

Planejamento experimental estatístico para a otimização das condições em batelada de dessorção de níquel da alga marinha *Sargassum filipendula*

Araceli Aparecida Seolatto^{1*}, Célia Regina Tavares¹, Eneida Sala Cossich¹, Edson Antonio da Silva² e Terezinha Aparecida Guedes¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. ²Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: araceliseolatto@yahoo.com.br

RESUMO. A fim de se realizar um estudo sobre os efeitos de parâmetros importantes na dessorção de níquel da alga marinha *Sargassum filipendula*, quatro agentes foram testados em grupos de planejamento fatorial 4.2³ (tipo de eluente (E), carga de níquel (q), concentração inicial do eluente(C) e razão sólido-líquido(R)). Duas respostas foram analisadas: a quantidade dessorvida e a perda de massa durante o processo de dessorção. Os resultados mostraram que todos os fatores foram significativos nas duas respostas. Além disso, várias interações entre os fatores se mostraram significantes. Analisando a contribuição de cada fator, concluiu-se que as melhores condições operacionais foram obtidas na configuração para os eluentes H₂SO₄/MgSO₄, na maior concentração testada, maior carga de níquel e menor razão sólido-líquido. Nestas condições, a eficiência na eluição da biomassa mostrou-se superior a 95%, o que torna o processo de biossorção ainda mais interessante no tratamento de soluções que contêm níquel. A biomassa *Sargassum filipendula*, depois de regenerada, pode ser utilizada em ciclos subsequentes de biossorção, a fim de diminuir o custo com o biossorvente e facilitar o processo de tratamento que dispensa trocas sucessivas da biomassa.

Palavras-chave: planejamento de experimentos, dessorção de níquel, remoção de níquel.

ABSTRACT. Statistical design of experiments for optimizing the batch conditions to nickel desorption on *Sargassum filipendula* seaweed. In order to conduct a study on the effect of important design parameters in nickel desorption from the macroalgae *Sargassum filipendula*, four agents were tested in sets of full 4.2³ factorial designs (elucent agent, nickel load, initial acid concentration and solid:liquid ratio). Two responses were analyzed: the amount desorbed for the agents and the weight loss during the desorption process. The results showed that all factors were significant in both responses. Additionally, several interactions among the factors were also significant. Analyzing the contribution of each factor, it was verified that the best operational conditions were obtained for eluents H₂SO₄/MgSO₄, at the highest tested concentration, highest nickel load and lowest solid:liquid ratio. In this configuration, the results obtained with the desorption (%) was greater than 95%, making the biosorption process very interesting in the treatment of nickel solutions. Once regenerated, the *Sargassum filipendula* biomass can be used in subsequent biosorption cycles, lowering biomass costs and facilitating the treatment process that does not require successive biomass changes.

Key words: experiment design, nickel desorption, nickel removal.

Introdução

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes, por meio da adoção de procedimentos que visam à menor geração ou à remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais (JIMENEZ et al., 2004).

No Brasil, vem aumentando a preocupação por parte das indústrias sobre a importância da água de boa qualidade. A partir de 1997, inspirado na experiência da França, um novo sistema de gerenciamento hídrico do país foi criado pela Lei 9.433, que prevê a cobrança pelo uso da água e a participação efetiva da sociedade, por meio de seus representantes, nos comitês das bacias hidrográficas.

A poluição química talvez seja um dos tipos mais

graves de contaminação da água. Dentre os vários agentes contaminantes, o despejo de compostos orgânicos e minerais pode causar variações danosas na acidez ou alcalinidade, na salinidade e na toxicidade das águas. Uma classe particularmente perigosa de compostos é a dos metais pesados (Cu, Zn, Pb, Cr, Cd, Hg, Ni e Fe), pois muitos deles estão ligados a alterações degenerativas do sistema nervoso central, uma vez que não são metabolizados pelos organismos, produzindo, assim, o efeito de bioacumulação.

Os efluentes que contêm metais podem ser provenientes de diversos tipos de indústrias, tais como fábricas de papel, indústrias petroquímicas, fábricas de reagentes inorgânicos e fertilizantes, refino de petróleo, fundições que trabalham com aço e metais, fábrica de produtos têxteis, curtimento de couro, entre outras, que possuem em seus efluentes metais tóxicos como o cádmio, cromo, cobre, ferro, níquel e zinco. Essas indústrias produzem volumes grandes de efluentes que requerem tratamentos eficientes e de baixo custo.

Os principais processos de tratamento desses efluentes incluem precipitação química, oxidação/redução, filtração por membranas/osmose inversa, troca iônica e adsorção. Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, mas os métodos de adsorção/troca iônica oferecem o método mais efetivo para o tratamento de águas (KO et al., 2001).

A bioabsorção é um método rápido, reversível e econômico ao contrário de métodos tradicionais (precipitação química e osmose inversa) para remoção de metais pesados de efluentes (TUNALI et al., 2005). Enquanto tecnologias convencionais não são capazes de remover metais em níveis baixos de concentração ou apresentam custo muito elevado, a bioabsorção apresenta-se como método tecnicamente eficaz e economicamente atraente. Um fator que tem incentivado a investigação de novos materiais bioabsorventes, a partir de biomassas de algas marinhas, como alternativa para o tratamento de efluentes industriais, é o fato de ser um recurso renovável, economicamente viável e abundante nas costas litorâneas. No Brasil, é comum encontrar macroalgas em toda a costa, sendo mais abundantes e diversificadas na costa nordeste do país, representadas pelas algas verdes, pardas (marrom) e vermelhas.

Dentre os inúmeros bioabsorventes capazes de reter metais, a alga marinha marrom *Sargassum filipendula* tem-se mostrado eficiente para tal propósito, por se tratar de uma biomassa de fácil obtenção e presente em grande quantidade em toda

a costa brasileira (DAVIS et al., 2000; SEOLATTO, 2009). Em comparação com outros materiais biológicos como fungos, bactérias e leveduras, a capacidade de remoção de metais pesados por algas marinhas demonstrou ser a mais eficiente (SCHIEWER; VOLESKY, 2000; TÜZÜN et al., 2005).

Diversos estudos têm sido realizados com inúmeras espécies de algas na bioabsorção de metais pesados; no entanto, o processo de dessorção tem sido pouco estudado. Na dessorção, obtém-se uma solução concentrada do metal; para se obter a recuperação dos metais extraídos da fase líquida, é necessário que se efetue a retirada destes do material bioabsorvente, para possibilitar sua utilização em outro ciclo de bioabsorção (VOLESKY, 2001).

A dessorção de metais pesados de bioabsorventes pode ser alcançada utilizando vários agentes eluentes. Entretanto, estes eluentes interagem diferentemente com a biomassa carregada de metal, resultando em diferentes porcentagens de recuperação (SUHASINIA et al., 1999).

Assim, o objetivo principal foi avaliar tecnicamente a dessorção do metal níquel da alga marinha *Sargassum filipendula* carregada por meio de quatro agentes eluentes. O intuito foi encontrar as melhores condições operacionais para, posteriormente, utilizá-las em um processo contínuo de bioabsorção/dessorção, a fim de tratar efluentes que contêm o metal níquel, utilizando a mesma biomassa por vários ciclos. A investigação foi realizada a partir da análise dos resultados de quantidade dessorvida (%) e perda de massa (%), utilizando planejamento fatorial 4.2³, em que 4 é o número de agentes eluentes, 3 é o número de fatores e, 2 é a quantidade de níveis estudados para os fatores carga de níquel carregado na biomassa, concentração do agente eluente e razão sólido-líquido.

Material e métodos

Materiais

Biomassa

A biomassa utilizada, neste trabalho, foi a alga marinha *Sargassum filipendula*, cedida gentilmente pela empresa Assessa – Ind. Comércio e Exportação, Rio de Janeiro, que foi lavada com água desionizada e seca a 50°C durante 12h. A alga seca utilizada nos experimentos foi Triturada em liquidificador doméstico e, posteriormente, a massa moída foi separada por meio de peneiras da série Tyler. A fração de algas correspondente a um diâmetro médio

de 2,2 mm foi armazenada e mantida em temperatura ambiente para posterior utilização nos experimentos.

Solução de níquel e eluentes

As soluções dos íons níquel foram preparadas a partir dos sais de cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Soluções de HCl e H_2SO_4 , ambos nas concentrações de 0,01 e 0,1 M, foram utilizadas como eluentes e preparadas a partir de ácidos comerciais concentrados.

Outros dois agentes eluentes (CaCl_2 e MgSO_4) foram preparados, nas concentrações de 0,5 e 3,5%. Estes eluentes foram preparados a partir da diluição do sal em água deionizada; o primeiro foi acidificado com solução de HCl (1 M), e o segundo, com solução de H_2SO_4 (1 M) até que atingissem o pH 3.

Métodos

Carregamento da biomassa para a realização dos testes

Toda a biomassa utilizada nos ensaios de dessorção (100 g), em batelada, foi exposta às soluções de metal, à temperatura de 30°C, pH 3,5 e razão sólido-líquido, S-L=10, de modo a obter biomassas com duas diferentes cargas de íon metálico. Tais cargas foram obtidas com a exposição de metade da biomassa utilizada a uma solução de concentração mais alta de níquel e a outra metade a uma concentração suficientemente inferior, de modo a obter uma carga de níquel cerca de 50% menor. As concentrações (superior e inferior) de níquel foram determinadas a partir do balanço de massa e dos valores das constantes q_m e b , obtidas pelo ajuste da isoterma de biossorção de Langmuir realizada por Seolatto (2009), que foram de 42,836 mg g⁻¹ e 0,011 L mg⁻¹, respectivamente.

Ao substituir os valores de q_m e b , pode-se encontrar o valor da concentração final (após a biossorção) de íon metálico (C^*) para cada teor (q^*) desejado, a partir da equação de Langmuir (Equação 1).

$$q^* = \frac{q_m b C^*}{1 + b C^*} \quad (1)$$

Estipulou-se um volume de solução igual a 10 L para efetuar o carregamento de 100 g de biomassa, que corresponderia a uma razão sólido-líquido igual a 10 g L⁻¹. Substituindo-se os valores de V e C^* (encontrado pela Equação (1)) na Equação (2), foram determinados os valores da concentração inicial de níquel para a obtenção dos teores desejados.

$$q^* = \frac{V \cdot (C_i - C^*)}{M} \quad (2)$$

O tempo de contato necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio foi de dois dias.

Testes realizados

Os agentes eluentes utilizados, HCl, H_2SO_4 , CaCl_2/HCl (pH 3) e $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (pH 3), em duas diferentes concentrações, foram avaliados quanto à sua capacidade de dessorver metais, nas razões S-L 2 e 12 g L⁻¹, nos dois diferentes teores de metais obtidos.

Os experimentos de dessorção em batelada foram realizados em frascos Erlenmeyers de 1 L, contendo volumes de 500 e 83 mL de eluente para as razões S-L de 2 e 12 g L⁻¹, respectivamente, juntamente com 1 g de biossorvente (massa seca), em shaker rotativo (150 rpm), a 30°C, por 4h. A separação da solução eluente da biomassa foi realizada por filtração a vácuo, com membranas Millipore 0,45 µm. Amostras da solução foram diluídas apropriadamente e, posteriormente, analisadas em relação à concentração de níquel em espectrofotômetro de absorção atômica Varian Spectr AA - 10.

Após a eluição da biomassa, esta foi lavada com água deionizada, seca em estufa à temperatura de 100°C e pesada para determinação da perda de massa na eluição.

Planejamento dos experimentos para avaliação dos fatores significantes no processo de dessorção

Planejamento de experimentos consiste em ensaios para investigar um processo produtivo ou um determinado sistema, em que são alteradas as variáveis de entrada e observadas as respostas obtidas, com o objetivo de determinar as variáveis que mais influenciam o resultado de um determinado processo (MONTGOMERY, 2001).

No estudo da dessorção de níquel pela biomassa da alga marinha *Sargassum filipendula*, foi utilizado um planejamento de experimento estatístico, que é um modo de controlar fontes de variabilidade e assegurar que o experimento forneça informação mais precisa sobre as respostas de interesse.

Foram analisadas duas respostas a fim de se determinar qual agente eluente e quais condições experimentais proporcionam melhor eluição sem provocar considerável perda de massa. As respostas obtidas foram:

a) Quantidade dessorvida - a quantidade dessorvida foi calculada a partir da razão entre a massa de metal na solução depois da dessorção e a

massa de metal inicialmente contida na biomassa, a partir da Equação (3):

$$\text{Dessorção (\%)} = \frac{m_{\text{solução}}^{\text{final}} - m_{\text{biomassa}}^{\text{inicial}}}{m_{\text{biomassa}}^{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (3)$$

b) Perda de massa do bioassorvente - a avaliação da perda de massa no processo de dessorção foi realizada por meio da Equação (4):

$$\text{Perda de massa (\%)} = \left[\frac{m_{\text{inicial}}^{\text{inicial}} - m_{\text{final}}^{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}^{\text{inicial}}} \right] \cdot 100 \quad (4)$$

em que:

$m_{\text{inicial}}^{\text{inicial}}$ = massa inicial do bioassorvente (base seca);

$m_{\text{final}}^{\text{final}}$ = massa do bioassorvente ao final da dessorção (base seca).

A análise das respostas foi obtida por meio de ensaios realizados em ordem aleatória, condição necessária para que haja independência entre as observações.

Quatro agentes foram testados em grupos de design fatorial 4.2^3 , em que 4 é o número de agentes eluentes, 3 é o número de fatores (carga de níquel carregado na biomassa (q), concentração do agente eluente (C) e razão sólido-líquido (R)) e 2 é a quantidade de níveis estudados para tais fatores.

Foram realizadas replicações do mesmo experimento. Neste caso, o número total de experimentos realizados foi igual a 64.

Em seguida, foi realizada a análise estatística, a fim de avaliar e identificar quais fatores foram estatisticamente significativos e quais níveis de tais fatores forneceram as melhores respostas.

Resultados e discussão

As respostas obtidas estão listadas na Tabela 1, em que R_1 e R_2 referem-se às réplicas 1 e 2 realizadas.

Em seguida, foi realizada a análise estatística dos valores encontrados para as duas respostas.

Análise estatística para a resposta “dessorção(%)”

A Tabela 2 apresenta a análise de variância da resposta Dessorção (%) para o metal níquel. Pode-se verificar que todos os fatores principais (E, q, C e R) influenciam esta resposta, em nível de 5% de significância, uma vez que o valor de p-valor de cada fator manteve-se inferior a 0,05. Quanto às interações, verifica-se que apenas a interação entre os dois fatores E.R não tem significado estatístico (em nível de 5%), enquanto as demais influenciaram significativamente a resposta.

Tabela 1. Planejamento fatorial para cada agente eluente.

Ensaios	Respostas obtidas			
	Eficiência na eluição (%) R_1	Eficiência na eluição (%) R_2	Perda de Massa (%) R_1	Perda de Massa (%) R_2
1	81,45	82,02	21,78	22,03
2	36,36	35,85	18,41	18,31
3	93,82	94,28	26,33	25,89
4	83,39	82,98	25,15	24,59
5	81,30	81,26	22,69	21,99
6	31,28	30,12	20,32	19,65
7	93,91	93,54	26,15	25,86
8	80,15	81,23	23,22	21,92
9	86,55	87,12	23,48	23,57
10	42,12	41,88	12,88	13,12
11	96,01	95,83	26,50	26,15
12	93,39	93,59	24,73	25,01
13	86,09	85,78	23,71	24,06
14	41,01	41,65	13,41	13,96
15	95,22	95,69	26,17	26,62
16	93,12	92,97	23,75	24,10
17	75,03	75,26	5,84	5,47
18	32,00	32,14	3,82	4,01
19	86,55	86,87	5,49	5,58
20	47,12	46,80	3,16	3,16
21	76,12	75,39	6,51	6,43
22	30,30	29,80	4,11	4,12
23	89,03	88,75	6,08	6,22
24	42,32	41,87	3,73	3,75
25	80,95	80,12	7,95	7,56
26	33,12	33,90	4,54	4,61
27	99,64	99,31	6,91	6,54
28	54,79	55,11	6,23	6,12
29	81,74	82,10	1,72	1,50
30	30,25	31,02	3,66	3,73
31	98,26	98,51	6,80	6,47
32	56,01	56,14	5,73	5,61

Tabela 2. Análise de variância da resposta dessorção(%).

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F ₀	P-valor
E	3	3321,142	1107,047	8364,15	<0,0001
q	1	17,452	17,452	131,85	<0,0001
C	1	8909,472	8909,472	67314,3	<0,0001
R	1	20654,01	20654,01	20654,00	<0,0001
E.q	3	7,6432	2,548	19,25	<0,0001
E.C	3	869,833	289,944	2190,64	<0,0001
q.C	1	0,975	0,975	7,37	0,0106
E.R	3	1429,163	476,388	3599,28	0,0609
q.R	1	21,599	21,599	163,19	<0,0001
C.R	1	1819,449	1819,449	13746,6	<0,0001
E.q.C	3	2,432	0,811	6,12	0,0021
E.q.R	3	15,537	5,179	39,13	<0,0001
E.C.R	3	1311,193	437,064	3302,18	<0,0001
q.C.R	1	1,340	1,340	10,12	0,0032
E.q.C.R	3	15,958	5,319	40,19	<0,0001
Erro	32	4,235	0,132		
Total	63	38401,424			
$R^2 = 0,9998$					

$$R^2 = 0,9998$$

Aplicando o teste de Tukey, pode-se determinar a diferença das médias entre os dois níveis dos fatores estudados. O resultado do teste de Tukey está resumido na Tabela 3. Pode-se observar que há diferença entre as médias, para todos os fatores, em nível de 5% de significância.

Na Figura 1 (a), pode-se perceber que o tipo de eluente que promove a maior dessorção de níquel da alga é o H_2SO_4 , seguido do HCl , $MgSO_4$ e $CaCl_2$. A quantidade de níquel eluída foi também favorecida,

quando se utilizou uma maior quantidade de eluente e uma menor razão sólido-líquido (Figura 1 (c) e (d)). Vijayaraghavan et al. (2005) verificaram comportamento semelhante, os autores afirmam que a razão sólido-líquido afetou bruscamente a eficiência na eluição de cobalto e níquel, quando trabalharam com a alga marinha *Sargassum wightii*.

Tabela 3. Resultado obtido com o teste de Tukey para a resposta quantidade dessorvida para o metal níquel.

	E	q	C	R
Tipos	Dessorção Níveis (%)*	Dessorção Níveis (%)**	Dessorção Níveis (%)**	Dessorção Níveis (%)**
1	72,68 a	-1	70,17 a	-1
2	79,25 b			
3	59,71 c	1	69,12 b	1
4	66,93 d			

Médias com letras desiguais são estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey em nível de 5% de significância; Diferença mínima significante: *0,3485; **0,1853.

Para o fator carga de níquel (Figura 1 (b)), verifica-se que, embora o teste de Tukey tenha indicado que existe diferença entre as médias para cada nível do fator, o parâmetro exerce pequena influência quando comparado aos demais fatores. Com relação à concentração, sabe-se que a eficiência de eluição é extremamente dependente do pH, conforme afirmam Davis et al. (2000). Uma vez que quanto maior a concentração de soluções ácidas, menor o pH, e sabendo-se que a dessorção é favorecida em pHs inferiores, verificou-se que o aumento da concentração dos ácidos aumenta a quantidade dessorvida de níquel da alga.

É possível obter também gráficos de interação que indicam mais claramente como um fator influencia o resultado obtido para um outro fator. A Figura 2 apresenta os gráficos de interação de quarta ordem, ou seja, apresenta o comportamento dos quatro eluentes nos dois níveis de carga de níquel (q), para os dois níveis de concentração (C) e nas duas razões sólido-líquido (R).

Verifica-se que a maior quantidade dessorvida foi obtida, em geral, com o eluente (H_2SO_4). Um fato interessante foi percebido quando se combinaram os fatores C:1 e R:-1, uma vez que, neste caso, o eluente que apresentou os maiores valores de dessorção foi o $MgSO_4$, seguido do H_2SO_4 , indicando a influência da combinação entre os fatores.

O fator q mostrou-se significativo estatisticamente, porém se pode perceber que o mesmo apresentou menor significância quando se utilizou o menor nível da razão sólido-líquido

(R:-1), pois linhas apresentaram baixa inclinação quando comparadas com o nível maior de R (R:1).

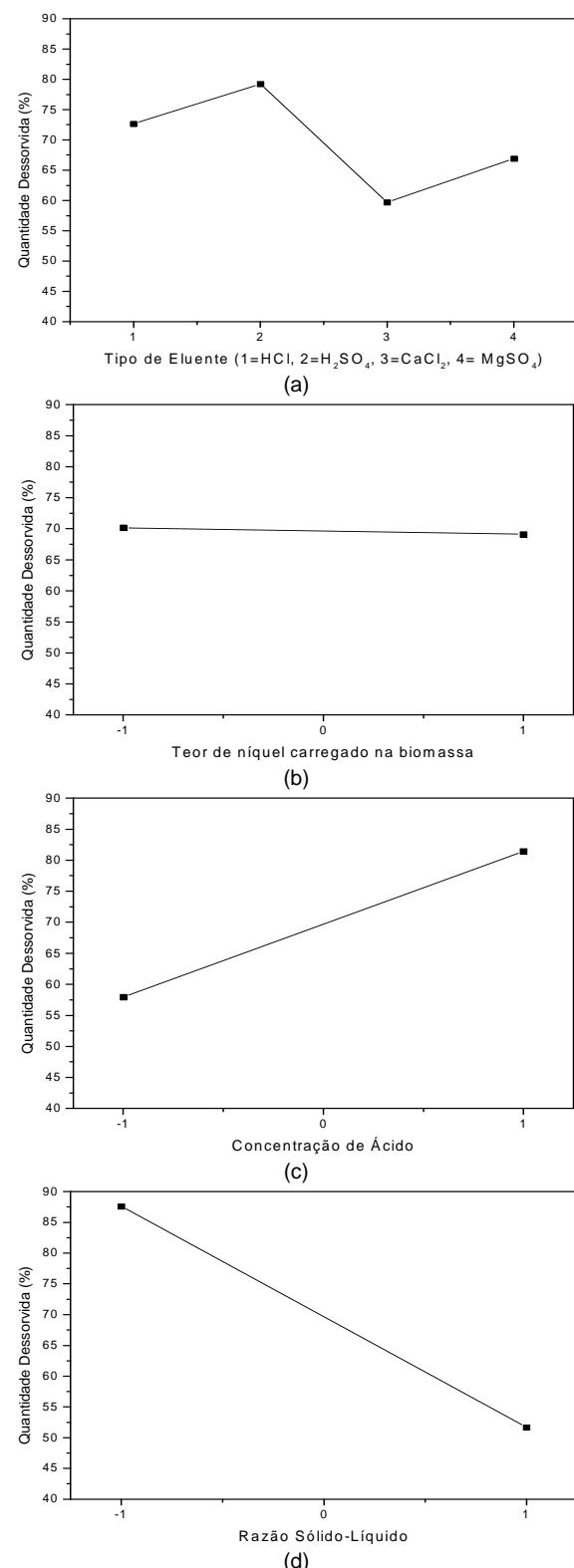


Figura 1. Gráfico dos efeitos principais para a quantidade dessorvida (%).

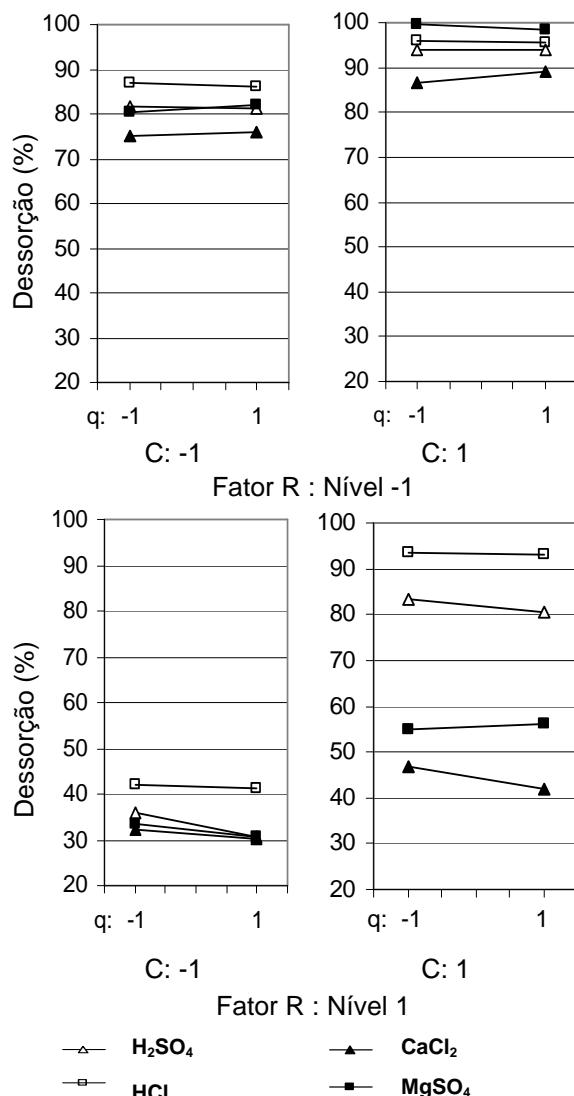


Figura 2. Interações para a dessorção (%).

O fator C e R também apresentaram influência nos valores de quantidade dessorvida. Verifica-se, nos gráficos apresentados, que, para o nível superior de ambos os fatores, as quantidades removidas foram bem maiores, quando comparados aos ensaios nos quais se utilizou a quantidade inferior dos mesmos.

Análise estatística para a resposta “perda de massa (%)”

A Tabela 4 apresenta os resultados da análise estatística realizada para a resposta perda de massa (%) no processo de dessorção do metal níquel.

De maneira semelhante aos casos anteriores, verifica-se que todos os fatores principais e suas interações exerceram influência na resposta, em nível de 5% de significância ($p\text{-valor} < 0,05$). O teste de Tukey (Tabela 5) indicou a significância da diferença das médias entre os níveis, para cada fator.

Tabela 4. Análise de variância da resposta perda de massa (%) na dessorção.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Quadrado médio	F_0	p-valor
E	3	4774,4789	1591,4930	20373,10	<0,0001
B	1	1,9495	1,9495	24,96	<0,0001
C	1	158,6655	158,6655	2031,12	<0,0001
R	1	136,3932	136,3932	1746,01	<0,0001
E.B	3	13,8246	4,6082	58,99	<0,0001
E.C	3	116,1938	38,7313	495,81	<0,0001
B.C	1	0,003164	0,0032	0,04	0,8418
E.R	3	64,8867	21,6289	276,88	<0,0001
B.R	1	0,3922	0,3922	5,02	0,0321
C.R	1	17,8823	17,8823	228,92	<0,0001
E.B.C	3	16,2468	5,4156	69,33	<0,0001
E.B.R	3	5,9656	1,9886	25,46	<0,0001
E.C.R	3	53,2160	17,7387	227,08	<0,0001
B.C.R	1	6,0331	6,0331	77,23	0,9467
E.B.C.R	3	5,4299	1,8100	23,17	<0,0001
Erro	32	2,4998	0,0781		
Total	63				
$R^2 = 0,9995$					

Tabela 5. Resultado obtido com o teste de Tukey para a resposta Perda de massa na dessorção para o metal níquel.

Tipos	E		q		C		R	
	Perda de Massa (%)	Níveis	Perda de Massa (%)	Níveis	Perda de Massa (%)	Níveis	Perda de Massa (%)	
1	22,7681 a	-1	13,9038 a	-1	12,1547 a	-1	15,1890 a	
2	21,9513 b							
3	4,8425 c	1	13,5547 b	1	15,3038 b	1	12,2694 b	
4	5,3550 d							

Médias com letras desiguais são estatisticamente diferentes pelo teste de Tukey em nível de 5% de significância; Diferença mínima significante = *0,2677; **0,1423.

O resultado obtido com o teste de Tukey está representado graficamente na Figura 3. Fica claro (Figura 3 (a)) que a perda de massa foi muito maior quando se utilizaram os eluentes ácidos (que possuíam pH sempre menor que 1). Para os eluentes salinos (acidificados a pH 3), a perda de massa ficou em torno de 30% do valor obtido com os eluentes ácidos.

Analizando os demais fatores, observa-se que, para conseguir uma menor perda de massa durante o processo de dessorção, deve-se utilizar uma concentração menor de eluente e maior razão sólido-líquido. Verifica-se que o fator q influenciou pouco a perda de massa (Figura 3 (b)). No entanto, a concentração influenciou a perda de massa de maneira mais significativa para os eluentes ácidos que para os salinos (Figura 3 (c)), enquanto para a razão sólido-líquido, as maiores diferenças nas médias foram obtidas com o eluente 2 (H_2SO_4) (Figura 3 (d)).

Os mesmos gráficos de interação de quarta ordem podem ser confeccionados para a resposta perda de massa (%). Estes gráficos estão dispostos na Figura 4.

A partir da Figura 4, pode-se verificar que as menores perdas de massa são conseguidas com os agentes eluentes salinos em menor concentração (C:-1) e maior razão sólido-líquido (D:1). A carga de níquel presente, inicialmente, na alga (q) não

mostrou influência, pois se pode perceber que ora a inclinação das curvas (mudança de nível de q) é negativa ora é positiva.

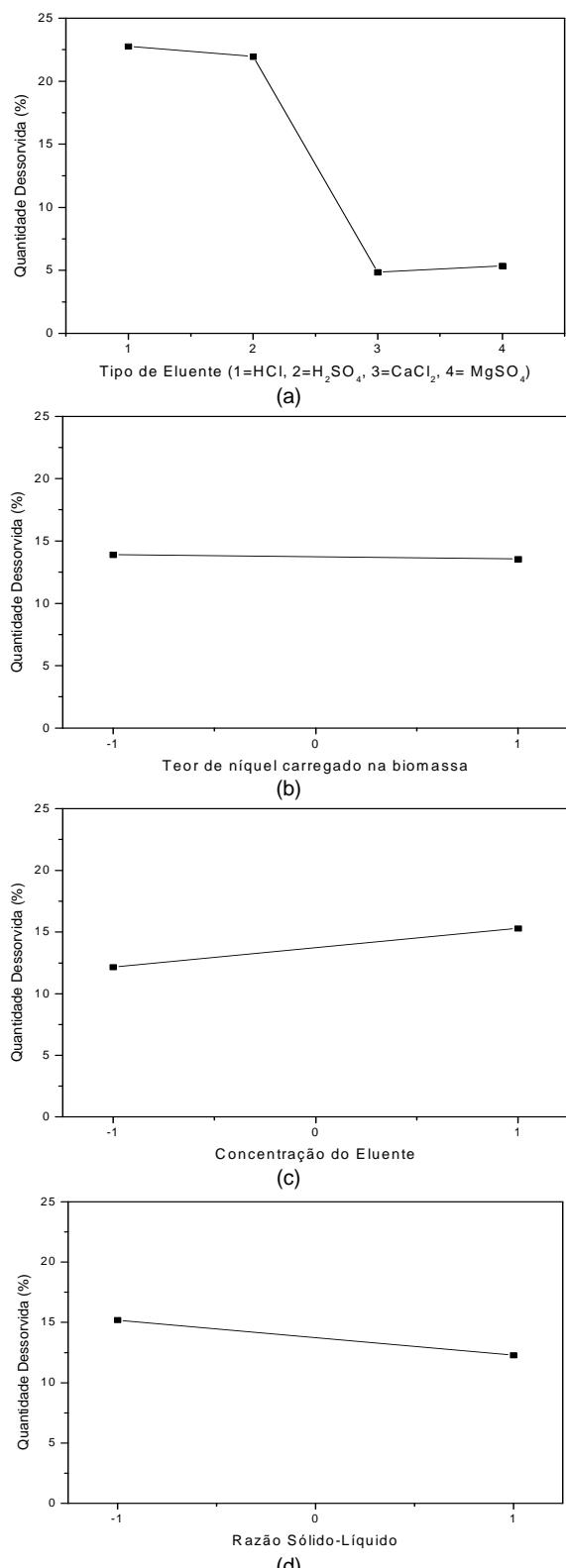


Figura 3. Gráfico dos efeitos principais para a perda de massa (%).

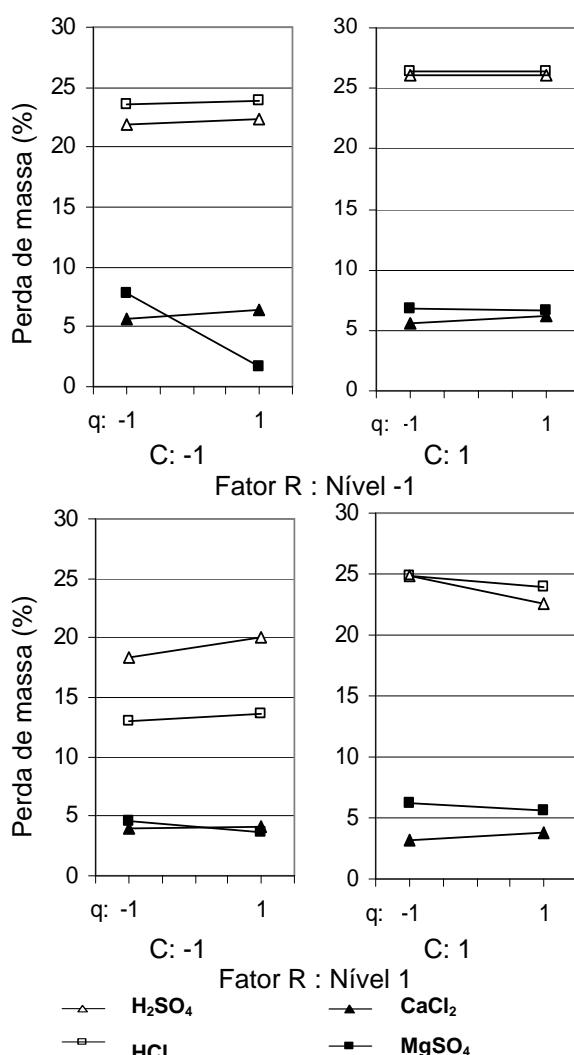


Figura 4. Interações para a perda de massa (%) U.

Para verificar a homogeneidade das variâncias dos dados obtidos nos experimentos, foi utilizado o teste de Bartlett do programa Statistica, em nível de 5% de significância. O teste não foi significativo, ou seja, não foi rejeitada a hipótese de homogeneidade das variâncias. Neste caso, as suposições necessárias para que possa ser realizada a análise de variância dos dados foram satisfeitas.

Finalmente, para escolher qual configuração é mais eficiente na dessorção de níquel pela alga marinha *Sargassum filipendula*, é necessário ponderar os valores encontrados para Dessorção (%) e Perda de Massa (%).

Conforme escrito anteriormente, obteve-se maior perda de massa para a configuração C:1, R:-1. Porém, embora a perda de massa tenha sido mais elevada, a diferença de média na resposta capacidade de dessorção foi bem superior nessas condições.

Utilizando o valor de C:1, a perda de massa ficou em torno de 16,5% menor; enquanto que utilizando

o valor de R:-1, a perda de massa ficou 22,4% menor que para os níveis contrários, respectivamente.

No caso da outra resposta (Dessorção(%)), utilizando-se esses mesmos níveis para os fatores acima mencionados, conseguiu-se quantidade dessorvida 40,6 e 69,5% superior a quando foram utilizados os níveis contrários (Tabelas 3 e 5). Além disso, uma quantidade dessorvida elevada é essencial para garantir boa quantidade biossorvida num possível segundo ciclo de sorção-dessorção.

Dessa forma, conclui-se que, com relação aos fatores C e R, é válido utilizar os níveis que proporcionaram maior perda de massa, uma vez que se consegue obter quantidade dessorvida bem superior.

Em relação ao fator q , verificou-se que, mesmo apresentando significância estatística, a contribuição deste fator foi a menor dentre todos os fatores principais, uma vez que as médias para os níveis -1 e 1 estão bem próximas (Tabelas 3 e 5).

Sendo assim, é recomendado que se tenha quantidade maior de níquel adsorvido, pois, no processo de biossorção/dessorção, é mais interessante que se obtenha maior quantidade adsorvida na biossorção, a fim de se conseguir melhor utilização da capacidade total da biomassa. Desse modo, consegue-se remoção maior de níquel do efluente ($\text{mg de níquel contido no efluente g de biomassa}^{-1}$).

Com relação aos eluentes, verificou-se que tanto o H_2SO_4 quanto o MgSO_4 apresentaram resultados interessantes, pois enquanto o H_2SO_4 apresentou maior quantidade dessorvida, o MgSO_4 apresentou menor perda de massa em comparação aos eluentes ácidos, porém com capacidade de dessorção elevada. Conclui-se que, para uma operação em sistema contínuo, em que se utilizaria a biomassa em outros ciclos subsequentes, seria interessante verificar o comportamento para ambos os eluentes.

Sendo assim, a melhor configuração para o sistema estudado foi:

$$\text{E: H}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4; q: 1; C: 1; R: -1$$

Conclusão

Analizando a contribuição de cada fator estudado no processo de dessorção, conclui-se que as melhores condições operacionais do sistema foram E: $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MgSO}_4$, q: 1, C: 1 e R: -1. Foi verificado que, nesta configuração, os resultados de dessorção (%) para o níquel apresentaram valores acima de 95% (Figura 2). A quantidade dessorvida no ciclo anterior é de extrema importância para que o sucesso na biossorção seja alcançado num segundo ciclo.

Conclui-se, ainda, que esses agentes eluentes, nas condições determinadas, foram muito eficientes na regeneração da alga marinha *Sargassum filipendula*, tornando o processo de biossorção mais interessante para o tratamento de efluentes contendo metais pesados.

Referências

- DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; VIEIRA, H. S. F. *Sargassum* seaweed as biosorbents for heavy metals. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4270-4278, 2000.
- JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita: influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-734, 2004.
- KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3876-3886, 2001.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 2001.
- SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. Biosorption processes for heavy metal removal. In: LOVLEY, D. R. (Org.). **Environmental Microbe-Metal Interactions**. Washington, D.C.: ASM Press, 2000. p. 329-362.
- SEOLATTO, A.; CÂMARA, M.; TAVARES, C. R. G.; COSSICH, E. S.; SILVA, E. A. Remoção de níquel(II) de soluções aquosas pela biomassa *Sargassum filipendula* em múltiplos ciclos de sorção-dessorção. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 31, n. 1, p. 57-64, 2009.
- SUHASINIA, I. P.; SRIRAM, G.; ASOLEKAR, S. R. Biosorptive removal and recovery of cobalt from aqueous systems. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 3, p. 239-247, 1999.
- TUNALI, S.; KIRAN, I.; AKAR, T. Chromium (VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 7, p. 681-689, 2005.
- TÜZÜN, İ.; BAYRAMOGLU, G.; YALCIN, E.; BASARAN, G.; CELIK, G.; ARCA, M.Y. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. **Journal of Environmental Manager**, v. 77, p. 85-92, 2005.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; JEGAN, J.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of cobalt(II) and nickel(II) by seaweeds: batch and column studies. **Separation Purification Technology**, v. 44, n. 1, p. 53-59, 2005.
- VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, n. 2, p. 203-216, 2001.

Received on March 3, 2008.

Accepted on July 16, 2008.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.