**, *133*, 143.
46. Scotti, R.; Lima, E. C.; Benvenuti, E. V.; Piatnicki, C. M. S.; Dias, S. L. P.; Gushikem, Y.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 208.
47. Costa, L. M.; Korn, M. G. A.; Castro, J. T.; Santos, W. P. C.; Carvalho, E. V.; Nogueira, A. R. A.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 149.
48. Felsner, M. L.; Bruns, R. E.; Matos, J. R.; Cano, C. B.; Almeida-Muradian, L. B.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 713.
49. Costa, L. M.; Ferreira, S. L. C.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1269.
50. Felsner, M. L.; Cano, C. B.; Matos, J. R.; De Almeida-Muradian, L. B.; Bruns, R. E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 797.
51. Pereira-Filho, E. R.; Poppi, R. J.; Arruda, M. A. Z.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 246.
52. Neves, C. F. C.; Schwartzman, M. M. A. M.; Jordão, E.; *Quim Nova* **2002**, *25*, 327.
53. Reis, C.; De Andrade, J. C.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 189.