

A aplicação de planejamento experimental no estudo de purificação de solo contaminado por metais pesados: o paradigma entre o modelo fatorial e o DCCR

The application of experimental design in the study of purification of soil contaminated by heavy metals: the paradigm between the factorial model and the DCCR

José Jorge da Silva Júnior¹

José Jefferson da Silva Nascimento²

Maria Fátima David Dantas³

Amélia Edneusa Pereira Arruda⁴

Sabrina dos Santos Costa⁵

Filipe Tawã Gomes⁶

Anne Beatrice Guedes Sobrinho⁷

Antônio Carlos Belarmino Segundo⁸

Tiago Reis Torres de Aquino⁹

Márcia Janiele Nunes da Cunha Lima¹⁰

RESUMO: O crescente avanço econômico e tecnológico da sociedade trás diversas consequências negativas que se manifestam na contaminação dos mais diversos ambientes. Diversos trabalhos de pesquisa são realizados desde então no intuito de identificar as melhores formas de descontaminação destes. Para tanto, o uso de planejamentos experimentais se torna fundamental na otimização destes processos. O objetivo deste artigo é fazer uma revisão de trabalhos que fizeram uso dessa ferramenta estatística para o estudo de métodos de despoluição de solo. Deste modo, 8 trabalhos foram selecionados dentro da temática proposta e os resultados dos seus modelos foram apresentados e discutidos. Conclui-se que o método DCCR foi o mais utilizado nos trabalhos encontrados nesta pesquisa, embora isso não indique que este é o melhor método. Os coeficientes de determinação dos modelos apresentados foram altos (maiores que 0,9) indicando que cada pesquisa tem sua peculiaridade e que os modelos lineares e quadráticos tiveram um ótimo ajuste aos dados experimentais, permitindo posterior otimização dos resultados por meio das superfícies de resposta.

Palavras chaves: Estatística; Processos; Meio ambiente.

ABSTRACT: The increasing economic and technological advancement of society brings several negative consequences that manifest themselves in the contamination of the most diverse environments. Several research works have been carried out since then with the aim of identifying the best ways to decontaminate these. Therefore, the use of experimental designs becomes fundamental in optimizing these processes. The objective of this article is to review works that used this statistical tool to study soil depollution methods. In this way, 8 works were selected within the proposed theme and the results of their models were presented and discussed. It is concluded that the DCCR method was the most used in the works found in this research, although this does not indicate that this is the best method. The coefficients of determination of the models presented were high (greater than 0.9) indicating that each research has its peculiarities and that the linear and quadratic models had an excellent fit to the experimental data, allowing subsequent optimization of the results through response surfaces.

Keywords: Statistics; Law Suit; Environment.

¹ Doutorando em Engenharia de Processos –UFCG. E-mail: josejorge_18@hotmail.com

² Prof. Doutor (Unidade Acadêmica de Eng de Materiais – UFCG. E-mail: jeffpesquisador@gmail.com

³ Doutoranda em Engenharia de Processos –UFCG. E-mail: fatimadaviddantas@hotmail.com

⁴ Doutoranda em Engenharia de Processos –UFCG. E-mail: amellia.arruda@gmail.com

⁵ Doutoranda em Engenharia de Processos –UFCG. E-mail: sabrinamejgph@gmail.com

⁶ Doutorando em Engenharia de Processos –UFCG. E-mail: filipetawa@gmail.com

⁷ Doutoranda em Engenharia de Processos –UFCG. E-mail: annebeatriceguedes@hotmail.com

⁸ Doutorando em Engenharia de Processos –UFCG. E-mail: carlos.matematica@live.com

⁹ Engenheiro Mecânico pela Faculdade Estácio de Sá. E-mail: tiagoreistorresdeaquino@gmail.com

¹⁰ Formada em Enfermagem pela FAZER. E-mail: marciacunhalimaufcg@gmail.com

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional mundial e os avanços tecnológicos criaram vários problemas de contaminação mista do solo, tanto por componentes orgânicos, quanto inorgânicos. Dentre estes principais agentes, destacam-se os metais pesados como cromo, zinco, chumbo e níquel e materiais orgânicos como o lindano. Esses metais são muito usados na indústria. O cromo, por exemplo, é utilizado na produção de metais ou de revestimentos anticorrosivos. Na sua forma hexavalente, o Cr(VI) é cancerígeno e altamente tóxico. Já o lindano é um pesticida amplamente utilizado na agricultura, porém, também foi identificado como cancerígeno pelo Programa de Monografias da Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (APARICIO et al., 2018; SILVA, 2024). Diante deste cenário, é extremamente importante que métodos de descontaminação do solo sejam implementados.

Para tanto, é necessário identificar quais métodos são mais eficazes e dentre estes, destacam-se: a biorremediação, que utiliza bactérias específicas capazes de consumir tanto resíduos orgânicos como do lindano, quanto inorgânicos como do Cr(VI); a lavagem de solo, que utiliza produtos químicos para remoção de metais pesados ; e a remediação eletrocinética.

A otimização de processos biotecnológicos envolve a avaliação de diferentes parâmetros que afetam suas efetividades e rentabilidades. Por isso torna-se essencial a utilização de planejamentos experimentais para preparação dos experimentos de uma pesquisa (SOUZA, 2024).

Planejamentos experimentais são extremamente importantes, uma vez que permitem que os testes forneçam o máximo de informações com o mínimo de experimentos. Um planejamento experimental segue três princípios básicos: Replicação, randomização e blocagem. Na replicação tem-se a preparação de vários experimentos sob as mesmas condições com o objetivo de identificar erros experimentais. A randomização é importante para garantir que nenhum viés seja identificado nos resultados e indica que as unidades experimentais devem ser escolhidas ao acaso para receber os tratamentos, assim como a ordem de experimentação deve ser aleatória. A blocagem é uma técnica que permite que fatores que não são de interesse do estudo (fatores de ruído) possam também ser avaliados (Montgomery, 2012, p. 13).

Dois dos principais planejamentos experimentais são os fatoriais e o delineamento composto central rotacional (DCCR). Ambos permitem que a influência de dois ou mais fatores em um determinado processo seja verificada simultaneamente, de modo que tanto os efeitos isolados quanto a interação entre estes fatores também sejam quantificadas. Além disso,

permitem a geração de uma superfície de resposta, na qual é possível encontrar uma condição ótima para o processo. O planejamento fatorial tem a vantagem de ser mais simples de ser compreendido e colocado em prática, permitindo que modelos lineares sejam ajustados aos dados experimentais. Entretanto, em casos onde a curvatura da superfície de resposta é significativa, faz-se necessária a utilização do DCCR, que pela adição de pontos axiais ao planejamento fatorial, permite que coeficientes de termos de um modelo quadrático possam ser determinados.

As equações que modelam as superfícies de resposta podem se apresentar das seguintes maneiras:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (1)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (2)$$

Onde:

y – Variável preditora ou variável independente;

β_i – Coeficientes de regressão associados aos termos lineares;

x_i – Variável correspondente ao termo linear do i -ésimo fator;

β_{ii} – Coeficientes de regressão associados aos termos quadráticos;

x_i^2 – Variável correspondente ao termo quadrático do i -ésimo fator;

ϵ – Erro associado ao modelo;

A Eq. (1) representa o modelo linear obtido por planejamentos fatoriais, enquanto a Eq. (2) representa o modelo quadrático obtido por um planejamento do tipo DCCR.

As aplicações de planejamento experimental são as mais diversas, desde a preparação de experimentos para estudos de permeabilização celular para obtenção de β -galactosidase ou lactase (enzima importante para quem tem intolerância à lactose) usando solventes orgânicos (BOSSO et al., 2020); remoção de glifosato de substâncias aquosas (Nascimento et al., 2023) até estudos sobre despoluição de água utilizando os mais diversos tipos de adsorventes para remoção de metais pesados e resíduos orgânicos (SANTOS et al., 2007; BRASIL, 2010; FIGUEIREDO, 2012; SONG et al., 2018; NEULLS et al., 2023).

Este trabalho procura, portanto, fazer uma revisão de artigos que se utilizaram dos planejamentos fatoriais e composto central rotacional para a obtenção de superfícies de resposta e, conseqüentemente, as melhores condições experimentais para remoção de resíduos do solo.

METODOLOGIA

Os artigos foram obtidos nas bases de pesquisa do *Google Academics* e do *Science Direct*, por meio das palavras chave: planejamento experimental, planejamento composto central rotacional, planejamento fatorial, adsorção de metais e solo, além dos termos em inglês: “*central composite design*”, *factorial design*, “*heavy metal adsorption*” e “*soil*”. A partir da identificação do escopo dos artigos, os mais adequados foram selecionados dentre dezenas para fazer parte deste artigo de revisão.

RESULTADOS

Foram obtidos 8 trabalhos sobre o tema que utilizavam métodos de planejamento experimental para analisar as mais diversas formas de despoluição do solo.

Guaracho et al. (2009) utilizaram a técnica de remediação eletrocinética para remoção de íons de chumbo (Pb) e níquel (Ni) de areia. Para isto, um planejamento Composto Central Rotacional foi realizado com 3 fatores: concentração de íons, potencial aplicado e tempo. A variável resposta foi a eficiência de remoção (%) dos íons. O planejamento experimental contou com 20 experimentos, sendo 8 fatoriais, 6 axiais e 6 repetições do ponto central. A máxima eficiência de remoção de chumbo observada foi de 99%, com o termo linear do tempo e as interações entre todos os fatores sendo estatisticamente significativas a um nível de significância de $\alpha=0,05$ para o modelo. Para o níquel, a máxima remoção foi de 75% com os termos linear e quadrático do potencial e o termo linear do tempo sendo estatisticamente significativos. O modelo matemático obtido para remoção de chumbo foi linear e teve um coeficiente de determinação de $R^2=0,70$, enquanto o modelo obtido para a remoção de níquel foi quadrático e apresentou um coeficiente de determinação de $R^2=0,92$.

Aparicio et al (2018) utilizaram um planejamento fatorial completo do tipo 2^4 com adição de ponto central, para o estudo de despoluição do solo por meio do uso de actinobactérias onde os quatro fatores foram: concentração inicial de Cr(VI), concentração inicial de lindano, temperatura e umidade. As variáveis resposta foram as concentrações finais de Cr e lindano. Cada experimento referente aos pontos fatoriais foi repetido 2 vezes, enquanto o ponto central foi repetido 3 vezes, totalizando 35 experimentos. Para as concentrações finais de Cr(VI), identificou-se que todos os fatores individuais e as interações de 2 fatores foram estatisticamente significativos a um nível de significância de $\alpha=0,05$. O modelo linear apresentou um coeficiente de determinação de $R^2=0,99$. Para as concentrações finais de lindano, apenas a concentração inicial de lindano e sua interação com a temperatura foram estatisticamente significativas. O modelo linear obteve um coeficiente de determinação de $R^2=0,90$. As maiores remoções de Cr e lindano foram obtidas nos maiores níveis de temperatura, umidade e concentrações iniciais de Cr e lindano, onde houve uma remoção de 92% de Cr(VI) e de 58% de lindano.

Atikpo e Ihimekpen (2020) utilizaram a bactéria *Klebsiella pneumoniae* para biorremediação de solo contaminado por chumbo (Pb) da Nigéria. As concentrações de Pb foram medidas por espectrofotômetro de absorção atômica. Um planejamento fatorial foi utilizado com 5 fatores: dosagem de nutriente (água para as bactérias), massa de organismo, temperatura, pH, frequência de agitação (colocou-se 3g de solo em um béquer de 50 ml). Desta forma, o planejamento fatorial 2^5 apresentou 32 pontos experimentais onde cada experimento foi repetido 3 vezes. O modelo linear se mostrou adequado com coeficiente de determinação de $R^2=0,9642$. A ANOVA revelou que todos os fatores individuais foram estatisticamente significativos a um nível de significância de $\alpha=0,05$, mas que nenhuma interação foi significativa. A maior porcentagem de remoção foi de 76,32% após um período de 35 dias.

Nacer et al. (2021) identificaram e isolaram bactérias nativas de solos e lodo poluídos de uma região industrial da Argélia que eram resistentes ao Cr(VI). Os autores propuseram um estudo com o objetivo de avaliar a capacidade dessas bactérias de reduzir as concentrações de Cr(VI). Após testes preliminares para identificação da melhor cepa (*Bacillus cereus* 4080 LBK) na remoção deste metal pesado, um planejamento fatorial do tipo 2^4 foi proposto com 16 experimentos, onde os 4 fatores foram: temperatura, pH inicial, concentração inicial de Cr(VI) e tempo de contato das bactérias com o cromo; e a variável resposta foi a porcentagem (%) de remoção de cromo. Identificou-se que os fatores mais estatisticamente significativos a um nível de significância de $\alpha=0,05$ foram: concentração inicial de Cr(VI), pH, tempo e as interações entre temperatura e pH, temperatura e tempo e concentração inicial de Cr(VI) e pH. Os autores obtiveram uma redução na concentração de Cr(VI) máxima de 99,5 (%). O modelo linear se

ajustou muito bem aos dados experimentais com coeficiente de determinação $R^2=0,9692$ e coeficiente ajustado de $R^2=0,9423$. Quanto maior a concentração inicial de Cr(VI) e o pH, menor é a remoção deste metal, enquanto para tempos e temperaturas mais elevadas, o efeito é diretamente proporcional.

Alman-Abad et al. (2020) realizaram experimentos de lavagem em lote para investigar a eficiência de remoção do zinco por quelatos biodegradáveis, no caso, pelo ácido tartárico. As amostras de solo contaminados por Zn foram obtidas de uma profundidade de aproximadamente 20 cm de uma área próxima a uma mina de Zn no Irã. Os autores utilizaram um planejamento do tipo Composto Central Rotacional com 3 fatores: concentração de ácido tartárico, pH e tempo de lavagem. A variável resposta foi a quantidade em porcentagem (%) de Zn removido. O planejamento contou com 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 6 réplicas do ponto central, totalizando 20 experimentos. A maior quantidade de Zn removida foi de 70,57%. O coeficiente de determinação obtido pelo modelo quadrático foi de $R^2=0,945$. Os termos estatisticamente significativos foram o pH, a concentração de ácido tartárico e a interação entre este fator com o tempo de lavagem a um nível de significância de $\alpha=0,05$. Neste caso, os termos quadráticos não foram estatisticamente significativos. Os efeitos dos fatores significativos na variável resposta foram positivos. A partir da equação polinomial gerada, os autores obtiveram uma superfície de resposta que permitiu otimizar o experimento, de modo que a remoção de Zn foi aumentada para 86,35 %.

Ahmad et al. (2018) desenvolveram um consórcio de bactérias composto por *Achromobacter xylosoxidans*, *Achromobacter pulmonis* e *Ochrobactrum intermedium* para degradação de Bispyribac-sódio, um herbicida muito comum no combate a ervas daninhas, porém, muito tóxico. Os autores investigaram o efeito de 3 fatores: temperatura do cultivo do consórcio (30 a 40°C), pH (4 a 8) do ambiente onde o consórcio foi cultivado e tamanho de inóculo (0,4 a 0,8 g/L) na degradação de Bispyribac-sódio. Para isso, foi proposto um planejamento experimental do tipo Composto Central Rotacional (DCCR) com 2^3 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e 6 repetições do ponto central. A Anova mostrou que os termos quadráticos dos fatores e suas interações, além do termo linear da temperatura foram estatisticamente significativas a um nível de significância de $\alpha=0,05$. O coeficiente de determinação do modelo foi de $R^2=0,995$ e a remoção máxima de Bispyribac-sódio otimizada pelo modelo foi de 85,6%.

Asadzadeh et al. (2018) avaliaram a eficiência do ácido cítrico como agente biodegradável quelante na remoção de zinco (Zn) de solo por meio de lavagem. Os autores recolheram amostras de solo próximas a uma mina de zinco no Irã para os experimentos. O planejamento experimental foi do tipo DCCR com um total de 20 experimentos e 3 fatores: pH, concentração de ácido cítrico

e tempo de lavagem. A variável resposta foi a porcentagem (%) de Zn removido. A máxima remoção de Zn obtida foi de 92,80% e os fatores estatisticamente significativos a um nível de significância de $\alpha=0,05$ foram os termos lineares do pH e da concentração de ácido, o termo quadrático do pH e as interações entre os fatores. O modelo quadrático apresentou um coeficiente de determinação $R^2=0,9661$.

Niu et al. (2022) utilizaram quitosana solúvel em água para a lavagem de solo contaminado por zinco (Zn). Foi realizado um planejamento experimental do tipo DCCR para obtenção de uma superfície de resposta, onde os fatores foram: concentração de quitosana (0,5 – 1,5%), pH (3 – 8) e tempo de lavagem (30 – 90 min); e a variável resposta foi a eficiência de remoção de Zn. Foram realizados 20 experimentos, sendo 8 fatoriais, 6 pontos axiais e 6 repetições do ponto central. A maior eficiência de remoção obtida foi de 68,1%. O modelo quadrático obtido apresentou um coeficiente de determinação $R^2=0,9646$ com os termos lineares do pH e do tempo, a interação entre o tempo e a concentração e o termo quadrático da concentração de quitosana sendo estatisticamente significativos a um nível de significância de $\alpha=0,05$.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dentre os artigos analisados, 5 utilizaram DCCR enquanto 3 utilizaram planejamento fatorial. Os que utilizaram o primeiro método tiveram uma média de 20 experimentos com coeficientes de determinação dos modelos variando entre 0,92 e 0,9661. Os que utilizaram o outro planejamento tiveram média de 28 experimentos e coeficientes de determinação entre 0,9423 e 0,99. Percebe-se, portanto, com base nos trabalhos avaliados nesta pesquisa, uma preferência pelo uso do DCCR no estudo de métodos de descontaminação do solo. Os planejamentos experimentais permitem que diversos fatores sejam avaliados simultaneamente, diferente dos métodos convencionais que variam um fator por vez, permitindo economia em recursos e tempo. Os coeficientes de determinação obtidos pelos trabalhos foram altos (maiores que 0,9) e muito próximos entre os dois modelos apresentados, indicando que tanto o modelo linear, quanto o quadrático foram muito bem ajustados aos dados experimentais, permitindo posterior otimização dos resultados por meio das superfícies de resposta.

REFERÊNCIAS

AHMAD, Fiaz et al. Biodegradation of bispyribac sodium by a novel bacterial consortium BDAM: Optimization of degradation conditions using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**. Vol. 349, p. 272-281, 2018.

ALMAN-ABAD, Zahra Sheikhi et al. Application of response surface methodology for optimization of zinc elimination from a polluted soil using tartaric acid. **Adsorption Science & Technology**. Vol. 38(3–4) 79–93, 2020.

ASADZADEH, Farrokh et al. Central Composite Design Optimization of Zinc Removal from Contaminated Soil, Using Citric Acid as Biodegradable Chelant. **Scientific Reports**, 8:2633, 2018.

APARICIO, Juan Daniel et al. Actinobacteria consortium as an efficient biotechnological tool for mixed polluted soil reclamation: Experimental factorial design for bioremediation process optimization. **Journal of Hazardous Materials**. Vol 342 (2018) 408–417.

ATKPO, E; IHIMEKPEN, Ni. Bioremediation of Lead Contaminated Agricultural Soil using *Klebsiella pneumoniae*. **J. Appl. Sci. Environ. Manage**. Vol. 24 (5) 805-808, 2020.

BOSSO, Alessandra et al. Permeabilização de células de *Saccharomyces fragilis* IZ 275 cultivadas em soro de queijo utilizando diferentes solventes orgânicos. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 9, 2020.

BRASIL, Jorge de Lima. **Uso de planejamento estatístico de experimentos aplicados a sistemas de adsorção**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). 75 p. Porto Alegre, 2010.

FIGUEIREDO, Ellen Cristiny Carvalho. **SBA-15 organofuncionalizada com aminossilano como adsorvente para corantes reativos, utilizando planejamento fatorial**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba, 91 p., 2012.

GOMES, Carolina Scaraffuni. **Otimização da operação de adsorção no tratamento de efluentes de tingimento de couro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS, 101 p. 2014.

GUARACHO, V.V. et al. Central Composite experimental design applied to removal of lead and nickel from sand. **Journal of Hazardous Materials**, 172, 1087–1092, 2009.

MONTGOMERY, Douglas C.. Design and analysis of experiments. John Wiley & Sons, Inc. Eighth Edition, 757 p., 2012.

NACER, Amina et al. Bioremediation of hexavalent chromium by an indigenous bacterium *Bacillus cereus* S10C1: optimization study using two level full factorial experimental design. **Comptes Rendus Chimie**, 24, no S1, p. 57-70, 2021.

NIU, Yaolan et al. Response Surface Methodology for the Optimization of Zn-Contaminated Soil Remediation by Soil Washing with Water-Soluble Chitosan. **ACS Omega**, 7, 41929–41936, 2022.

NASCIMENTO, Ketyla Karla Rodrigues do. Remoção de glifosato em carvão ativado: planejamento fatorial para otimização de parâmetros. **Contribuciones a Las Ciencias Sociales**, São José dos Pinhais, v.16, n.12, p. 32050-32064, 2023.

NEULLS, Thais Fernandes et al. Comparative study of two organic wastes as adsorbents in the treatment of water rich in nitrogen compounds. **Water**, 15, 876, 15 p., 2023

SANTOS, Elba Gomes dos et al. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 2, 327-331, 2007.

SILVA, Leticia Mirella da. **Tratamento eletroquímico para remover carbamatos de águas e solo**. Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo 2024.198p.

SONG, Pei et al. Treatment of rural domestic wastewater using multi-soil-layering systems: Performance evaluation, factorial analysis and numerical modeling. **Science of the Total Environment**, 644 (2018) 536–546.

SOUZA, Mirna Maciel d'Auriol . Avaliação de biomarcadores de efeito e metabolômica com modulação da microbiota intestinal na exposição subcrônica de camundongos C57bl/6 à mistura de agrotóxicos: glifosato, imidacloprido e tebuconazol. Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Análises Clínicas e Toxicológicas da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal de Minas Gerais 2024.2914p.