

**USO DE PLANEJAMENTO FATORIAL NA OTIMIZAÇÃO DA
REMOÇÃO DE ÍONS Pb(II) EM SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO
BAGAÇO DE CEVADA (*Hordeum vulgare*)¹**

**FACTORIAL EXPERIMENTAL DESIGN FOR OPTIMIZATING THE
REMOVAL OF Pb(II) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY
BARLEY POMACE (*Hordeum vulgare*)**

CLEIDE SANDRA TAVARES ARAÚJO

UEG, Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santilo, Anápolis/GO
cstarjb@yahoo.com.br

ANANDA HELENA NUNES CUNHA

Escola de Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Goiânia/GO
analena23@gmail.com

HÉLEN CRISTINE DE REZENDE

Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, 75805-190, Jataí/GO
helencristinerezende@yahoo.com.br

ÉRICA LIMA DE OLIVEIRA

UEG, Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santilo, Anápolis/GO
ericadeoliveira17@hotmail.com

TÚLIO NATALINO DE MATOS

UEG, Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santilo, Anápolis/GO
tulio_mattos23@hotmail.com

Resumo: Neste estudo foi avaliado o potencial do bagaço de cevada (*Hordeum distichum*) na adsorção de íons Pb (II) em sistemas aquosos. Parâmetros de adsorção, tais como solução pH, massa do adsorvente e tempo de contato foram estudados utilizando um planejamento fatorial 2³. Chumbo foi detectado por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os resultados mostraram que os efeitos principais do pH e massa adsorvente foram estatisticamente significativos, bem como a interação entre essas variáveis, indicando que uma avaliação individual dos parâmetros não seria apropriada, pois não forneceria informação sobre as interações. O efeito principal para o tempo de contato não apresentou significância estatística no sistema. Os resultados preditos usando modelo de regressão fatorial mostrou altos valores de coeficientes de regressão, indicando boa concordância com dados experimentais. Sob as condições otimizadas foi obtida uma capacidade máxima de adsorção de 14,68 mg g⁻¹ com a eficiência de remoção de Pb (II) de 90%.

Palavras-chave: Adsorção. Adsorvente natural. Chumbo. Planejamento Fatorial

¹ Este artigo apresenta resultados da disciplina de Extração de Poluentes inscrito no Programa de Mestrado em Recursos Naturais do Cerrado (RENAC-UEG).

Abstract: In this study was evaluated of the potential of barley pomace (*Hordeum distichum*) on the adsorption of Pb(II) ions in aqueous systems. Parameters of adsorption such as solution pH, adsorbent mass and contact time were studied using a 2³ factorial design. Lead was detected by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). The results showed that of the main effects of pH and adsorbent mass were statistically significant, as well as the interaction between this variables, indicating that an individual evaluation of parameters would not be appropriate as it would provide no information on the interactions. Contact time main effect did not show statistical significance in the system. The results predicted using factorial regression model showed high values of regression coefficients indicating good agreement with experimental data. Under the optimized conditions was obtained a maximum adsorption capacity of 14.68 mg g⁻¹ with the Pb(II) removal efficiency of 90%.

Keywords: Adsorption. Natural adsorbent. Lead. Factorial design.

INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais da biosfera mais importantes utilizados pelos organismos vivos, sendo responsável pela manutenção da vida, entretanto a procura por bens duráveis e não duráveis associado ao crescimento populacional do planeta levou à necessidade de um desenvolvimento industrial e tecnológico que trouxe consigo impactos ambientais, sobretudo sobre os recursos hídricos (MARTINS et al., 2013; MELO et al., 2012; RAJ et al., 2013). Metais pesados como o Cr, Cu, Pb, Mn, Hg e Cd são poluentes comumente encontrados na água, e por possuírem certa estabilidade não podem ser facilmente degradados e removido do ambiente (CIOPEC et al., 2012).

O chumbo por ser um metal amplamente utilizado, é facilmente encontrado na forma ionizada Pb(II) poluindo o solo, a água e o ar, o que provoca danos aos seres vivos, devido ao seu efeito bioacumulativo, associado a toda cadeia trófica (GONÇALVES JÚNIOR, 2013). É um elemento não essencial à vida humana, tóxico sem funções fisiológicas conhecidas no organismo, sendo que plantas e os animais podem absorver esse metal tornando-se fontes em potencial de contaminação (SOUZA et al., 2010).

As técnicas convencionais utilizadas para remover os íons metálicos incluem filtração, precipitação, floculação, resinas de troca iônica e de osmose inversa. No entanto, estas tecnologias têm limitações, tais como os custos de operação elevados e remoção incompleta de íons metálicos (MEITEI et al., 2014). Desta forma, é necessário desenvolver métodos eficientes para a remoção destes metais a fim de realizar uma disposição final adequada dos efluentes industriais.

Metodologias baseadas nos processos de adsorção, principalmente através da utilização de materiais adsorventes provenientes de resíduos industriais têm se apresentado como uma alternativa atrativa ao tratamento de efluentes, pois apresentam grande potencialidade em acumular metais e além disso, possuem importantes vantagens, como

abundância, facilidade de obtenção, custo reduzido e reciclagem de um resíduo natural (FENG et al., 2011; LEZCANO et al., 2011).

Os procedimentos de adsorção envolve o estudo de muitas variáveis e a otimização das variáveis presentes no método químico, são essenciais pois através desta é possível alcançar o máximo valor da resposta analítica de interesse. Desta forma, ferramentas quimiométricas têm sido aplicadas a fim de melhorar o processo de otimização, uma vez que apresenta diversas vantagens em relação aos métodos univariados, principalmente porque possibilita a obtenção de informações a respeito da significância de cada variável no método analítico, bem como a interações entre as variáveis. Além disso, o número de experimentos é reduzido, resultando em um menor consumo de reagente e geração de resíduos (TARLEY et al, 2009).

Uma das ferramentas quimiométricas utilizada nos processos de otimização são os planejamentos fatoriais, em que são definidas as variáveis que serão otimizadas (k) e os níveis avaliados (n), em que n^k consistirá no número de experimentos necessários para que todas as combinações de variáveis sejam satisfeitas. Normalmente, nos métodos analíticos são escolhidos dois níveis de estudo os quais são nomeados pelo sinal (-) para o nível mais baixo e (+) para o nível mais alto. Para variáveis qualitativas, o analista define os níveis, uma vez que não existe valores altos e baixos (TEÓLILO & FERREIRA, 2006).

Neste contexto presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho do Bagaço de Cevada (*Hordeum vulgare*), resíduo de indústria cervejeira, como adsorvente natural na remoção de íons Pb(II) em sistemas aquosos. As variáveis que podem afetar a adsorção foram otimizadas utilizando planejamento fatorial 2^3 afim de investigar os efeitos individuais e as possíveis interações entre as variáveis.

MATERIAL E MÉTODOS

Cascas de bagaço de cevada (*Hordeum vulgare*) obtidas na cidade de Anápolis/GO, foram utilizadas como material adsorvente, as quais foram lavadas com água destilada, secas em estufa com circulação de ar Marconi (Piracicaba, Brasil) a 40°C por 48 horas, trituradas em moinho de facas te-650 (Piracicaba, Brasil) e depois em liquidificador caseiro. O pó obtido foi peneirado e acondicionado em frascos de polietileno para uso posterior e a fração de $115 \leq G \leq 100$ mesh foi utilizada nos experimentos, sendo que o mesmo foi utilizado sem nenhum tratamento prévio.

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de pureza analítica e água deionizada obtida do sistema purificador/deionizador de água GEHAKA (São Paulo, Brasil). Os frascos plásticos para armazenamento das soluções e as vidrarias foram descontaminados em banho de HNO₃ 10% (v/v) por 24 horas. Posteriormente, o material foi lavado várias vezes com água deionizada e, em seguida, seco a temperatura ambiente. Para o ajuste do pH das soluções foram utilizadas soluções de NaOH 0,3 mol L⁻¹ e HNO₃ 0,3 mol L⁻¹, as medidas de pH foram realizadas em um potenciômetro microprocessado Quimis® (Diadema, Brasil), previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0; 7,0 e 10,0.

Soluções de trabalho de 10 mg L⁻¹ Pb(II) foram preparadas com pH adequado a partir de uma solução padrão de 1000 mg L⁻¹ Merck (Darmstadt, Alemanha).

Os ensaios de adsorção consistiram na agitação do material adsorvente com 10 mL de uma solução de trabalho de Pb(II), após decorrido o tempo de agitação a solução foi filtrada. O filtrado foi armazenado em frascos de polietileno descontaminados para posterior análise em um espectrofotômetro de absorção atômica com chama (FAAS), Perkin Elmer, Analyst 400 (Massachusetts, USA), equipado lâmpada de deutério para correção de fundo. Como fonte de radiação utilizou-se lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) de chumbo e os parâmetros instrumentais utilizados seguiram as recomendações do fabricante e são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais recomendados pelo fabricante para a determinação de chumbo.

Parâmetro	Chumbo
Comprimento de onda (nm)	XXX
Resolução espectral (nm)	0,5
Vazão de ar (L min ⁻¹)	13,5
Vazão de acetileno (L min ⁻¹)	2,0

Fonte: Autores, 2015.

As variáveis que podem influenciar o processo de adsorção como tempo de contato, massa do adsorvente e pH do meio foram avaliadas através de um planejamento fatorial 2³

com replicata. A Tabela 2 apresenta a matriz do planejamento fatorial com níveis estudados para cada variável.

Tabela 2. Matriz do planejamento fatorial 2³.

Experimento	Tempo (min)	Massa (mg)	pH
1	5 (-)	25 (-)	2 (-)
2	10 (+)	25 (-)	2 (-)
3	5 (-)	250 (+)	2 (-)
4	10 (+)	250 (+)	2 (-)
5	5 (-)	25 (-)	9 (+)
6	10 (+)	25 (-)	9 (+)
7	5 (-)	250 (+)	9 (+)
8	10 (+)	250 (+)	9 (+)

Fonte: Autores, 2015.

Os resultados foram avaliados utilizando como referência os valores de Q_e , que relaciona a quantidade de íons Pb(II) que foi adsorvida por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), que foram calculados utilizando a Equação 1.

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde, C_o é a concentração inicial de Pb(II) (mg L^{-1}), C_e é a concentração de Pb(II) no equilíbrio, V é o volume da solução utilizada (L) e W é a massa do adsorvente (mg) (GOTTIPATI & MISHRA; 2010).

Após a realização dos experimentos do planejamento fatorial, os dados experimentais foram processados utilizando o software Statistica 6.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O pH é uma das variáveis mais importantes para o processo de adsorção, os mecanismos adsorptivos ocorrem geralmente por interações físico-químicas entre os íons metálicos e os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente (TASAR et al., 2014). Essas interações podem ocorrer isolada ou simultaneamente por forças físicas (eletrostáticas) ou por interações químicas (troca iônica, quelação ou complexação, microprecipitação) com íons metálicos. Sendo assim, o pH ótimo para a remoção vai depender da natureza do material adsorvente, do tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato e também do adsorvato em estudo.

Em relação a remoção de íons metálicos normalmente a adsorção ocorre através de forças eletrostáticas, sendo explicada pela adsorção competitiva dos íons H^+ e OH^- com os adsorvatos. Desta forma a remoção de íons metálicos de soluções aquosas por adsorção é altamente dependente do pH da solução, uma vez que afeta a carga na superfície dos adsorventes assim como influencia na ionização de diversos solutos, ou seja, nos íons presentes na solução, demonstrando a importância da otimização desta variável (KHAN et al., 2015; NOREEN et al., 2013).

A avaliação do efeito de dosagem do adsorvente fornecer uma idéia sobre a capacidade do adsorvente e da quantidade mínima para a remoção do metal em estudo. Espera-se um aumento da remoção do metal com o aumento da massa, entretanto é importante estudar essa variável, uma vez que se forem utilizadas massas pequenas do adsorvente a porcentagem de adsorção é menor, uma vez que o mesmo é responsável pela disponibilização dos sítios ativos para a remoção (AZOUAOU et al., 2010).

Estudos sobre o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente fornecem dados a respeito da cinética de adsorção e sobre o tempo necessário para que a adsorção ocorra de forma efetiva, ou seja, para que o equilíbrio seja atingido (GEROLA et al., 2013).

Diante do exposto acima, para avaliar a melhor condição a ser empregada na adsorção de íons $Pb(II)$, um planejamento fatorial foi aplicado na avaliação dos parâmetros: pH (2 ou 9), massa do adsorvente (25 ou 250 mg) e tempo de contato (5 ou 10 min).

Os resultados obtidos para cada experimento são apresentados na Tabela 3 e foram analisados utilizando Statistica 6.0 para windows. O efeito principal de cada variável, ou seja, a mudança na resposta produzida pela mudança no nível de cada variável foi determinada, bem como as suas interações. Os coeficientes, os efeitos e o erro padrão associado a regressão do modelo são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3. Resultados obtidos para o planejamento fatorial 2^3 .

Experimento	Qe
1	2,10±0,01
2	2,02±0,26
3	5,43±0,64
4	5,84±0,14
5	7,49±0,42
6	7,61±1,81
7	14,73±0,21
8	14,68±0,17

Fonte: Autores, 2015.

Tabela 4. Resultados obtidos para o planejamento fatorial 2^3 .

Efeito Principal/ Interação	Efeito	Coefficiente	Erro Padrão
Constante	52,780	7,4945	0,1419
Tempo (1)	0,396	0,1124	0,2839
Massa (2)	18,955	5,3831	0,2839
pH (3)	25,682	7,2935	0,2839
1 x 2	0,328	0,0932	0,2839
1 x 3	-0,183	-0,0521	0,2839

2 x 3	6,348	1,8028	0,2839
-------	-------	--------	--------

Fonte: Autores, 2015.

Os valores absolutos dos efeitos principais e a interação das variáveis são apresentados em um gráfico de Pareto (Figura 1) com um nível de confiança de 95%. De acordo com o gráfico foi observado que as variáveis pH e massa do adsorvente foram significativas bem como a interação entre elas, indicando que uma análise univariada não é apropriada para o método uma vez que esse tipo de otimização não fornece informações sobre interações.

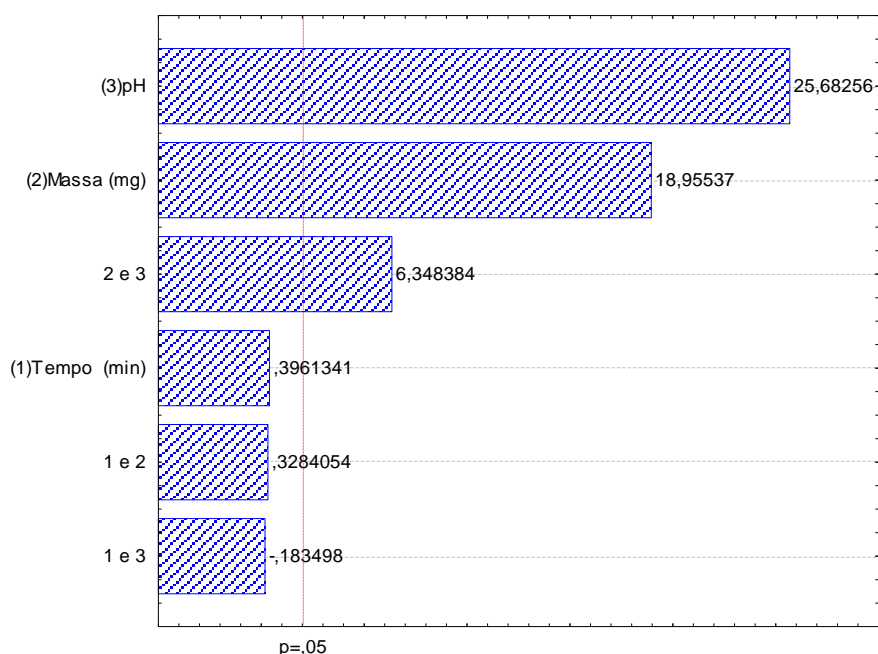


Figura 1. Gráfico de Pareto gerado no planejamento fatorial 2^3 . Fonte: Autores, 2015.

O pH apresentou efeito positivo indicando que valores de pH mais elevados favorecem a adsorção, esse resultado está de acordo com dados da literatura em que normalmente a adsorção de íons metálicos por materiais naturais é favorecida em valores de pH mais elevados. A massa do adsorvente também apresentou efeito positivo no sistema, isso é esperado, pois a massa do adsorvente influencia na quantidade de sítios ativos presentes, e conseqüentemente na quantidade de metal que será adsorvida. A interação entre o pH e a massa do adsorvente foi significativa positiva, demonstrando que quando essas passam do

nível (-) para nível (+), ocorre um aumento na remoção do metal, isso está de acordo com o efeito principal destas variáveis.

A adsorção é máxima quando o sistema atinge o equilíbrio, ou seja, momento no qual a concentração de adsorbato torna-se constante na solução, nas condições estudadas o tempo de contato não apresentou significância sobre o processo de adsorção, esse resultado pode ser um indício de que a cinética de adsorção é rápida e que pouco tempo é requerido para que o sistema entre em equilíbrio.

A Figura 2 apresenta os valores previstos versus os valores experimentais obtidos em relação a capacidade de adsorção, o alto valor de $R^2 = 98,4\%$ e R^2 ajustado = $97,9\%$ indicam que o modelo foi bem sucedido em correlacionar a resposta a variável estudada (2).

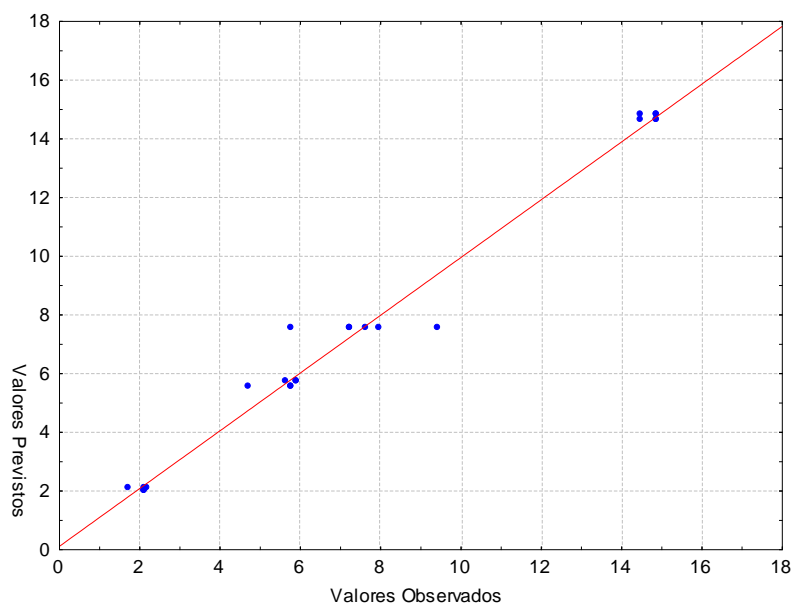


Figura 2. Relação entre os valores de Q_e experimental e Q_e previstos pelo modelo. Fonte: Autores, 2015.

Desta forma, com base nos resultados obtidos para o comportamento das variáveis através do planejamento fatorial, e que nas condições indicadas pelo mesmo foram obtidas adsorções de aproximadamente 90%, os valores críticos, que se referem às melhores condições de trabalho para adsorção de íons $Pb(II)$, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Condições otimizadas para adsorção de $Pb(II)$.

Variáveis	Valores Otimizados
pH	9,0
Massa do Adsorvente	250 mg
Tempo de Contato	10 min

Fonte: Autores, 2015.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir a partir dos resultados obtidos, que o bagaço de cevada, um adsorvente de baixo custo e altamente disponível, pode ser considerado um potencial adsorvente para a remoção de chumbo (II) em amostras de águas residuais, uma vez que sob as condições otimizadas foi possível obter uma remoção de aproximadamente 90%.

A utilização do planejamento fatorial se mostrou como uma ferramenta importante para otimização da metodologia, uma vez que forneceu informações essenciais sobre os efeitos que cada variável exerce sobre a adsorção, bem como suas interações. Além disso, foi possível atingir a condição ótima de experimentação com reduzido número de experimentos, que diminuiu o tempo, custos e geração de resíduos.

AGRADECIMENTOS

À UEG/UnUCET pela infraestrutura;

Ao Programa de Mestrado Recursos Naturais do Cerrado pela disciplina ministrada;

Ao Programa de Concessão de Bolsa de Incentivo ao Pesquisador (BIP), instituído pela Lei Estadual n.18.332/2013.

À aluna Elaine Ferreira de Oliveira pela colaboração.

REFERÊNCIAS

AZOUAOU, N.; SADAOU, Z.; DJAAFRI, A.; MOKADDEM, H. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. **Journal of Hazardous Materials** 184 (2010) 126–134.

CIOPEC, M.; DAVIDESCU, C. M.; NEGREA, A.; GROZAV, I.; LUPA, L.; NEGREA, P.; POPA, A. Adsorption studies of Cr(III) ions from aqueous solutions by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD7 – **Factorial design analysis. chemical engineering research and design** 90 (2012) 1660–1670.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S.; ZHU, Y.; LIU, J. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel. **Journal of Hazardous Materials**, v.185, n.1, p.49-54, jan. 2011.

GEROLA, G. P.; BOAS, N. V.; CAETANO, J.; TARLEY, C. R. T; GONÇALVES JR, A. C.; DRAGUNSKI, D. C. Utilization of Passion Fruit Skin By-Product as Lead(II) Ion Biosorbent. **Water Air Soil Pollut** (2013) 224:1446

GONÇALVES, JÚNIOR, A.C.; MENEGHEL, A.P.; RUBIO, F.; STREY, L.; DRAGUNSKI, D.C.; COELHO, G.F.; Applicability of Moringa oleifera Lam. pie as an adsorbent for removal of heavy metals from waters. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.17, n.1, p.94-99, 2013.

GOTTIPATI, R.; MISHRA, S. Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design. **Chemical Engineering Journal** 160 (2010) 99–107.

KHAN, T. A.; CHAUDHRY, S. A.; ALI, I. Equilibrium uptake, isotherm and kinetic studies of Cd(II) adsorption onto iron oxide activated red mud from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids** 202 (2015) 165–175

LEZCANO, J. M.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; MUÑOZ, J. A.; GARCÍA-BALBOA, C. Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from a eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 10, p. 2666-2674, jul. 2011.

MARTINS, A. E.; PEREIRA, M. S.; JORGETTO, A. O.; MARTINES, M. A. U.; SILVA, R. I.V.; SAEKI, M. J.; CASTRO, G. R. The reactive surface of Castor leaf (*Ricinus communis* L.) powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 24-30, 2013.

MELO, V. F.; ANDRADE, M.; BATISTA, A. H.; FAVARETTO, N. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração e metalurgia de metais. **Química Nova**, São Paulo, v.35, p.22-29, 2012.

MEITEL, M. D.; NARASIMHA, M.; PRASAD, V. Adsorption of Cu (II), Mn (II) and Zn (II) by *Spirodela polyrhiza* (L.)Schleiden: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Ecological Engineering** 71 (2014) 308–317.

NOREEN,S.; BHATTI, H. N.; NAUSHEEN, S.; SADAF, S.; ASHFAQ, M. Batch and fixed bed adsorption study for the removal of DrimarineBlack CL-B dye from aqueous solution using a lignocellulosic waste:A cost affective adsorbent. **Industrial Crops and Products** 50 (2013) 568– 579.

RAJ, K. R., KARDAM, A., SRIVASTAVA, S. Development of polyethylenimine modified Zea mays as a high capacity biosorbent for the removal of As (III) and As (V) from aqueous system. **International Journal of Mineral Processing**, v. 122, p. 66–70, 2013.

SOUZA, M. C. B.; MANCEBO, A. C. A.; SANTOS, H. C. N. ; COSTA, A. L. R.; TAITSON, P.; MOREIRA, M. F. R. Fatores ambientais e reprodução: metais. **Jornal Brasileiro de Reprodução Assistida**, v.14, p.38-42, 2010.

TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal** 92 (2009) 58–67.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 2, 338-350, 2006.

TASAR, S; KAYA, F.; OZER, A. Biosorption of lead(II) ions from aqueous solution by peanut shells: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering** 2 (2014) 1018–1026.