



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**UTILIZAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS NA
DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE
LODO INDUSTRIAL DO POLO TÊXTIL DO AGRESTE DE
PERNAMBUCO**

Fábia Martins da Silva

Recife-PE
Fevereiro/2018

Fábia Martins da Silva

**UTILIZAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS NA
DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE
LODO INDUSTRIAL DO POLO TÊXTIL DO AGRESTE DE
PERNAMBUCO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Orientador: Prof. Dr. Alex Souza Moraes

**Recife-PE
Fevereiro/2018**

Fábia Martins da Silva

**UTILIZAÇÃO DE MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS NA
DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE LODO
INDUSTRIAL DO POLO TÊXTIL DO AGRESTE DE PERNAMBUCO**

DISSERTAÇÃO AVALIADA E APROVADA PELA BANCA EM

26 de fevereiro de 2018

Prof. Dr. Alex Souza Moraes (DQ-UFRPE)
Orientador

Prof. Dr. João Rufino de Freitas Filho (DQ-UFRPE)
1º Examinador

Prof. Dr. Jucleiton José Rufino de Freitas (DQ-UAST-UFRPE)
2º Examinador

Prof. Dr. André Fernando Lavorante (DQ-UFRPE)
Suplente

DEDICATÓRIA

Dedico este Trabalho a Deus, a minha filha Camile e todos da minha família, especialmente a minha mãe que me apoiou em tudo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu Deus por ter me feito alcançar essa conquista.

Ao professor Alex Souza Moraes que acreditou nos meus sonhos e não desistiu de mim.

Aos professores João Rufino de Freitas Filho e Mônica Belian pelo apoio.

Aos Colegas de Jornada: Aldicéia de Moura, Mauricélia Matos, Alex France, Eduardo de Holanda, Jhon e Cosme pelas horas de estudo.

Agradeço aos colegas da engenharia ambiental pelo apoio e ao Departamento de Tecnologia em Agronomia pela parceria.

Agradeço a minha família e em especial a minha mãe Ceci e o meu esposo Adriano pelo apoio incondicional nas horas que mais precisei.

À Thais Povoas pelo acesso ao laboratório de Ecotoxicologia.

À UFRPE e ao Programa de Pós-Graduação em Química

Ao Governo do Estado de Pernambuco ao qual sou docente.

Aos amigos do Trabalho: Onofre, Carlos Gomes, Ana Maria e Maristela.

Aos meus irmãos do coral da Igreja que sempre intercederam por mim. Em especial a minha Maestrina Edna e ao meu Maestro Josué Vicente pela compreensão.

RESUMO

A lavanderia têxtil é uma das indústrias que mais contamina o meio ambiente, gerando grandes quantidades de resíduos, que nem sempre são tratados adequadamente antes de serem descartados na natureza. Estudos comprovam que a longo período são lançados no ambiente resíduos industriais tais como: efluentes e lodo têxteis, provenientes das lavanderias situadas no Brasil e no agreste pernambucano. O objetivo desse trabalho é propor metodologias para verificar se é viável a utilização desse resíduo oriundo de indústrias têxteis, uma vez que, são lançados no ambiente toneladas desse material. Dentro dessa perspectiva foram realizadas análises de quatro amostras de lodo de diferentes fabricantes de tecido do interior do Estado. Procedeu-se a coleta e o armazenamento do lodo para análise química de metais, toxicidade, matéria orgânica, pH e potencial eletroquímico na sua composição. As amostras foram preparadas em solução de água régia e secas para verificar a presença desses metais. Então se realizou planejamentos fatoriais como análise de componentes principais para relacionar esses metais para possíveis utilizações, seja na agricultura ou na construção de blocos cerâmicos, ou para análise de sedimentos. Os experimentos serviram para verificar a toxicidade do lodo com o uso de parâmetros ecotoxicológicos esperando-se também que as amostras de lodo residual rico em compostos orgânicos e também metais pesados tenha um bom aproveitamento nos campos supracitados. No entanto, esse uso pode ser restrito por conter grandes quantidades de metais como cádmio, chumbo, zinco, níquel, bário entre outros. Além destas características, foram realizadas análises estatísticas da quimiometria como: PCA (Análise de Componentes Principais) e testes de similaridades dos metais nesses resíduos. Essa pesquisa iniciou-se através de revisão bibliográfica com o uso da química de metais e da ecotoxicologia para correlacionar os resultados com os seus percentuais de concentração de metais, considerando as evidências que uma fração de matéria orgânica podendo prejudicar a capacidade produtiva de culturas vegetais por um longo período de tempo do lodo resistente à decomposição que pode coordenar-se com os metais pesados.

Palavras-chave: ecotoxicidade, indústria têxtil, lodo, metais, quimiometria.

ABSTRACT

The textile laundry is one of the industries that most pollutes the environment, generating large amounts of waste, which are not always properly treated before being discarded in nature. Studies show that industrial waste such as effluents and textile sludge from the laundries located in Brazil and in the rural region of Pernambuco are being released into the environment. The objective of this work is to propose methodologies to verify if it is viable the use of this residue coming from textile industries, since, tons of this material are released into the environment. Within this perspective, analyzes of four sludge samples from different tissue manufacturers in the interior of the State were performed. The sludge was collected and stored for chemical analysis of metals, toxicity, organic matter, pH and electrochemical potential in its composition. The samples were prepared in a solution of water and dried to verify the presence of these metals. Then, factorial planning was carried out, such as analysis of principal components to relate these metals to possible uses, whether in agriculture or in the construction of ceramic blocks, or for sediment analysis. The experiments were used to verify the toxicity of the sludge with the use of ecotoxicological parameters. It is also expected that samples of organic sludge rich in organic compounds as well as heavy metals will be well used in the above mentioned fields. However, such use may be restricted by containing large amounts of metals such as cadmium, lead, zinc, nickel, barium among others. In addition to these characteristics, statistical analyzes of chemometrics such as: PCA (Principal Component Analysis) and tests of metal similarities were performed on these residues. This research was initiated through a literature review with the use of metal chemistry and ecotoxicology to correlate the results with their percentage of metal concentration, considering the evidence that a fraction of organic matter may impair the productive capacity of vegetable crops by a long period of time from decomposition resistant sludge that can co-ordinate with heavy metals.

Key words: ecotoxicity, textile industry, sludge, metals, chemometrics.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
1.1	A indústria têxtil e os processos de tratamento dos tecidos	16
1.2	Processos de transformação de tecidos na indústria têxtil	17
1.3	Produtos químicos auxiliares utilizados em tingimentos	19
1.4	Tratamentos de efluentes têxteis.....	21
1.4.1	Métodos físicos	21
1.4.2	Métodos físico-químicos	21
1.4.3	Métodos biológicos	22
1.5	Resíduos sólidos.....	22
1.5.1	Classe dos resíduos e a legislação	22
1.6	Características do lodo de estação de efluente	26
1.7	Parâmetros agrícolas do lodo como condicionante/fertilizante do solo e presença de metais pesados.....	27
1.8	Ecotoxicologia	28
1.9	Polos têxteis de Pernambuco	29
1.10	Quimiometria	30
1.10.1	Os principais métodos da Quimiometria.....	31
1.10.2	Similaridade de dados (clusterização).....	33
2.	Objetivos.....	35
2.1	Objetivo Geral	35
2.2	Objetivos específicos	36
3.	Metodologia	36
3.1	Experimento nº 1 - análise da matéria orgânica, pH e Ep(v) dos lodos 36	
3.1.1	Coleta e Procedimentos de Secagem	36
3.1.2	Caracterização do lodo - medição do pH e Ep(v)	36

3.1.3	Matéria Orgânica	37
3.2	Experimento nº 2 - avaliação ecotoxicológica das amostras do lodo .	38
3.2.1	Teste ecotoxicológico dos lodos 1,2,3 e 4.....	38
3.2.2	Análise de dados para os testes ecotoxicológicos	39
4.	Resultados e Discussão.....	41
4.1	Experimento nº 1 - matéria orgânica, pH e potencial eletroquímico ...	41
4.1.1	Correlação do Eh-pH das 4 amostras de lodo com influências da matéria orgânica.	43
4.2	Testes ecotoxicológicos dos lodos 1, 2, 3 e 4	43
4.2.1	Mortalidade do organismo-teste na presença dos lodos 1,3 e 4 ..	44
4.2.2	Toxicidade dos lodos 1, 3 e 4	44
4.2.3	Análise estatística e parâmetros físico-químicos	45
4.3	Análise dos metais do Experimento 2	47
4.3.1	Análises Estatísticas	51
5.	CONCLUSÃO.....	57
6.	PERSPECTIVAS.....	58
7.	REFERÊNCIAS.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Cadeia produtiva têxtil.	30
Figura 2	Análise de principais componentes (PCA) em relação ao espalhamento das amostras.	32
Figura 3	Determinação de pH das amostras.	37
Figura 4	Recipientes com organismos-teste.	38
Figura 5	Lodo azulado e a estrutura da ftalocianina de cobre.	49
Figura 6	Processos de tratamento de efluente do lodo S2.	49
Figura 7	Teores dos metais As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para os lodos.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Constante de bioequivalência para ensaios ecotoxicológicos com espécies de água doce e marinha.	39
Tabela 2	Características do lodo têxtil.	41
Tabela 3	Parâmetros da matéria orgânica pH e potencial eletroquímico.	41
Tabela 4	Características do lodo têxtil, pH e matéria orgânica.	42
Tabela 5	Resultados dos ensaios de toxicidade após tratamento estatístico com amostras dos lodos.	44
Tabela 6	Resultados obtidos para os lodos secos.	47

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	Processos de engomagem têxtil.	18
Quadro 2	Produtos mais utilizados no processo de tingimento.	20
Quadro 3	Classificação dos resíduos e suas características.	23
Quadro 4	Principais metais usados na indústria, suas fontes e riscos à saúde.	25

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Relação E_p (mv) - Potencial Eletroquímico e pH.	43
Gráfico 2	Correlação entre M.O e pH.	46
Gráfico 3	Correlação entre E_p (v) e a Toxicidade.	46
Gráfico 4	Valores dos teores de metas normatizados pela carga cumulativa.	51
Gráfico 5	Matriz de correlação.	52
Gráfico 6	Análise de Componentes Principais (ACP).	54
Gráfico 7	Análise de Agrupamentos Hierárquicos.	56

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AC	Análise de Conglomerados
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
Ep(v)	Potencial Eletroquímico
EPA	Agência de Proteção Ambiental
ETA	Estação de tratamento
ETE	Estação de tratamento de efluentes
ETEI	Estação de tratamento de efluentes industrial
HCA	Análise de Agrupamentos Hierárquicos
NBR	Norma Brasileira
PCA	Análise de componentes principais
PCR	Regressão de Componentes Principais
pH	Potencial Hidrogeniônico
PLS	Quadrados Mínimos Parciais
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio as Micros e Pequenas Empresas
UEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental seja ela do solo, ar, água ou de outros ecossistemas é hoje um dos grandes problemas para a ciência, pois a minimização ou até mesmo a eliminação da poluição requer um aperfeiçoamento nos procedimentos atualmente realizados. As ações nocivas ao meio ambiente prejudicam o desenvolvimento sustentável. Hoje há o uso dos recursos existentes, porém são escassos. Todos os processos industriais sejam eles de maior reconhecimento ou não produzem efluentes, sejam eles sólidos, líquidos ou gasosos em maior ou menor concentração. Sendo assim torna-se imprescindível o tratamento destes, de modo que estes obedeçam aos padrões ambientais estabelecidos pela legislação.

Atualmente, um dos principais problemas nos tratamentos de águas residuárias é a geração de lodo (quantidade e disposição final). O lodo é um produto semissólido que tem origem nos tratamentos primários e secundários das ETEs de águas residuais. Os lodos primários são aqueles obtidos naturalmente por sedimentação natural ou flotação de parte do material sólido em suspensão, sem utilização de produtos químicos. Na classe dos lodos químicos estão aqueles cuja obtenção se dá com auxílio de produtos químicos, que podem ser realizados no tratamento primário ou terciário. Os lodos secundários são obtidos nos tratamentos biológicos, os quais podem ser aeróbios ou anaeróbios (BRAILE e CAVALCANTI, 1979).

Tais poluições oriundas de efluentes das indústrias possuem uma ampla variedade de corantes e outros produtos tais como dispersantes, ácidos, bases, sais, detergentes, umectantes, oxidantes, entre outros. O efluente líquido final provém de águas de processo de lavagem dos tecidos nas etapas de tingimento que representa cerca de 60% a 70% das águas utilizadas para o procedimento de lavagens. Nesse processo a demanda química e os valores de oxigênio e a condutividade elétrica é normalmente alcalina. (CERQUEIRA, 2006).

Segundo Avelar *et al* (2012) a indústria têxtil gera grande quantidade de resíduos, entre eles o lodo, que são oriundos de seus sistemas de tratamento de efluentes e através de corantes de águas residuais. De acordo com Arruda (2007), a cada 24 toneladas de material produzido gera-se aproximadamente uma tonelada de lodo, o que leva a geração de aproximadamente 73.000 toneladas por ano desse

resíduo no Brasil. Esse material possui na sua composição grande quantidade de matéria orgânica passível de ser usada como fonte de energia ao serem queimados e usados em caldeiras pelo seu enorme potencial no setor energético. (BASTIAN e ROCCO, 2009).

O setor têxtil destaca como principais etapas do seu processo produtivo a partir da divisão das fibras têxteis, fiação, tecelagem e/ou malharia, beneficiamento entre outros. Para fornecer tecidos e confecções. (BASTIAN e ROCCO, 2009).

Segundo Avelar *et al* (2012) a indústria têxtil tem como objetivo a transformação de fibras naturais ou artificiais em peças de vestuário, sendo seu processo produtivo muito diversificado, podendo apresentar todas as etapas ou apenas uma.

Este setor origina o lodo, o qual é proveniente do tratamento primário e obtido geralmente por sedimentação ou flotação. Possui coloração acinzentada, um aspecto pegajoso, forte odor e é facilmente fermentável. Com o processo de estabilização biológica obtém-se o lodo digerido, que também é chamado de bio sólido. Este é o lodo que poderá ser utilizado em parâmetros agrícolas ou na fabricação de tijolos. (SUGUINO, FREITA e VASQUES 2013).

Este resíduo sólido conhecido como lodo não pode ser disposto no ambiente, pois além de sua composição variada, ele é solúvel em água, e quando colocado em contato com a natureza sem nenhum tratamento é fonte de poluição. (VELHOA e BERNARDINA, 2005).

À vista do exposto, neste trabalho buscou-se estudar a caracterização do resíduo para a utilização do lodo têxtil gerado na ETE como substrato agrícola, promovendo um reaproveitamento de quantidades de metais e compostos organometálicos tóxicos ao meio ambiente e evitar assim o descarte direto nos ecossistemas.

1.1 A indústria têxtil e os processos de tratamento dos tecidos

A indústria têxtil utiliza, em seus processos fabris, inúmeros tipos de fibras naturais e químicas. O algodão e o poliéster são as duas principais, sendo a mais utilizadas em escala mundial. No Brasil, entretanto, predomina o uso do algodão, enquanto que, nos demais países, predomina o uso de fibra sintética de poliéster. Como pode-se observar, o core da indústria têxtil brasileira assenta-se na cadeia

produtiva do algodão e da fibra sintética de poliéster que são os segmentos da indústria têxtil nacional. (RANGEL; SILVA e COSTA, 2010).

Este segmento apresenta diversas áreas (produção de fibras naturais e sintéticas, fiação, tecelagem e acabamento e confecções). São investigados, nessa pesquisa, os descartes de resíduos sólidos através dessas transformações dos tecidos no uso dos corantes provenientes do tingimento dos quais podemos destacar o lodo residual. (CORRÊA, 2007).

As fibras têxteis podem ser divididas em: naturais – aquelas encontradas na natureza algodão, por exemplo, e químicas – aquelas obtidas por processos industriais – que são ainda subdivididas em artificiais como exemplo, o tecido Rayom Acetato – obtidas por meio de processos que utilizam os polímeros naturais como a celulose. Dentre as sintéticas destaca-se o poliéster, sendo a fibra sintética de maior consumo no setor têxtil, cujos processos produtivos utilizam polímeros sintetizados a partir de produtos petroquímicos de primeira geração (eteno, propeno, benzeno e *p*-xileno). COSTA, 2000 e ROMERO *et al.* (1995)

1.2 Processos de transformação de tecidos na indústria têxtil

O processo têxtil de produção de tecidos pode ser dividido em fiação, engomagem, tecelagem, desengomagem, alvejamento, mercerização, texturização, tingimento, estamparia e beneficiamento serão resumidos tais processos industriais segundo Viana *et al* (2005); Beltrame (2000); Pezzolo, (2008); destacando os principais, ou seja, os que contribuem para a produção do lodo têxtil.

Engomagem: Tem por objetivo aumentar a resistência mecânica dos fios crus, que chegam às unidades de engomagem em rolos de urdumes, passando por uma solução de goma a quente e forma os urdumes engomados para a tecelagem. Na engomagem, os desagues são intermitentes e se devem à lavagem dos cozinhadores de goma liberando uma grande quantidade de DBO, porém quando comparada com a carga total de efluentes ainda é reduzida. O Quadro 1 evidencia os processos de engomagem têxtil.

Quadro 1. Processos de engomagem têxtil.

Produto	Função	Bases químicas mais usadas
Fluidificante	Melhora a viscosidade da goma	Persulfato de sódio
Penetrante	Facilita a penetração de goma no fio usado basicamente para o amido.	Dioctilsulfasuccinato de sódio, glicose
Agente de pós-encerragem	Aplicado em um banho após a engomagem. Funciona como lubrificante de superfície.	Sebo hidrogenado Óleos vegetais etoxilados Cera de polietileno
Reforçador de Película	Melhora a resistência da película de amido.	Carboximetilcelulose (CMC) Álcool polivinílico (PVA) Carboximetilamino (CMA) Poli acrílico
Agente Higroscópico	Mantem a umidade do fio engomado para evitar a descolagem da goma e formação do pó durante a tecelagem.	Ureia, polietilenoglicol de alto peso molecular, sorbitol, glicerina, glicose.
Antiespumante	Evita extravasão do banho por formação de espuma.	Suspensão de estearato de alumínio em óleos minerais, álcoois graxos fosfatados, micro emulsão de silicone.
Agente Antimofo	Evita ataque microbiológico aos urdumes engomados.	Sal sódico de orto- fenil- fenol, formol e benzoatos.

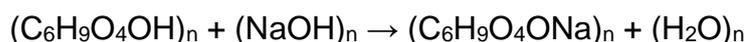
Fonte: Alcântara; Daltin, 1996.

Desengomagem: o processo de desengomagem depende diretamente de qual goma foi aplicada aos fios, porém todos processos se caracterizam pela adição de água quente ou vapor de água pressurizado. Tais gomas podem ser à base de amido, acrilatos ou éteres de celulose. (BELTRAME, 2000).

Alvejamento: realizado por meio da adição de peróxido de hidrogênio - H_2O_2 , hidróxido de sódio - NaOH e hipoclorito de sódio para remover a cor natural das fibras. Consiste no tratamento do material têxtil com produtos químicos, objetivando conferir-

lhes brancura, de modo a preparar o substrato têxtil para tratamentos subsequentes com o tingimento ou estampagem.

Mergerização: consiste em um tratamento dos tecidos de algodão numa solução de hidróxido de sódio em alta concentração, sob a tensão do fio que promove um aumento do brilho, resistência à tração e melhoria da absorção de corantes. A fibra entra em combinação com a base formando o composto denominado álcali-celulose pela reação a seguir:



A álcali-celulose ($C_6H_9O_4ONa$), quando entra em contato com a água de lavagem, é decomposta formando celulose hidratada, diferindo-se da celulose original nas características físicas e químicas. Esta reação, descoberta por John Mercer em 1848, deu origem ao processo de mergerização. (SALEM, 2000).

Tingimento: é o processo de aplicação de corantes ou pigmentos as fibras têxteis, com a finalidade de adicionar ou modificar o aspecto visual da cor, tornando o tecido adequado às exigências do consumidor segundo Amorim *et al* (1996).

Os produtos empregados na solução de tingimento são corantes, umectantes, eletrólitos – NaCl (cloreto de sódio) ou Na_2SO_4 (sulfato de sódio), bases, ácidos, entre outros aditivos, dependendo da natureza da fibra e do corante (SALEN, 2000; QUADROS, 2005).

1.3 Produtos químicos auxiliares utilizados em tingimentos

Os corantes podem ser definidos como substâncias capazes de fixar a sua cor para um determinado substrato (tecido) em que está presente, sejam eles substâncias naturais ou sintéticas. Para o tingimento de fibras têxteis são geralmente utilizados corantes sintéticos. As quatro características principais de corantes para uso no processo têxtil são cor intensa, alta solubilidade em água, compatibilidade com a fibra têxtil e propriedades de solidez. Os corantes são classificados por sua estrutura química ou por sua aplicação.

Os corantes que são descartados para os esgotos são considerados como o maior poluente entre os setores industriais em termos de volume e composição de efluentes. Em função do efeito visual e ao efeito adverso dos corantes em termos de impacto de Demanda Química de Oxigênio (DQO), a indústria utiliza alguns processos de floculação, coagulação, adsorção e oxidação, porém, esses processos são caros

e possuem eficiência limitada além de gerarem outros resíduos que também necessitam de tratamento. (PEIXOTO, MARINHO; RODRIGUES, 2013).

A composição desses efluentes torna-se, portanto complexa, uma vez que alguns corantes pertencem às classes químicas diferentes, podendo alguns inclusive, serem cancerígenos e quando descartados agridem ao meio ambiente e podem só ser usados para uma única operação de tingimento. O Quadro 2 evidencia alguns dos produtos utilizados no processo de tingimento bem como as suas principais funções.

Quadro 2. Produtos mais utilizados no processo de tingimento.

Descrição	Composição	Função
Sais	Cloreto de sódio e sulfato de sódio.	Eletrólito e retardantes.
Ácidos	Acético e sulfúrico	Controle de pH.
Bases	Hidróxido de sódio e carbonato de sódio.	Fixação de corantes e controle de pH.
Sequestrantes	EDTA	Sequestrantes
Dispersantes e surfactantes	Aniônicos, catiônicos e não aniônicos.	Amaciantes e dispersantes de corantes.
Agentes oxidantes	Peróxido de hidrogênio e nitrito de sódio.	Alvejantes e solubilizantes de corantes.
Agentes redutores	Hidrossulfato de sódio e sulfeto de sódio.	Remoção de corantes não reagidos, solubilizantes.

Fonte: Buckey, C.A, 1992

A carga química dos efluentes de tingimento varia não somente em função da química do processo, mas também com a operação, isto é, se é contínua ou batelada.

Valores da relação de banho e da exaustão do corante podem ser bem diferentes em função do método empregado e dos materiais utilizados (CUNHA, 2001).

O principal problema dos corantes está na não-biodegradabilidade destes efluentes, não só por eles, mas também devido a outros componentes adicionados aos processos como surfactantes e aditivos e também as composições das soluções coloridas que contém corantes reativos hidrolisados, substâncias que possuem quantidades de bases e alta concentração de cloreto de sódio. (PEIXOTO, MARINHO; RODRIGUES, 2013).

1.4 Tratamentos de efluentes têxteis

Com essas altas concentrações de produtos químicos existem tratamentos físico-químicos que são apropriados para a remoção dos compostos de alta massa molecular, cor, toxicidade, sólidos suspensos e DQO. Entretanto, além de muitos deles serem onerosos, apresentam baixa eficiência na remoção de DBO₅ e moléculas de baixo peso molecular (BARTHEL, 1998).

Segundo Almeida et al., (2004) os métodos de tratamento podem ser genericamente relacionados como:

1.4.1 Métodos físicos

Consiste numa forma de tratamento inicial (pré-tratamento) onde são removidos os resíduos grosseiros do efluente na ETE. Em geral, são utilizadas grades, peneiras simples ou rotativas, filtros, tanques de remoção de óleos e graxas, decantadores e outros. Este pré-tratamento tem como principal objetivo proteger as tubulações e os equipamentos dos tratamentos posteriores. (COGO, 2011).

1.4.2 Métodos físico-químicos

Estes métodos podem ser utilizados na remoção de matéria orgânica e coloidal, cor, turbidez, odores, ácidos e bases. O processo de neutralização dos despejos, feito nos tanques de equalização, é de suma importância, pois a variação do pH influencia normalmente nos tratamentos posteriores. A decantação das partículas suspensas no efluente resulta da adição de sulfato de alumínio ou cloreto férrico e de um polímero coadjuvante. Através deste método, objetiva-se obter um bom nível de redução da carga orgânica (DBO), temperatura e em alguns casos, coloração chegando-se a

níveis aceitáveis para despejos. Os processos físico-químicos mais usados são a coagulação, a floculação, a precipitação, a oxidação.

1.4.3 Métodos biológicos

Os processos biológicos procuram aproveitar o metabolismo dos seres vivos existente nos rios e lagoas, que transformam a carga orgânica neles despejada em material celular. O que acontece com os rios é que o excesso de nutrientes causa tal desequilíbrio que todos os seres aeróbios tendem a morrer por falta de oxigênio. As estações de tratamento biológico procuram evitar que isso ocorra removendo a carga de nutrientes na própria estação.

1.5 Resíduos sólidos

A década de 70 ficou conhecida como a década da água, a de 80 foi à década do ar e a de 90, de resíduos sólidos, conforme Cavalcanti (1998). Isso não foi só no Brasil. Nos Estados Unidos também houve o início a abordagem relativa a resíduos sólidos somente no limiar da década de 80, quando foi instaurado o *Superfund* que era uma legislação específica que visava recuperar os grandes lixões de resíduos sólidos que havia e ainda há espalhados nos EUA. E essa abordagem propiciou a Agência de Proteção Ambiental – EPA a fazer toda uma legislação sobre resíduos sólidos, que constava no Federal Register nº 40.

Segundo Leripio (2004), somos a sociedade do lixo, cercados totalmente por ele, mas só recentemente acordamos para este triste aspecto de nossa realidade. Nos últimos 20 anos, a população mundial cresceu menos que o volume de lixo por ela produzido. Enquanto de 1970 a 1990 a população do planeta aumentou em 18%, a quantidade de lixo sobre a Terra passou a ser 25% maior.

1.5.1 Classe dos resíduos e a legislação

Os resíduos são classificados em três classes: resíduos classe I - perigosos, resíduos classe II – não-inertes ou banais e resíduos classe III - inertes. O Quadro 3 que segue apresenta a classificação dos resíduos e suas características. No Brasil, a NBR 10004 (ABNT, 2004) tem apresentado a classificação dos resíduos sólidos conforme os riscos potenciais ao meio ambiente.

Quadro 3: Classificação dos resíduos e suas características.

Resíduos classe I: perigosos	Resíduos classe II: não-inertes	Resíduos classe III: inertes
São classificados como resíduos ou misturas de resíduos que em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade podem apresentar risco à saúde pública provocando ou contribuindo para o aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.	São assim classificados os resíduos ou misturas de resíduos que não se adequam a classe I ou na classe II-B. Esses resíduos podem ter propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou lixo doméstica.	São classificados como classe II-B os resíduos sólidos que quando amostrados de forma significativa segundo a NBR10007(ABNT, 2004) e submetidos ao teste de solubilidade, conforme a NBR 10006 (ABNT, 2004). Não tinha nenhum dos seus constituintes solubilizado sem concentração superiores aos padrões de potabilidade da água excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor. São os resíduos que não se degradam compõe quando dispostos ao solo, tais como resíduos de construção, demolição, solos e rochas provenientes de escavações, vidros e certos plásticos e borrachas que não são facilmente decompostos.

Fonte: Lima (2008).

Vários autores discutiram sobre conceitos de resíduos começando por Amorim (2010), ele se expressou dizendo que a produção de resíduos está ligada diretamente ao modo de vida, cultura, trabalho, ao modo de alimentação, higiene e consumo humanos. Destaca as tecnologias e a produção de materiais artificiais, porém a preocupação com a reintegração desses materiais ao meio ambiente não tem sido alvo de preocupação pelas indústrias que a produzem.

Enquanto que Layrargues e Loureiro (2002) e (Guanabara *et al*, 2008) reforça a ideia destacada por Amorim ao afirmar que para cada tonelada de lixo gerada pelo consumo, vinte são geradas pela extração dos recursos e cinco durante o processo de industrialização. O fato é que se consome mais do que é realmente preciso, e assim, o desperdício que vem junto ao excesso de consumo. De acordo com Layrargues e Loureiro (2002) a obsolescência planejada tem acontecido quando as pessoas são obrigadas a consumir bens que se tornam obsoletos antes do tempo por conta que as mesmas não acompanham as tecnologias para o seu reuso ou conserto.

Os resíduos sólidos urbanos gerados nas cidades tem sido motivo de preocupação nas últimas décadas, pois têm causado crescente poluição e impactos socioambientais devido à disposição final inadequada. (SISINNO e MOREIRA, 1996; TRESSOLDI e CONSONI, 1998; TAKAYANAQUI, 2005 apud MELO, 2009). (HEMPE; NOGUERA, 2012).

Além dos resíduos sólidos urbanos nos deparamos com os resíduos sólidos industriais. Atualmente, há mais de sete milhões de produtos químicos conhecidos, e a cada ano outros milhares são descobertos. Isso dificulta, cada vez mais, o tratamento efetivo do resíduo. (SCHEREN 2004).

Para caracterizar um resíduo sólido industrial, o primeiro passo é saber quais as operações geradoras dos resíduos nas diversas etapas do processamento industrial, pois, dessa forma, podem-se obter informações tais como: produtos utilizados no processo, quantidades, características físicas, químicas e biológicas, entre outras (PRIM, 1998). Como o lodo é um resíduo industrial têxtil estudado no exposto trabalho carrega com ele uma diversidade de metais, como é mostrado no Quadro 4, que podem apresentar uma série de riscos à saúde.

Quadro 4. Principais metais usados na indústria, suas fontes e riscos à saúde.

Metais	Origem	Efeitos
Alumínio	Produção de artefatos de alumínio; serralheria; soldagem de medicamentos (antiácidos) e tratamento convencional de água.	Anemia por deficiência de ferro; intoxicação crônica.
Arsênio	Metalurgia; manufatura de vidros e fundição.	Câncer (seios paranasais)
Cádmio	Soldas; tabaco; baterias e pilhas.	Câncer de pulmões e próstata; lesão nos rins.
Chumbo	Fabricação e reciclagem de baterias de autos; indústria de tintas; pintura em cerâmica; soldagem.	Saturnismo (cólicas abdominais, tremores, fraqueza muscular, lesão renal e cerebral)
Cobalto	Preparo de ferramentas de corte e furadoras.	Fibrose pulmonar (endurecimento do pulmão) que pode levar à morte
Cromo	Indústrias de corantes, esmaltes, tintas, ligas com aço e níquel; cromagem de metais.	Asma (bronquite); câncer.
Fósforo amarelo	Veneno para baratas; rodenticidas (tipo de inseticida usado na lavoura) e fogos de artifício.	Náuseas; gastrite; odor de alho; fezes e vômitos fosforescentes; dor muscular; torpor; choque; coma e até morte.
Mercúrio	Moldes industriais; certas indústrias de cloro-soda; garimpo de ouro; lâmpadas fluorescentes.	Intoxicação do sistema nervoso central

Níquel	Baterias; aramados; fundição e niquelagem de metais; refinarias.	Câncer de pulmão e seios paranasais
Fumos metálicos	Vapores (de cobre, cádmio, ferro, manganês, níquel e zinco) da soldagem industrial ou da galvanização de metais.	Febre dos fumos metálicos (febre, tosse, cansaço e dores musculares) - parecido com pneumonia.

Fonte: <http://www.ambientebrasil.com.br/>

Além desses metais a indústria elimina resíduo por vários processos. Alguns produtos, principalmente os sólidos, são amontoados em depósitos, enquanto que o resíduo líquido é geralmente, despejado nos rios e mares, de uma ou de outra forma.

1.6 Características do lodo de estação de efluente

O resíduo de estação de tratamento de efluente industrial (ETEI), denominado popularmente “lodo”, consiste em um corpo semissólido, constituído por aproximadamente 95% de água e 5% de sólidos. Sua constituição depende das matérias primas e insumos utilizados no processo produtivo e do tipo de sistema de tratamento adotado, biológico ou físico-químico. O efluente que dá origem ao lodo contém fiapos de algodão ou fios rompidos e substâncias provenientes de insumos tais como, engomantes, corantes, surfactantes, etc. Partes destes elementos contêm elevada biodegradabilidade, sendo facilmente tratados pelos sistemas. (SANEPAR, 1999).

Outros, porém, possuem baixíssima biodegradabilidade, ocasionando a permanência de determinadas substâncias nos resíduos do tratamento, determinando características e limitando o potencial de aproveitamento. O lodo biológico aeróbio, ou seja, tratado com elevada oferta de oxigênio, é obtido geralmente, por meio dos tratamentos “Lodo Ativado Convencional” e “Reator Aeróbio com Biofilme – Alta Carga”. Neste processo, a biomassa de microrganismos aeróbios, gerada em virtude da remoção da matéria orgânica é retirada com frequência das ETEI’s ao se tornar excedente. A esta dá-se o nome de lodo biológico. (BRAILE; CAVALCANTI, 1993). Existem etapas de tratamento do lodo de efluente para melhor eficiência na sua utilização como:

Secagem e Desidratação: A secagem tem como objetivo primário diminuir a umidade presente no lodo, como uma consequência do calor aplicado. Na secagem, a taxa na qual ocorre a evaporação do líquido depende da condutividade térmica do resíduo sólido a ser seco e dos pontos aí observa-se que ocorre a desidratação de água, principalmente reduzindo o volume a remoção de compostos voláteis, combustíveis e matéria orgânica é o veículo para espalhamento de poluentes que se encontram agregados aos resíduos sólidos de ebulição dos constituintes líquidos voláteis a serem evaporados (LIMA JR, 2001 e BITENCOURT, 2002;).

Solidificação/Estabilização: a solidificação é uma forma de pré-tratamento que gera uma massa sólida monolítica de resíduo tratado, melhorando tanto a sua integridade estrutural, quanto a sua característica física, tornando assim mais fácil o seu manuseio e transporte. A estabilização, por sua vez consiste em um estágio de pré-tratamento por meio do qual os constituintes perigosos de um resíduo são transformados e mantidos nas suas formas menos solúveis ou menos tóxicas. Os inconvenientes de odor, a redução de organismos patogênicos é retirada através de métodos químicos e biológicos quanto às características físicas do resíduo, estas podem ou não ser alteradas e melhoradas. (CETESB, 1993)

Destino final do lodo têxtil: As principais alternativas mais utilizadas para disposição de lodo industrial podem ser Segundo Lora *et al* (2000); CETESB (1993): Aterros sanitário-industriais; incineração; - estabilização/solidificação; - disposição em solos agrícolas constituintes do rejeito, resultando de modo geral em cargas ambientalmente mais aceitáveis por isso essas técnicas são muito utilizadas para a redução de carga orgânica (DQO e DBO).

1.7 Parâmetros agrícolas do lodo como condicionante/fertilizante do solo e presença de metais pesados.

A agricultura orgânica não constitui uma tarefa simples, pois envolve uma série de processos agrícolas que constituem do conhecimento básico de que a fertilidade do solo é função direta da matéria orgânica contida no solo. (PACHECO 2002).

Uma estratégia que pode viabilizar a agricultura orgânica é o cultivo em ambientes protegidos, como estufas agrícolas, que permitem o controle de aeração, umidade do ar e temperatura do ambiente, tornando-o mais adequado para o cultivo. (JUNIOR, 2015; OLIVEIRA, 2014).

A aplicação de lodo biológico no solo pode colaborar para a melhoria de suas características físicas e químicas, em razão variável, a depender das características preexistentes neste. Isso, pois, trata-se de um resíduo orgânico, no qual também estão presentes nitrogênio, fósforo, potássio e micronutrientes.

Pode-se utilizar o lodo como fertilizante/condicionante para a recuperação de áreas degradadas com a transformação do resíduo por micro-organismos e processos enzimáticos. A matéria orgânica se torna disponível ao solo, atuando na cimentação entre partículas melhorando a estruturação da aeração para melhor infiltração da água servindo para o plantio de culturas vegetais, multiplicando assim, as atividades da micro e macrofauna, que aceleram a ciclagem dos nutrientes. (ANDREOLI, 2001).

O controle de pH para o aproveitamento do lodo é na faixa de 6,0 e 6,5 fora dessa faixa há absorção de alguns nutrientes e indisponibilidade de outros por isso os metais pesados podem se acumular nas plantas, impedindo o funcionamento satisfatório das suas funções vitais. Assim como as características do lodo, é de suma importância que o manejo seja adequado ao tipo de solo e ao cultivo de acordo com o tratamento. (USEPA, 2003).

A presença de compostos tóxicos no lodo; ou ainda a presença de sódio e potássio ocasiona o “efeito salino”. Benvenuti (2014) observou os efeitos ambientais da incorporação de lodo sobre o desenvolvimento do vegetal e caracterização que apontava a presença, além dos limites permitidos pela ABNT NBR 10.004/2004, dos elementos: Al (alumínio), Pb (chumbo) e Fe (ferro). Ao longo do experimento houve um decréscimo destes elementos. O chumbo, inclusive, se enquadrou em um teor aceitável. Para a autora, o resultado foi atribuído ao tipo de cultivo, o eucalipto, que na ocasião atuou no solo como agente fitorremediador de metais pesados.

1.8 Ecotoxicologia

Pode ser entendida como a junção de ecologia e toxicidade. Ecologia é o estudo da interação dos seres vivos entre si e com o meio ambiente em que vivem. Toxicologia é uma ciência que relaciona os tipos de efeitos causados por substâncias químicas e bioquímicas compreendendo os processos biológicos responsáveis por tais efeitos, levando em consideração a sensibilidade de diferentes tipos de organismos. O objetivo da ecotoxicologia consiste na avaliação do grau de impacto causado por rejeitos industriais e pode ser feito por duas abordagens, as quais podem

e devem ser integradas: tanto na análise química como também na utilização dos biotestes. (UESPA, 2010 e CHAPMAN, 2002).

Um bioteste consiste em colocar um organismo vivo conhecido como “organismo-teste” em contato com uma substância química (ou mistura complexa) com o intuito de observar um efeito tóxico. A toxicidade será evidenciada pela observação da morte ou por uma modificação no crescimento ou na fisiologia do organismo. Os organismos-teste mais empregados são algas, bactérias, microcrustáceos e peixes, entre outros, de acordo com o nível trófico proposto. (REGINATTO, 1998).

Os ensaios de toxicidade aguda ou de efeito imediato são definidos como aqueles que avaliam os efeitos severos e rápidos sofridos pelos organismos-teste expostos ao agente químico, em um curto período de tempo, em geral, de 0 a 96 horas. (ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006).

Estes ensaios determinam a concentração do agente tóxico que causa mortalidade ou outra manifestação que a anteceda, como o estado de imobilidade, a 50% dos organismos-teste após o período do ensaio. (MAGALHÃES e FERRÃO FILHO, 2008; ZAGATTO e BERTOLETTI, 2006).

1.9 Polos têxteis de Pernambuco

O setor têxtil, incluindo confecções e vestuário, possui grande relevância dentro da economia internacional, nacional e regional, sendo forte gerador de empregos. Para Muniz e Pedro (2011), os municípios de Brejo da Madre de Deus, Santa Cruz do Capibaribe, Taquaritinga, Toritama, Vertentes, Surubim, Pesqueira, Belo Jardim, Caruaru, Agrestina, Cupira, Riacho das Almas e Gravatá compõem o polo de confecção do Agreste Pernambucano. Esses municípios que também se localizam no semiárido nordestino, dispõem de características geofísicas.

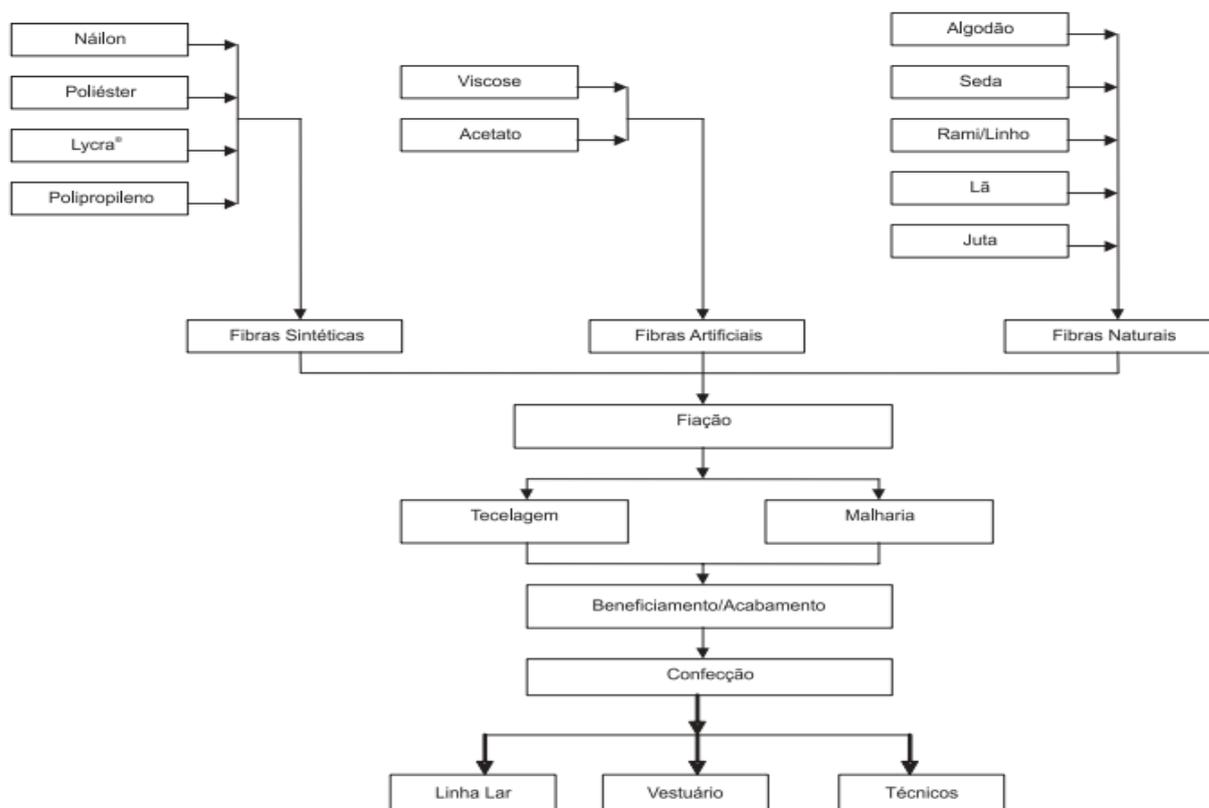
Aproximadamente 75% da atividade industrial relacionada ao segmento do vestuário encontram-se naquela região, tendo ainda a RMR – Região Metropolitana do Recife. (VIANA, 2005).

No Estado de Pernambuco Moutinho, Raposo e Campos (2010) definem que, atualmente que a expressão “Arranjo Produtivo Local” (APL) significa a concentração de produtores de roupas em cidades como Santa Cruz do Capibaribe, Toritama e Caruaru tem sido notado desde, pelo menos, um quarto de século. No começo,

chamava-se o produto genérico ali fabricado de “sulanca”, as “feiras da sulanca” e já houve o “polo da sulanca”, mas já em 2002 considera-se como “Polo de Confeções do Agreste”. (SEBRAE, 2012).

A cadeia produtiva têxtil e de confecções está organizada em três blocos. A cadeia principal, no centro, apresenta o processo de produção de tecidos, fios e malhas com algodão ou fibras sintéticas têxteis (Figura 1), conforme é mostrado abaixo.

Figura 1. Cadeia produtiva têxtil



Fonte: (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2004)

Estima-se que Pernambuco conte, atualmente, com 342 empresas de fabricação de produtos têxteis e 1.827 empresas atuando na produção de confecções e artigos do vestuário e acessórios, as quais estão distribuídas em diferentes segmentos. (BNDES, 2004).

1.10 Quimiometria

A quimiometria pode ser definida como a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e de lógica formal para o tratamento de dados químicos, de forma a extrair

uma maior quantidade de informações e melhores resultados analíticos (MASSART *et al.*, 1998). Conforme o objetivo do estudo, a quimiometria pode ser dividida em algumas áreas muito estudadas atualmente como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, com análise de PCA exclusivamente.

A quimiometria é uma área para planejar, aperfeiçoar ou selecionar procedimentos de medidas e experimentos, bem como extrair o máximo da informação química relevante, com a análise de dados químicos (JACONI, 2011; ROGGO *et al.*, 2007). Estes procedimentos começaram a ser implementados formalmente em meados dos anos 70, consolidando-se com a chegada do computador nos laboratórios químicos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006). Segundo Jaconi (2011), a quimiometria surgiu devido à imprescindibilidade de se desenvolver novos métodos estatísticos e matemáticos para analisar a grande quantidade de dados produzidos por instrumentos analíticos comandados por computadores, permitindo a utilização da estatística multivariada para maior extração de informações de dados químicos.

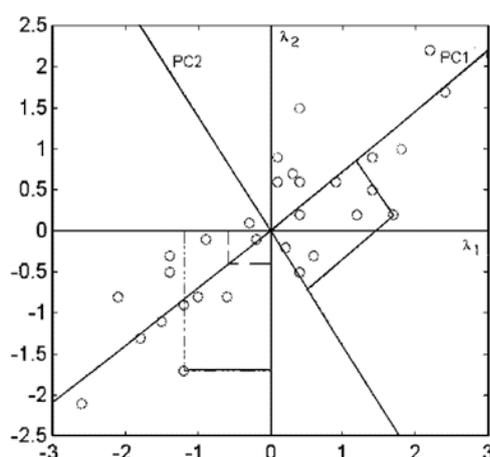
É comum que em otimizações de técnicas analíticas surja a necessidade de se avaliar a sensibilidade que é afetada por alguns fatores. Como investigar os efeitos de todos esses fatores minimizando-se o trabalho necessário e o custo dos experimentos usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos (NETO *et al.*, 2003). Planejamentos experimentais são usados para obter um método com características desejáveis de maneira eficiente. Isso significa entender o efeito dos fatores (planejamento fatorial) e modelar a relação entre Y e X (metodologia de superfície de resposta) (MASSART *et al.*, 1998).

1.10.1 Os principais métodos da Quimiometria

Dois métodos que preenchem estes requisitos são: PCR (*Principal Component Regression*) e PLS (*Partial Least Squares*) significa quadrados mínimos parciais então a escolha dos mesmos neste tutorial. Estes dois métodos são consideravelmente mais eficientes para lidar com ruídos experimentais, colinearidades e não linearidades. Todas as variáveis relevantes são incluídas nos modelos via PCR ou PLS, o que

implica que a calibração pode ser realizada eficientemente mesmo na presença de interferentes, não havendo necessidade do conhecimento do número e natureza dos mesmos. Os métodos PCR e PLS são robustos, isto é, seus parâmetros praticamente não se alteram com a inclusão de novas amostras no conjunto de calibração. Em especial o método PLS tem se tornado uma ferramenta extremamente útil e importante em muitos campos da química, como a físico-química, a química analítica, a química medicinal, ambiental e ainda no controle de inúmeros processos industriais. (SOUZA e POPPI, 2012). A Figura 2 ilustra uma análise de PCA.

Figura 2. Análise de principais componentes (PCA) em relação ao espalhamento das amostras.



Fonte: Souza e Poppi, 2012.

A base fundamental da maioria dos métodos modernos para tratamento de dados multivariados é o PCA que consiste numa manipulação da matriz de dados com objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de "fatores". Constrói-se um novo sistema de eixos (denominados rotineiramente de fatores, componentes principais, variáveis latentes ou ainda, auto vetores) para representar as amostras, no qual a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões. (NETO, 1998).

A Análise de Componentes Principais – PCA, segundo Moraes *et al* (2013) configura um método que pode ser usado para reduzir as dimensões de dados multivariados na determinação de dados parâmetros. Esse método permite representar os dados através de combinações lineares dos dados originais para que as primeiras poucas variáveis novas resultantes respondam por um conjunto de várias informações disponíveis tanto possíveis. Se uma redundância substancial estiver

presente no conjunto de dados então é possível explicar a maioria das informações de forma direta os dados e sua subsequente uma direta visualização.

Um das principais razões para utilização de PCA é o fato que o método oferece em geral, representações gráficas de baixa dimensão, com razoável precisão para problemas multivariados. (Silva *et al.* 2005).

Com o intuito de entender como funciona o método PCA, será usado um exemplo pedagógico simples com duas variáveis. A figura acima mostra o gráfico bidimensional de um conjunto de 30 amostras ($n = 30$). A matriz de dados consiste, neste caso, de duas colunas ($m = 2$) representando as medidas de intensidades registradas para dois comprimentos de onda l_1 e l_2 nas 30 amostras. Cada linha da matriz de dados é representada por um ponto no gráfico. Em termos geométricos a função das componentes principais é descrever a variação ou espalhamento entre os pontos usando o menor número possível de eixos. Isto é feito definindo novos eixos e componentes principais, que se alinham com os dados. Note que nem l_1 nem l_2 descrevem a maior variação nos dados. No entanto, a primeira componente principal PC1, tem uma direção tal que descreve o máximo espalhamento das amostras, mais que qualquer uma das duas variáveis originais.

Além disto, a percentagem da variação total nos dados descrita por qualquer componente principal pode ser previamente calculada. (SOUZA e POPPI, 2012).

Neste exemplo, PC1 descreve 92,5% da variação e PC2, ortogonal a PC1, é estimada para descrever a máxima variação restante, isto é, 7,5%. As novas coordenadas das amostras, no novo sistema de eixos das componentes principais mostradas pela linha cheia na são denominadas de "scores". Cada componente principal é construída pela combinação linear das variáveis originais. Os coeficientes da combinação linear (o peso, ou quanto cada variável antiga contribui) são denominados de "loadings" e representados pelas linhas tracejadas. (JACONI 2011).

1.10.2 Similaridade de dados (clusterização).

Distinta do conceito de classificação, a clusterização (agrupamento por similaridade) é uma técnica mais "primitiva" na qual nenhuma suposição é feita a respeito dos grupos. Ao contrário da classificação, a Clusterização não conta com classes predefinidas e exemplos de treinamento de classes rotuladas, sendo assim realiza uma forma de aprendizado não supervisionado.

O primeiro registro publicado sobre um método de Clusterização foi feito em 1948, com o trabalho de Soresen *et al.* (1948) sobre o Método Hierárquico de Ligação Completa. Desde então mais de uma centena de algoritmos distintos de clusterização já foram definidos. Qualquer método de clusterização é definido por um algoritmo específico que determina como será feita a divisão dos casos nos clusters distintos e todos os métodos propostos são fundamentados na ideia de distância ou similaridade entre as observações e definem a pertinência dos objetos a cada cluster segundo aquilo que cada elemento tem de similar em relação a outros pertencentes do grupo.

A ideia básica é que elementos que componham um mesmo cluster devem apresentar alta similaridade (sejam elementos bem parecidos, seguem um padrão similar), mas devem ser muito dissimilares de objetos de outros clusters. Em outras palavras, toda clusterização é feita com objetivo de maximizar a homogeneidade dentro de cada cluster e maximizar a heterogeneidade entre clusters. (ZAR, 1996).

Quando o interesse é verificar como as amostras se relacionam, ou seja, o quanto estas são semelhantes segundo as variáveis utilizadas no trabalho, destaco dois métodos que podem ser utilizados: a análise por agrupamento hierárquico (HCA) e a análise por componentes principais (PCA).

Quando a finalidade principal é fazer previsão, por exemplo, quando temos muitas variáveis independentes e queremos encontrar uma variável dependente, a regressão linear múltipla e redes neurais são métodos indicados para esta situação. Com uma finalidade bem diversa, existem métodos de análise multivariada que podem ser usados na etapa inicial de uma pesquisa, na própria escolha das variáveis que descreverão o sistema. (CLARKE, 1993).

Os métodos estatísticos são escolhidos de acordo com os objetivos da pesquisa, por isto, mostrar, predizer ou aperfeiçoar e são obtidos por diferentes métodos. Portanto, a estatística multivariada, com os seus diferentes métodos, difere de uma prateleira de supermercado abarrotada de produtos com a mesma função, pois cada método tem sua fundamentação teórica e sua faixa de aplicabilidade. Vamos apresentar aqui dois destes métodos para aprofundar melhor a teoria subjacente e explicar suas aplicações.

De acordo com Neto *et. al* (2004). Análise de agrupamento Hierárquico (HCA) A análise de agrupamento hierárquico consiste no tratamento matemático de cada

amostra como um ponto no espaço multidimensional descrito pelas variáveis escolhidas.

Existem várias maneiras de calcular a distância entre dois pontos, a mais conhecida e utilizada é a distância euclidiana, pois corresponde ao sentido trivial de distância no plano. Relembrando que, para duas variáveis, corresponde a aplicação do teorema de Pitágoras ($a^2=b^2 + c^2$): O comprimento da hipotenusa (a) é igual à raiz quadrada da soma dos quadrados dos comprimentos dos catetos (NETO, 2004).

Baseada nesta matriz de proximidade entre as amostras, se constrói um diagrama de similaridade denominado dendrograma (dendr(o) = árvore). Existem várias maneiras de aglomerar matematicamente estes pontos no espaço multidimensional para formar os agrupamentos hierárquicos. Cada um corresponde a um algoritmo específico (ou seja, o modo particular como os cálculos serão feitos pelo computador), que usa as informações da matriz de proximidade para criar um dendrograma de similaridade. (SOUZA, 2015).

A interpretação de um dendrograma de similaridade entre amostras fundamenta-se na intuição: duas amostras próximas devem ter também valores semelhantes para as variáveis medidas. Ou seja, elas devem ser próximas matematicamente no espaço multidimensional. Portanto, quanto maior a proximidade entre as medidas relativas às amostras, maior a similaridade entre elas.

O dendrograma hierarquiza esta similaridade de modo que podemos ter uma visão bidimensional da similaridade ou dissimilaridade de todo o conjunto de amostras utilizado no estudo. Quando o dendrograma construído é das variáveis, a similaridade entre duas variáveis aponta forte correlação entre estas variáveis do conjunto de dados estudado. Os dendrogramas de amostras são mais comuns. (SOUZA, 2015).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Propiciar estudos com o lodo têxtil em aspectos de toxicidade e como ele pode ser reutilizado como resíduo sólido em âmbitos da química ambiental e de metais e estatístico com critérios da ecotoxicologia para o seu reaproveitamento.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar por PCA as amostras dos lodos para análise de metais com sua toxicidade, matéria orgânica, pH e potencial eletroquímico.
- Correlacionar os mesmos critérios através das análises de similaridade dos metais encontrados no lodo bem como suas características químicas através do dendrograma.

3. METODOLOGIA

3.1 Experimento nº 1 - análise da matéria orgânica, pH e Ep(v) dos lodos

Foram analisadas 4 amostras do lodo provenientes diferentes indústrias têxteis do interior do agreste pernambucano medindo assim o seu pH sua energia potencial eletroquímica e quantidade de matéria orgânica para verificar a finalidade e reaproveitamento desse resíduo.

3.1.1 Coleta e Procedimentos de Secagem

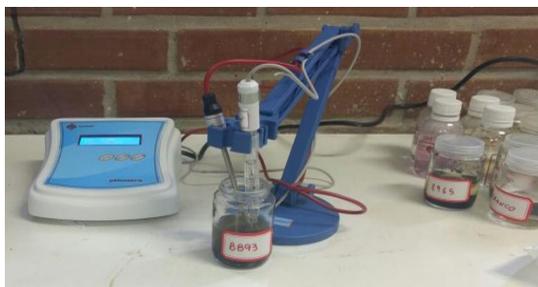
Foram coletados 2 kg de amostras para cada tipo de lodo de 4 estações de tratamento diretamente do leito de despejo de cada indústria têxtil. As amostras foram colocadas em sacos plásticos, etiquetadas e transportadas até ao laboratório da UFRPE. Antes de secar as 4 amostras realizou-se um pré-tratamento de retirada de restos de tecidos grudados. Para esse fim os resíduos foram peneirados com peneira de 63 µm. Após isso, os resíduos foram levados à estufa com temperatura de aproximadamente 60°C para a sua secagem e total retirada da sua umidade para não interferir nos resultados de pH e principalmente da M.O (Matéria Orgânica). Esse procedimento durou 48 horas após o aquecimento o resíduo sólido (lodo) foi macerado no cadinho de porcelana com auxílio de um pistilo de madeira colocados em recipientes de vidros para os ensaios supracitados.

3.1.2 Caracterização do lodo - medição do pH e Ep(v)

Para essa caracterização foi utilizado um béquer de 250ml e dentro dele uma mistura de 50g de lodo e 100ml de água destilada foi adicionada. As amostras foram

agitadas com bastão de vidro cerca de 6 horas para homogeneização da solução. A Figura 3 evidencia o aparato utilizado nas medidas;

Figura 3. Determinação de pH das amostras.



3.1.3 Matéria Orgânica

A determinação de umidade e de matéria orgânica total foi realizada pelo método de Kiel (1985) e foram feitos os seguintes procedimentos: Primeiramente pesou-se cerca de 10 gramas de cada amostra de lodo seco foi adicionada ao cadinho de porcelana para queima em mufla.

Lavou-se uma cápsula de porcelana com água destilada e levou-se à mufla a 600°C por 8 horas, em seguida colocou-se no dessecador até resfriamento total. Determinou-se sua massa, identificada como P_s (massa total). Pesou-se a amostra, obtendo-se P_m (massa final). Em seguida, levou-se a cápsula contendo a amostra à estufa (100-110°C), durante um período mínimo de 16 horas. Deixou-se esfriar no dessecador por 30 minutos e pesou-se, obtendo-se P_m . Com os valores de P_s , calculou-se a umidade por meio da equação abaixo.

$$\%MO = \left(\frac{P_s - P_m}{P_s} \right) \times 100$$

Onde:

$\%MO$ - Matéria orgânica em porcentagem;

P_s - Massa total ou inicial;

P_m - Massa após ser submetida à combustão.

3.2 Experimento nº 2 - avaliação ecotoxicológica das amostras do lodo

A avaliação ecotoxicológica é de extrema importância para o controle, regulamentação e classificação das substâncias tóxicas quanto a seu potencial de risco ambiental sendo assim são as etapas iniciais no processo de análise do risco ambiental. Muitos ensaios também são realizados com o propósito de avaliar tanto a sensibilidade relativa de organismos aquáticos em relação a determinado agente tóxico de efluentes industriais.

3.2.1 Teste ecotoxicológico dos lodos 1,2,3 e 4

O organismo-teste utilizado foi o pequeno crustáceo da ordem Cladocera espécie *Daphnia similis*. As amostras foram identificadas como lodo 1, lodo 2, lodo 3 e lodo 4

De antemão os ensaios de toxicidade seguiram as normas da NBR 12.713 seguindo a (ABNT, 2009).

O ensaio se deu com organismos jovens (com idade de 2 a 24 horas) às amostras de água foram diluídas na proporção de 1:2 (50%), bem como à água de diluição (controle), durante um período de 48 horas, considerando-se as condições prescritas na referida norma.

Todas as amostras foram filtradas e submetidas à análise das variáveis: pH, para verificar se estão de acordo com as normas prescritas. Os testes foram realizados em triplicata. A Figura 4 ilustra o processo de preparação das amostras.

Figura 4. Recipientes com organismos-teste.



Vale salientar que foram utilizados recipientes de vidro transparentes com 100 mL de capacidade devidamente descontaminados com solução sendo utilizados 20 organismos por unidade experimental e previamente identificados; nos quais foram dispostos, 2g de lodo em cada amostra com água de diluição, onde permanecerem

por 48hs. Incubou-se a $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, sem iluminação nem alimentação, por 48 ± 3 horas. Durante o período do teste os recipientes foram cobertos com filme PVC para evitar a evaporação e prevenir alguma contaminação.

3.2.2 Análise de dados para os testes ecotoxicológicos

Os testes foram realizados contendo 20 neonatos pelo menos com 24 horas de nascido. Para se comparar os resultados foram utilizados dois métodos o primeiro de Burantini e o segundo teste de Bertolletti (2008), esses testes se tratam de uma análise toxicológica aguda porque utiliza uma única concentração e um único controle.

A orientação para análise dos resultados na análise dos dados, conforme estabelecido pela ABNT, a CETESB recomenda que seja adotado o teste t por bioequivalência no cálculo estatístico, conforme Bertolletti *et al* (2008) segundo a NBR 12713 conforme é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Constante de bioequivalência para ensaios ecotoxicológicos com espécies de água doce e marinha.

<i>Amostra</i>	<i>Espécie</i>	<i>Tipo de Ensaio</i>	<i>Efeito observado</i>	<i>Const. de bioequivalência</i>
Água	<i>Daphnia s.</i>	Agudo	Imobilidade	0,86
Efluente	<i>Daphnia s.</i>	Agudo	Imobilidade	0,73
Efluente	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crônico	Reprodução	0,79
Água	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Crônico	Reprodução	0,72

Fonte: CETESB, 2009.

Ainda conforme o mesmo autor, para as análises dos resultados agudos deverá ser verificado a homogeneidade de variância a partir do teste Bertolletti com parâmetros menores que 0,05 e normalidade dos dados Lilliefors também menores que 0,05. Para os dados com variância homogênea, aplicou-se o teste-t *Student*. Quando são encontradas na análise diferenças significativas entre o controle e os pontos da amostra então aquela amostra é considerada “tóxica”, e quando não há significância entre o controle e as amostras são consideradas “não-tóxicas” (ABNT, 2005).

3.3 Determinações dos metais das quatro amostras do lodo

A determinação da concentração dos metais presentes no lodo foi realizada por meio da extração ácida, com ácido fluorídrico e água régia que é a mistura dos ácidos clorídrico e nítrico concentrados sendo três partes do primeiro para uma parte do segundo em volume. Os procedimentos para o preparo da mistura para extração são os seguintes:

1. Preparar uma solução de água régia na proporção 1:3 (v/v) de HNO₃ e HCl;
2. Pesar cerca de 0,200 g do resíduo e colocar em frasco de Teflon. Adicionar 0,5 mL de água régia e 3 mL de ácido fluorídrico. Colocar o sistema em uma chapa de aquecimento e esperar até que o volume seja reduzido significativamente, ou seja, até que a amostra esteja solubilizada;
3. Retirar o sistema da chapa e esperar esfriar (em banho maria);
4. Adicionar 10 mL de água, 5 mL de H₃BO₃ 4% e 1 mL de HCl concentrado (fumegante) e levar o sistema novamente ao aquecimento até a solução adquirir um aspecto límpido;
5. Resfriar o sistema e transferir para um balão volumétrico de 100 mL completando o volume. Ao realizar a prática, deve-se tomar o cuidado de utilizar os balões volumétricos o mais breve possível para evitar a solubilização do silício, proveniente do vidro, devido à utilização do ácido fluorídrico e, utilizar recipiente de plástico para o armazenamento do extrato.

Para determinação dos elementos químicos no extrato da digestão ácida foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica para verificar a presença dos metais nas amostras do lodo.

3.4 Testes de similaridade das amostras dos lodos com as composições dos metais

Tendo como objetivo correlacionar, caracterizando os metais encontrados nas fontes de efluentes têxteis, aplicou-se a estatística descritiva, a fim de preparar os dados e posteriormente, aplicar técnicas de análise multivariada. Aplicou-se também a combinação de duas técnicas de análise multivariada, análise de conglomerados (agrupamento) e análise dos componentes principais (PCA). Na análise de conglomerados (AC), para padronização da matriz de amostras, utilizou-se o Método de Ward's e a distância euclidiana. (DOS SANTOS e AFONSO, 2013)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Experimento nº 1 - matéria orgânica, pH e potencial eletroquímico

O lodo têxtil apresenta, no geral, consistência pastosa e argilosa. É um composto de matéria orgânica e inorgânica e elementos químicos como: alumínio (Al), cromo (Cr), fósforo (P), magnésio (Mg), titânio (Ti), silício (Si) entre outros. (COGO, 2011). Estudos realizados por Galassi *et al* (2012) mostraram algumas propriedades do lodo têxtil (Tabela 2), no qual servirá de parâmetros para os resultados obtidos no experimento. Os resultados do trabalho que serão apresentados nas quatro amostras de lodo têxtil das indústrias do agreste pernambucano.

Tabela 2. Características do lodo têxtil.

<i>Parâmetros</i>	<i>Lodo</i>
Aspecto	Levemente úmido
pH	6,52
Matéria orgânica (%)	43,20
Umidade (%)	20,73

Fonte: Galassi e Barbosa, 2012.

Com isso os resultados do trabalho são explanados na Tabela 3 com parâmetros além da matéria orgânica e pH, também o potencial redox Eh(v) dos lodos 1, 2, 3 e 4 das lavanderias têxteis do interior do estado de Pernambuco.

Tabela 3. Parâmetros da matéria orgânica pH e potencial eletroquímico.

<i>Tratamento</i>	<i>pH</i>	<i>Eh(mv)</i>	<i>Matéria orgânica (%)</i>
Lodo 1	4,54	+148	66,9
Lodo 2	6,68	+24	49,3
Lodo 3	7,54	-27	35,7
Lodo 4	5,08	+118	58,4

O lodo 2 do respectivo trabalho além de ter as características muito próximas conforme a Tabela 3 e diante de estudos realizados por Castro *et al* (2012) comprovam que o lodo apresentando pH 6,68 e matéria orgânica de 49,3% pode ser utilizado como bloco cerâmico acústico conforme a NBR 10004/2004.

Apresentando caráter úmido, o lodo 3 tem pH de 7,54 e características semelhantes como é possível se observar na Tabela 04.

Tabela 4. Características do lodo têxtil, pH e matéria orgânica.

<i>Parâmetros</i>	<i>Lodo</i>
Aspecto	Pastoso
pH	7,5
Matéria orgânica (%)	41

Fonte: Almeida, 2015.

O lodo 3 apresenta aspecto pastoso comparando com a tabela 4, além de possuir pH 7,54 e matéria orgânica de 35,7%, exercendo um papel muito importante na química das argilas e na fabricação de blocos cerâmicos pela a sua composição argilosa e em função das trocas catiônicas na estrutura de argilominerais.

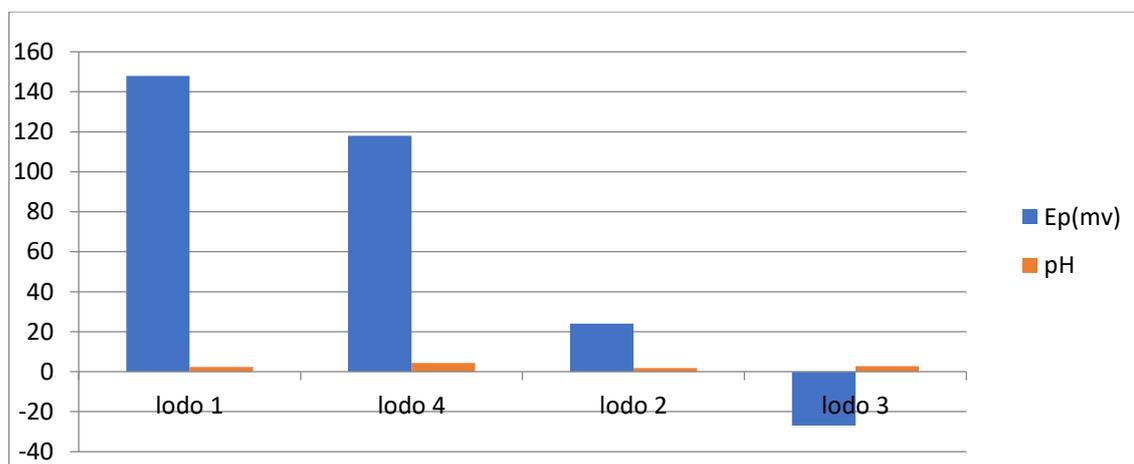
Lodos que apresentam pH nessa faixa e pelas normas NBR-10004-2004 são classificados como resíduo classe II; ou seja, não-perigoso. O pH encontrado para o lodo bruto quatro foi de 5,08 e 58,8% de matéria orgânica. Esse valor é atribuído à mistura de componentes utilizados nos processos de tingimento e lavagem, que geram o efluente.

Geralmente valores de pH do solo de 4 a 6, indicam a presença dos minerais: hematita (Fe_2O_3) e alumina (Al_2O_3), que influenciam muito o comportamento de plasticidade das argilas analisadas, bem como a capacidade de retenção de água no bloco cerâmico segundo Almeida *et al* (2009), como o caso do lodo 1 apresenta características parecidas, com pH 4,54 apresentados na tabela 3 e o lodo 4 com pH de 5,08

4.1.1 Correlação do Eh-pH das 4 amostras de lodo com influências da matéria orgânica.

O lodo 3 tem pH 7,54 com potencial químico redutor de -27mv. Verificando que com o aumento do pH causou um deslocamento de potencial para o lado negativo (catódico) em condições redutoras presentes. O Gráfico a seguir mostra a relação do pH em função do potencial eletroquímico e descreve que quanto maior o pH menor é o potencial redutor das amostras do lodo em função da sua matéria orgânica que diminui o potencial redutor dos lodos. Ao aumentar o pH nota-se diminuição do íon H⁺ provenientes das fibras na técnica de mercerização de tecidos onde possui grupos de hidroxilas disponíveis.

Gráfico 1. Relação Ep(mv) - Potencial Eletroquímico e pH.



De acordo com o Gráfico 1, o lodo 1 apresentou pH de 4,54 e potencial redutor de +148mv pela quantidade de matéria orgânica ser bem considerável de 66,9%. O fato se deve a adsorção de fósforo e outros metais como o potássio podem influenciar nessas características do lodo. Com o aumento do pH para 6,88 do lodo 2 e diminuição da matéria orgânica há uma redução do potencial redutor.

4.2 Testes ecotoxicológicos dos lodos 1, 2, 3 e 4

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nos testes ecotoxicológicos às amostras dos quatros lodos durante 48h.

Tabela 5. Resultados dos ensaios de toxicidade após tratamento estatístico com amostras dos lodos.

<i>Tratamento</i>	<i>pH</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Valor de p</i>	<i>Toxicidade aguda teste T</i>
Lodo 1	5,0	000±0,00	0,00	T
Lodo 2	8,0	14,00 ±3,00	0,0089	NT
Lodo 3	6,0	13,00 ±2,64	0,0039	T
Lodo 4	6,0	0,00±0,00	0,00	T
Controle	7,0	18,33±1,52	x	Controle

T = mortalidade significativa dos organismos em até 48h.

NT = não há diferença significativa na sobrevivência em relação ao grupo controle em nível de $p>0,05$.

X = não calculado

4.2.1 Mortalidade do organismo-teste na presença dos lodos 1,3 e 4

De acordo com a tabela 5 após realizar os testes *D. similis* com os lodos, dos organismos imóveis, assim quantificados aqueles incapazes de nadar na coluna d'água durante um período de até 15 segundos após uma leve agitação do recipiente ou aqueles flutuantes na superfície, mesmo que apresentando movimento, obtendo-se a porcentagem de organismos imóveis em cada concentração (100% e 50%).

4.2.2 Toxicidade dos lodos 1, 3 e 4

Existe um controle positivo, que atua em testes de toxicidade detectando efeitos fora da variação normal, mediante a utilização de uma série de múltiplas concentrações. Representam assim, um meio de detectar mudanças no desempenho dos organismos-teste e de avaliar a precisão destes testes.

De acordo com a norma utilizada, a sensibilidade dos organismos deve ser avaliada periodicamente através de testes de sensibilidade com substância de referência e o valor obtido deve estar compreendido num intervalo de ± 2 desvios padrão em relação aos valores médios obtidos anteriormente para a mesma espécie, que corresponde à solução-controle.

A alta toxicidade do resíduo remanescente da extração sugere a presença de agentes tóxicos que podem ser de natureza orgânica oriundos de corantes azos ou corantes inorgânicos pré-metalizados.

Conforme a Tabela 5 descreve, os lodos 1, 3 e 4 são considerados tóxicos porque há mortalidade significativa dos organismos na presença desses lodos. O lodo 2 não apresentou toxicidade nas concentrações analisadas e a percentagem de imóveis foram significativamente maiores para os outros lodos.

4.2.3 Análise estatística e parâmetros físico-químicos

Considerando a faixa de pH das soluções-teste, com valor mínimo de 7 que é o controle e o máximo de 8 observou-se que esses valores estão concordantes com o preconizado pela NBR 15088/2004, para o teste de toxicidade aguda com a *Daphnis similis* que é o mesmo do peixe *Danio rerio* é entre 5,0 a 9,0.

Os baixos valores de desvio padrão obtidos para os dados do número de mortes dos organismos-testes nas a concentrações das amostras dos lodos é devido à diluição das soluções faz com que os valores destes parâmetros modifiquem gradualmente. Os resultados obtidos para a temperatura apresentaram um valor mínimo de 24,8 °C e máximo de 27 °C estão dentro do previsto para o ensaio, que segundo a NBR 15088/2004 deve ser de no máximo de 27 °C e mínimo de 23 °C.

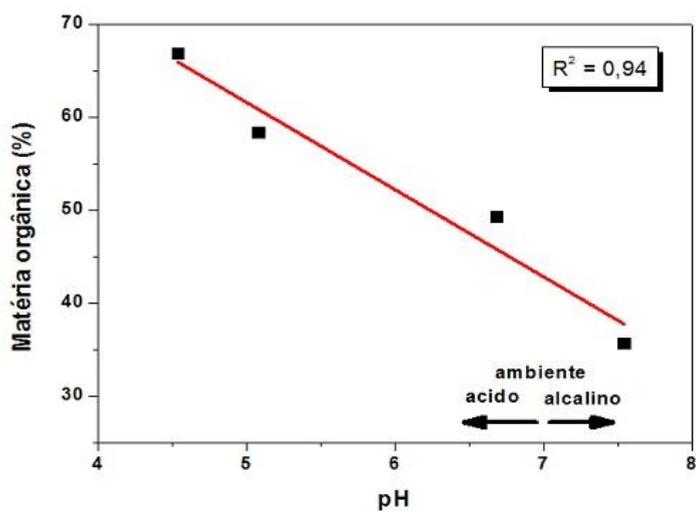
Realizou-se a análise de variância nos dados dos parâmetros físico-químicos em três tempos (0 hora, 24 horas e 48 horas) e com os 4 lodos, com o objetivo de comparar as médias das variâncias para saber se existe homogeneidade entre eles.

Observou-se que os valores de variância entre os grupos pelo teste T Student os valores de significância entre os parâmetros analisados são menores do que 0,05 (variaram entre 0,00, 0,0039 e 0,0089). Isso se significa que nenhum parâmetro teve diferença amostral significativa, e a probabilidade de se encontrar um erro amostral é pequena, portanto pode-se concluir que as análises dos parâmetros físico-químicos satisfazem a hipótese de homogeneidade das variâncias.

Uma averiguação do comportamento da matéria orgânica pôde ser descrita comparando-se com o pH de acordo com a (gráfico 2) onde está evidenciado o coeficiente de correlação linear de 0,94. Observa-se também uma dependência decrescente neste comportamento, onde quanto maior o pH do meio, menor é o teor da matéria orgânica fator que explica a dominância uma complexação

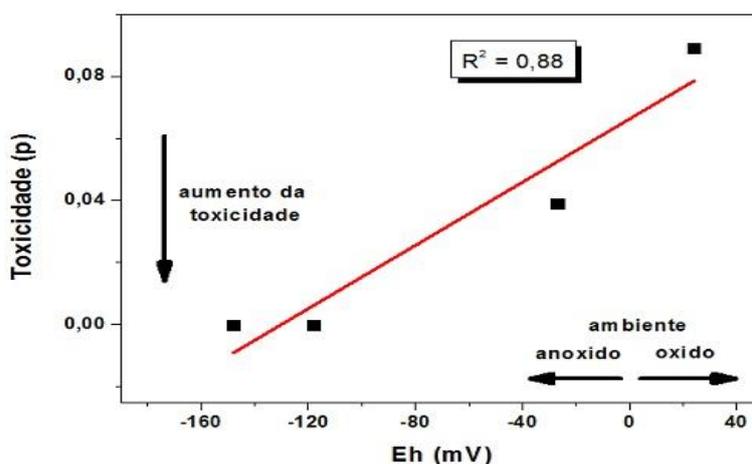
predominantemente de compostos com caráter mais alcalino resultando em uma solução de caráter mais ácido. Fato que poderia explicar a baixa quantidade de metais em lodo com maior quantidade de matéria orgânica, uma vez que o ambiente ácido proporciona a maior mobilidade de íons metálicos e assim poderiam ser removidos durante o processo da estação de tratamento de efluentes.

Gráfico 2. Correlação entre M.O e pH.



Ainda para descrever o ambiente de deposição dos lodos estudados do (gráfico 3) mostra o coeficiente de correlação linear de 0,88, representando a dependência da toxicidade com as condições de oxirredução do meio. Observa-se que o potencial redutor pode ser uma característica que delinea a toxicidade do meio em que o elutriado do lodo foi analisado.

Gráfico 3. Correlação entre Ep(v) e a Toxicidade.



Assim, pode-se sugerir que a diminuição dos valores de Eh(v), de um ambiente pouco oxidante para um ambiente francamente redutor acompanha o aumento da toxicidade do dos lodos. Um conjunto de compostos orgânicos provenientes das fibras como álcali celulose e corantes azos dos tecidos bem como compostos inorgânicos oriundos dos processos de tingimento e floculação como os carbonatos, sulfatos, hidróxidos de alumínio ou óxido de cálcio seriam os responsáveis para essa condição anóxica.

Esses resultados sugerem que os estudos para reuso desse lodo pode estar condicionado ao melhoramento das estações de tratamento de efluente na tentativa de minimizar ou até separar de forma efetiva os compostos orgânicos e inorgânicos. Uma vez que esse processo seja melhorado, podem-se propor alternativas para reutilização das fibras na indústria têxtil, os corantes recuperados para reutilização nos processos de tingimento, e os compostos inorgânicos mais concentrados serem destinados para reciclagem e reuso, dentro de suas possibilidades. Em todo caso o intuito sempre volta para uma reutilização como matéria prima local, diminuindo o custo com transporte e disposição em aterros, e substituindo alguma matéria prima em outros segmentos da indústria local.

4.3 Análise dos metais do Experimento 2

As quatro amostras de lodo têxtil foram submetidas a diversos procedimentos de análise para determinar suas características e posteriormente suas possíveis aplicações. Neste contexto foram analisados alguns metais pesados juntamente com elementos traços assim exemplificados (Al, As, B, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Y, Zn e Zr) além da matéria orgânica, pH, Eh e ecotoxicidade em amostras de lodo seco, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Resultados obtidos para os lodos secos.

	pH	Eh mV	M.O. %	p	Al %	As ppm	B ppm	Ba ppm	Ca %	Co ppm
S1 (lodo 1)	6,68	24	49,3	0,089	14,63	2,5	50	54	0,42	1,5
S2 (lodo 2)	4,54	-148	66,9	0	11,24	2,5	16	49	0,16	1,5
S3 (lodo 3)	5,08	-118	58,4	0	0,96	6	5	48	0,37	6
S4 (lodo 4)	7,54	-27	35,7	0,039	2,49	10	139	142	15	1,5

	Cr	Cu	Fe	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na
	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	%	%	ppm	%
S1 (lodo 1)	28	110	0,32	0,19	5	5	0,28	0,03	0,5	3,45
S2 (lodo 2)	12	133	0,19	0,1	5	5	0,17	0,01	3	2
S3 (lodo 3)	71	620	2,06	0,36	27	30	0,34	0,15	17	1,3
S4 (lodo 4)	16	463	0,8	0,1	5	8	2,6	1,13	0,5	1,26

	Ni	P	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Y	Zn	Zr
	ppm	%	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm
S1 (lodo 1)	17	0,99	18	5	70	0,005	15	2	121	0,5
S2 (lodo 2)	9	1,18	39	5	21	0,005	19	2	47	0,5
S3 (lodo 3)	33	0,25	14	5	26	0,06	86	5	143	4
S4 (lodo 4)	15	0,34	12	14	531	0,005	10	2	93	2

Os teores de metais determinados nos lodos foram inicialmente comparados com os valores de referência da USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) que estabelece limites para As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em escala de produtividade e aplicação em solos com finalidade agrícola. Dessa forma objetivou-se que os resultados apresentados tenham a finalidade de estabelecer limites para uso deste material tendo como referência padrões internacionais de qualidade.

Na Tabela 6 estão mostrados os teores dos elementos que possuem referência pela USEPA. Os demais elementos serão tratados apenas estatisticamente. Assim, os valores obtidos para o arsênio para os S1 e S2 foram muito baixos, estando próximos ao Limite de Detecção do equipamento que delimita (5 mg Kg^{-1}) onde atingiu o maior valor no S4 com 10 mg Kg^{-1} . Essa disparidade de teores sugere inicialmente que tais lodos possuem tratamentos distintos, ou também que sua composição de origem provém de processos têxteis que contêm arsênio em certos corantes. Por sua vez, os teores observados para o cromo variam entre 12 e 71 mg Kg^{-1} , estando mais elevado no S3. O elemento cromo tem sua referência de uso na indústria têxtil como pigmento amarelo (cromato de chumbo) e também é utilizado como fixador de outras cores, além de ser usado também para anodizar o alumínio.

O elemento cobre que visualmente é o maior problema no que concerne teores de metais pesados analisados nos lodos deste trabalho, teve seus valores determinados entre 110 e 620 mg Kg^{-1} , sendo os S3 e S4 possuindo os mais elevados valores. Visualmente já se percebe que o cobre é utilizado como pigmento azul pela indústria têxtil, uma vez que os S3 e S4 coletados possuíam coloração azulada em seu estado bruto e depois de seco, provavelmente de origem da ftalocianina de cobre

amplamente usando como corante reativo pela indústria têxtil (Figura 5). Ele é usado também em fibras têxteis impregnadas com óxido de cobre por possuir amplo espectro antibacteriano, antifúngico e antiviral, porém não se tem notícias de ações tóxicas adversas desse uso. Alguns corantes “diretos” possuem grande afinidade com algodão e precisam ser tratados com sais de cobre para formação de um complexo metálico e assim proceder a fixação necessária da cor.

Figura 5. Lodo azulado e a estrutura da ftalocianina de cobre



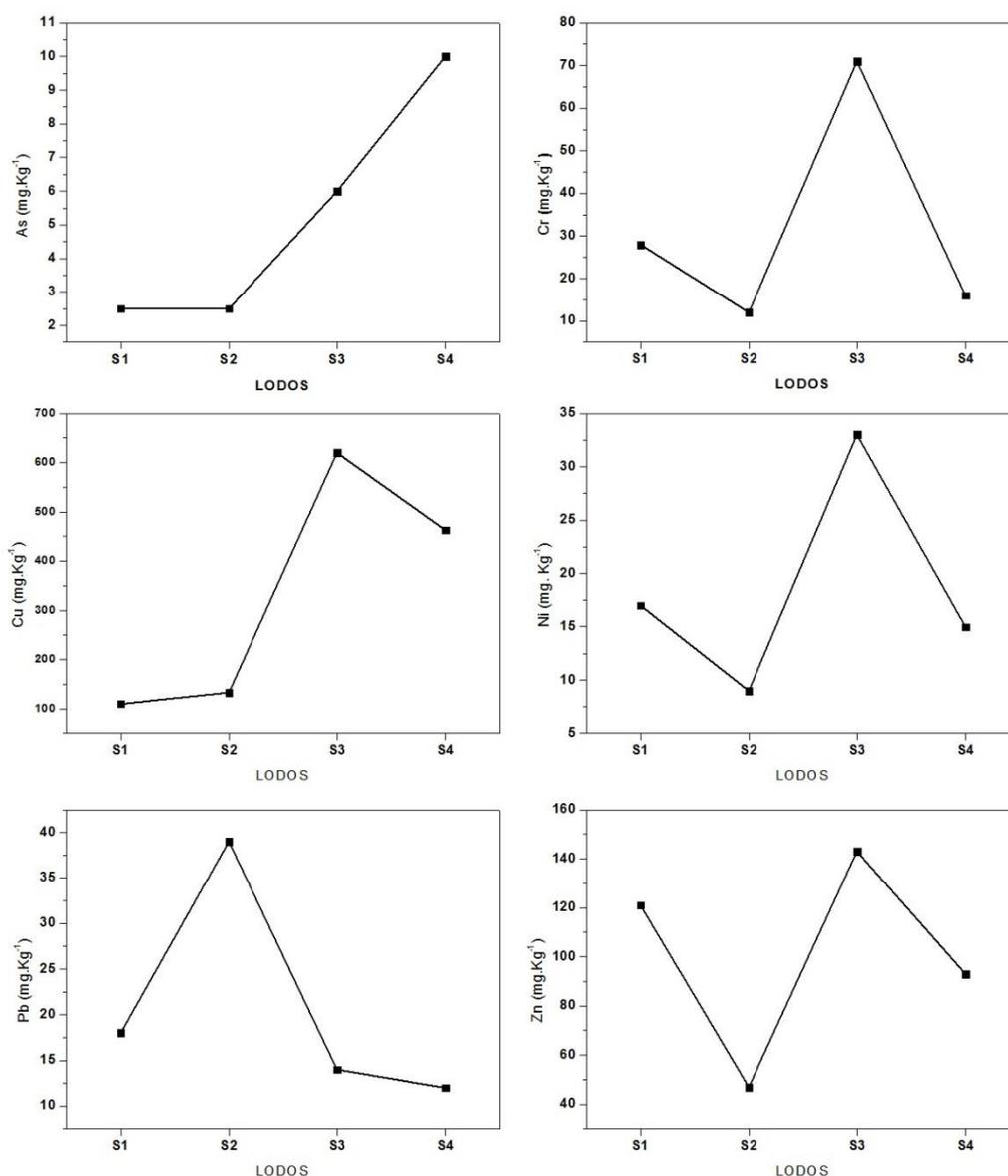
Da mesma forma que o cromo, os elementos níquel e zinco possuem comportamento semelhante em relação a sua distribuição entre os lodos coletados, cujos intervalos de concentração para o níquel está entre 9 e 33 mg Kg⁻¹ e para o zinco entre 47 e 143 mg Kg⁻¹. Na indústria têxtil, óxido de zinco funciona como agente antibacteriano, e também o corante ftalocianina de zinco. O níquel utilizado tem alargamento com vários produtos comerciais em forma de corantes e pigmentos amarelos. O chumbo apresentou um comportamento distinto de todos os metais mostrando seus valores entre 12 e 39 mg Kg⁻¹ com o lodo S2 sendo o mais concentrado. O chumbo encontrado neste lodo é o que possui afinidade com ambiente redutor, e por sua vez uma correlação positiva com a matéria orgânica.

Figura 6. Processos de tratamento de efluente do lodo S2



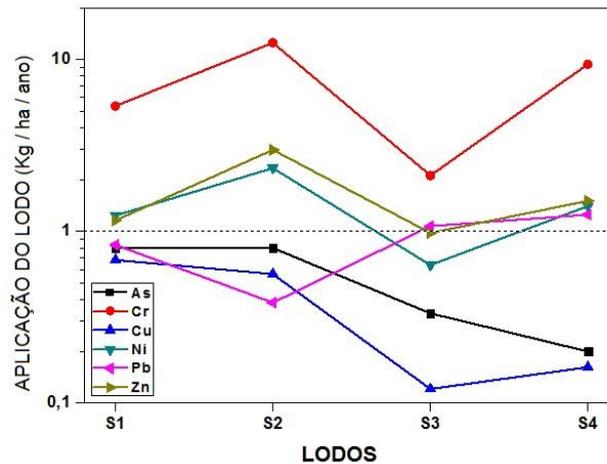
Esse fato pode justificar a presença de teores mais elevados no lodo S2, onde possui maiores teores de matéria orgânica. Vale salientar que a deposição da matéria orgânica devido aos processos de tratamento de efluentes é bastante relativa à quantidade de fibras e de resíduos removidos nos tecidos, que pode ocasionar uma fixação posterior de chumbo durante a permanência na estação de tratamento. A seguir são mostrados os teores de metais encontrados em cada lodo (Figura 7).

Figura 7. Teores dos metais As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para os lodos.



Uma verificação da aplicabilidade em questões agrícolas dos lodos está na comparação dos valores dos metais determinados quando se faz uma à normalização pelos valores de referência da USEPA das cargas cumulativas máximas permissíveis de metais pela aplicação de lodo em solos agrícolas obtém-se então o Gráfico 4.

Gráfico 4. Valores dos teores de metas normalizados pela carga cumulativa.



O gráfico mostra no eixo horizontal os lodos analisados neste trabalho (S1, S2, S3 e S4) e no eixo vertical a razão dos metais para cada lodo em kg/ha/ano, que representa uma aproximação usual agrícola da quantidade de massa em quilogramas logo que se pode ser aplicada por unidade de área em hectares durante um ano.

Assim, verifica-se que o cromo possui maiores valores desta razão, isso significa que é possível aplicar maior quantidade de lodo industrial que contém cromo (acima de 1 kg, chegando a valores acima de 10 kg) em uma área de um hectare por um período de um ano. Por outro lado, o cobre obteve os menores valores para essa razão que estão próximos a 0,1 kg de lodo. Ou seja, para lodos com os teores de cobre da indústria têxtil local, só é possível usar cerca de 0,1 Kg por hectare durante um ano.

Em relação ao volume de lodo produzido em todo o polo têxtil, sabe-se que é em torno de 2 duas toneladas por mês por lavanderia, e ainda que existem mais de 200 estabelecimentos dessa natureza instalados na região pernambucana onde se têm cinco mil toneladas por ano de lodo. Evidencia-se que existe uma possibilidade de uso, mas com grandes restrições, pois se necessita de áreas vastas para suprir o uso dentro das normas do lodo para fins agrícolas.

4.3.1 Análises Estatísticas

4.3.1.1 Matriz de Correlação

A primeira abordagem estatística dos dados deste trabalho consiste na interpretação baseada numa matriz de correlação com todos os lodos reunidos (Gráfico 5).

mais resíduos orgânicos, podem ser as mesmas que utilizam menos os processos de estonagem na obtenção de seus produtos.

As correlações positivas observadas para o cromo são com os elementos Co, Cu, Fe, K, La, Li, Mo, Ni, Ti, V, Y, Zn e Zr. Essas características devem-se ao comportamento desses metais que pode estar ligada a composição dos materiais dos processos, como a estonagem, uma vez que a compra deste tipo de insumo não é regulamentada, e a oferta é feita apenas pela sua propriedade, resistência à abrasão e porosidade. Desta forma é de se esperar que uma grande variedade de minerais como a siderita, alguns tipos de polímeros reciclados e outros produtos remanufaturados sejam utilizados.

É comum que o ferro em alguns depósitos contenha cromo, cobalto, lítio, níquel, vanádio, zinco, elementos terras raras entre outros, associados. Alguns materiais industriais são elaborados com uma liga de cromo com zircônio, e podem também ter seus elementos disponibilizados para o lodo uma vez que sofre constantes ataques corrosivos dos processos têxteis. Em relação ao cobre especificamente, observa-se que suas correlações positivas mais fortes são com o ferro e zircônio, podendo ser atribuído a sua origem siderófila ou associada a algum outro processo já descrito. É evidente que os altos teores de cobre podem ser resultantes de uma concentração que não está muito bem evidenciada nesta técnica univariada.

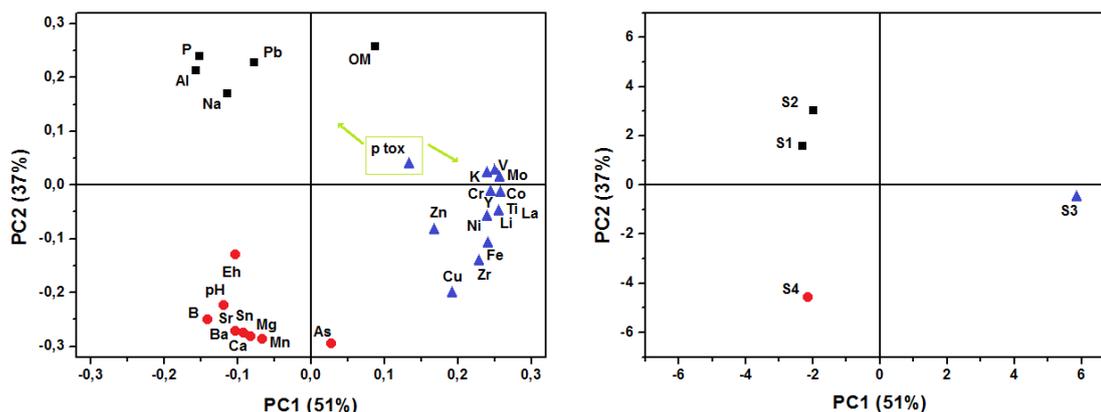
Para o elemento chumbo, suas correlações positivas são com a matéria orgânica e fosfato, sugerindo que esse fosfato pode ter sua origem relacionada a compostos orgânicos ou também a adsorção do fosfato pelas fibras residuais provenientes dos processos de tratamento de efluentes têxteis como agente supressor de espumas. E também, os fabricantes que usam o chumbo no preparo dos produtos têxteis não possuem controle na quantidade de seus insumos, a cultura é usar os produtos até que o serviço esteja completo. Uma fonte para o chumbo está nos pigmentos, que são mais frequentemente encontrados em objetos coloridos e brilhantes como botões e outros adornos que são quimicamente atacados pelos processos têxteis.

4.3.1.2 Análise de Componentes Principais

É evidente a grande variabilidade de comportamento dos lodos estudados que são influenciados pela origem dos elementos que são depositados nos lodos, então

se fez necessário que uma abordagem estatística multivariada fosse elaborada, e dessa forma uma Análise de Componentes Principais (ACP) foi aplicada neste trabalho. Assim o Gráfico 8 contém os dados dos pesos e dos objetos obtidos por ACP, e mostram os agrupamentos formados pelas análises e pelos lodos deste trabalho, respectivamente.

Gráfico 6. Análise de Componentes Principais (ACP).



Assim, no eixo de PC1 temos 51% e no eixo PC2 37%, resultando em um total de 88% do total da informação obtida pela variância. No quadrante 3 do Gráfico 6 dos pesos encontram-se os parâmetros Eh(v), pH, e os metais B, Ba, Sr, Sn, Ca, Mg, Mn e As que estão agrupados entre si, e são mais representativos para o lodo S4, todos em vermelho. Isso sugere que o lodo S4, possui mais material de origem carbonática, maior pH, um ambiente mais oxidante e menor teor matéria orgânica. Isso prova também que, esse tipo de lodo pode ter essa característica devido ao seu processo de deposição com materiais que resultam num ambiente que elimina mais que os demais o seu conteúdo orgânico.

Seja pela ação de outros processos da ETA, ou seja, pelo aporte reduzido de fibras de tecidos. O agrupamento do manganês junto com o Eh, pode ser resultante dos processos de oxidação pelo KMnO_4 que deixou o lodo mais oxidante e eliminou mais a matéria orgânica, caracterizando também esse lodo por estar associado a elementos com características de deposição de ambientes alcalinos (Ca, Mg, Sr e Ba).

Predominantemente no quadrante 2, e em parte no quadrante 1, encontram-se os elementos descritos em azul, que estão relacionados ao lodo S3, onde neste grupo estão os parâmetros toxicidade do K, V, Mo, Cr, Co, Zn, Ni, Ti, Li, La, Fe, Zn e Co. Observa-se que é neste grupo que se concentram a maioria dos metais pesados, também está presente o parâmetro da toxicidade, observando que desta forma, pode

existir uma relação direta de efeito sinérgico desses metais no lodo que proporciona um incremento de toxicidade, configurando um tipo de lodo com certo potencial de risco a saúde e depois procedimento de transporte e destinação final.

É possível, entretanto, que o uso deste lodo S3 possa ser enviado para compor a matéria-prima de insumos para a indústria cerâmica, que pode se aproveitar a cor resultante naturalmente distinta das demais presentes no mercado, realizando as diluições necessárias entre o lodo e as argilas para que se tenha como produto final um bloco cerâmico com teores de metais dentro das normas reguladoras. No gráfico de Análise de Componentes Principais, encontram-se os parâmetros P, Al, Na, Pb e matéria orgânica, juntamente com os lodos S1 e S2.

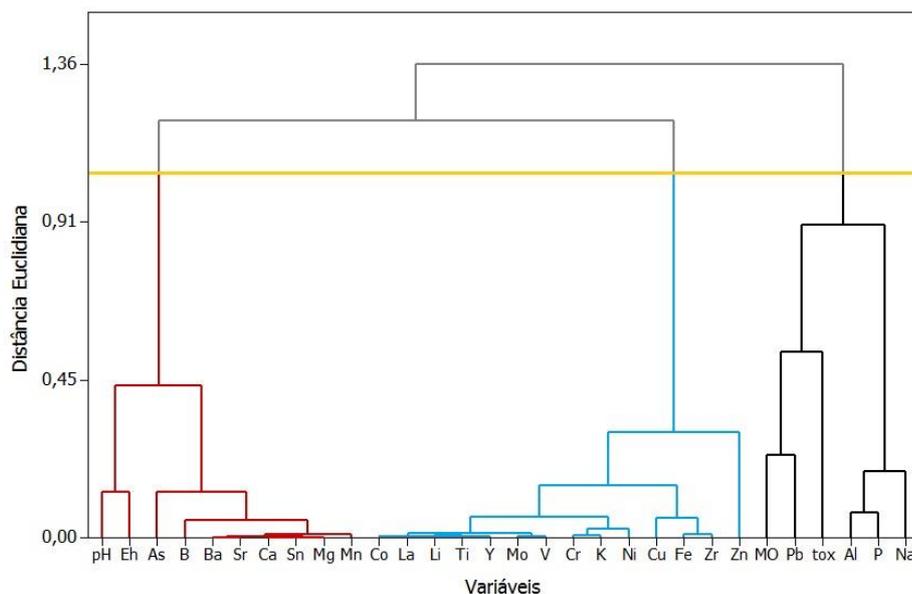
De forma esses elementos químicos são maiores, ou seja, seus teores são obtidos em percentual, ao contrário dos demais que são praticamente em mg/Kg. Isso caracteriza esses lodos como ricos em alumínio, sódio, fosfato e matéria orgânica. Essa informação é importante em relação à destinação desses lodos S1 e S2, pois seriam os mais recomendados para uma finalidade agrícola, por conterem em sua composição uma base rica em macro nutrientes. Não se pode desprezar a presença do chumbo neste grupo, que apesar de ter mostrado seus maiores valores no S2, ainda assim não configura risco elevado para a aplicação deste lodo, pois a presença deste último elemento no grupo que contém o lodo S2 se deve praticamente pela baixa concentração nos demais lodos.

Vale ressaltar ainda que o parâmetro da toxicidade está mais afastado do grupo do lodo S3 se aproximando dos lodos S1 e S2. Esse comportamento se deve ao fato de que o lodo S2 também possui certo grau de toxicidade, mas que pelo método não é possível afirmar quem é mais tóxico, o lodo S2 ou S3. Assim, é possível observar que a toxicidade associada ao lodo S2, é devido a grande presença de matéria orgânica, que pode ter causado a liberação de compostos nocivos durante o ensaio de toxicidade, deixando este parâmetro da toxicidade próximo a esses dois lodos S2 e S3.

4.3.1.3 Análise de Agrupamentos Hierárquicos

Outra análise estatística dos dados deste trabalho foi elaborada utilizando o método de Agrupamento Hierárquico mostrado no Gráfico 7 abaixo.

Gráfico 7. Análise de Agrupamentos Hierárquicos.



Essa análise foi confeccionada utilizando o método da média da distância Euclidiana como nível de similaridade para abordagem dos intervalos dos agrupamentos. Observa-se no gráfico uma linha de cor alaranjada com valor em torno de 1 (um) para a separação de grandes grupos neste dendrograma. É possível observar a separação em três grupos neste gráfico, o primeiro com os parâmetros Eh, pH, B, Ba, Sr, Sn, Ca, Mg Mn e As de cor vermelha, o segundo grupo com os parâmetros de toxicidade (p), K, V, Mo, Cr, Co, Zn, Ni, Ti, Li, La, Fe, Zn e Co, e o terceiro grupo em preto com os parâmetros P, Al, Na, Pb e matéria orgânica.

Essas cores foram propositalmente colocadas para coincidir com os agrupamentos obtidos pelo método de Análise de Componentes Principais, que já correlaciona a presença desses metais os respectivos lodos estudados. Destaca-se nesse gráfico que a toxicidade está no grupo dos lodos S1 e S2, embora como já foi discutido, é um parâmetro que também indica que o lodo S3 também é tóxico, e que pertence ao grupo azul. Esse comportamento do parâmetro toxicidade pode explicar a maior distância euclidiana encontrada nesse gráfico em relação ao agrupamento dos demais grupos, onde se destaca o azul como sendo o de menor distância.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho colaborou quanto à abordagem utilizada para avaliar o impacto ambiental do lodo têxtil. A análise estatística multivariada PCA promoveu em parâmetros físico-químicos como: o potencial redutor, o pH e matéria orgânica avaliando o comportamento químico dos contaminantes que apresentaram os lodos 1,3 e 4 e estes tiveram a sua avaliação tóxica comprovada, através de ensaios ecotoxicológicos.

Esta avaliação concomitante demonstrou que a sistemática de classificação dos resíduos sólidos industriais e seus metais foram baseados em dados estatísticos, tendo como resultado que os lodos 1 e 2 apresentaram melhores condições para o uso agrícola através da correlação da matriz de dados que apresentou o metal chumbo que possui correlação positiva com a matéria orgânica. Assim, também através dos dados de PCA e teste de similaridade onde comprovam que o lodo 3 pode ser reaproveitado para cerâmica vermelha e o lodo 4 precisa de uma melhor adequação por apresentar alta toxicidade.

Este estudo alavanca dentro da química analítica uma conscientização onde não indubitável seu caráter estimulante da biomassa vegetal no aproveitamento desse resíduo seja ele como potencial agrícola, na fabricação de blocos cerâmicos ou como potencial fertilizante do lodo têxtil.

Com relação aos metais pesados encontrados nas amostras do lodo através de análises multivariadas houve uma preocupação quanto à dispersão do resíduo na natureza sem nenhum estudo ou tratamento prévio. Fica evidente que o lodo apresentou metais tóxicos ao meio ambiente que, a depender do organismo, pode ser prejudicial, bem como os metais que podem complexar com a matéria orgânica formando coloides de difícil mobilidade no solo ao qual forem despejados.

Acrescentando também que nossos estudos e resultados confirmam a importância da combinação da análise química e ecotoxicológica para avaliar misturas complexas, bem como resíduos sólidos industriais. Esta combinação se mostra fundamental em estudos ambientais de reaproveitamento de resíduos. Podendo melhorar o entendimento desta questão, a qual se torna cada dia mais importante no que diz respeito à gestão dos resíduos sólidos não perigosos.

6. PERSPECTIVAS

Como perspectivas tem-se a ampliação os estudos do lodo têxtil para a realização de projetos dentro da química analítica que visem e promovam as colaborações de melhoramento de descartes industriais com propostas de melhorias, intervenções com boa qualidade na gestão ambiental para análise de sedimentos; Lixiviação e estabilização do lodo têxtil para o uso na área de construção civil na fabricação de tijolos (blocos cerâmicos simples e blocos cerâmicos acústicos) e na produtividade agrícola. Acrescentando também em âmbitos da química orgânica: estudar o lodo quanto à elucidação de metais e compostos orgânicos por análise de espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massa.

7. REFERÊNCIAS

ABNT NBR 10004. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos sólidos – Classificação. 2ª Ed. 2004.

ABNT NBR 10004. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Análise de Testes ecotoxicológicos, 2005.

ALCANTARA. M.R, DALTIM. D.A. **Química de Processamento Têxtil.** Química Nova 19 Vol. 3 págs.: 320-330, 1996.

ALMEIDA, P. H. S. **Processo de solidificação/estabilização de lodo têxtil em matriz de argila: influência do tipo de argila.** 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química - Universidade Estadual de Maringá. Maringá, PR. 2009.

ALMEIDA, E; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURAN, N. **Tratamento de Efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio.** Química Nova, v. 27, p.5, 2004.

ANDREOLI V. C., 2001. **Resíduos Sólidos do saneamento: Processamento, Reciclagem e Disposição.** Ed PROSAB 2 – Programa de saneamento básico, Rio de Janeiro. ISBN: 85-86552-19-4.

AMORIM, H.R. **Síntese dos Processos de Beneficiamento de Tecidos.** Rio de Janeiro, SENAI/DN, SENAI/CETIQT, CNPq, IBICT, PADCT, TIB, 1996. 35 p. (Série Estudos Têxteis, 01-D).

AMORIM, A.P. **Lixão Municipal: Abordagem de Uma Problemática Ambiental na Cidade de Rio Grande do Sul - RS.** Disponível em: <http://www.seer.furg.br/ojs/index.php/ambeduc/article/viewFile/888/920>>. Acesso em 24 de Novembro de 2017

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS [ABNT]. NBR-10004: **Classificação de Resíduos Sólidos.** Rio de Janeiro, 2004. 68 p. _____.

NBR-10005; **Lixiviação de Resíduos Sólidos.** Rio de Janeiro. 2004. _____.

NBR-10006; **Solubilização de Resíduos Sólidos.** Rio de Janeiro. 2004. _____.

NBR-10007; **Amostragem de Resíduos.** Rio de Janeiro. 2004. _____.

NBR-15270-3; **Componentes cerâmicos Blocos Cerâmicos para Alvenaria Estrutural e de Vedação – Métodos de ensaio** Rio de Janeiro. 2004.

NBR-15088: **Testes de toxicidade aguda.** Rio de Janeiro, 2004. _____.

NBR 10004. **Resíduos Sólidos - Classificação.** 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

AVELAR, N.V. **Potencial dos Resíduos Sólidos da indústria têxtil para fins energéticos.** 2012 71 f. Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

BARTHEL, L. **Estudo de Biofilme Desenvolvido em Reator de Leito Fluidizado Trifásico Aeróbio no Tratamento de Efluentes Têxteis**. 1998. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, SC, 80p. 1998.

BASTIAN, E.Y.O; ROCCO, J.L.S **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil** – série P+L CETESB, Sinditêxtil. 81 p. São Paulo, 2009

BNDES. **Panorama da Cadeia Produtiva Têxtil e de Confecção e a Questão da Inovação**. Disponível em http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimentobnset/Set2905.pdf>. Acesso 5 Jan, 2018.

BNDES – BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Arranjos produtivos locais: uma abordagem conceitual**, 2004. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/publicacoes.asp>>. Acesso em: 08 set. 2017.

BELTRAME, L.T.C. **Caracterização de Efluente Têxtil e Proposta de Tratamento**. 161 p. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2000.

BERTOLETTI, E. **Controle Ecotoxicológico de Efluentes Líquidos no Estado de São Paulo**. Série Manual. 36p. São Paulo: CETESB, 2009.

BITENCOURT, M. P.; LIMA, JR **Reaproveitamento do lodo Gerado no Processo de Tratamento dos Efluentes de Lavanderia (tingimento e lavagem)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos - Universidade Estadual de Maringá. PR, 2002.

BUCKEY, C. A. **Membrane Technology for the Treatment of Dye house Effluents**. *Water Science Technology*. Vol. 25, nº 10: 203. 1992.

BRAILE, P. M. CAVALCANTE **Manual de Tratamento de Águas Residuais Industriais**. São Paulo, 1979.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. Curtumes. In: _____. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**: CETESB. P. 233-278 São Paulo, 1993.

CAVALCANTI, J. E. A década de 90 é dos resíduos sólidos. **Revista Saneamento Ambiental** – nº 54, p. 16-24, nov. /dez. 1998. Acesso em 05 jan. 2018.

CASTRO, T. M. **Solidificação/estabilização de lodo gerado no tratamento de efluente de lavanderia industrial têxtil em blocos cerâmicos acústicos e seu desempenho em câmara reverberante**. 86 f. Dissertação (mestrado) UEM Maringá, PR, 2012.

CERQUEIRA, A. A. Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis. **Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006**.

CETESB (São Paulo). Decisão de diretoria T/L n.211, de 27 de agosto de 2009. Dispõe sobre o estabelecimento de critérios referentes ao Artigo 2º, alínea “b” da resolução SMA 37 de 30 de agosto de 2006. São Paulo: CETESB, 2009.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Resíduos Sólidos I industriais**. 2. ed. rev. ampl. São Paulo: 233p. 1993.

COGO, M. C. **Estudo de Caracterização e Disposição dos Recursos de uma Indústria Têxtil do Estado do Rio Grande do Sul**. Química Nova, v. 34, p. 68-72, 2011.

CORRÊA, R. S.; FONSECA, Y. M. F.; CORRÊA, A. S. Produção de biossólido agrícola por meio da compostagem e vermi compostagem de lodo de esgoto. **REVISTA BRASILEIRA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA E AMBIENTAL**, v.11, n.4, p.420-426, Campina Grande, 2007.

CUNHA, A. Q.. **Estudo da Fotocatálise como Alternativa para o Tratamento de efluente têxtil**. Monografia. Universidade Federal de Santa Catarina. (2001).

CHAPMAN, D. V. **Concepts and Strategies for Biological Monitoring. Monitoring and Assessment Research Center**. London: GEMS, p.25, 2002.

CLARKE, K.R., 1993. **Nonparametric Multivariate Analyses of Changes in Community. Structure**. Aust J Ecol 18, 117-143.

DOS SANTOS, V. M.; AFONSO, J .C.lodo. **Quím. Nova esc.**,v.35, n.4, p.297-298, 2013.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA de PESQUISA AGROPECUÁRIA, 1999. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e fertilizantes**. Ed. Silva F. C. Brasília DF. 370p. EPA - Environmental Protection Agency. **Profile of the Textile Industry**. Washington, Setembro, 1994

GALASSI C, BARBOSA P.P **Utilização de lodo de lavanderias industriais na fabricação de blocos cerâmicos acústicos**. São Paulo, 2012.

GUANABARA, R. GAMA, T, EIGENHEER, E.M. **Os resíduos Sólidos como Tema Gerador da pedagogia dos três Rios ao Risco Ambiental**. Revista eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental.v.21, jul. a dez de 2008.

JACONI, A. **O uso da Espectroscopia no Infravermelho próximo na quantificação de carbono em solos sob o cultivo de cana-de-açúcar**. 2011. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2011.

JUNIOR, R. T. M. OLIVEIRA, **Automação de Estufas Agrícolas**. In: I Seminário de Pesquisa, Pós-graduação e Inovação. Araranguá: Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.

LAYRARQUES. P. C; LOUREIRO, F; **O Cinismo da Reciclagem: O significado da reciclagem e suas implicações para a educação ambiental**. (Orgs) Educação Ambiental; repensando o espaço da cidadania. São Paulo; Cortez, 2002.

LERIPIO, A. A. **Gerenciamento de resíduos, 2004**. Acesso em: 12 dez. 2017

LIMA, W.S; Resíduos Sólidos. **Guia do Profissional em Treinamento. Nível 2**. Rede de Capacitação e Extensão Tecnológica em Saneamento Ambiente / Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental (org.). – Belo Horizonte, – RECESA, 2008.

LORA E. E. S., 2000. **Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte**. Brasília: ANEEL. ISBN: 85-87491-04-0

MAGALHÃES, D. P.; FERRÃO FILHO, A. S. **A Ecotoxicologia como Ferramenta no Biomonitoramento de Ecossistemas Aquáticos**. Oecol. Bras. 12 (3), p. 355-381, 2008

MASSART, L.; VANDEGINSTE, B. **Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A**. Amsterdam: Elsevier, 1998.

MORAES A.S **Comportamento Geoquímico de Elementos maiores e Traço em Solos e sedimentos no Complexo Industrial de Suape**. Brasil. Ed. UFPE Coleção 103 pag. 30 Pernambuco, 2013.

MUNIZ, H; PEDRO, L. **Parcerias para o desenvolvimento de lavanderias no Brasil. Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP)**. In: I Congresso Brasileiro de Lavanderias. Associação Nacional das Empresas de Lavanderia (ANEL). São Paulo: maio de 2011.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **25 anos de Quimiometria no Brasil**. Química Nova, v. 29, n. 6, p. 1401–1406, 2006.

NETO J. M. Estatística multivariada: Uma visão didático-metodológica. Revista Crítica na rede, - Filosofia da ciência. 9 de maio de 2004. Acesso 15 de Fev. 2018.

PACHECO, J. G. et al. **Agricultura orgânica: quando o passado é futuro**. BNDES Setorial, n. 15, p. 3–34, 2002. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/bibliotecadigital>>.

PEZZOLO, D. B. **Tecidos: tramas, tipos e usos**. São Paulo: Editora Senac São Paulo, 2008. 328 p. PRADO, J. B. 2006. Disponível em:< http://www3.ufpa.br/larhima/Material_Didatico/Graduacao/TCC/Joyce_PDF/TC C%20Joyce.pdf>. Acesso em: 15 out. 2017

PRIM, E.C.C.; CHERIAF M.; CASTILHOS, JR, A.B.; ROCHA, J.C.; LUZ, C.A. **Valorização do lodo da indústria têxtil como material de construção civil utilizando a técnica de solidificação/estabilização com cimento**, In. CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHERIA SANITARIA Y AMBIENTAL. ANAIS LIMA 1998.

QUADROS, S. A. **Tratamento e reutilização de efluentes têxteis gerados nos tingimentos de fibras celulósica**. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Regional de Blumenau, 2005.

REGINATTO, V. **Avaliação do Ensaio de Toxicidade com a Alga *Scenedesmus subspicatus* para o estudo de Efluentes Industriais**. Tese (Doutorado). Universidade de Campinas, 1998.

ROGGO, Y. **A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies**. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 44, n. 3 SPEC. ISS, p. 683–700, 2007.

SALEM, V., **Tingimento Têxtil**, Apostila do Curso de Tingimento Têxtil, Golden Química do Brasil, Módulo 1 e 2, novembro de 2000.

SEBRAE. Boletim estatístico de micro e pequenas empresas. Observatório SEBRAE, 2012. Disponível em: <http://flammarion.wordpress.com/2009/02/11/sebraepernambuco-programa-de-capacitacao/>; Acesso em: 18 julho. 2017;

SILVA, J.B.P da, Malvesti, L, Hallwaas, F.2005. **Principal componente analysis for verifying 1H NMR spectral assignments: the case of 3-aryl (1,2,4)-oxadiazol-5-carbohydrazide benzylidens**. *Quím. Nova*, vol.28, nº 3, p. 492-496.

SISINO; C.L.S, MOREIRA, J.C. **Ecoficiência: Um Instrumento para a redução da Geração de Resíduos e Desperdícios em Estabelecimento de Saúde**. *Cad. Saúde Public.* V.21, p.1893-1900, 2005.

SOUZA A.M; POPPI R.J^{*}, *quím. Nova esc.* **Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I** *Quím. Nova* vol.35 no.1.São Paulo-SP, 2012

SOUZA, M. D. O.; RAINHA, K. P.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M.; FERREIRA, R. D. Q. **Análise exploratória das concentrações dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos**. *Química Nova*, v.38, n.7, 980-986,2015.

SCHEREN, M. A. **A educação Ambiental e a Gestão Integrada do Tratamento e Destino Final dos Resíduos Sólidos**. No Município de Sede Nova/RS. Disponível em: <http://www.remea.furg.br/edicoes/vol13/art10v13.PDF>> Acesso em 24 de outubro, de 2017.

SORENSEN, **Formação Aglomerativa Método de Clusterização**, p. 88, 1948 PUC Rio de Janeiro, 2015.

SUGUINO, E. FREITA, A.P, VASQUE, H. *Revista Pesquisa & Tecnologia* **Potencial de uso do lodo de Estações de tratamento de água e esgoto**. Vol. 10, n. 2, Jul-Dez 2013.

_____. NBR 10004. **Resíduos Sólidos - Classificação**. 2. ed. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

SORENSEN'S FOR ADAPTATION ESTIMATING UNIT AFFINITIES IN PRAIRIE VEGETATION. REV. N °12, 1948.

TAKAYANAGUI, A. M. M. **Trabalhadores de saúde e meio ambiente: ação educativa do enfermeiro na conscientização para o gerenciamento de resíduos sólidos.** 2005. Tese (Doutorado) – Escola de Enfermagem da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

TRESSOLDI, M, CONSONI, A.J **Disposição de Resíduos.** IN OLIVEIRA A.M. S BRITO, S.N. A **Estudo Geologia de Engenharia São Paulo:** Associação Brasileira de Geologia(ABGE) cap. 21, p.343-360, 1998.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Acid digestion of sediments, sludges and soils.** Method 3050b. Washington, EPA, 2005. 12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3050b.pdf>>. Acesso em 18/12/2017

UEPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA/68 W-99-033. **A Compendium of Chemical, Physical and Biological Methods for Assesing and Monitoring The Remediation of Contaminated Sediment Sites.** Duxbury,2003.

VELHO A P.L.T, BERNARDINA, A.M CERÂMICA INDUSTRIAL: **Reaproveitamento de Lodo de ETE para Produção Industrial de Engobes.** Revista Cerâmica Industrial V. 16 (2) Março/Abril, Santa Catarina, 2005.

VIANA, F.L.E. **A indústria têxtil e de confecções no nordeste: características, desafios e oportunidades.** Banco do Nordeste do Brasil, 2005. 66p. (Série documentos do ETENE, 06). Fortaleza, 2005.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática – Princípios e Aplicações.** 478 p. São Carlos, 2006

ZAR, J.H., **Biostatistical Analysis**, 3rd ed. Prentice Hall, New Jersey, 1996.