

UTILIZAÇÃO DE TÉCNICAS DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NA OBTENÇÃO DE CARVÃO DE PINHÃO (*Araucaria angustifolia*) PARA A ADSORÇÃO DE CORANTE DE AZUL DE METILENO

*USE OF EXPERIMENTAL DESIGN TECHNIQUES IN THE OBTAINMENT OF CHARCOAL FROM PINE
NUT (*Araucaria angustifolia*) FOR THE ADSORPTION OF METHYLENE BLUE DYE*

**Gerson Avelino Fernandes¹, Martina Andrade dos Santos², Nara Lúcia dos Santos³, Toni Jefferson
Lopes⁴**

¹Doutor em Engenharia Química, Instituto de Engenharia Mecânica – IEM, Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, Itajubá, MG. E-mail: gersonfernandes@unifei.edu.br

²Graduanda em Engenharia Agroindustrial, Escola de Química e Alimentos – EQA, Universidade Federal de Rio Grande – FURG, Santo Antônio da Patrulha, RS. E-mail: martina.andrade@furg.br

³Graduanda em Engenharia Agroindustrial – Indústrias Alimentícias, Escola de Química e Alimentos – EQA, Universidade Federal de Rio Grande – FURG, Santo Antônio da Patrulha, RS. E-mail: n.santos@furg.br

⁴Doutor em Engenharia Química, Escola de Química e Alimentos – EQA, Universidade Federal de Rio Grande – FURG, Santo Antônio da Patrulha, RS. E-mail: tjlopes@furg.br.

RESUMO

Mais de 100.000 corantes estão disponíveis comercialmente e mais de 7×10^5 toneladas são produzidas anualmente, com uma fração considerável sendo despejada diretamente em efluentes aquosos (KHANDEGAR; SAROHA, 2013), dentre estes se encontra o azul de metileno. O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de um material adsorvente alternativo, produzido a partir da sinterização do pinhão (sementes da *Araucaria angustifolia*), avaliando a influência de diferentes parâmetros de processo pela utilização de técnicas de planejamento experimental e a viabilidade de seu uso como adsorvente de baixo custo para a remoção de dois contaminantes de recursos hídricos (Azul de Metileno). Sendo, que o processo apresenta melhor desempenho na Temperatura de 300 °C, tempo de 15 minutos e massa de carvão de 8,0 g. Obteve-se um rendimento em massa de carvão de 8%, o mesmo mostrou-se eficiente, com adsorção do corante superior a 80%.

Palavras-chave: Metodologia por superfície de resposta, azul de metileno, adsorção, planejamento experimental.

ABSTRACT

There are more than 100,000 dyes commercially available and more than 7×10^5 tons of this dyes are produced annually, with a sizable fraction being dumped directly in the aqueous effluents (KHANDEGAR; SAROHA, 2013), and the methylene blue is among these dyes. The present work aims at obtaining an alternative adsorbent material, produced from the sintering of the pine nuts shells (seeds shells of *Araucaria angustifolia*), evaluating the influence of different process parameters through the use of experimental planning techniques and the feasibility of its use as low cost adsorbent for removing two contaminants of water resources (methylene blue). This study showed the best performance at the temperature of 300°C, time of 15 minutes and mass of charcoal of 8.0g. It was obtained a yield of 8% of charcoal from the shells, and its application showed to be efficient, with adsorption of dye exceeding 80%.

Keywords: Response Surface Methodology (RSM); methylene blue; adsorption; experimental design.

1 – INTRODUÇÃO

Nos processos industriais é necessário definir o que se chama de sistema (Figura 1). O Estudo do sistema muitas vezes se torna inviável, por exemplo, pelo número excessivo de variáveis envolvidas, que impossibilita realizar o equacionamento e os experimentos que corresponderiam às combinações que estas variáveis possam ter. A falta de planejamento na forma de abordar o problema e para estudar o processo em questão, em um contexto amplo, faz necessário planejar experimentos seguindo as etapas a seguir (PINTO; SCWAAB, 2011):

a) Definir as variáveis a serem observadas e que, portanto, constituem o universo da investigação. O problema investigado é parte integrante do processo experimental e é impossível desconsiderar as

particularidades do problema durante o estabelecimento das rotinas de planejamento;

b) Definir como e com que equipamentos as variáveis serão medidas e/ou avaliadas;

c) Definir o conjunto de medidas a serem feitas e as condições da experimentação;

d) Definir a seqüência experimental a ser seguida, dado que nem todas as observações podem.

Posteriormente, considera-se que as etapas a, b, c e d originam as seguintes questões:

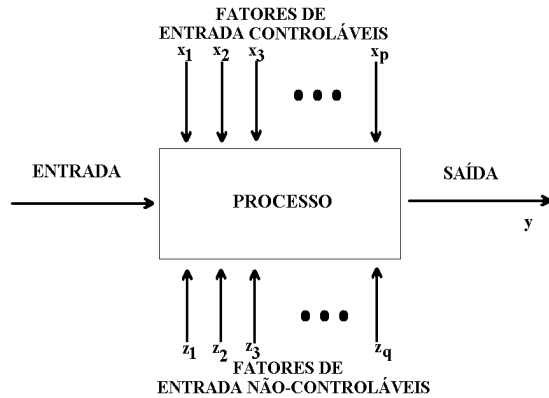
a.1) Escolher quantas e quais variáveis serão investigadas;

a.2) Escolher a região experimental em que as variáveis serão investigadas (Escolha dos níveis de variação);

b.1) Escolher técnicas e equipamentos adequados para

- a avaliação das variáveis do problema;
- b.2) Caracterizar os erros experimentais;
- c.1) Definir a quantidade de experimentos que devem ser executados;
- c.2) Definir as condições experimentais para a observação;
- d.1) Definir a ordenação dos experimentos;
- d.2) Definir se os planos experimentais devem ser sequenciais ou em bateladas.

Figura 1 – Esquema para definição do sistema a ser estudado – aplicação das técnicas de planejamento experimental



Portanto, toda rotina de planejamento experimental deve ser encarada como um processo iterativo, ao longo do qual os pressupostos são revistos e aperfeiçoados.

Esta situação motiva pesquisadores de diferentes áreas a pensar na elaboração de estratégias que possam proporcionar uma forma organizada na realização dos experimentos e obtenção de uma análise estatística dos resultados. Na esfera tecnológica, as técnicas de planejamento experimental têm diversas áreas de aplicação, como no desenvolvimento de novos produtos, com baixo custo de industrialização/processamento e com alto valor agregado.

Resíduos agrícolas ou industriais devido à sua característica renovável, baixo custo e a disposição em abundância tem despertado crescente interesse como opção na produção de adsorventes alternativos (AHMEDNA; MARSHALL; RAO, 2000). A adsorção é um processo de operação simples, remove/minimiza tipos diferentes de poluentes e não requer custos elevados, devida à baixa (ou não) necessidade de energia e a possibilidade de reuso de carvão via sua regeneração (INCE; APIKYAN, 2000).

Portanto, tem se destacado, dentre outras técnicas, por exercer maior aplicabilidade na remoção de cor de efluentes de indústrias têxteis, couro, papel, impressão, cosméticos etc. (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010).

Os corantes efluentes dessas indústrias, principalmente pelas têxteis, visualmente detectáveis, se não tratados adequadamente antes de serem lançados em águas naturais, causam sérios problemas ao atingir reservatórios e estações de água, sendo essa a preocupação ambiental mais atenuante (HANNAN; RAHMAN; HAQUE, 2011), uma vez que reduzem a penetração da luz afetando a atividade de fotossíntese das plantas subaquáticas e sua presença e a de seus produtos de

degradação podem ser carcinogênicos e tóxicos (FIGUEIREDO; BOAVENTURA; LOUREIRO, 2000).

Desta forma a casca de pinhão pode tornar-se uma rica fonte para a produção de carvão, promovendo a conversão de um resíduo em adsorvente de baixo custo e eficaz, que possibilita uma alternativa de agregação de valor a este subproduto, gerando maior rendimento financeiro as indústrias e emprego e ainda a valorização da planta, contribuindo para sua conservação.

O presente trabalho teve como objetivo principal, desenvolver e estudar a possibilidade de utilizar técnicas de planejamento experimental para otimizar o processo de obtenção de adsorventes alternativos para uso em tratamento de efluentes industriais. Neste contexto, foi estudada a utilização de casca de pinhão carbonizada para adsorção de azul de metileno, foram avaliados os fatores que afetam a obtenção e a utilização em processos, de forma a estabelecer alternativas viáveis de tratamento destes efluentes, minimizando o impacto ambiental causado.

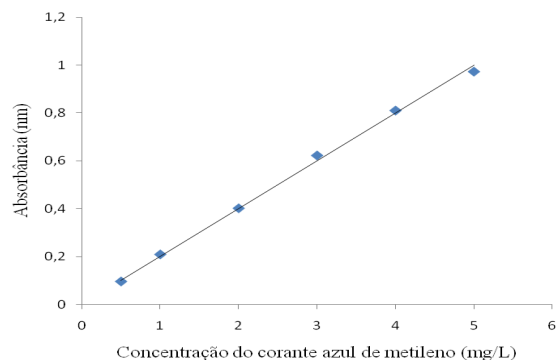
2 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta seção é apresentada a natureza dos dispositivos experimentais e dos procedimentos para obtenção dos dados. Posteriormente, são apresentadas técnicas de planejamento experimental utilizadas neste estudo.

2.1 Procedimento experimental

O corante utilizado no desenvolvimento do trabalho foi o azul de metileno, um corante catiônico muito utilizado na indústria têxtil, escolhido com o objetivo de avaliar a atuação do carvão da casca de pinhão no tratamento de efluentes industriais via processo de adsorção. A concentração deste corante foi determinada via espectrofotometria, na faixa do visível, utilizando um comprimento de onda de 665 nm (OZDEMIR; DEMIRATA; APAK, 2012). A curva padrão obtida foi de Absorbância = 0,1998 Conc. de Corante, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,9975 (Figura 2).

Figura 2 – Curva padrão do corante azul de metileno



O carvão foi obtido utilizando um forno Mufla sob distintas condições de tempo e temperatura. O carvão produzido passava ainda por uma etapa de separação das cinzas com água destilada, para que não interferissem no processo e na leitura da absorbância no espectrofotômetro.

A próxima etapa foi a secagem do carvão em estufa a 105 °C por 24 horas e posterior armazenamento em recipientes hermeticamente fechados.

O poder de adsorção foi avaliado em sistema estático (batelada) em câmara incubadora com agitação, a temperatura de 30 °C e velocidade de agitação de 150 rpm, utilizando-se como substância a ser adsorvido o corante azul de metileno. Para tanto, foram preparadas soluções aquosas do corante a 20 mg · L⁻¹. A massa de adsorvente de cada ensaio utilizada foi de 1,0 g.

2.2 Planejamento experimental

Na obtenção do carvão adsorvente foi avaliada a influência das seguintes variáveis: A) Temperatura, B) tempo e C) Massa de casca de pinhão; com seus respectivos níveis de variação mostrados na Tabela 1. Foi adotado um planejamento experimental fatorial completo 2³ (2³ = 8 experimentos em duplicata), juntamente com a utilização da Metodologia das Superfícies de Resposta (MSR) com o objetivo de obter as condições ótimas de operação. Os resultados foram analisados pelo uso do *software* Statistica 6.0[®].

Com os resultados oriundos da matriz experimental 2³ foi obtido o modelo estatístico empírico, para ser utilizado na previsão dos valores das variáveis resposta concentração de azul de metileno ao final do processo de adsorção e da massa de carvão de pinhão, foi considerada uma variável aleatória y , que se distribui em torno de uma média populacional $\eta(x_1, x_2)$, com uma variância populacional $\sigma^2(x_1, x_2)$ (Equação 1), ou seja:

$$y(x_1, x_2) = \eta(x_1, x_2) + \mathcal{E}(x_1, x_2) \quad (1)$$

Em que: \mathcal{E} é o desvio aleatório (resíduos) com que as observações flutuam em torno da média.

Para esse teste estatístico utilizou-se a metodologia descrita por Box, Hunter, Hunter. (2005), supondo que os desvios variam segundo uma distribuição normal. No planejamento fatorial utilizado a média populacional $\eta(x_1, x_2)$ pode ser representada por uma combinação linear das variáveis x_1 e x_2 (Equação 2).

$$\eta(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (2)$$

Ou por meio da Equação 3.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \mathcal{E} \quad (3)$$

Em que: β_0 é o valor da média global das respostas e β_1 e β_2 representam os valores populacionais dos efeitos lineares dos efeitos principais, por unidade de x_1 e x_2 .

O modelo estatístico testado no ajuste dos valores obtidos experimentalmente foi avaliado segundo análise de variância (Teste Fisher) e coeficiente de determinação (R²). Foi também realizada a localização dos níveis de x_1, x_2, \dots, x_k , que maximizam a resposta estimada (predita).

Esse ponto representa um conjunto de x_1, x_2, \dots, x_k para o qual as derivadas parciais são iguais a zero (Equação 4).

$$\partial \hat{y} / \partial x_1 = \partial \hat{y} / \partial x_2 = \dots = \partial \hat{y} / \partial x_k = 0 \quad (4)$$

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 é mostrada a matriz de planejamento completo 2³ e as respostas obtidas para cada ensaio.

Tabela 1 – Matriz do planejamento experimental fatorial 2³, com Fatores e níveis estudados na produção de carvão e suas respectivas respostas

Ensaio	Fatores (Variáveis independentes)			Respostas (Variáveis dependentes)	
	A ¹	B ²	C ³	D ⁴	E ⁵
1	300 (-1)	15 (-1)	2 (-1)	0,91	0,150
2	400 (+1)	15 (-1)	2 (-1)	0,55	0,196
3	300 (-1)	30 (+1)	2 (-1)	0,57	0,149
4	400 (+1)	30 (+1)	2 (-1)	0,46	0,157
5	300 (-1)	15 (-1)	6(+1)	3,45	0,119
6	400 (+1)	15 (-1)	6(+1)	1,92	0,239
7	300 (-1)	30 (+1)	6(+1)	2,86	0,142
8	400 (+1)	30 (+1)	6(+1)	1,94	0,190

*(-1) e (+1) são os Níveis de variação dos fatores.

¹Temperatura(°C); ²Tempo(min); ³Massa de casca de pinhão(g);

⁴Massa do carvão da casca de pinhão (g); ⁵Concentração do corante azul de metileno no sobrenadante (mg/L).

Por meio dos resultados obtidos na Tabela 1, realizou-se uma análise dos efeitos das três variáveis independentes estudadas sobre a resposta massa do carvão de casca de pinhão obtida nos experimentos e seus respectivos índices estatísticos, que é apresentada na Tabela2.

O cálculo dos efeitos é realizado, conforme o seguinte procedimento. Todas as colunas da Tabela 1 têm quatro sinais positivos e quatro negativos. Qualquer efeito, portanto, pode ser interpretada como a diferença entre duas médias, cada uma das quais contendo metade das observações experimentais, conforme calculado para a variável temperatura:

$$A(+) = 0,55 + 0,46 + 1,92 + 1,94 = 4,87 \quad (\text{Média Positiva})$$

$$A(-) = 0,91 + 0,57 + 3,45 + 2,86 = 7,79 \quad (\text{Média Negativa})$$

$$A = A(+) - A(-) = 4,87 - 7,79 = -2,92 \quad \text{para a variável temperatura.}$$

Ao realizar o mesmo procedimento para as demais colunas da Tabela foram calculados pelo produto de X^t y, em que y é o vetor da coluna contendo as massas de carvão dos ensaios, Equação 5 (MONTGOMERY, 2012).

$$X'y = \begin{bmatrix} 12,66 \\ -2,92 \\ -1,00 \\ 7,68 \end{bmatrix} \quad (5)$$

Dividindo o primeiro elemento por 8 e os demais por 4 obtemos o vetor dos efeitos (Equação 6), valores obtidos na coluna dos efeitos na Tabela 2.

$$\begin{bmatrix} \text{Média} \\ A \\ B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1,58 \\ -0,73 \\ -0,25 \\ 1,92 \end{bmatrix} \quad (6)$$

Tabela 2 – Cálculos dos efeitos e seus respectivos índices estatísticos em relação á resposta massa do carvão de casca de pinhão

	Efeito	Desvio Padrão	Nível p	Limite de Confiança	
				-95%	+95%
Média	1,583	0,137	0,000	1,202	1,963
A	-0,730	0,274	0,056	-1,491	0,031
B	-0,250	0,274	0,413	-1,011	0,511
C	1,920	0,274	0,002	1,159	2,681

A- Temperatura; B- Tempo e C-Massa de casca de pinhão

Nota-se, na Tabela 2, que a massa de casca de pinhão é o efeito mais significativo para o nível de confiança adotado de 95%, pois o fato do intervalo de confiança (+ 95% a -95%) não conter o número zero indica que o fator em análise não pode ter efeito nulo, ou seja, ser considerado significativo no nível de confiança testado. O valor do coeficiente de determinação (R²) determinado foi de 0,9344.

Em relação à análise do sinal algébrico dos efeitos encontrados, estes estão de acordo com o conhecimento que se tem dos fenômenos envolvidos. No que diz respeito à temperatura um aumento desta contribui para um menor rendimento em massa do carvão de casca de pinhão, assim como em relação ao tempo que com seu aumento induz a obtenção de menos massa de carvão de casca de pinhão, tendo estas duas variáveis uma relação indiretamente proporcional com a resposta. Segundo Reis *et al.* (2012) a produção de carvão vegetal a partir de três espécies de Eucalipto também diminuiu com o aumento da temperatura, esta variação mais acentuada entre 200 °C a 450 °C. No caso da massa inicial de casca de pinhão um aumento da quantidade desta variável influencia a obtenção de um maior rendimento de carvão, tendo uma interação diretamente proporcional com a resposta.

Ainda, por meio dos resultados obtidos na Tabela 1, pode-se realizar também uma análise dos efeitos das variáveis de estudo sobre a resposta concentração final do corante azul de metileno no sobrenadante obtida nos experimentos e seus respectivos índices estatísticos, que é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Cálculos dos efeitos e seus respectivos índices estatísticos em relação à resposta concentração mássica do corante azul de metileno na solução problema após tratamento com carvão da casca de pinhão

	Efeito	Desvio Padrão	Nível p	Limite de Confiança	
				-95%	+95%
Média	0,168	0,010	0,000	0,140	0,196
A	0,056	0,020	0,052	-0,001	0,112
B	-0,017	0,020	0,463	-0,073	0,040
C	0,009	0,020	0,665	-0,047	0,066

Pode-se notar, na Tabela 3, pela análise dos efeitos deste planejamento, que somente a média é estatisticamente significativa para o nível de confiança adotado de 95%, e os outros efeitos, assim como para resposta do rendimento em massa de pinhão não são significativos. No entanto o valor do R² foi de 0,6756.

Em relação aos efeitos principais, o valor mais significativo encontrado foi o do fator temperatura, por apresentar em termo absoluto valor maior do que os dos efeitos dos outros fatores como o tempo e a massa de casca de pinhão. Para os efeitos secundários provenientes das interações que ocorrem entre os fatores em estudo, observa-se que as interações (2) e (3) apresentaram valores absolutos maiores.

3.1 Metodologia por superfície de resposta (RSM)

Tendo em vista que os fatores (A) e (C) foram os que apresentaram maior importância na triagem das variáveis, pode-se considerar inerte o fator (B), utilizaram-se essas variáveis para obter um modelo de superfície de resposta introduzindo-se mais três níveis codificados (0 e ±α) com triplicata para os dois fatores. Assim, adicionou-se mais 7 experimentos para obtenção de uma matriz planejamento com configuração estrela. Para o tempo fixou-se o valor de 15 minutos. Este planejamento em estrela é apresentado na Tabela 4, juntamente com a triplicata do ponto central e ±α igual a ±1,41 (Equação 7) (CALADO, 2003).

$$\alpha = \sqrt[4]{2^n} \quad (7)$$

Em que: n é o número de fatores (n=2).

Tabela 4 – Planejamento em estrela com a adição de mais três níveis codificados e triplicata do ponto central, com suas respectivas respostas

Ensaio	Fatores		Respostas	
	(Variáveis independentes)		(Variáveis dependentes)	
	A ¹	B ²	C ³	D ⁴
1	350(0)	1,18 (-1,41)	0,49	0,176
2	350(0)	6,82(1,41)	3,03	0,227
3	280(-1,41)	4(0)	2,24	0,517
4	421(1,41)	4(0)	2,12	0,245
5	350(0)	4(0)	1,54	0,243
6	350(0)	4(0)	1,58	0,236
7	350(0)	4(0)	1,75	0,245

¹Temperatura (°C); ²Massa de casca de pinhão(g); ³Massa do carvão da casca de pinhão (g); ⁴Concentração do corante azul de metileno no sobrenadante (mg/L).

3.2 Estudo do modelo, efeitos e curvas de nível gerada em relação à resposta massa do carvão da casca de pinhão

A escolha do modelo empírico a ser utilizado para a resposta foi feita a partir da análise de variância (ANOVA) de cada modelo obtido, na qual gerou a Tabela 5 para fazer a comparação. As Somas Quadráticas (SQ) necessárias para realizar a análise de variância são dadas nas Equações 8 a 12 (MONTGOMERY, 2012).

$$SQ_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}^2 - \frac{y_{\text{itt}}^2}{abn} \quad (8)$$

$$SQ_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a y_{i\text{tt}}^2 - \frac{y_{\text{itt}}^2}{abn} \quad (9)$$

$$SQ_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b y_{\text{ijt}}^2 - \frac{y_{\text{itt}}^2}{abn} \quad (10)$$

$$SQ_{AB} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ijt}^2 - \frac{y_{\text{itt}}^2}{abn} - SQ_A - SQ_B \quad (11)$$

$$SQ_E = SQ_T - SQ \quad (12)$$

Em que: SQ_A , SQ_B = soma quadrática dos fatores A e B, respectivamente; a, b= níveis; n = número de repetições (réplicas); SQ_{AB} = soma quadrática da interação entre os fatores A e B; SQ_T = soma quadrática total; SQ_E = soma quadrática do erro (desvios); SQ = soma quadrática dos tratamentos; y = variável resposta.

Tabela 5 – Comparação entre modelos empíricos gerados pelo planejamento estrela com triplicata no ponto central em relação à resposta de rendimento em massa do carvão da casca de pinhão

Modelo empírico	Coefficiente de determinação (R ²)	F(calculado)	F (tabelado)
Equação de termos lineares com somente efeitos principais	0,9094	40,19 (F1)	4,46
		8,48 (F2)	19,33
Equação de termos lineares e quadráticos com efeitos principais	0,9394	23,11 (F1)	4,53
		8,35 (F2)	19,25
Equação de termos lineares com efeitos principais e secundários	0,9243	28,51 (F1)	4,35
		8,42(F2)	19,30
Equação de termos lineares e quadráticos com efeitos principais e secundários	0,9542	20,77 (F1)	5,05
		8,22 (F2)	19,16

F₁ – F calculado para os resíduos em relação à regressão; F₂ – F calculado para o erro puro em relação à falta de ajuste do modelo

Na Tabela 5, pode-se observar que o melhor modelo a ser utilizado para a resposta rendimento em massa do carvão da casca de pinhão é o de equação de termos lineares com efeitos principais. A escolha deste modelo ocorre por este apresentar melhor relação entre o F calculado para a regressão em relação aos resíduos (40,19) que é 9 vezes maior que o *valor da distribuição F tabelado (4,46).

Com o modelo empírico realizou-se a análise dos efeitos em relação à resposta do experimento, que é visualizada da Tabela 6.

Tabela 6 – Cálculos dos efeitos e respectivos índices estatísticos

Efeito	Desvio Padrão	Nível p	Limite de Confiança		
			-95%	+95%	
Média	1,752	0,091	0,000	1,543	1,961
(1) MC (L)	1,888	0,213	0,000	1,397	2,380
(2) T (L)	-0,296	0,213	0,203	-0,787	0,196

Ao analisar a Tabela 6 observa-se que a média e o termo linear (L) da massa de casca de pinhão são significativos, como é confirmado pelos índices estatísticos apresentados. A partir da regressão os coeficientes do modelo foram calculados para o rendimento em massa do carvão, representado pela Equação 13.

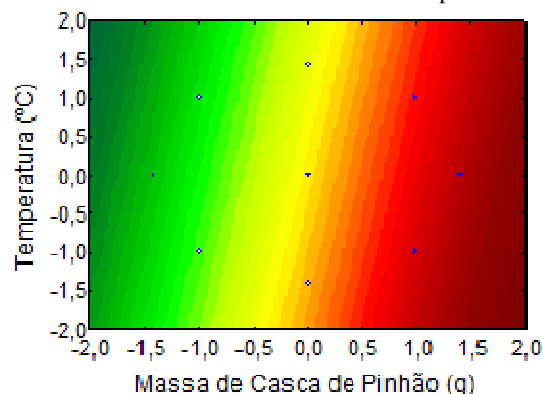
$$RM = 1,752 - 0,148 \cdot T + 0,944 \cdot MC \quad (13)$$

Em que: RM = Massa do carvão da casca de pinhão; T = Temperatura utilizada na obtenção do carvão; MC = Massa da casca de pinhão utilizada na obtenção do carvão.

As curvas de nível geradas para o modelo (Equação 13) são mostradas na Figura 3.

A avaliação das curvas de nível produzidas pelo modelo (Figura 3) nos mostra que a região de massa da casca de pinhão de 5,0 a 8,0 g (níveis 0,5 a 2) e a temperatura pouco afeta no sistema, portanto, com o ajuste da massa de pinhão se obtém uma resposta máxima para o rendimento em massa do carvão.

Figura 3 – Curvas de nível para os fatores codificados massa da casca de pinhão e temperatura em relação à resposta rendimento em massa do carvão da casca de pinhão.



3.3 Estudo do modelo, efeitos e curvas de nível geradas em relação à resposta concentração massa do corante azul de metileno no carvão

Foi utilizado o mesmo procedimento da resposta anterior,

Tabela 7 – Comparação entre modelos empíricos gerados pelo planejamento estrela com triplicata no ponto central em relação à resposta concentração mássica de corante azul de metileno no carvão da casca de pinhão

Modelo empírico	Coefficiente de determinação (R ²)	F(calculado)	F (tabelado)
Equação de termos lineares com somente efeitos principais	0,16609	0,796 (F ₁)	4,46
		716,93 (F ₂)	19,33
Equação de termos lineares e quadráticos com efeitos principais	0,48527	1,148 (F ₁)	4,53
		663,59 (F ₂)	19,25
Equação de termos lineares com efeitos principais e secundários	0,16621	0,465 (F ₁)	4,35
		860,19 (F ₂)	19,30
Equação de termos lineares e quadráticos com efeitos principais e secundários	0,48539	0,766 (F ₁)	5,05
		884,58 (F ₂)	19,16

Na Tabela 7 pode-se observar que o melhor modelo a ser utilizado é o de equação de termos lineares e quadráticos com somente efeitos principais. Escolheu-se este modelo por ser o que apresenta os melhores índices estatísticos dos modelos testados. Com o modelo empírico foi feita a análise dos efeitos em relação à resposta do experimento, que é visualizada da Tabela 8.

Tabela 8 – Cálculos dos efeitos e respectivos índices estatísticos

	Efeito	Desvio Padrão	Nível p	Limite de Confiança	
				-95%	+95%
Média	0,242	0,054	0,004	0,110	0,374
(1) MC (L)	0,010	0,066	0,888	-0,152	0,172
(1) MC (Q)	-0,103	0,079	0,240	-0,296	0,090
(2) T (L)	-0,091	0,066	0,216	-0,253	0,070
(2) T (Q)	0,078	0,079	0,363	-0,115	0,271

Ao analisar a Tabela 8 observa-se que apenas a média é significativa para o nível de confiança adotado de 95%. O modelo para a concentração de corante no carvão é representado pela Equação 14.

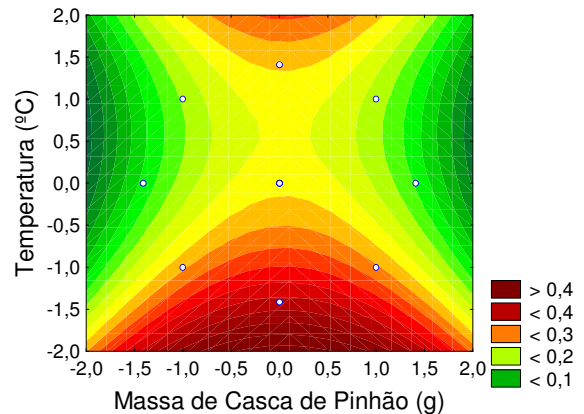
$$C = 0,2418 + 0,0048 \cdot MC - 0,0514 \cdot MC^2 - 0,0457 \cdot T - 0,0388 \cdot T^2 \quad (14)$$

Em que: C= concentração de corante no carvão após a adsorção.

As curvas de nível geradas para o modelo (Equação 14) são mostradas na Figura 4.

na qual a escolha do modelo foi feita a partir da análise de variância (ANOVA) de cada modelo obtido para a resposta concentração mássica do corante azul de metileno no carvão, gerando a Tabela 7 para fazer a comparação.

Figura 4 – Curvas de nível para os fatores codificados massa da casca de pinhão e temperatura para a resposta concentração mássica de corante azul de metileno no adsorvente.



Ao decodificar os valores tem-se que a melhor condição para a produção do carvão é a região massa da casca de pinhão de 5,0 a 8,0 g (níveis 0,5 a 2) (Figura 4). A escolha deste ponto teve o interesse de obter um carvão com maior poder de adsorção e com maior rendimento em massa. Assim, optou-se por uma região de maior capacidade de adsorção (80%), mas com um rendimento de massa de carvão mediano (8%) que é de Temperatura de 300 °C, tempo de 15 minutos e massa de casca de pinhão de 8,0 g.

Alves *et al.* (2011), utilizando carvão ativado ósseo e fibra de bambu, obtiveram rendimentos de adsorção de azul de metileno da ordem de 95% e 55%. Enquanto Tramontin *et al.* (2011), utilizando carvão ativado de finos de carvão, obtiveram rendimentos de 95 a 96%, tendo tratado o carvão por fluxo de CO₂ para eliminação de teores de oxigênio nos poros, enquanto o carvão não tratado teve um rendimento de 58%. Dotto *et al.* (2011) mostraram rendimentos de 30 a 35% de remoção para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina. Patias *et al.* (2015) obtiveram um poder de adsorção em torno de 68% e rendimento em massa de 7% para o carvão de casca de pequi na adsorção de azul de metileno.

CONCLUSÕES

A fim de encontrar uma alternativa de aproveitamento tecnológico da casca de pinhão estudou-se a obtenção de um carvão oriundo deste resíduo.

A utilização de técnicas de planejamento experimental se mostrou uma ferramenta eficaz no estudo do processo de adsorção proposto, possibilitando realizar um estudo sistemático do processo de forma organizada e criteriosa com um número, consideravelmente, reduzido de ensaios experimentais. Também, verificou a influência de diferentes parâmetros na elaboração do carvão pelos índices estatísticos diversos, o que facilitou a análise e obtenção de modelos empíricos representativos do processo em estudo. As condições de processo otimizadas para a produção do carvão da casca de pinhão foram determinadas: Temperatura de 300 °C, tempo de 15 minutos e massa de casca de pinhão de 8,0 g. O carvão obtido a partir da casca do pinhão mostrou-se eficiente na adsorção do corante azul de metileno apresentando as seguintes características no processo de adsorção: Poder de adsorção superior a 80% em massa de corante adsorvido e rendimento em massa de carvão de 8%.

AGRADECIMENTOS

A autora Nara Lúcia dos Santos agradece o Programa Institucional de Desenvolvimento do Estudante – PDE/FURG pela bolsa de Iniciação científica modalidade EPEM – 2013.

REFERÊNCIAS

- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 113-123, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)90069-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(99)90069-X). [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00070-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00070-X).
- ALVES, A. C. D.; CERVELIN, P. C.; MÓDENES, A. N.; MONARIN, M. M. S.; SANTOS, G. H. F.; VEIT, M. T. Aplicação da fibra de bambu *in natura* e carvão ativado ósseo como adsorvente na remoção de corante azul de metileno. **II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais**. Foz do Iguaçu, PR, 2011.
- BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.007>.
- BOX, G. E. P., HUNTER, J. S., HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery**. Wiley-Interscience; 2nd ed., 2005, 633 p.
- CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Design of Experiments using the Statistica. **e-papers**, Rio de Janeiro, Brazil, 2003.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. **Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica**. Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2011.
- FIGUEIREDO, S. A.; BOAVENTURA, R. A.; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental. **Separation and Purification Technology**, v. 20, p. 129-141, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00068-X](http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00068-X).
- HANNAN, M.A.; RAHMAN, M.A.; HAQUE, M.F. An Investigation on Quality Characterization and Magnitude of Pollution Implications with Textile Dyeing Industries' Effluents using Bleaching Powder. **DUET Journal**, v. 1, p. 49-59, 2011.
- INCE, N. H.; APIKYAN, I. G. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. **Water Research**, v. 34, p. 4169-4176, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00194-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00194-9).
- KHANDEGAR, V.; SAROHA, A.K. Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 949-963, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.043>.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8th Edition, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2012.
- OZDEMIR, F.A.; DEMIRATA, B.; APAK, R. Adsorptive removal of methylene blue from simulated dyeing wastewater with melamine-formaldehyde-urea resin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 3442-3448, 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/app.29835>.
- PATIAS, S.G.O.; SÁVIO, J.; COSTELLI, M. C.; SILVA, A.; CANCELIER, A.; LOPES, T. J. Obtenção de carvão adsorvente oriundo da casca de pequi (*Caryocar brasiliense*) e sua aplicação no tratamento de efluentes da indústria têxtil através do processo de adsorção. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. v. 19, n. 2, maio-ago. 2015, p. 1482-1492
- PINTO, J. C.; SCWAAB, M. Analysis of Experimental Data: Design of Experiments, **e-papers**, v. 2, Rio de Janeiro, Brazil, 2011.
- REIS, A. A.; MELO, I. C. N. A.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. O. Effect of local and spacing on the quality of Eucalyptus urophylla S. T. Blake clone charcoal. **Floresta Ambiental**, v. 19, p. 497-505, 2012. <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2012.055>.
- TRAMONTIN, D. P.; PETERSON, M.; PIZZOLO, J. P.; PIZZOLO J. P. Adsorção do corante básico (azul de metileno) por carvão ativado preparado a partir de finos de carvão. **III Congresso Brasileiro De Carvão Mineral**. Gramado, RS. 2011. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/rede-carvao/artdir3.htm>. Acesso em: 15 abr. 2015.