

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANA MARIA SALGUEIRO BAPTISTTELLA

TRATAMENTO TERCIÁRIO DO EFLUENTE DO POLO TÊXTIL DE CARUARU – PE
COM O USO DO LODO GALVÂNICO

RECIFE

2018

ANA MARIA SALGUEIRO BAPTISTTELLA

TRATAMENTO TERCIÁRIO DO EFLUENTE DO POLO TÊXTIL DE CARUARU –PE
COM O USO DO LODO GALVÂNICO

Dissertação submetida ao curso de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta
Sobrinho

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Vivian Stumpf Madeira

RECIFE

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

B222t

Baptistella, Ana Maria Salgueiro.

Tratamento terciário do efluente do polo têxtil de Caruaru-PE com uso do lodo galvânico / Ana Maria Salgueiro Baptistella. - 2018.

79 folhas, il., tab., abr., sigl., simb.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Coorientadora: Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Corante azul brilhante. 3. Efluente têxtil. 4. Lodo galvânico. 5. Resíduo industrial. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Madeira, Vivian Stumpf (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-150

ANA MARIA SALGUEIRO BAPTISTTELLA

**TRATAMENTO TERCIÁRIO DO EFLUENTE DO POLO TÊXTIL DE CARUARU –
PE COM O USO DO LODO GALVÂNICO**

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 15 de Fevereiro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho - DEQ/UFPE
(Orientador)

Prof^a. Dr^a. Vivian Stumpf Madeira – DEQ / UFPB
(Coorientadora)

Prof^a. Dr^a. Diana Cristina Silva de Azevedo – DEQ/UFC
(Examinador Externo)

Prof^a. Dr^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte – DEQ / UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. José Geraldo Pacheco – DEQ/UFPE
(Examinador Interno)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José Geraldo Baptisttella e Josilda Salgueiro, que sempre me deram incentivo e ensinaram o real significado de amor e dedicação.

Ao meu marido e companheiro de vida, Victor Hugo Ribeiro, por encorajar sempre, pela ajuda e contribuição em todos momentos agindo sempre com muito carinho e amor.

A Prof^a. Dr^a. Vivian Stumpf Madeira, por contribuir para o desenvolvimento deste trabalho, sempre presente, dedicada e através de suas sugestões e críticas colaborou para o enriquecimento desta pesquisa.

Ao Prof. Dr. Mauricio Motta, sempre atencioso e disposto, por acreditar em mim e pela ajuda em desenvolver este projeto.

Aos meus amigos de laboratório, em especial, Carol Maria Bezerra, Romero Assis, Luis Zoby e Monise Moraes, pelas ideias trocadas e pela colaboração no dia a dia do laboratório.

Ao Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE), em especial a Gian Duarte e Adriana Campos, pela caracterização das amostras.

Aos amigos do Laboratório de Quimiometria Aplicada (LACQUA) na Universidade Federal da Paraíba (UFPB) em especial, aos alunos de IC Andressa Aziz, Ana Freitas, Felipe Lindolfo e Romário Ewerton, pela disponibilidade e auxílio para a finalização deste estudo.

Aos docentes e funcionários que compõem o programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, que diretamente ou indiretamente fizeram parte da construção deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), pelo apoio à pesquisa e financeiro.

RESUMO

O descarte inadequado dos efluentes têxteis em corpos hídricos que abrangem regiões do Polo têxtil do Agreste de Pernambuco vem se agravando principalmente devido a presença de corantes. O uso dos processos de coagulação, floculação e adsorção e sua eficácia na remoção do corante proporcionaram o interesse na aplicação de resíduos de baixo custo de forma a agregar tecnicamente e economicamente na gestão de resíduos industriais, como o caso do lodo galvânico. Neste trabalho, o lodo galvânico, com e sem tratamento térmico, foi aplicado no estudo da adsorção do corante sintético azul brilhante (NB 180) em solução aquosa e no tratamento do efluente têxtil industrial utilizando o processo de adsorção e coagulação/floculação. O lodo galvânico (LG – IN) foi preparado e calcinado nas temperaturas 250°C (LG – 250), 400°C (LG – 400) e 900°C (LG – 900). A caracterização dos materiais foi realizada por fluorescência de raios – X (FRX), análise termogravimétrica (TGA/DTA), difração de raios – X (DRX), área superficial específica, porosidade e ponto de carga zero (pH_{PCZ}). A adsorção do corante NB 180, foi avaliada quanto ao pH inicial, a temperatura de preparação e concentração do adsorvente. A partir dos resultados, foram realizados ensaios cinéticos e de equilíbrio de adsorção. No tratamento do efluente têxtil a eficiência do processo de adsorção e coagulação/floculação foi avaliada quanto à remoção da turbidez e da cor. Foi constatado através do FRX e do TGA que a amostra LG - IN é composto por metais e apresentou 44% de perda de massa. A análise de DRX foi observado que a calcinação em 900°C modificou a fase cristalina do material. Além disso constatou que a calcinação promoveu a sinterização do material e o aumento do pH_{PCZ} . Em pH igual a 4, ocorreu a maior capacidade de adsorção sendo a amostra $\text{LG} - 250 > \text{LG} - \text{IN} > \text{LG} - 900 > \text{LG} - 400$. No estudo do efeito da temperatura de preparação do adsorvente demonstrou que a presença de íons (Ca^{2+}) em solução e os óxidos / hidróxidos metálicos são os principais fatores responsáveis pela remoção da cor. Na dosagem de 2 g.L^{-1} , modelo cinético de pseudo segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais para ambas as amostras com capacidade adsortiva de $34,4 \text{ mg.g}^{-1}$ (LG – IN) e $37,2 \text{ mg.g}^{-1}$ (LG – 250). Os dados de equilíbrio de adsorção demonstraram que o modelo de Freundlich melhor se ajusta aos dados experimentais da amostra LG – IN enquanto que para LG – 250 em baixa concentração do corante este modelo melhor representou os dados experimentais. Evidenciando que a remoção do corante para LG - 250 envolveu dois mecanismos principais: adsorção e precipitação química. A aplicação da amostra LG – IN em conjunto com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ no processo de coagulação/floculação para o tratamento do efluente têxtil industrial promoveu a manutenção do pH perto da neutralidade favorecendo a atuação do coagulante obtendo taxas de remoção para turbidez e cor de 83% e 70%, respectivamente. Os resultados obtidos evidenciam que o lodo galvânico desempenha um papel eficiente na adsorção de corantes têxteis com uma possível aplicação no tratamento de efluentes têxteis.

Palavras – chave: Corante azul brilhante. Efluente têxtil. Lodo galvânico. Resíduo industrial

ABSTRACT

The inadequate disposal of textile effluents in water bodies which covers regions of the textile pole on Agreste of Pernambuco is getting worse due to dyes presence. The use of the coagulation, flocculation, and adsorption processes, and their efficiency in the dye removal provides the interest of the application of low-cost residues in order to aggregate technically and economically to the management of the industrial waste, such as the galvanic sludge. In this work the galvanic sludge, with and without thermal treatment were evaluated on the study of the adsorption of the synthetic brilliant blue dye (NB 180) in an aqueous solution and the textile industry effluent treatment using adsorption, coagulation/flocculation processes. The galvanic sludge (LG - IN) was prepared and calcined at 250°C (LG – 250), 400°C (LG – 400) and 900°C (LG – 900). The samples characterization was performed by X - ray fluorescence techniques (XRF), thermogravimetric analysis (TGA/DTA), X - ray diffraction (XRD), specific surface area, porosity and point of zero charge (pH_{ZCP}). The adsorption of the NB 180 dye, were evaluated for initial pH, preparation temperature and adsorbent concentration. Kinetic and adsorption equilibrium assays were performed from the results. The galvanic sludge use on industrial textile effluent treatment was accomplished through batch tests to evaluate the efficiency of the adsorption and coagulation/flocculation process as the removal of turbidity and color. It was evidenced by the XRF and the TGA that the LG - IN sample is chemically composed of metals and demonstrates 44% of mass loss. The XRD analysis at 900°C changes the crystalline phase of the material. Furthermore, it was found that the calcination promoted the sintering of the material and the increase of the pH_{ZCP} . With pH equal to 4, the major adsorption capacity occurred for the sample $LG - 250 > LG - IN > LG - 900 > LG - 400$. The study of the preparation temperature of adsorbent demonstrates that the presence of ions (Ca^{2+}) in solution and the oxides/metal hydroxides are the main factors responsible for the color removal. In the dosage of 2 g.L^{-1} , the kinetic model of pseudo second order was better adjusted to the experimental data with adsorptive capacity of 34.4 mg.g^{-1} (LG - IN) and 37.2 mg.g^{-1} (LG - 250). The adsorption equilibrium data showed that the Freundlich model best fits the experimental data of the LG - IN sample while for LG - 250 in low concentration of dye this model better represented the experimental data. Evidence that the removal of the dye for LG - 250 involved two main mechanisms: adsorption and chemical precipitation. The application of the LG – IN sample together with $Al_2(SO_4)_3$ in the coagulation/flocculation process for the treatment of the industrial textile effluent promoted the maintenance of pH next to the neutrality favoring the coagulation action on the treatment reaching removal rates for turbidity and color of 83% e 70%, respectively. These results evidence that the galvanic sludge performs an efficient role in the textile dye adsorption with a application to the textile effluent treatment.

Keywords: Brilliant blue dye. Galvanic sludge. Textile effluente. Residue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Fluxograma da metodologia experimental.....	33
Figura 2 -	Lodo galvânico (LG) com classificação de 80 mesh ($< 0,18$ mm): (a) LG - IN, (b) LG - 250, (c) LG - 400 e (d) LG - 900.....	34
Figura 3 -	Estrutura molecular do corante sintético NB 180.....	37
Figura 4 -	Análise térmica (TGA/DTA) do lodo galvânico (LG - IN).....	45
Figura 5 -	Difração de raios - X do lodo galvânico avaliando o efeito da calcinação (a) LG - IN, LG - 250 e LG - 400 (b) LG - 900.....	47
Figura 6 -	Determinação experimental do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do lodo galvânico (LG - IN, LG - 250, LG - 400 e LG - 900).....	49
Figura 7 -	Efeito do pH inicial da solução do corante NB 180 na adsorção com LG - IN, LG - 250, LG - 400 e LG - 900. (Condições: dosagem = 5 g.L^{-1} ; $C_{NB180} \approx 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 3 \text{ h}$ e $dp < 0,18 \text{ mm}$).....	50
Figura 8 -	Efeito da temperatura de preparação do adsorvente na capacidade de adsorção das amostras LG - IN, LG - 250, LG - 400 e LG - 900 (a) Cinética de adsorção (b) Cinética da evolução do pH. (Condições: dosagem = 5 g.L^{-1} ; $pH_{inicial} = 4,00$; $C_{NB180} \approx 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 2 \text{ h}$ e $dp < 0,18 \text{ mm}$).....	52
Figura 9 -	Avaliação do comportamento de sais de cálcio em comparação com LG - 250 (a) Cinética de adsorção (b) Cinética da evolução do pH (Condições: dosagem = 5 g.L^{-1} ; $pH_{inicial} = 4,00$; $C_{NB180} \approx 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 2 \text{ h}$ e $dp < 0,18 \text{ mm}$).....	53
Figura 10 -	(a) Cinética de liberação do cálcio (b) Cinética de remoção do corante das amostras de lodo galvânico e calcinadas. (Condições: dosagem = 5 g.L^{-1} ; $pH_{inicial} = 4,00$; $t = 2 \text{ h}$ e $dp < 0,18 \text{ mm}$).....	54
Figura 11 -	Efeito da concentração do adsorvente (a) LG - IN (b) LG - 250 na quantidade adsorvida e sobre % de remoção do corante NB 180. (Condições: $C_{NB180} \approx 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $t = 3 \text{ h}$, $pH_{inicial} = 4$ e $dp < 0,18 \text{ mm}$).....	55
Figura 12 -	Cinética de adsorção do corante NB 180, (a) LG - IN, (b) LG - 250. (Condições: dosagem do adsorvente = 2 g.L^{-1} ; $pH_{inicial} = 4,00$; $C_{NB180} \approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$ e $dp < 0,18 \text{ mm}$).....	58
Figura 13 -	Difusão intrapartícula para adsorção do corante NB 180 nas amostras (a) LG - IN e (b) LG - 250. Condições: dosagem do adsorvente = 2 g.L^{-1} ; $pH_{inicial} = 4,00$; $C_{NB180} \approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$ e $dp < 0,18 \text{ mm}$).....	59

Figura 14 -	Isoterma de adsorção do corante NB 180, (a) LG – IN, (b) LG – 250. (Condições: dosagem do adsorvente = 2 g.L ⁻¹ ; pH _{inicial} = 4,00; t = 6 h e dp < 0,18 mm)	60
Figura 15 -	Diagrama de Pareto da estimativa dos efeitos padronizados para variável resposta: (a) % R (turbidez) e (b) % R (cor).....	67
Figura 16 -	Superfície de resposta para variável resposta: % R (turbidez) – (a) pH vs Dosagem de LG – IN e %R (cor) - (b) pH vs Dosagem de LG – IN; (c) Dosagem de Al ₂ (SO ₄) ₃ vs Dosagem LG – IN e (d) Dosagem de Al ₂ (SO ₄) ₃ vs pH.	68
Figura 17 -	Eficiência da remoção da cor e turbidez no processo de coagulação/floculação utilizando diferentes coagulantes (a) pH inicial = 4 e (b) pH inicial = 8.....	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características dos efluentes têxteis brutos encontradas na literatura....	20
Tabela 2 -	Resumo das condições experimentais para o processo de coagulação/floculação como pré - tratamento de efluente têxtil, utilizando sulfato de alumínio como coagulante.....	22
Tabela 3 -	Propriedades e estrutura química do corante sintético NB 180.....	36
Tabela 4 -	Níveis do planejamento experimental 2 ³ avaliando o efeito da dosagem de LG – IN, pH e dosagem de Al ₂ (SO ₄) ₃ na remoção da cor e turbidez.....	42
Tabela 5 -	Composição química do lodo galvânico (LG - IN)	44
Tabela 6 -	Propriedades texturais do lodo galvânico (LG – IN, LG – 250, LG – 400 e LG – 900)	48
Tabela 7 -	Parâmetros e dados estatísticos da modelagem cinética de adsorção do corante NB 180 nas amostras (LG – IN e LG -250)	57
Tabela 8 -	Parâmetros do modelo difusão intrapartícula para adsorção do corante NB 180 nas amostras (LG – IN e LG - 250)	60
Tabela 9 -	Parâmetros e dados estatísticos da modelagem do equilíbrio de adsorção do corante NB 180 nas amostras (LG – IN e LG - 250)	61
Tabela 10 -	Características físico-química do efluente têxtil industrial bruto e tratado da estação de tratamento da lavanderia.....	63
Tabela 11 -	Características físico-química do efluente têxtil industrial bruto e tratado avaliando o tratamento de adsorção utilizando as amostras (LG -IN e LG – 250)	64
Tabela 12 -	Matriz do planejamento experimental 2 ³ avaliando o efeito dos fatores: dosagem do LG – IN (X ₁), pH (X ₂) e dosagem de Al ₂ (SO ₄) ₃ (X ₃). Variável resposta: % R (turbidez) e %R (cor)	65
Tabela 13 -	Efeitos estimados dos fatores: dosagem do LG – IN (X ₁), pH (X ₂) e dosagem de Al ₂ (SO ₄) ₃ (X ₃). Variável resposta: % R (turbidez) e %R (cor).....	66
Tabela 14 -	Eficiência do tratamento do efluente têxtil industrial bruto em cada etapa: ensaio de adsorção, planejamento experimental 2 ³ e avaliação de diferentes coagulantes.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETENE	Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH	Agência Estadual de Meio Ambiente
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DRX	Difração de raios-X
DQO	Demanda química de oxigênio
DTA	Análise termogravimétrica diferencial
FRX	Fluorescência de raios-X
LG - IN	Lodo galvânico sem tratamento térmico
LG – 250	Lodo galvânico calcinado a 250°C
LG – 400	Lodo galvânico calcinado a 400°C
LG – 900	Lodo galvânico calcinado a 900°C
pH _{PCZ}	pH do ponto de carga zero
PVA	Álcool polivinílico
TGA	Análise termogravimétrica

LISTA DE SIMBOLOS

C_A	Concentração do corante no tempo (t) [mg.L ⁻¹]
C_{Ae}	Concentração do corante no equilíbrio [mg.L ⁻¹]
C_{Ai}	Concentração do corante inicial [mg.L ⁻¹]
F_{cal}	F calculado
F_{tab}	F tabelado
K_F	Constante de equilíbrio de adsorção do modelo de Freundlich [mg.g ⁻¹]
K_L	Constante de equilíbrio de adsorção do modelo de Langmuir [L.mg ⁻¹]
k'	Constante da cinética do modelo pseudo-primeira ordem [min ⁻¹]
k''	Constante da cinética do modelo pseudo-segunda ordem [g.mg ⁻¹ .min ⁻¹]
k_{id}	Constante da cinética do modelo de difusão intrapartícula [mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2}]
m	Massa do adsorvente [g]
n	Constante do modelo de Freundlich
q	Capacidade de adsorção no tempo (t) [mg.g ⁻¹]
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio [mg.g ⁻¹]
$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção [mg.g ⁻¹]
R^2	Coeficiente de determinação
t	Tempo [min]
V	Volume [L]
X^2	Variância do modelo [mg ² .g ⁻²]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	Processo têxtil.....	17
2.1.1	Tipos de corantes têxteis.....	18
2.2	Características físico-químicas dos efluentes têxteis.....	19
2.3	Tratamentos de efluentes têxteis.....	21
2.3.1	Coagulação/floculação e sedimentação.....	21
2.3.2	Adsorção.....	24
2.3.2.1	<i>Modelos de cinética de adsorção.....</i>	25
2.3.2.2	<i>Modelos de equilíbrio de adsorção.....</i>	26
2.4	Uso de resíduos industriais para tratamento de efluentes têxteis.....	28
2.4.1	Aplicação do lodo galvânico como adsorvente.....	30
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	Matéria-prima.....	33
3.2	Caracterização do lodo galvânico.....	34
3.3	Uso do lodo galvânico para adsorção de corante têxtil.....	36
3.3.1	Adsorbato.....	36
3.3.2	Ensaio de adsorção.....	37
3.3.2.1	<i>Efeito do pH.....</i>	38
3.3.2.2	<i>Efeito da temperatura de preparação do adsorvente.....</i>	38
3.3.2.3	<i>Efeito da concentração do adsorvente.....</i>	39
3.3.2.4	<i>Estudo da cinética e equilíbrio de adsorção.....</i>	39
3.4	Uso do lodo galvânico no tratamento do efluente têxtil industrial.....	40
3.4.1	Caracterização do efluente têxtil industrial.....	40
3.4.2	Eficiência do processo de adsorção.....	41

3.4.3	Eficiência do processo de coagulação/floculação.....	41
3.4.3.1	<i>Planejamento experimental 2³</i>	42
3.4.3.2	<i>Avaliação do uso de diferentes coagulantes</i>	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.1	Caracterização do lodo galvânico	44
4.1.1	Fluorescência de raios -X.....	44
4.1.2	Termogravimetria.....	45
4.1.3	Difração de raios – X.....	46
4.1.4	Área superficial e porosidade.....	47
4.1.5	Ponto de carga zero.....	48
4.2	Uso do lodo galvânico para adsorção de corante têxtil	50
4.2.1	Efeito do pH inicial.....	50
4.2.2	Efeito da temperatura de preparação do adsorvente.....	51
4.2.3	Efeito da concentração do adsorvente.....	54
4.2.4	Estudo do processo adsorativo.....	56
4.2.4.1	<i>Cinética de adsorção</i>	56
4.2.4.2	<i>Equilíbrio de adsorção</i>	60
4.3	Uso do lodo galvânico no tratamento do efluente têxtil industrial	62
4.3.1	Caracterização do efluente têxtil industrial.....	62
4.3.2	Eficiência do processo de adsorção.....	64
4.3.3	Eficiência do processo de coagulação/floculação.....	64
4.3.3.1	<i>Planejamento experimental 2³</i>	65
4.3.3.2	<i>Avaliação de diferentes coagulantes</i>	69
5	CONCLUSÃO.....	72
	REFERÊNCIAS.....	74

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes na indústria têxtil demanda uma atenção considerável quanto aos estudos ambientais, principalmente devido a esse setor industrial ser um dos maiores consumidores de água e de produtos químicos durante o processamento têxtil (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012). Como consequência, é responsável pela geração de efluentes com uma composição heterogênea composta por uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante que dificulta o seu tratamento (FURLAN *et al.*, 2010). Além disso contém uma forte coloração, sólidos suspensos, compostos orgânicos e inorgânicos (FURLAN *et al.*, 2010; BUTLER; HUNG; MULAMBA, 2017).

A presença desses corantes que não se fixaram durante o processo de tingimento apresenta uma alta solubilidade, o que dificulta a sua remoção. Devido à sua baixa biodegradabilidade, determinam efeitos perigosos sobre o meio ambiente quando o efluente é lançado ao meio sem nenhum tratamento específico (BUTLER; HUNG; MULAMBA, 2017; VUONO *et al.*, 2017).

Quanto a esta problemática, a Agência Estadual de Meio Ambiente (CPRH), atuante em Pernambuco, em 2005 através do diagnóstico ambiental das lavanderias em Toritama, comprovou que a situação da região era bastante crítica, uma vez que nenhuma das lavanderias cadastradas apresentava licença ambiental e 70% dos efluentes industriais e sanitários estavam sendo descartados na rede pluvial (CPRH, 2005). Silva *et al.* (2012) investigaram 47 lavanderias localizadas em Caruaru e destacaram que 40% destas despejavam seus efluentes industriais no esgoto público enquanto 18% descartavam diretamente no rio Ipojuca. Lima (2014) destaca em seu estudo quanto aos custos ambientais das lavanderias do polo de confecções do agreste que, segundo a instrução normativa do CPRH nº 004/2012, esse ramo industrial que mais polui em Pernambuco. Segundo o autor, algumas lavanderias não atendem à legislação ambiental e propõe incentivos de investimento nas estações de tratamento de modo a viabilizar a redução de custos com a água.

Diversos métodos para tratamento de efluentes têxteis são abordados na literatura, os quais dependem das características do efluente e da sua aplicação posterior. Baseiam-se em fundamentos biológicos, físicos e químicos.

O tratamento físico-químico relacionado aos processos de coagulação e floculação é baseado na desestabilização dos coloides ocasionado pela adição de sais normalmente de ferro

e de alumínio, o que promove a separação das fases por sedimentação. As lavanderias do polo têxtil de Pernambuco em sua grande maioria utilizam esses processos como tecnologia de tratamento, sendo operados de forma precária em decorrência da falta de estudos que determinem dosagens e parâmetros operacionais adequados (CHAGAS, 2009). Segundo Verma Dash e Bhunia (2012) relatam que a eficiência da coagulação pode ser melhorada através da seleção do coagulante, auxiliares, otimização do pH e da dosagem dos reagentes.

Um outro método popular no tratamento de efluentes têxteis é o processo de adsorção, que se destaca por ser uma técnica de separação que apresenta uma alta seletividade em nível molecular, além de ser eficaz, econômico e operacionalmente fácil quanto à remoção principalmente de corantes (GUPTA; SUHAS, 2009). Esta operação, segundo Nascimento *et al.* (2014), possibilita a separação de componentes em fase líquida ou gasosa, através do estudo da habilidade de certos materiais (fase sólida) em concentrar determinadas substâncias em sua superfície externa. Neste processo, a compreensão da influência e a dependência dos fatores (HOLKAR *et al.*, 2016), como o pH, temperatura, tamanho da partícula, morfologia, área superficial e carga superficial do adsorvente são essenciais para descrever as melhores condições de tratamento. A preparação do material e sua ativação através de métodos químicos e físicos permitem adicionar propriedades importantes melhorando a sua capacidade de adsorção (DEVI; SAROHA, 2017).

A escolha do adsorvente, principalmente materiais de baixo custo, permite agregar valor a um resíduo ou reduzir o custo do processo e como uma alternativa rentável quando se utilizam resíduos industriais. Esses materiais geralmente não possuem nenhum valor econômico e muitas vezes apresentam problemas e custos para a sua eliminação, como é o caso dos resíduos industriais gerados pelos banhos galvânicos. Conhecidos como lodos de hidróxidos metálicos, os lodos galvânicos são provenientes da precipitação dos metais contidos nos efluentes através da sua alcalinização (SANTOS; VILAR; BOAVENTURA, 2008; NETPRADIT; THIRAVETYAN; TOWPRAYOON, 2003).

Como adsorvente, o lodo de hidróxidos de metálico, além de seu custo reduzido, tem a importante propriedade da presença de metal sob a forma de óxidos / hidróxidos na sua estrutura, favorecendo a adsorção de corantes. No entanto, dada a presença de vários metais em sua composição, uma avaliação das condições de tratamento, bem como uma investigação sobre o mecanismo de adsorção com corantes têxteis são considerados importantes. Portanto, isso garantirá que um dado resíduo industrial seja devidamente descarregado, com benefícios

significativos para o meio ambiente, levando a quantidades reduzidas de lodo em aterros industriais controlados.

Deste modo, o objetivo geral deste estudo foi investigar o uso do lodo galvânico (com e sem tratamento térmico) como adsorvente na remoção de corante têxtil em solução aquosa e sua aplicação no tratamento do efluente têxtil industrial avaliando a eficiência dos processos de adsorção e coagulação/floculação.

Assim os objetivos específicos estabelecidos foram:

- Preparar e caracterizar o lodo galvânico através das análises de FRX, TGA/DTA, DRX, área superficial específica, porosidade e ponto de carga zero;
- Avaliar o uso do lodo galvânico na adsorção do corante têxtil NB 180 em solução aquosa através do estudo dos efeitos: pH inicial, temperatura de preparação do adsorvente e da concentração do adsorvente;
- Realizar o estudo do processo adsorptivo do lodo galvânico, através dos ensaios de cinética e equilíbrio de adsorção do corante NB 180;
- Aplicar o lodo galvânico (LG – IN e LG -250) no tratamento do efluente têxtil industrial utilizando o processo de adsorção avaliando a remoção da cor e da turbidez;
- Utilizar a técnica de planejamento experimental 2^3 para investigar a influência das variáveis (dosagem de LG – IN, pH e dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) quanto a remoção da turbidez e da cor no efluente têxtil industrial utilizando o processo de coagulação/floculação;
- Comparar o desempenho do lodo galvânico (LG – IN e LG – 250) em relação aos coagulantes comerciais ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$) no tratamento do efluente têxtil industrial através dos processos de coagulação/floculação avaliando quanto a remoção da turbidez e da cor.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Processo têxtil

A indústria têxtil é um dos setores que mais empregam e produzem para o mercado brasileiro, considerado no ano de 2017 como o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para o setor de alimentos e bebidas. O número de empresas corresponde a 29 mil em todo país, produzindo em média 1,7 milhão de toneladas de têxteis (ABIT, 2017). Em Pernambuco, em 2008, estimava-se que 342 empresas fabricavam somente produtos têxteis conjuntamente com mais de 1.827 empresas produzindo, confecções e artigos de vestuários (SEBRAE, 2008). O conjunto formado pelos municípios de Caruaru, Toritama e Santa Cruz de Capibaribe constituem as regiões dominantes no polo de confecções do agreste, que juntos em 2003 produziram um total de 57 milhões de peças, como exemplo em Toritama encontra-se um polo de lavanderias que continha aproximadamente 50 estabelecimentos fornecendo cada estabelecimento de 15 a 20 postos de trabalho (SEBRAE, 2003).

A sua cadeia produtiva envolve todos os processos que se destinam a produzir e/ou processar fibras, fios e tecidos sendo posteriormente transformados em bens industriais e de vestuário. O processo produtivo se divide em quatro principais etapas como a fiação, tecelagem, beneficiamento e confecção. Segundo Bajay e Sant'anna (2010), uma etapa adicional pode ser considerada quanto à lavagem industrial, que correspondem às etapas de tingimento, lavagem e secagem.

A etapa de fiação, de maneira geral, envolve os processos que consistem na remoção de impurezas, a união dos fios para a formação de fios retorcidos, enrolar os fios e realizar sua fixação através do fornecimento de calor (BASTIAN, 2009), ou seja, é o processo que transforma as fibras em fios. A etapa da transformação da fibra, sintética ou natural, em fios, é constituída basicamente por processos mecânicos não gerando efluentes líquidos.

No processo de tecelagem as principais etapas envolvem o urdimento, engomagem e o tecimento. A etapa de engomagem é a etapa para preparação dos fios, segundo Santos, Cervantes e Lier, (2007), onde são adicionados por exemplo o amido e álcool polivinílico (PVA) aumentando a sua resistência e evitando a ruptura dos fios. A tecelagem é entendida como o processo em que os fios são entrelaçados e na malharia os fios formam laçadas que se entrelaçam dando origem ao tecido de malha, a diferença de ambos consiste na forma do entrelaçado dos fios que compõem o tecido.

O beneficiamento é a etapa do processo através no qual, a malha ou tecido, é tratada com o objetivo de adquirir cor, toque, brilho e estabilidade. O início desta etapa, envolvem os processos que visa preparar o substrato têxtil para receber a coloração parcial ou total (FIEMG; FEAM, 2013). Os principais processos envolvidos nesta etapa para melhorar as características físico-químicas desses materiais são a chamuscagem, desengomagem, mercerização, alvejamento, tingimento e secagem. Constituído por processos físico-químicos onde são adicionados, como exemplo na mercerização, uma solução alcalina concentrada é utilizada com o objetivo de aumentar a resistência e o brilho (BAJAY; SANT'ANNA, 2010).

No entanto a etapa de tingimento tem como único objetivo colorir os materiais têxteis de forma uniforme e pode ser considerada como a etapa mais complexa por envolver um grande número de corantes. É considerada como uma etapa fundamental por proporcionar a beleza e o grau de fixação do corante.

Dessa forma, para garantir essas propriedades, os corantes devem apresentar uma alta afinidade, uma uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ser economicamente viável (SCHIMMEL, 2008). Nesta etapa, utiliza-se grande volume de água tanto para os banhos de tingimento como durante a lavagem, dependendo do processo é característico também a utilização de produtos químicos como metais, sais, surfactantes, formaldeído para melhorar o processo de adsorção dos corantes (SANTOS; CERVANTES; LIER, 2007).

2.1.1 Tipos de corantes têxteis

Os corantes têxteis utilizados na etapa acabamento, o que inclui as etapas de tingimento e lavanderias, tem sua origem natural ou sintética, sendo responsável pela absorção da luz visível com comprimento de onda na faixa de 400 a 700 nm (BASTIAN, 2009; SCHIMMEL, 2008).

Para a etapa de tingimento da fibra têxtil, duas partes da estrutura da molécula do corante são importantes, o grupo cromóforo (responsável pela cor) e um grupo funcional que proporciona a fixação à fibra têxtil (CHEQUER *et al.*, 2013; LAWRENCE, 2015). A fixação entre o corante e as fibras têxteis ocorre através de ligações intermoleculares como ligações de hidrogênio, ligação de Van der Waals, ligações covalentes e iônicas.

Segundo Bastian (2009), há diferentes maneiras de se classificar os corantes de acordo com a sua estrutura química, aplicação e solidez em geral. Este mesmo autor segue a classificação abordada do padrão *Colour Index* publicado, pela *The Society of Textile Chemists* na *Colorists*, que se baseia na forma a que se unem as fibras e de acordo com a sua estrutura química (azo, antraquinona, indigoides, entre outros) bem como na sua aplicação, sendo os principais corantes que se destacam:

- *Corantes reativos*: considerados como a principal classe de corantes aplicados para tingir celulose, possuem a característica de ser altamente solúvel em água apresentando uma baixa fixação em fibras assim perdendo para o efluente a maior parte da sua concentração inicial (FURLAN *et al.*, 2010). Possuem dois grupos em sua estrutura, sendo um cromóforo e outro reativo que tem a função de reagir com a hidroxila contida na fibra celulósica (BASTIAN, 2009);
- *Corantes diretos*: apresentados por Verma, Dash e Bhunia (2012) como corantes aniônicos e solúveis em água, tem afinidade com as fibras de algodão interagindo com a mesma através de forças intermoleculares. A sua aplicação ocorre através de banhos neutros a baixa alcalinidade. A resistência à lavagem é bastante limitada sendo necessário o uso de fixadores químicos.
- *Corantes ácidos*: são aplicados normalmente em fibras proteicas como a lã e seda. São solúveis em água, considerados do grupo de corantes aniônicos. São portadores de dois a três grupos sulfônicos na sua estrutura molecular, o que lhes dá o seu nome devido à presença desses grupos (HUNGER, 2003). São corantes que possuem uma estabilidade do complexo a condições severas de uso e não liberam metal da sua estrutura, mesmo que ocorram flutuações de pH e temperatura (BASTIAN, 2009).

2.2 Características físico-químicas dos efluentes têxteis

Nos processos têxteis como também em lavanderias, grande parte da água utilizada não é incorporada ao produto final, gerando 80% de efluente com uma elevada carga orgânica e uma forte coloração (BAJAY; SANT'ANNA, 2010). Além de demandar um grande volume de água, a indústria têxtil gera efluentes com a característica de possuir bastante cor devido a uma ineficiência da fixação dos corantes na fibra, gerando em alguns casos uma mistura complexa de difícil quantificação para estudo (JADHAV *et al.*, 2010). Os efluentes também são

caracterizados por alto conteúdo orgânico, baixa biodegradabilidade, baixos teores de sólidos suspensos e variações de pH (SANTOS; BOAVENTURA, 2015).

As características dos efluentes são heterogêneas e essas flutuações de muitos parâmetros estão normalmente associadas às matérias-primas (corantes, solventes e surfactantes) utilizados nos processos industriais (BAÊTA, 2012; VERMA; DASH; BHUNIA, 2012). Na Tabela 1, apresentam-se os valores médios de alguns parâmetros importantes característicos para os efluentes têxteis brutos provenientes de lavanderias que compõem o polo têxtil de Pernambuco (Caruaru e Toritama).

Tabela 1 - Características dos efluentes têxteis brutos encontradas na literatura.

Parâmetro	Valores médios			
	(a)	(b)	(c)	(d)
Temperatura (°C)	27-30	< 35	29	< 40
pH	6 – 7	4,5– 9,5	4,9-6,2	5 - 9
Cor (mg Pt Co.L ⁻¹)	220 – 270	240 – 900	286-559	≤ 75
Turbidez (NTU)	13-20	16-800	102-396	< 100
DQO (mg.L ⁻¹)	540 – 610	-	416 - 520	-
DBO (mg.L ⁻¹)	-	250 - 990	-	-

(a) Costa (2008); (b) Oliveira (2008); (c) Chagas (2009) e (d) Brasil (2005) / Brasil (2011).

Os efluentes têxteis com características similares aos citados na Tabela 1, ao serem liberados para o meio ambiente, causam alguns problemas como o acúmulo da cor e da turbidez, devido à presença principalmente de corantes, o que altera e impede a penetração da luz solar afetando a fotossíntese dos seres vivos no meio. As características desses corantes como uma alta solubilidade é fundamental para banhos de tingimentos e consequentemente acaba sendo prejudicial ao meio ambiente devido à baixa eficiência dos tratamentos convencionais (AQUINO *et al.*, 2016). Segundo Verma, Dash e Bhunia (2012), efluentes com vários corantes e seus derivados de decomposição tornam o meio aquático tóxico promovendo a morte da

fauna, microorganismos e peixes. A exposição excessiva pode causar irritação, alergias e distúrbios nervosos.

Os parâmetros normalmente encontrados e investigados na literatura, em sua grande maioria, envolvem o estudo e quantificação quanto à remoção da cor, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e entre outros. A importância de estudar estes parâmetros e os valores exigidos para cada categoria dependem da aplicação final do efluente. Em geral, o tratamento de efluentes tem que ser aplicado com o objetivo de adequar aos parâmetros exigidos de qualidade da água para lançamento, que seguem a resolução nº 430/2011 do CONAMA. Esta legislação que define as condições e padrões de lançamento de efluentes para o seu enquadramento em corpos receptores.

2.3 Tratamentos de efluentes têxteis

As tecnologias de tratamentos de efluentes têxteis podem acontecer através dos processos físicos, químicos e biológicos. Segundo Wang *et al.* (2011) as técnicas de tratamento foram desenvolvidas de forma a tratar esses efluentes de maneira econômica e eficiente, incluindo as tecnologias físico-químicas, bioquímicas e processos combinados. O tratamento físico-químico vem sendo utilizado para remoção de cor, turbidez e outros parâmetros aplicados a efluentes têxteis e decorrem através de processos como coagulação/floculação e decantação, processos de adsorção e processos de oxidação avançadas.

2.3.1 Coagulação/floculação e sedimentação

A coagulação e floculação baseiam-se na agregação das partículas através da neutralização das cargas pela adição de sais metálicos, como o cloreto férrico, sulfato férrico ou sulfato de alumínio. Ocorre a junção de pequenas partículas em partículas maiores, melhorando o processo de sedimentação, sendo o pH ideal para que ocorra este fenômeno entre 5,0 – 9,0 (GHALY *et al.*, 2014). Em pH de 4 a 6, os íons trivalentes de alumínio ou ferro interagem com a água formando complexos, enquanto em pH de 6 a 10 altas dosagens promovem a formação de hidróxidos metálicos (HENDRICKS, 2011).

Segundo Hendricks (2011), três fatos estão envolvidos na teoria da coagulação quando utiliza-se sais de alumínio. Primeiro ocorre a sequência de reações entre o alumínio e a água; em seguida, ocorre a etapa de desestabilização da adsorção com os íons positivos carregados

de alumínio polinuclear e por fim o mecanismo de varredura ocorre com a presença de hidróxidos de alumínio. O mecanismo de desestabilização dos coloides promove por consequência a sua aglomeração baseado no efeito de neutralização das cargas e pela diminuição da repulsão eletrostática (GHERNAOUT; GHERNAOUT, 2012). Este fato ocorre nas condições de $\text{pH} < 6$, o que favorece o mecanismo de neutralização e leva à formação dos complexos decorrentes dos produtos da reação do sal de alumínio. E em $\text{pH} > 6$ o mecanismo de varredura ocorre devido a reação dos precipitados de hidróxidos metálicos de alumínio e os coloides em suspensão (HENDRICKS, 2011).

No tratamento de efluente têxteis, para Costa (2008), os processos de coagulação/floculação podem ser utilizados como pré ou pós - tratamento e normalmente para a eliminação de material em suspensão e coloidal removendo por consequência a cor e turbidez em pH ótimo entre 7,0 – 8,5. Verma, Dash e Bhunia (2012), destacam que este tipo de processo é bem eficiente na função de pré-tratamento uma vez que pode solucionar a quantidade de lodo gerado no processo e sua eficácia pode ser melhorada através da seleção do coagulante, dosagens dos agentes de coagulação ou floculantes, pH, tempo de mistura e de estabilização.

As condições operacionais (dosagem do coagulante, velocidade de agitação, tempo de mistura e de sedimentação) e a eficiência da remoção da turbidez e da cor, encontradas em alguns trabalhos na literatura para o processo de coagulação – floculação utilizando como coagulante o sulfato de alumínio, estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resumo das condições experimentais para o processo de coagulação/floculação como pré - tratamento de efluente têxtil, utilizando sulfato de alumínio como coagulante. (Continua)

Parâmetro	Condições Experimentais		
	(a)	(b)	(c)
pH	9.9	5	5,3
Dosagem do coagulante (mg.L ⁻¹)	700	100	200
Mistura rápida	150 rpm – 2 min	180 rpm – 3min	267 rpm – 1 min

Tabela 2 - Resumo das condições experimentais para o processo de coagulação/floculação como pré - tratamento de efluente têxtil, utilizando sulfato de alumínio como coagulante.
(Continuação)

Parâmetro	Condições Experimentais		
	(a)	(b)	(c)
Mistura Lenta	20 rpm – 20 min	30 rpm – 15min	24 rpm – 20 min
Tempo de sedimentação (min)	15	15	60
% Remoção (cor)	100%	-	78,9%
% Remoção (turbidez)	98,4	50%	-

(a) Gilpavas, Dobrosz-Gómez e Gómez-García (2017); (b) Harrelkas *et al.* (2009); (c) El – Gohary e Tawfik (2009)

No estudo de Gilpavas, Dobrosz-Gómez e Gómez-García (2017), aplicaram - se o processo como pré-tratamento, ou seja, anterior ao processo de oxidação avançada. Ao realizar um estudo quanto à dosagem do coagulante, a dosagem ideal foi de 700 mg.L⁻¹ removendo 100% da cor e 98,4% da turbidez e reduzindo o pH inicial do efluente de 9,9 para 6,0.

No estudo Harrelkas *et al.* (2009), utilizaram-se dosagem de 100 mg.L⁻¹ em pH igual a 5,0 e a taxa de remoção da turbidez quando o sistema coagulação - floculação foi associado com adsorção foi de 50%.

Em um estudo completo com diferentes coagulantes para encontrar as melhores condições no pré-tratamento do efluente têxtil, El- Gohary e Tawfik (2009) avaliaram o efeito do pH e observa-se que ocorre o aumento da remoção da cor com o acréscimo do pH (3 a 6) sendo considerando o pH ótimo de 5,3 com remoção de 78,9% da cor quando a dosagem de sulfato de alumínio foi de 200 mg.L⁻¹.

O processo de coagulação/floculação tem como maior vantagem ser economicamente viável que dependem dos preços dos coagulantes e de custos do processo. Apresentam

excelentes resultados para remoção da cor, considerando como única desvantagem a produção de lodo que por sua vez pode ser uma opção viável em aplicações da lama em material de construção (VERMA; DASH; BHUNIA, 2012).

2.3.2 Adsorção

A adsorção pode ser definida como um fenômeno em que a molécula presente nas fases líquida ou gasosa concentra-se espontaneamente sobre uma superfície. Constitui uma operação de transferência de massa envolvendo a participação de uma superfície (adsorvente) e a substância (adsorvato) que será adsorvida.

As suas aplicações envolvem processos de separação e purificação para remoção de poluentes. É comumente utilizada em efluentes com uma baixa concentração de contaminantes e quando oferecem resistência em realizar tratamentos utilizando métodos de degradação biológica ou quando não são removidos por outros tratamentos físico-químicos (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O processo de adsorção ocorre devido a força motriz proporcionada pela diferença de concentração do adsorvato, termodinamicamente pode ser explicado devido a presença das forças de atração existentes no adsorvente. Essas forças das ligações que ocorrem entre as duas fases podem ser diferenciadas por dois tipos de adsorção: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

Segundo Ruthven (1984), a adsorção física é um processo exotérmico sendo o processo de fixação da molécula à superfície realizado através de forças de atração fracas, ou seja, forças de van der Waals. Enquanto que a adsorção química, as moléculas adsorvidas se mantêm na superfície por forças covalentes tipicamente similar as forças que unem os átomos ligados em moléculas. Nascimento *et al.* (2014) citaram que uma das diferenças da adsorção química e física, está na ocupação sobre os sítios ativos, que na adsorção física as moléculas ocupam toda a superfície do material dita como adsorção não localizada enquanto que a química, a adsorção está associada a sítios ativos específicos.

Para um estudo mais completo sobre o processo, avaliar os dados cinéticos e de equilíbrio é uma boa alternativa para adequar as condições operacionais quanto a remoção de um determinado poluente, bem como avaliar previamente os fatores que afetam o processo como as características do adsorvente (granulometria, composição, área superficial e entre outros), condições do sistema (pH, temperatura, dosagem e tempo de contato) e condições de

calcinação do adsorvente (temperatura e tempo) (SCHIMMEL, 2008; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.3.2.1 Modelos de cinética de adsorção

O estudo da velocidade de adsorção possibilita investigar a interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente, através da determinação dos dados cinéticos, tais como a constante de velocidade e o tempo de equilíbrio do fenômeno de adsorção.

Segundo Largitte e Pasquier (2016), os parâmetros cinéticos obtidos são essenciais para compreender o projeto como um todo, estudar o equilíbrio e como também o projeto de equipamentos. Na literatura encontram-se diversos modelos que são vastamente utilizados para examinar o processo de adsorção em pequenos tamanhos de partículas e que não consideram as etapas de transporte de massa como limitantes, e sim a etapa de adsorção. Os modelos que avaliam este mecanismo de adsorção são dados pelas Equações 1 e 2 que representam os modelos de pseudo primeira ordem (LAGERGREN, 1898 *apud* LARGITTE; PASQUIER, 2016) e pseudo segunda ordem (HO; MCKAY, 1999 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014), respectivamente.

$$q = q_e (1 - e^{-k't}) \quad (1)$$

$$q = \frac{(k''q_e^2t)}{(1 + k'q_e t)} \quad (2)$$

Sendo q (mg.g^{-1}) e q_e (mg.g^{-1}), representam a quantidade adsorvida por massa de adsorvente no tempo t (min) e no equilíbrio, respectivamente. Enquanto k' (min^{-1}) representa a constante cinética do modelo pseudo primeira ordem e k'' ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) a constante de velocidade do modelo pseudo segunda ordem.

Estes modelos estão baseados em algumas suposições, citadas por Largitte e Pasquier (2016), que se refere aos sítios localizados onde ocorre a adsorção, sendo estes independentes e não interagindo entre sítios vizinhos e a adsorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de moléculas.

Além da adsorção ocorrer na superfície externa do adsorvente em alguns casos pode ocorrer a difusão intrapartícula. O modelo de Weber e Morris permite identificar os mecanismos de difusão através da Equação 3, quando a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade. Nesta equação a quantidade adsorvida varia com a raiz quadrada do tempo (WEBER; MORRIS, 1963 *apud* NASCIMENTO *et al.*, 2014) possibilitando determinar o efeito da resistência à difusão (VIMONSES *et al.*, 2009).

$$q = k_{id}t^{1/2} + C \quad (3)$$

Sendo k_{id} a constante de velocidade ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) e o parâmetro C está relacionado com a espessura da camada limite. Assim, valores elevados deste parâmetro são indicativos da resistência à difusão de moléculas do corante sendo seu valor calculado através da regressão de dados (DURAN *et al.*, 2011).

Essas equações são baseadas na quantidade adsorvida obtida a partir do balanço de massa em um reator em batelada, representa pela Equação 4.

$$q = \frac{V(C_{Ai} - C_A)}{m} \quad (4)$$

Sendo $C_{A,i}$ corresponde a concentração inicial do corante (mg.L^{-1}), C_A a concentração do corante (mg.L^{-1}) no tempo t (min), V o volume da solução do corante (L) e m a massa do adsorvente (g).

2.3.2.2 Modelos de equilíbrio de adsorção

A isoterma de adsorção representa uma curva de equilíbrio que relaciona a quantidade de adsorvato presente na fase líquida e sólida. Ao avaliar essas curvas permitem extrair informações relevantes sobre processo, como abordado por Nascimento *et al.* (2014), que isotermas favoráveis informam quanto de massa fica retida na superfície do material em unidades mássicas. Em baixas concentrações de equilíbrio do adsorvato na fase líquida, as equações dos modelos permitem ajustar os dados experimentais sobre os valores q *versus* C_e ,

estudando assim o desempenho do adsorvente em diferentes condições de temperatura, pH e granulometria.

Para investigar os dados experimentais foram propostas diferentes equações teóricas e empíricas, os modelos mais conhecidos e utilizados para a adsorção em fase líquida são as isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo encontrado também na literatura o ajuste dos dados nos modelos de Temkin e Redlich-Peterson entre outros (FIORI *et al.*, 2017; FOO; HAMEED, 2010).

O modelo mais simplificado para descrever isotermas de adsorção com formação de monocamada é o modelo de Langmuir. No modelo proposto, existe um número definido de sítios sendo todos com energias equivalentes e a superfície do adsorvente é uniforme. Quanto a ocupação dos sítios envolve somente uma molécula adsorvida sendo independente dos sítios vizinhos (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A Equação 5, descreve a isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_{A,e}}{1 + K_L C_{A,e}} \quad (5)$$

Sendo q a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg.g^{-1}), $q_{m\acute{a}x}$ a máxima capacidade de adsorção em unidades (mg.g^{-1}), K_L a constante de equilíbrio (L.mg^{-1}) e $C_{A,e}$ (mg.L^{-1}) a concentração da espécie A no equilíbrio.

O modelo de Freundlich inteiramente empírico, assume que a superfície do adsorvente é heterogênea, ou seja, irregular o que leva a uma distribuição heterogênea da probabilidade de adsorção para os diferentes sítios da superfície do material, apresentando uma estrutura em multicamada e assim não prevê a saturação da superfície (ADAMSON; GAST, 1997 *apud* FOO; HAMEED, 2010). Esta isoterma, representada pela Equação 6, foi obtida visando corrigir a hipótese levantada por Langmuir acerca da uniformidade dos sítios de adsorção.

$$q = K_F C_{A,e}^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Sendo q a quantidade adsorvida por massa de adsorvente (mg.g^{-1}), $C_{A,e}$ a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1}), K_F e n as constantes de Freundlich, no qual tem seu significado

teórico respectivamente como a capacidade de adsorção e a intensidade do processo de adsorção.

2.4 Uso de resíduos industriais para tratamento de efluentes têxteis

Os materiais de baixo custo, como o caso de materiais naturais ou resíduos / subprodutos industriais, têm sido estudados e reportados na literatura como adsorventes sendo classificados, segundo Gupta e Suhas (2009) de acordo com a sua disponibilidade e quanto à sua natureza (orgânico e inorgânico).

Quanto à sua origem, para Devi e Saroha (2017), o lodo que consiste em um resíduo sólido ou semi-sólido gerado a partir dos processos de tratamento de águas residuais pode ser classificado em duas categorias: lodo primário e secundário. O lodo primário são resíduos de natureza inorgânica, sendo gerados durante a operação primária como os processos de sedimentação, filtração e coagulação. O lodo secundário é originário do tratamento com lodo ativado, sendo lodos de natureza biológica. Para os mesmos autores, a composição desses resíduos depende da natureza da água residual e também está relacionado à escolha do tratamento a ser utilizado.

Os resíduos industriais especificamente são materiais que apresentam problemas de eliminação como o caso de lodo de estações de tratamento, resíduos agrícolas, resíduos da indústria de bateria, lama vermelha (produção da alumina), proveniente de atividades como exemplo metalúrgicas, químicas e petroquímicas (AHMARUZZAMAN, 2011; LUCAS; BELATTI, 2008).

A disposição desses materiais, tem um grande foco na proteção ambiental, uma vez que esses resíduos promovem a contaminação do solo e a poluição dos rios, quando não realizado o tratamento adequado devido a presença de metais pesados, microorganismos e outros contaminantes que limita o seu descarte, sendo normalmente aplicados rotas de incineração e disposição em aterros sanitários como tratamentos principais (DEVI; SAROHA, 2017).

Uma nova abordagem pode ser direcionada na utilização desse resíduo, como a sua aplicação como adsorvente que consiste em aplica-los com foco no tratamento de efluente têxteis sobretudo na reutilização deste material, contribuindo com a redução de custos e com meio ambiente, viabilizando sobretudo o desenvolvimento sustentável.

Alguns estudos abordam esse assunto avaliando antecipadamente o uso desses materiais na remoção de corantes em solução aquosa. Como no estudo do Sonai *et al.* (2016), que aplica o lodo gerado da indústria têxtil através dos processos de tratamento físico – químico e biológico, avaliando a remoção de corante vermelho reativo obtendo capacidades máximas de adsorção de 213,9 e 159,3 mg.g⁻¹ para lodos físico-químico e biológico, respectivamente, nas condições do meio em pH igual a 2 a uma temperatura de 25°C. A diferença do desempenho entre os lodos estudados estar associado à presença de grupos carboxílicos que produzem cargas positivas, presentes na superfície do lodo físico-químico que favorece a adsorção de corantes aniônicos.

Enquanto no estudo de Orlandi *et al.* (2017) desenvolveram um adsorvente a partir do lodo ativado gerado da indústria de celulose e papel, com uma alta concentração de carbono. Os resultados demonstraram uma capacidade de adsorção de azul de metileno de 107,10 mg.g⁻¹ utilizando o lodo tratado à 600°C utilizando processos de ativação química e física com ácido fosfórico. Empregando as condições do meio com uma concentração de 400 mg.L⁻¹ do corante em pH igual 6,5.

O desempenho desses materiais no processo de tratamento quando aplicado está relacionado as suas características físicas e químicas desses resíduos, que se tornam um bom candidato na remoção de poluentes se possuir uma boa capacidade de remoção, com uma alta seletividade e estabilidade nas condições operacionais. Em alguns dos estudos com o resíduo, normalmente estes são tratados para modificar as características físico-químicas dos materiais para melhorar a sua capacidade de adsorção.

No estudo de De Gisi *et al.* (2016) ao revisar a aplicação de adsorventes de baixo custo para o tratamento de águas residuais fica evidente que a matéria – prima pode ser modificada para o desenvolvimento de propriedade físico-químicas desejáveis, tal como área superficial, distribuição do tamanho do poro e presença de grupos funcionais. As técnicas para modificação envolvem mudanças químicas, físicas e biológicas. Entre os três métodos de modificação, segundo o autor, técnicas de ativação química tem sido frequentemente aplicada, onde incluem a adição de ácidos orgânicos e minerais (HCl, HNO₃ e ácido acético) e agentes oxidantes (H₂O₂ e K₂MnO₄).

Ao utilizar a lama vermelha neutralizada com água do mar, Souza *et al.* (2013), relatam que esse resíduo industrial - proveniente da produção de alumínio - aplicado a adsorção do corante azul reativo com uma concentração de 500 mg.L⁻¹, a ativação física através do tratamento térmico à 400°C aplicado ao resíduo proporcionou o aumento da capacidade de

adsorção de 250 pra 416,7 mg.g⁻¹ em condições ácida (pH igual a 4). Este aumento da capacidade pode estar associado a transformação de hidróxidos em forma de óxidos o que acarreta um aumento da área de superfície desses materiais.

No estudo de Singh *et al.* (2017) foram produzidos coagulantes com base de lodo esgoto através de uma ativação com sais de sulfato de alumínio e de ferro afim de aplica-los no pré-tratamento através da coagulação e floculação. Eles obtiveram uma remoção da turbidez de 93 a 96% e de oxigênio dissolvido de 82 a 85%, observando que o tratamento térmico aplicado alterou as características estruturais e o alto conteúdo metálico favoreceu os processos simultâneos de coagulação, precipitação e adsorção. A presença de Ca, Si, Mg e/ou hidróxidos contribuíram de forma mais positiva quando comparado com coagulantes de ferro e alumínio.

2.4.1 Aplicação do lodo galvânico como adsorvente

Nos banhos galvânicos do processo de galvanização, ocorre o tratamento de superfícies metálicas proporcionando o aumento da resistência à corrosão de peças e como consequência, melhorando a sua aparência e aumentando o seu valor agregado.

Os efluentes provenientes desse processo têm na sua composição uma série de substâncias, com quantidades razoáveis de alguns metais (por exemplo, ferro, manganês, cromo, cobre e entre outros) que trazem riscos ao meio ambiente e à saúde (LADEIRA; PEREIRA, 2008). São produzidos em países desenvolvidos e subdesenvolvidos valores superiores a 1.000.000 t.ano⁻¹ (PÉREZ – VILLAREJO *et al.*, 2015). Segundo Alves e Seo (2014), esses efluentes podem conter metais pesados, solventes, surfactantes, óleos e graxas, provenientes dos banhos de deposição metálica, purga de lavador de gases e de tanques de lavagem. O seu tratamento centraliza-se na precipitação dos metais e correções de pH, o que gera um resíduo sólido que não pode ser descartado facilmente e dependendo da quantidade gerada alinhado com a escassez de aterros que atendam resíduos de classe I, o seu destino final costuma ser bastante caro (LADEIRA; PEREIRA, 2008).

Dessa forma esses materiais sem nenhum valor econômico, e muitas vezes apresentando problemas de eliminação, têm sido estudados. Existem assim vários tratamentos propostos na literatura com o objetivo de direcionar de forma correta o seu destino final bem como reciclar esses resíduos. Algumas aplicações do lodo galvânico são encontradas na literatura, como no caso do estudo de Luz *et al.* (2009). Eles utilizaram o resíduo como uma matéria – prima secundária, incorporados, ao cimento de sulfoaluminato, com o objetivo de imobilizar o

componente majoritário, o cromo, avaliando no cimento a resistência à compressão e o encolhimento por secagem.

No estudo de Pérez – Villarejo *et al.* (2015), dá-se destaque à viabilidade da inertização de metais (Zn, Cr e Ca) mostrando a aplicabilidade do mesmo no processo de fabricação de tijolos de argila. Neste estudo, os compósitos formados através da queima por 1 h a 950°C são mecanicamente mais resistentes, com uma menor densidade aparente. Os testes de lixiviação dos produtos cozidos indicaram uma inércia bem-sucedida.

Encontram-se também estudos relacionados à lixiviação ácida e à separação de metais por precipitação e extração por solvente. Um outro tipo de tratamento envolve as reações a altas temperaturas de modo a solidificar e estabilizar alguns elementos majoritários no resíduo, ou seja, método que não foca a recuperação dos metais e sim aplicá-los como base em cimento, polímero e materiais cerâmicos (BONDIOLI *et al.*, 2008).

A utilização dos lodos hidróxidos metálicos como adsorvente foi avaliada por Netpradit, Thiravetyan e Towprayoon (2003), que estudaram a capacidade e o mecanismo de remoção do corante vermelho reativo. Demonstrou-se que o resíduo composto, majoritariamente por cálcio e ferro, tem uma capacidade máxima de remoção de 48-62 mg.g⁻¹. Na dosagem de 2 g.L⁻¹ com a concentração dos corantes de 30 mg.L⁻¹ e com pH entre 8 – 9, as taxas de remoção foram de 50-98%. Demonstrou-se que este material tem um potencial como adsorvente. Investigando-se o tamanho de partícula no processo de adsorção, verificou que este fator não afeta a capacidade de adsorção e sim a taxa de adsorção, uma vez que quanto maior o tamanho de partícula, maior o tempo de equilíbrio foi observado.

Já no estudo de Santos, Vilar e Boaventura (2008), o resíduo composto por mais de 50% de ferro, zinco, cromo e sódio apresentou uma boa capacidade de adsorção de 275 mg.g⁻¹ do corante Remazol Azul Brilhante em pH igual a 4 quando utilizado uma dosagem de 1g.L⁻¹. No estudo de dessorção em condições ácidas ou neutras ocorreu uma baixa dessorção em torno de 3 a 10% sugerindo baixas ligações físicas enquanto em condições alcalinas em torno de 50% do corante retornou para solução, confirmando que a troca iônica é fenômeno principal envolvido na adsorção do corante.

O lodo de hidróxido metálico gerado a partir de uma planta de galvanização foi estudado por Attallah, Ahmed e Hamed (2013), aplicando o resíduo como adsorvente para remoção de corantes sintéticos como o Vermelho Congo e o Verde Naftol, obtendo capacidades máxima adsorvida em pH igual 6 de 40 mg.g⁻¹ e 10 mg.g⁻¹, respectivamente. No seu estudo quanto ao

efeito da dosagem observou-se que a eficiência de remoção para ambos os corantes aumentou com o aumento da dosagem até um ponto máximo, obtendo 93 e 46% de remoção com dosagens de aproximadamente de 0,25 g e 0,5 g para 100mL da solução dos corantes Vermelho Congo e Verde Naftol, respectivamente. Demonstrando e reafirmando as vantagens desse material que não só atua como ser efetivo e econômico em relação a outros adsorventes utilizados, mas também como em relação a sua disponibilidade como resíduo industrial.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentado a metodologia utilizada nos ensaios experimentais quanto a preparação e caracterização do lodo galvânico. Em seguida é demonstrada a metodologia aplicada para avaliar o uso do lodo galvânico com e sem tratamento térmico: no processo de adsorção do corante sintético têxtil NB 180 e no tratamento do efluente têxtil industrial. O fluxograma da metodologia utilizada neste trabalho está apresentado na Figura 1.

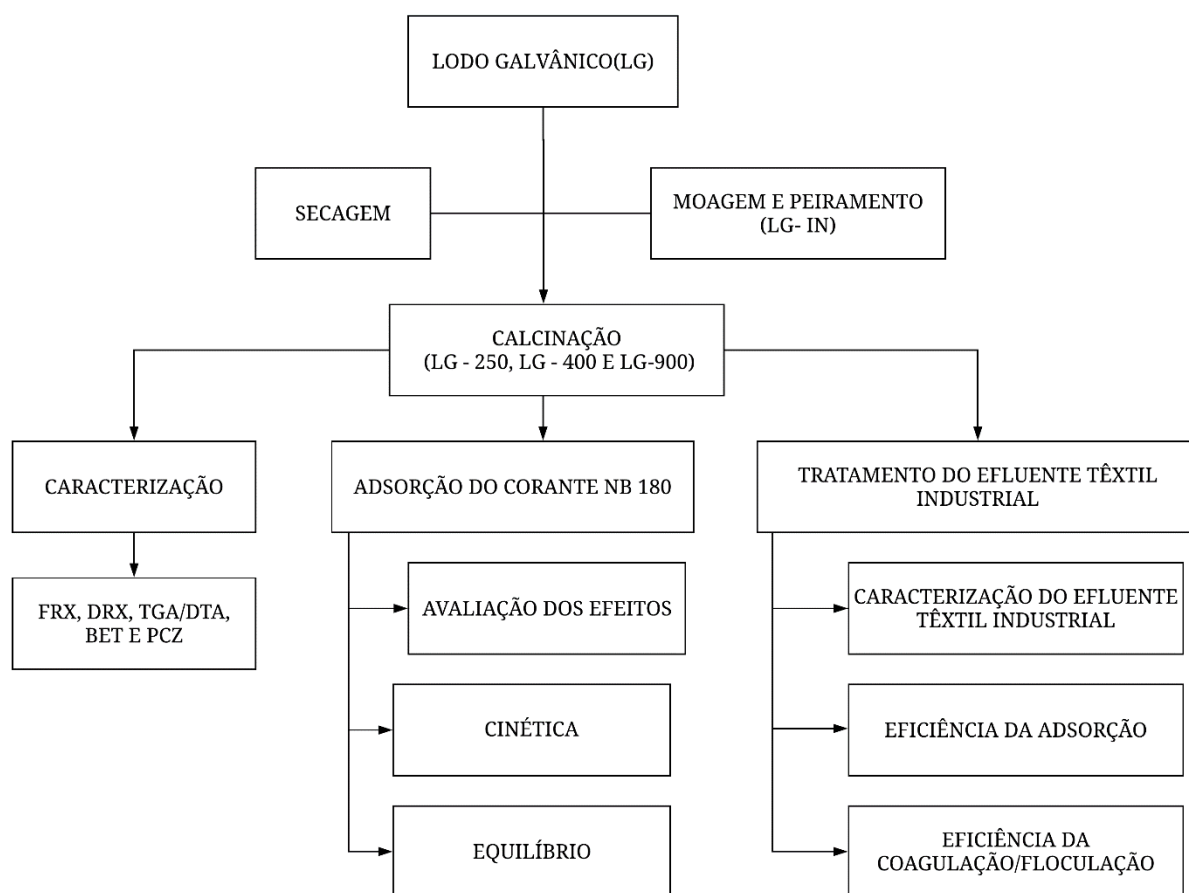


Figura 1 – Fluxograma da metodologia experimental.

3.1 Matéria-prima

A matéria-prima desse estudo, foi cedido pela Musashi do Brasil Ltda, localizada em Igarassu – PE. O lodo galvânico (LG-IN) segundo a empresa é classificado como lodo de Classe I. No Laboratório de Processos Adsorptivos (LPA/UFPE) foi realizada a preparação do material, através da secagem em estufa (marca Mediate, modelo MD13) à 110°C por um período de 12

h. A moagem do material foi realizada utilizando almofariz e pistilo em seguida o material foi peneirado utilizando uma peneira de 80 mesh obtendo partículas finas com diâmetro menor do que 0,18 mm.

O tratamento térmico das amostras foi realizado em forno mufla (marca Quimis, modelo Q318M21) por 4 h nas temperaturas de 250, 400 e 900°C. Na Figura 2a, ilustram-se o lodo sem tratamento térmico e na Figura 2b, 2c e 2d, as amostras calcinadas em 250, 400 e 900°C, respectivamente.



Figura 2 - Lodo galvânico (LG) com classificação de 80 mesh ($< 0,18$ mm): (a) LG - IN, (b) LG - 250, (c) LG - 400 e (d) LG - 900.

3.2 Caracterização do lodo galvânico

As caracterizações das amostras (LG - IN, LG - 250, LG - 400 e LG - 900) foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) para as análises de difração de raios-X e área específica/porosidade. No Laboratório de Processos Adsorptivos (LPA/UFPE) foram realizados os ensaios para determinar o ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), as análises de fluorescência de raios - X e termogravimétrica foram realizadas na amostra LG - IN.

a) Fluorescência de raios - X

A composição química do lodo galvânico foi determinada pela análise de fluorescência de raios - X (FRX) no equipamento Shimadzu (Modelo - XRF 1800) consistiu em prensar cerca de 1,0 g do material em pó em uma porta amostra utilizando-se uma prensa hidráulica com carga de 10 MPa, a fim de obter uma pastilha de pó compactado. Tal método utiliza a intensidade das linhas espectrais emitidas em determinados comprimentos de onda para determinar a composição do material.

b) Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA/DTA) para avaliação da decomposição da amostra com a temperatura foi realizada em uma balança termogravimétrica (60H - Shimadzu). A rampa de aquecimento utilizada foi de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ iniciando a partir da temperatura ambiente (25°C) até uma temperatura final (900°C) em uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de $60 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

c) Difração de raios – X

A identificação das fases cristalinas foi realizada a partir da difratometria de raios – X (DRX) no equipamento com marca Bruker (D8 advance), as análises foram realizadas com uma radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406$) no intervalo angular de 10 a 70° . As fases cristalinas foram identificadas por comparação com os padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) sendo para calcita (CaCO_3 – PDF:00-005-0586), espinélio binário de Fe e Zn (PDF – 01-086-0510) e o óxido de cálcio (PDF – 00 – 028 – 0775) utilizando o software *X'pert High Score 2.0*.

d) Área específica e porosidade

A análise para determinar a área específica e a porosidade foi realizada através do processo de adsorção e dessorção de N_2 , com o analisador Micromeritics (ASAP2440). O método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) foi utilizado para determinar a área específica e o método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) foi utilizado para o cálculo do tamanho médio e volume dos poros.

e) Ponto de carga zero

Para determinação do ponto de carga zero (pH_{PZC}), foi utilizado o método de adição de sal com base na metodologia de Mahmood *et al.* (2011). Os ensaios foram realizados com $0,1 \text{ g}$ do adsorvente com 50 mL da solução de cloreto de sódio ($\text{NaCl} - 0,1 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$), sob diferentes condições de pH inicial ($2,4,5,6,7,8,9,10$ e 12). O pH inicial foi ajustado utilizando uma solução de ácido clorídrico ($\text{HCl} - 0,1 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$) e hidróxido de sódio ($\text{NaOH} - 0,1 \text{ mol}.\text{L}^{-1}$). As soluções permaneceram em agitação à 200 rpm por um período de 24 h à uma temperatura de 25°C , posteriormente as soluções foram filtradas medindo o pH final da solução. Neste estudo foi utilizado o pHmetro (marca Quimis, modelo Q400AS)

3.3 Uso do lodo galvânico para adsorção de corante têxtil

3.3.1 Adsorbato

O corante sintético ácido Nylosan Azul Brilhante 180 (NB 180) cedido pela empresa Clariant® foi utilizado como adsorbato. As propriedades físicas e químicas estão apresentadas na Tabela 3 e a sua estrutura molecular na Figura 3. A concentração do corante foi quantificada em um espectrofotômetro (marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10uv) na região UV – visível no comprimento de onda de 635 nm. A curva analítica construída teve como faixa linear de trabalho de 1 a 50 mg.L⁻¹ com coeficiente de determinação de 0,999, limite de detecção do método de 0,03 mg.L⁻¹ e limite de quantificação do método de 0,09 mg.L⁻¹.

Tabela 3 - Propriedades e estrutura química do corante sintético NB 180.

Corante	NB 180
Classe	Ácido
Grupo cromóforo	Antraquinona
Grupo auxocromo	Sulfônico
Massa Molar (g.mol ⁻¹)	678,69
Solubilidade em água à 25°C (g.L ⁻¹)	10

Fonte: KIM *et al.* (2016); CANADA (2008)

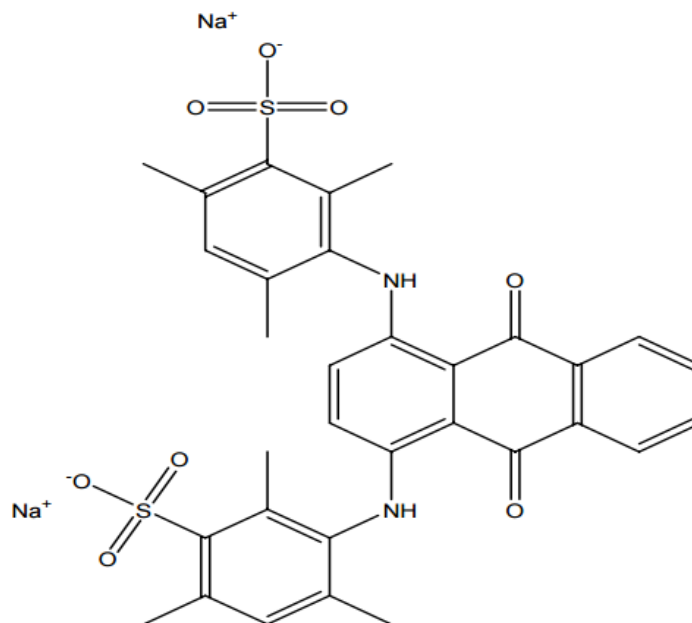


Figura 3 - Estrutura molecular do corante sintético NB 180.
Fonte: KIM *et al.* (2016)

3.3.2 Ensaios de adsorção

O estudo do processo de adsorção do corante NB 180 utilizando como adsorvente o lodo sem tratamento térmico e as amostras calcinadas foi realizado através de ensaios em batelada e em duplicata no Laboratório de Processos Adsorptivos (LPA/UFPE).

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando erlenmeyers de 125 mL onde foram adicionados 50 mL da solução do corante NB 180. Os experimentos foram conduzidos em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo G225M) e no final de cada experimento, para separação do adsorvente, utilizou-se uma centrífuga (marca Quimis, modelo Q222T). Em seguida utilizando o espectrofotômetro (marca Thermo Scientific, modelo Genesys 10uv) as absorbâncias das soluções do corante NB 180 antes e depois dos ensaios foram obtidas e através da curva analítica a concentração inicial e final foram determinadas.

Os parâmetros como velocidade de agitação, velocidade e tempo de centrifugação foram definidos e adaptados (devido as condições laboratoriais) do estudo de Assis Filho (2014), que avaliou a adsorção do corante NB 180 em resíduos de malacocultura. A granulometria do

adsorvente menor que 0,18 mm foi estabelecido utilizando como referência os estudos de Netpradit, Thiravetyan e Towprayoon (2003) e Santos, Vilar e Boaventura (2008).

3.3.2.1 Efeito do pH

Neste estudo foi avaliado a influência do pH inicial da solução do corante NB 180 no processo adsorptivo utilizando as amostras: LG – IN, LG - 250, LG – 400 e LG - 900. Consistiu em investigar o pH inicial da solução do corante NB 180 com concentração de 20 mg.L⁻¹ na faixa de 4 a 8, utilizando uma dosagem de 5 g.L⁻¹ (0,25 g / 50 mL). O pH da solução foi ajustado utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl – 0,1 mol.L⁻¹) e de hidróxido de sódio (NaOH – 0,1 mol.L⁻¹). Após 180 min de agitação à 200 rpm em 25°C as amostras foram centrifugadas em 4000 rpm por 3 min. Em seguida a determinação da concentração da solução do corante NB 180 antes e depois de cada ensaio de adsorção foi determinada em espectrofotômetro.

3.3.2.2 Efeito da temperatura de preparação do adsorvente

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados de forma a avaliar a temperatura de preparação do adsorvente na adsorção do corante NB 180. As amostras utilizadas neste estudo foram LG- IN, LG – 250, LG – 400 e LG – 900. Os ensaios foram conduzidos com agitação de 200 rpm à 25°C. A solução do corante NB 180 com concentração de 20 mg.L⁻¹ teve o seu pH inicial ajustado para 4, utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl – 0,1 mol.L⁻¹). Em seguida 0,25 g do adsorvente foram adicionados a 50 mL da solução do corante. Em seguida a determinação da concentração da solução do corante NB 180 antes e depois de cada ensaio de adsorção foi determinada em espectrofotômetro após a centrifugação em 4000 rpm por 3 min.

O tempo de contato sólido/líquido selecionado para o estudo foi de 1, 5, 10, 20, 30, 60 e 120 min. Para cada tempo selecionado foi medido o pH final após a centrifugação de forma a avaliar a evolução do pH em cada ensaio realizado.

Estas condições experimentais utilizadas para avaliar a adsorção do corante NB 180 nas amostras de lodo galvânico foram também empregadas:

- Nos ensaios com sais de cálcio (CaSO₄, CaCO₃, Ca(OH)₂) de forma a comparar o desempenho desses sais em relação as amostras de lodo galvânico quanto a quantidade adsorptiva;

- Nos ensaios para avaliar a liberação de cálcio das amostras de lodo galvânico (LG – IN, LG – 250, LG – 400 e LG – 900). Neste experimento o meio aquoso foi a água e a concentração do íon na solução final foi determinada através do método titulométrico com EDTA – 3500 (APHA, 1999).

Diante do desempenho dos adsorventes selecionados baseado na capacidade adsortiva, selecionaram-se dois adsorventes para avaliação posterior quanto ao efeito da dosagem do adsorvente, estudo cinético, equilíbrio de adsorção e o estudo da precipitação.

3.3.2.3 Efeito da concentração do adsorvente

Neste estudo os ensaios de adsorção foram realizados para avaliar a concentração do lodo LG – IN e LG - 250 na quantidade adsortiva do corante NB 180. As concentrações utilizadas foram de 1, 2, 3, 4 e 5 g.L⁻¹ em um volume de 50 mL da solução do corante NB 180 com concentração de 20 mg.L⁻¹. O pH foi ajustado para 4 utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl – 0,01 mol.L⁻¹). Após 180 min de agitação à 200 rpm em 25°C as amostras foram centrifugadas em 4000 rpm por 3 min. Em seguida a determinação da concentração da solução do corante NB 180 inicial e final de cada ensaio de adsorção foi determinada em espectrofotômetro.

3.3.2.4 Estudo da cinética e equilíbrio de adsorção

No estudo adsortivo quanto a cinética e equilíbrio de adsorção, os ensaios foram realizados através da adição de 0,1 g do adsorvente (LG -IN e LG – 250) em 50 mL da solução aquosa do corante NB 180. No estudo cinético, a concentração do corante selecionada foi de 100 mg.L⁻¹ e tempo de contato selecionado foi de 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240 e 300 min. No estudo de equilíbrio foi utilizado um tempo de contato de 6 h de forma a garantir que o sistema atingiu o equilíbrio e as concentrações selecionadas foram 5, 10, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 80 e 100 mg.L⁻¹.

Neste estudo os dados experimentais foram ajustados aos modelos encontrado na literatura com o auxílio do software *Origin 6.1*. Os dados cinéticos foram ajustados ao modelo pseudo-primeira ordem (Equação 1), pseudo-segunda ordem (Equação 2) e difusão

intrapartícula (Equação 3) enquanto os dados de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir (Equação 5) e Freundlich (Equação 6).

Na avaliação da precisão entre os modelos foram utilizadas duas ferramentas estatísticas de forma a investigar o ajuste dos modelos aos dados experimentais. O coeficiente de determinação (R^2) foi utilizado de forma a prever a variância sobre a média (AYAWHEY *et al.* 2017). O teste F foi utilizado de forma a investigar se a diferença significativa entre os modelos com nível de confiança de 95%, de modo a prevê o modelo com melhor ajuste. O seu valor é calculado através da razão entre as variâncias dos modelos (VUONO *et al.*, 2017)

3.4 Uso do lodo galvânico no tratamento do efluente têxtil industrial

3.4.1 Caracterização do efluente têxtil industrial

A coleta do efluente têxtil foi realizada na estação de tratamento da lavanderia Nossa Senhora do Carmo localizada em Caruaru -PE. A estação de tratamento da lavanderia é composta pelos processos de coagulação, floculação e decantação. Neste processo utiliza-se na etapa de coagulação/floculação as dosagens de $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ de cal hidratada (Ca(OH)_2) e 300 mg.L^{-1} de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) para o tratamento do efluente têxtil.

Nesta estação a coleta do efluente têxtil industrial bruto foi realizado em duas ocasiões (15/07/2017 e 16/11/2017) e obtidos do tanque de equalização (anterior ao processo de coagulação). Enquanto que a coleta do efluente têxtil tratado foi realizado no dia 16/11/2017 e refere-se ao sobrenadante do processo de decantação da estação tratamento.

O efluente têxtil foi armazenado em frascos plásticos de 5 L e mantidos sob refrigeração. A caracterização foi realizada no Laboratório de Processos Adsorptivos (LPA/UFPE) através da metodologia do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999). Os parâmetros físicos – químicos escolhidos para quantificação foram a cor (método – platina/cobalto 2120), a turbidez (método nefelométrico - 2130) e o pH (método potenciométrico – 4500H^+).

3.4.2 Eficiência do processo de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados no efluente têxtil industrial bruto obtido da segunda coleta realizada. Os adsorventes utilizados para o tratamento foram as amostras LG - IN e LG - 250. Devido a semelhança de desempenho de ambas as amostras na adsorção do corante NB 180 decidiu-se aplicar essas amostras no tratamento direto do efluente têxtil industrial.

Os ensaios de adsorção foram conduzidos em *Jar test* (marca Quimis, modelo Q 305ME) com volume de 300 mL do efluente e uma dosagem de 2 g.L^{-1} do adsorvente. O pH para o estudo foi o pH do efluente têxtil bruto coletado, ou seja, sem ajuste de pH. Após 120 min de agitação à 200 rpm, os ensaios permanecerem em repouso por 60 min para etapa de sedimentação. Em seguida os parâmetros como cor, turbidez e pH foram avaliados antes e depois do tratamento do efluente têxtil industrial.

A escolha de realizar os testes em *Jar test* nesta etapa e nas etapas posteriores foi feita de forma a avaliar o desempenho dessas amostras nas condições semelhantes ao da estação de tratamento. O mesmo fato explica o não ajuste do pH nesta etapa, uma vez na estação de tratamento não ajustam o pH antes do processo de coagulação/floculação.

3.4.3 Eficiência do processo de coagulação/floculação

Os ensaios para avaliar a eficiência do processo de coagulação/floculação foram executados utilizando as condições experimentais estabelecida em estudos anteriores desenvolvidos pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Processos Adsorptivos (LPA/UFPE). Como no estudo de Pereira Neto (2017) que avaliou o tratamento do efluente têxtil industrial proveniente da mesma lavanderia utilizando diferentes coagulantes como o sulfato de alumínio, cal e biocoagulante. As taxas de remoção obtidas neste estudo em pH igual a 11 foram para a cor de 87,8%, 86,8% e 94,3% e para a turbidez de 95,4%, 95,2% e 99,9%. As condições experimentais utilizadas envolvem a operação de coagulação onde foi realizada em uma agitação rápida de 110 rpm por um período de 2 min, seguido pela etapa de floculação com agitação de 40 rpm por um tempo 20 min. A etapa de sedimentação ocorreu por um período de 60 min. Em seguida os parâmetros inicial e final da cor, turbidez e pH de cada ensaio foi determinado.

A eficiência do processo foi avaliada através do planejamento experimental 2^3 e através da avaliação do uso de diferentes coagulantes. Os ensaios foram realizados em *Jar test* utilizando um volume do efluente têxtil industrial bruto de 300 mL.

3.4.3.1 Planejamento experimental 2^3

Os ensaios para o planejamento experimental 2^3 foram realizados com objetivo de investigar a influência de cada variável na remoção da turbidez e da cor. As variáveis no estudo foi a dosagem do lodo galvânico (g.L^{-1}), pH e dosagem do sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Esse arranjo experimental foi escolhido de forma a avaliar as melhores condições na remoção dos parâmetros investigados, bem como analisar o desempenho da amostra LG – IN em conjunto com o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. A escolha da amostra LG – IN em relação a amostra LG – 250 foi definida, para investigar o planejamento experimental, uma vez elimina a etapa de calcinação do processo tornando-o mais econômico.

Para o planejamento foram realizados ensaios em duplicata, somando 16 ensaios e triplicata do ponto central, totalizando ao todo 19 ensaios. Os níveis das variáveis estudadas estão de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Níveis do planejamento experimental 2^3 avaliando o efeito da dosagem de LG – IN, pH e dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ na remoção da cor e turbidez.

Variáveis independentes	Nível (-1)	Ponto Central (0)	Nível (+1)
Dosagem de LG - IN (g.L^{-1})	1	3	5
pH	4	6	8
Dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg.L^{-1})	100	200	300

3.4.3.2 Avaliação do uso de diferentes coagulantes

Os ensaios de coagulação e floculação utilizando as amostras LG – IN e LG – 250 foram comparadas com os coagulantes $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A avaliação isolada de cada coagulante foi realizada com a finalidade de investigar o desempenho dessas amostras na remoção dos parâmetros investigados.

Os ensaios foram conduzidos nas condições experimentais estabelecidas pelo planejamento experimental, quanto a dosagem do lodo e a dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Foram avaliados os ensaios em pH igual a 4 e 8. Utilizou-se para o ajuste do pH uma solução de HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Foi utilizado para as amostras de lodo galvânico (LG - IN e LG – 250) uma dosagem de 1 g.L^{-1} e nos ensaios com $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ foram utilizadas dosagens de 300 mg.L^{-1} e $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do lodo galvânico

4.1.1 Fluorescência de raios -X

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) da amostra LG – IN está apresentada na Tabela 5, constatou-se que o lodo galvânico tem como elementos químicos principais o cálcio (Ca), seguido por outros metais com menores teores, como o ferro (Fe) e zinco (Zn). Como componente majoritário, o cálcio tem a sua origem na etapa de neutralização através da adição de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), assim como a presença do ferro devido a utilização do cloreto férrico (FeCl_3) como coagulante no tratamento do efluente da planta de galvanização. Além do ferro e do cálcio, a presença de zinco e manganês está relacionada ao processo de galvanização utilizado pela fábrica como os processos de zincagem e fosfatização (produto à base de fosfato de manganês).

Tabela 5 - Composição química do lodo galvânico (LG - IN).

Elemento	% (m/m)	Elemento	% (m/m)
Ca	36,49	S	1,40
Fe	18,41	Mn	0,91
Zn	16,05	Cr	0,37
Na	9,83	Sr	0,29
Cl	8,59	Cu	0,27
Mg	5,78	Ni	0,10
P	1,45	Co	0,06

Em alguns estudos com lodos a base de hidróxidos metálicos registra-se a presença de cálcio, ferro, sódio que são provenientes da adição de Ca(OH)_2 e NaOH ou a mistura dos dois

na etapa de neutralização, tornando o pH do efluente próximo de 8,5. Além da presença de metais pesados como o caso do zinco e cromo (NETPRADIT; THIRAVETIAN; TOWPRAYOON, 2003; MAGALHÃES *et al.*, 2005).

4.1.2 Termogravimetria

Por meio da análise termogravimétrica, Figura 4, que avalia a estabilidade do material e as decomposições que ocorrem com as mudanças na temperatura, nota-se que há uma perda total da massa na amostra de 44%. A primeira perda de massa, entre 50 a 250°C, está associada a liberação de umidade (água livre) ocorrendo em uma temperatura em torno de 100°C. Uma segunda perda de massa considerável ocorreu entre as temperaturas 250 a 500°C, com um pico exotérmico em 336,10°C associado à reação de desidroxilação, que acontecem quando há presença de ferro na composição do material em faixas de 200 a 400°C conforme Földvári (2011). A última perda de massa observada que ocorreu em uma faixa de 500 a 900°C, refere-se à decomposição de CaCO_3 para CaO e CO_2 , como encontrado na literatura (YU *et al.*, 2015).

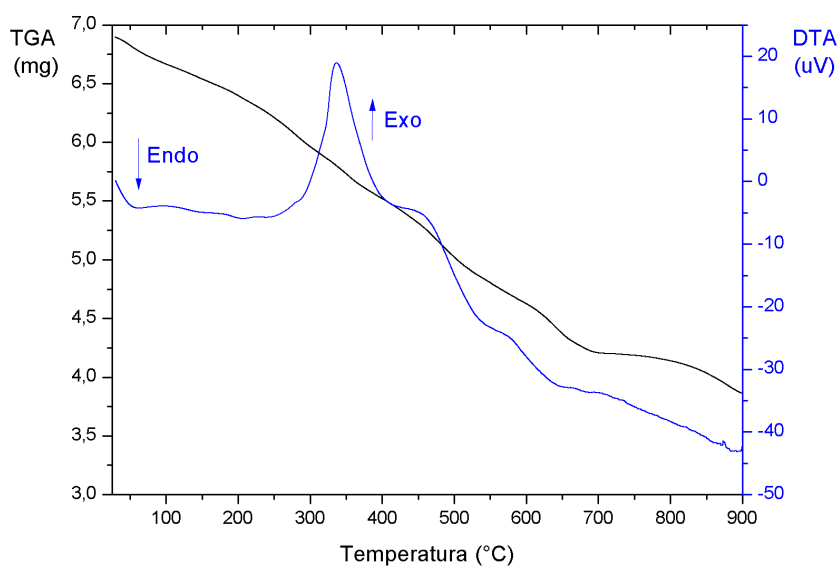


Figura 4 - Análise térmica (TGA/DTA) do lodo galvânico (LG - IN).

Com o indicativo do TGA/DTA, os critérios para seleção das temperaturas no tratamento térmico recaem na escolha das temperaturas em torno do pico exotérmico 336,10°C e na temperatura de decomposição do CaCO_3 .

4.1.3 Difração de raios – X

O difratograma de raios-X das amostras de lodo, Figura 5, foram analisadas para determinar a fase cristalina que compõem as amostras LG - IN e calcinadas (250, 400 e 900°C).

Nota-se na Figura 5a, que os picos com maiores intensidades nas posições 2θ igual a 29,53 e 31,84, são característicos de calcita. Na posição 2θ igual 36,05, o pico não muito intenso está relacionado a alguma fase de ferro, que no DRX da amostra LG - 400 desloca-se para esquerda, apresentando uma nova posição 2θ igual 35,33, observando que o material a 400°C sofreu pouca influência da temperatura.

No entanto, quando realizado o tratamento térmico a 900°C (Figura 5b), os picos característicos de calcita não são mais evidentes, indicando uma nova fase cristalina com picos intensos nas posições 2θ igual 30,06, 35,47, 56,91 e 62,43 que são característicos de espinélio binário (Fe e Zn), ou seja, óxidos binários que surgem da decomposição térmica de hidróxidos através de reações adicionais entre espécies ativas presente no material (Fe, Zn, Cr e Cu) segundo Magalhães *et al.* (2005). Observa-se que a amostra LG – 900 os picos relacionados ao cálcio não foram tão intensos quanto a fase de óxido binário, mas exibiu uma fase cristalina característica de óxido de cálcio.

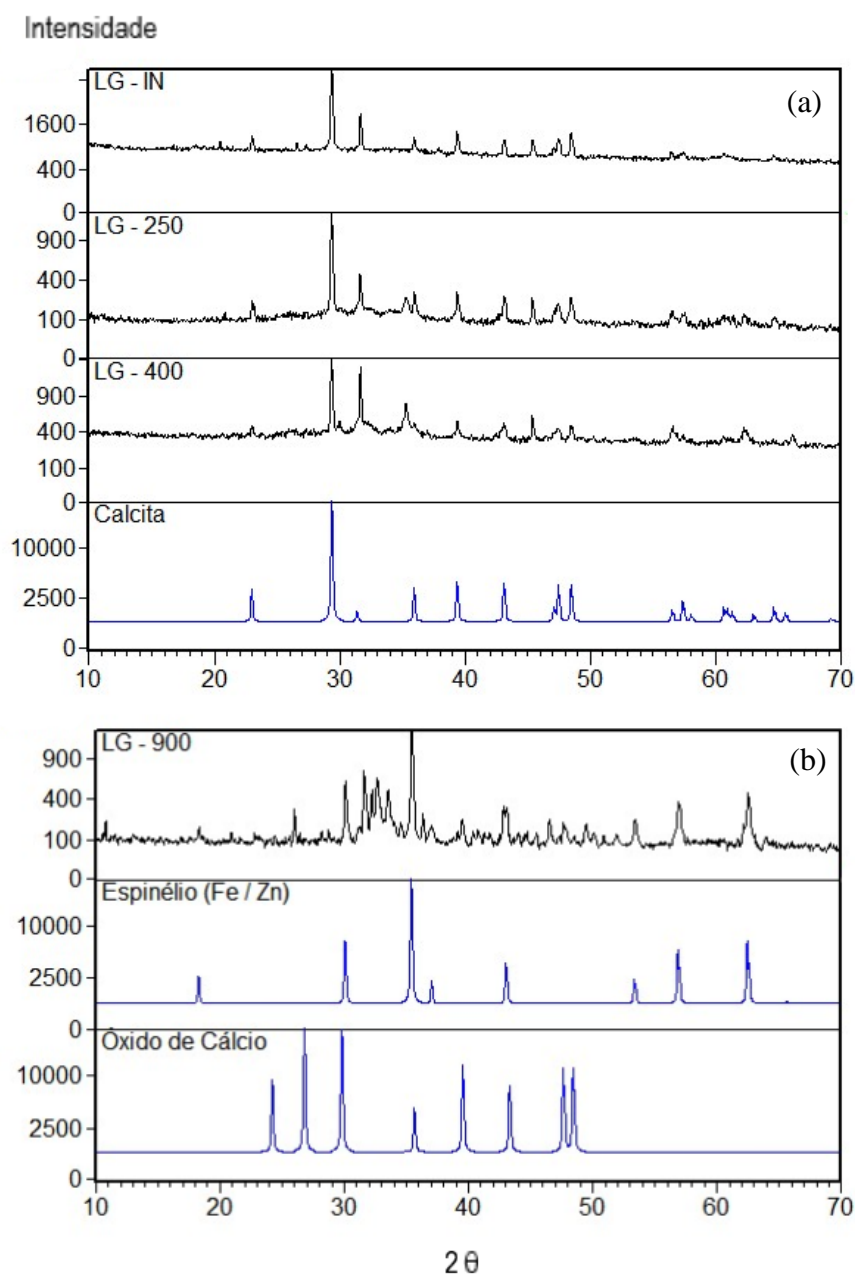


Figura 5 - Difração de raios - X do lodo galvânico avaliando o efeito da calcinação (a) LG - IN, LG - 250 e LG - 400 (b) LG - 900.

4.1.4 Área superficial e porosidade

As propriedades texturais das amostras de lodo foram investigadas através da área superficial, volume total de poros e o diâmetro médio dos poros. Observa-se na Tabela 6, que ocorre uma diminuição da área superficial com a calcinação de 87 a 5 m².g⁻¹. Isto pode ser atribuído a diminuição do volume de poros (0,34 a 0,01 cm³.g⁻¹) causado pela coalescência de

poros pequenos ocasionando pela sinterização do material, como no estudo realizado por Magalhães *et al.* (2005), que avaliaram as áreas superficiais na faixa de 150 a 0,71 m².g⁻¹ de diferentes amostras de lodo galvânico, havendo a diminuição brusca da área com a calcinação em 1000°C na faixa de 53 a 0,01 m².g⁻¹.

Tabela 6 - Propriedades texturais do lodo galvânico (LG – IN e amostras calcinadas em 250, 400 e 900°C).

Amostra	Área superficial BET (m ² .g ⁻¹)	Volume total de poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro médio dos poros (nm)
LG – IN	87	0,34	12
LG - 250	83	0,27	11
LG - 400	76	0,29	11
LG – 900	5	0,01	22

Nota-se também na Tabela 6, um aumento significativo do diâmetro médio dos poros de 12 a 22 nm, sendo associado a liberação de CO₂ proveniente da decomposição do carbonato de cálcio presente no lodo galvânico, contribuindo para o alargamento dos poros. De acordo com Silva *et al.* (2016), no seu estudo houve um aumento gradual do diâmetro médio dos poros possivelmente relacionado à evaporação de voláteis.

4.1.5 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero foi realizado nas amostras LG – IN, LG – 250, LG – 400 e LG – 900. Verifica-se que o pH_{PCZ} estimado da amostra LG – IN foi 7,51, enquanto que, para as amostras calcinadas o ponto em que se anulam as cargas ficou entre o pH 9,90 a 11,66, como pode ser visto na Figura 6.

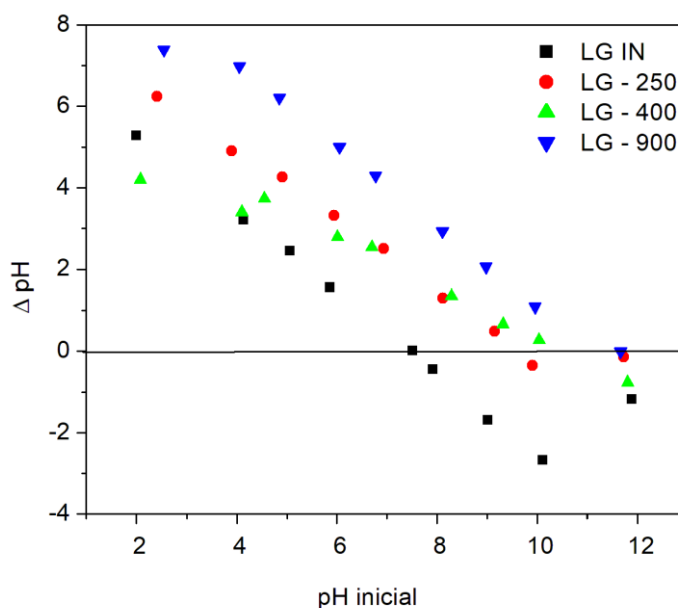


Figura 6 - Determinação experimental do ponto de carga zero (pH_{PZC}) do lodo galvânico (LG - IN, LG - 250, LG - 400 e LG - 900).

A partir do gráfico observa-se que o aumento da temperatura de calcinação promoveu o aumento do pH_{PZC} , o que pode estar associado à mudança de fase do material constatada no DRX. Segundo Nascimento *et al.* (2014) a composição e a característica da superfície influenciam nas cargas da superfície promovendo uma maior ou menor intensidade desse efeito conforme o adsorvente. Os autores relatam que em pH inferior ao pH_{PZC} ocorre um favorecimento na interação do material com moléculas aniônicas (como o caso do corante NB 180), enquanto para pH superior há um melhor desempenho com compostos catiônicos, resultado da mudança de cargas na superfície do material.

Na literatura encontram-se valores semelhantes para o lodo galvânico sem tratamento térmico: 6,7 (SANTOS; VILAR; BOAVENTURA, 2008) e 8,7 (NETPRADIT; THIRAVETTYAN; TOWPRAYOON, 2003). Devido à ausência de trabalhos que abordam o pH_{PZC} com a calcinação de lodo galvânico na literatura, o pH_{PZC} do óxido de cálcio (CaO) é reportado com valor de 11,8 enquanto que o hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) é encontrado de 9,5 a 10 (KOSMULSKI, 2014).

4.2 Uso do lodo galvânico para adsorção de corante têxtil

4.2.1 Efeito do pH inicial

O efeito do pH inicial da solução foi investigado na adsorção do corante NB 180 nas amostras LG -IN, LG – 250, LG – 400 e LG – 900, e está apresentado na Figura 7. A faixa de pH selecionada foi de 4 a 8, e a escolha desses valores foi estabelecida através dos resultados do pH_{PCZ} e do valor do pK_a do corante NB 180. Uma vez que em pH abaixo do pH_{PCZ} a superfície do material fica carregada positivamente favorecendo a adsorção de corantes aniônicos como o caso do corante NB 180. Além disso o pK_a do corante NB 180 estimado como um ácido forte ($pK_a < 1$), estabelece que em condições ácidas o corante é altamente dissociado (CANADA, 2008).

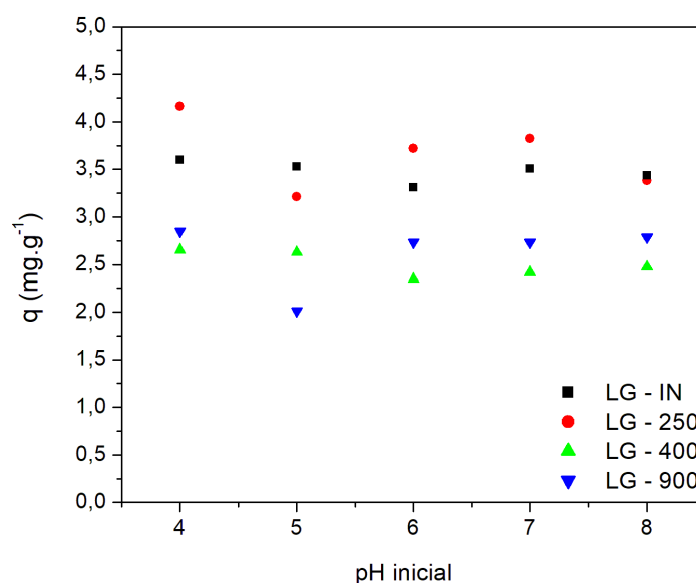


Figura 7 - Efeito do pH inicial da solução do corante NB 180 na adsorção com LG – IN, LG – 250, LG – 400 e LG – 900. (Condições: dosagem = 5 $g \cdot L^{-1}$; $C_{NB180} \approx 20 \text{ mg} \cdot L^{-1}$; $t = 3 \text{ h}$ e $dp < 0,18 \text{ mm}$).

Na Figura 7, observou-se que em pH inicial igual a 4 para todas amostras estudadas ocorreu a maior capacidade da adsorção do corante. Dessa forma na ordem crescente de desempenho, as amostras $LG - 250 > LG - IN > LG - 900 > LG - 400$, obtiveram quantidades adsorptivas de $4,16 \text{ mg} \cdot g^{-1}$, $3,60 \text{ mg} \cdot g^{-1}$, $2,84 \text{ mg} \cdot g^{-1}$ e $2,65 \text{ mg} \cdot g^{-1}$, respectivamente.

Em geral essa maior capacidade de remoção em condições ácidas está atribuída a reação eletrostática entre a superfície do adsorvente e as moléculas do corante aniônico (VIMONSES; JIN; CHOW, 2010), ou através do efeito combinado de adsorção específica da reação de complexação superficial e a atração eletrostática entre o adsorvente (GOLDER; SAMANTA; RAY, 2006). Além disso segundo Golder, Samanta e Ray (2006) relatam que diferentes espécies monoméricas ou poliméricas que são formadas durante a reação de hidrólise dos metais presentes no lodo são dependentes do pH da solução o que influencia de certa forma na capacidade adsorptiva desses materiais.

A elevação do pH para 5 proporcionou a diminuição da quantidade adsorptiva sendo este fato mais pronunciado para as amostras LG – 250 e LG – 900. Enquanto que nas amostras LG – IN e LG – 400 exibiram uma maior estabilidade na quantidade adsorptiva, na faixa de pH estudada. Acemioglu (2004) relatou tendência semelhante quando utilizou cinzas de volantes rico em cálcio na remoção do corante vermelho congo. No seu estudo mudanças no pH inicial da solução do corante não afetou significativamente o processo de adsorção devido ao caráter alcalino do material promovendo a neutralização da solução ácida do corante.

Diante dos resultados estabeleceu ajustar para os ensaios seguintes o pH da solução do corante NB 180 para o pH inicial igual a 4.

4.2.2 Efeito da temperatura da preparação do adsorvente

As cinéticas de adsorção foram realizadas nas amostras sem tratamento térmico e nas amostras calcinadas a 250, 400 e 900°C, sendo realizado como um teste preliminar de modo a avaliar o desempenho do material na adsorção do corante NB 180 avaliando o efeito da temperatura de preparação do adsorvente.

Na Figura 8a, nota-se que amostra LG - 250 apresentou o melhor resultado com uma capacidade de adsorção de 4,11 mg.L⁻¹ em 30 min enquanto que a amostra LG – IN, obteve em 60 min uma capacidade de adsorção de 3,02 mg.L⁻¹. Esta melhor capacidade de adsorção pode ser atribuído pela transformação de hidróxidos em óxidos hidróxidos e/ou pela remoção de água de cristalização, através do tratamento térmico com consequente aumento da massa ativa.

Observa-se na Figura 8a, que o baixo desempenho das amostras LG - 400 e LG – 900 pode ser atribuído devido a formação de espécies monoméricas aniônica dos hidróxidos presentes no material que ocorre em condições alcalinas (pH = 11) o que promove a repulsão

eletrostática do corante em solução, consequentemente diminuindo a remoção do corante, uma vez que ambas as espécies envolvidas têm cargas negativas. Na Figura 8b, a rápida elevação do pH nos primeiros 20 minutos de contato sólido/líquido de 10,5 (LG – 400) e 11,0 (LG – 900) favoreceu a formação dessas espécies aniônicas como constataram Golder, Samanta e Ray (2006). No estudo destes autores em condições alcalinas a troca de ânions é mecanismo envolvido para remoção de 34% do corante vermelho em lodo hidróxido metálico. Conforme Netpradit, Thiravetyan e Towprayoon (2003) este aumento de pH está associado a liberação de OH^- quando o mecanismo de troca de íons ocorre entre o corante e as cargas superficiais do material.

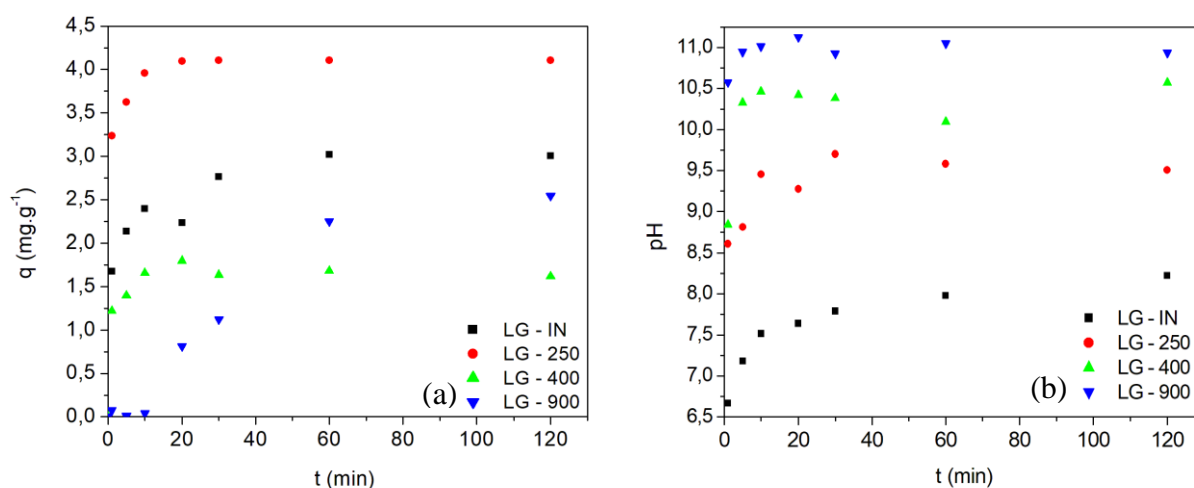


Figura 8 – Efeito da temperatura de preparação do adsorvente na capacidade de adsorção das amostras LG – IN, LG – 250, LG – 400 e LG – 900 (a) Cinética de adsorção (b) Cinética da evolução do pH. (Condições: dosagem = 5 g.L⁻¹; pH_{inicial} = 4,00; C_{NB180} ≈ 20 mg.L⁻¹; t = 2 h e dp < 0,18 mm)

Na avaliação da liberação do cálcio em solução aquosa, com intuito de investigar o mecanismo de precipitação e o fenômeno de adsorção que ocorre na superfície do material, foi realizado a cinética com diferentes compostos de cálcio, como o caso do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), carbonato de cálcio (CaCO_3) e sulfato de cálcio (CaSO_4), exibido na Figura 9.

Na Figura 9, o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pouco solúvel com solubilidade de 1,85 g.L⁻¹ (PERRY; GREEN, 2008), apresentou uma rápida e elevada capacidade de remoção do corante. Isto demonstra que o aumento do pH, neste caso de 4,0 para 12,0, está associado à presença de OH^- na solução aquosa decorrente da reação de hidratação do hidróxido de cálcio. O mecanismo de remoção do corante semelhante também foi relatado por Vimonses, Jin e Chow (2010) quando investigou

o uso de argila (70% de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e 30% de Bentonita, Caulim e Zeólita) na adsorção de vermelho congo. Neste estudo indicou que o cálcio dissociado em solução contribuiu para remoção do corante e o mecanismo envolvido foi o de precipitação química.

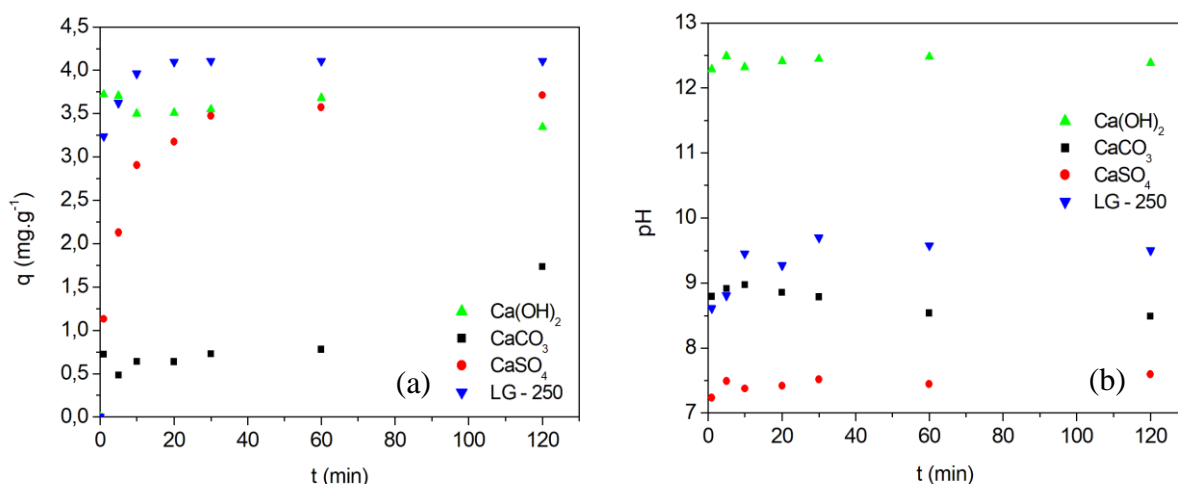


Figura 9 – Avaliação do comportamento de sais de cálcio em comparação com LG - 250 (a) Cinética de adsorção (b) Cinética da evolução do pH (Condições: dosagem = 5 g.L⁻¹; pH_{inicial} = 4,00; $C_{\text{NB180}} \approx 20 \text{ mg.L}^{-1}$; $t = 2 \text{ h}$ e $d_p < 0,18 \text{ mm}$).

Ao comparar a quantidade adsortiva da amostra LG – 250 com os sais de cálcio, observou-se que lodo apresentou maior eficiência na remoção do corante NB 180. Isso comprova que os óxidos hidróxidos metálicos presentes no resíduo industrial (lodo galvânico), assim como a presença do cálcio no lodo (o qual deve ser mais facilmente liberado para a solução aquosa), são os responsáveis pela remoção do corante.

O CaSO_4 , também apresentou elevada capacidade de remoção de cor, sendo o pH final aproximadamente 8,0. A sua eficiência pode estar relacionada a liberação de cálcio, uma vez que o CaSO_4 possui uma maior solubilidade do que o carbonato (2,98 g.L⁻¹ versus 0,014 g.L⁻¹) conforme PERRY e GREEN (2008).

Os ensaios para avaliar a liberação do íon cálcio foram realizados nas amostras com e sem tratamento térmico. Na Figura 10a, observou-se que a amostra LG – 900, libera mais cálcio para solução, uma vez que a concentração de cálcio na solução final foi de 83,17 mg.L⁻¹ e em contra partida essa amostra houve um dos menores desempenhos quanto a quantidade adsortiva ($q = 2,54 \text{ mg.g}^{-1}$), tornando a solução final com uma concentração do corante de 5,24 mg.L⁻¹, como pode ser visto na Figura 10b, o mesmo acontece com a amostra 400°C. Enquanto que a

amostra LG – 250 libera $42,08 \text{ mg.L}^{-1}$ de cálcio, ou seja, 50% a menos que a amostra a LG – 900 e o desempenho da amostra LG – 250 foi essencialmente melhor que a amostra LG – 900, removendo 100% do corante ($q = 4,11 \text{ mg.g}^{-1}$).

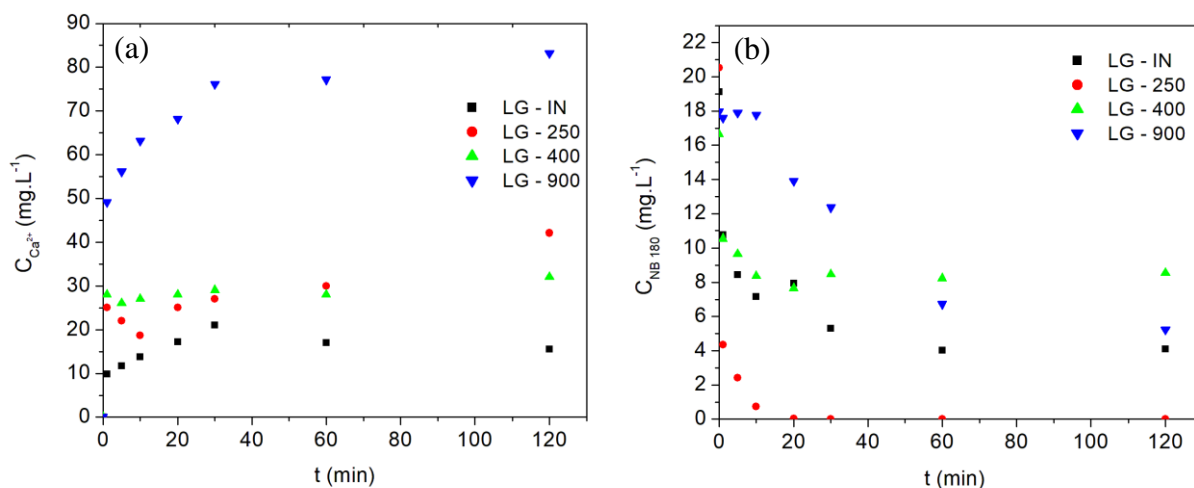


Figura 10 - (a) Cinética de liberação do cálcio (b) Cinética de remoção do corante das amostras de lodo galvânico e calcinadas. (Condições: dosagem = 5 g.L^{-1} ; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4,00$; $t = 2 \text{ h}$ e $dp < 0,18 \text{ mm}$).

Dessa forma a remoção do corante aniônico NB 180 nas amostras de lodo galvânico com e sem tratamento térmico está sendo governado por dois mecanismos: a adsorção e a precipitação química. Nas amostras LG – 250 e LG - IN ocorre a adsorção no sólido conjuntamente com precipitação química contribuindo para o melhor desempenho dessas amostras frente a LG – 400 e LG – 900. Ao mesmo tempo que nas amostras LG – 400 e LG – 900, o mecanismo de precipitação é o predominante para remoção do corante, principalmente devido a formação de espécies que compartilham e trocam elétrons favorecendo o equilíbrio das cargas e promovendo a precipitação do corante.

4.2.3 Efeito da concentração do adsorvente

Os resultados do efeito da concentração do adsorvente (LG – IN e LG 250) na adsorção do corante NB 180 pode ser observado na Figura 11. Observa-se que o aumento da concentração do adsorvente de 1 a 5 g.L⁻¹ proporcionou o aumento da % de remoção em ambas as amostras estudadas, um aumento de 67 a 88% e de 59 a 96% para as amostras LG – IN e LG - 250, respectivamente.

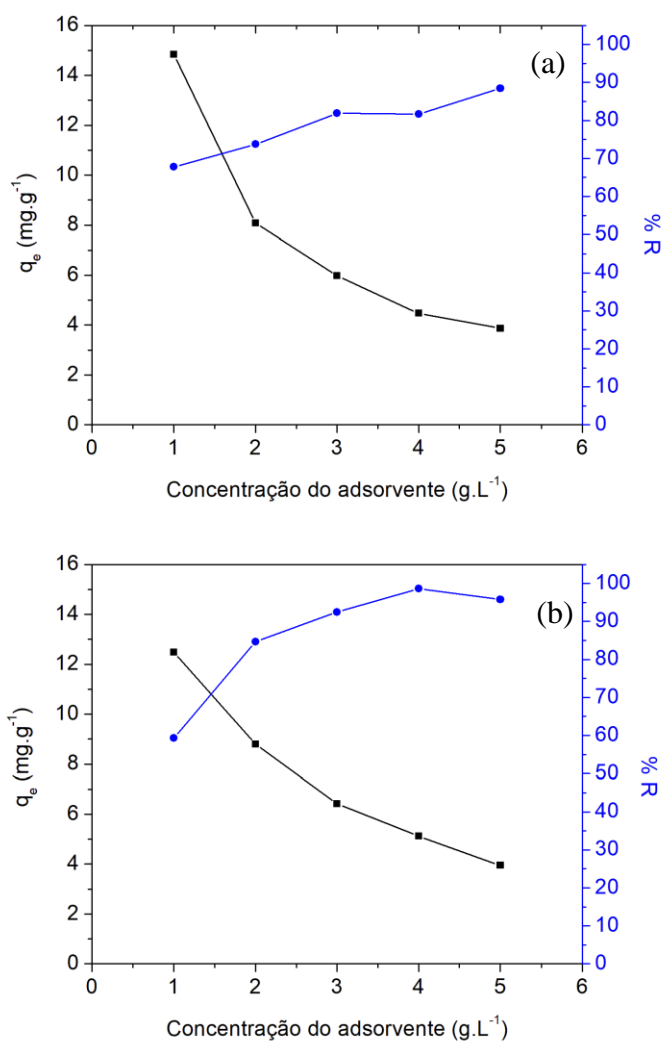


Figura 11 - Efeito da dosagem do adsorvente (a) LG - IN (b) LG - 250 na quantidade adsorvida e sobre % de remoção do corante NB 180. (Condições: $C_{NB180} \approx 20$ mg.L⁻¹, $t = 3$ h, $pH_{inicial} = 4$ e $dp < 0,18$ mm)

Alguns estudos relatam tendências semelhantes, com o corante vermelho congo como no estudo de Golder, Samanta e Ray (2006) onde o aumento 0,2 para 1,6 g.L⁻¹ do lodo hidróxido

metálico removeu aproximadamente 100% em uma solução com concentração inicial de 100 mg.L⁻¹. Outros resíduos industriais como a lama vermelha, no estudo de Ratnamal *et al.* (2012) removeu 90% do corante remazol azul brilhante quando utilizou uma dosagem de 2,4 g.L⁻¹ em uma concentração inicial igual a 30 mg.L⁻¹. Segundo estes autores esse aumento da remoção é atribuído ao aumento dos locais disponíveis para que ocorra a adsorção.

Enquanto que a quantidade adsortiva diminuiu com o aumento da dosagem este fato é esperado uma vez que a quantidade adsorvida (q) é inversamente proporcional a dosagem do adsorvente (m/v) como demonstrado na Equação 4. Na concentração de 20 mg.L⁻¹ do corante NB 180 a capacidade adsortiva diminuiu de 14,8 para 3,9 mg.g⁻¹ para amostra LG – IN e de 12,5 para 4,0 mg.g⁻¹ para amostra LG – 250.

Diante do exposto a concentração do adsorvente que promoveu maiores taxas de remoção e melhores capacidades adsortivas do corante NB 180 foi de 1,60 g.L⁻¹ para amostra LG - IN e de 1,5 g.L⁻¹ para amostra LG -250. Dessa forma decidiu-se utilizar a dosagem de 2 g.L⁻¹ para ambas as amostras para estudos posteriores.

4.2.4 Estudo do processo adsortivo

4.2.4.1 Cinética de adsorção

Os ensaios de cinética de adsorção foram realizados nas amostras que apresentaram o melhor desempenho no processo de remoção do corante, como o caso da amostra LG -IN e LG - 250. O estudo da cinética de adsorção pode ser realizado através da avaliação dos modelos cinéticos, como o modelo pseudo - primeira ordem, pseudo - segunda ordem e modelo de difusão intrapartícula uma vez que fornecem informações importantes quanto ao mecanismo e sua capacidade de adsorção.

A determinação dos parâmetros e os dados estatísticos, encontrados na Tabela 7, foram provenientes da modelagem da regressão não linear dos dados experimentais. Observa-se que a amostra LG - 250 teve como capacidade adsortiva de 37,21 mg.g⁻¹ ($q_{exp} = 38,44$ mg.g⁻¹) do corante enquanto que a amostra LG – IN teve uma capacidade adsortiva de 34,40 mg.g⁻¹ ($q_{exp} = 35,64$ mg.g⁻¹) para o modelo pseudo segunda ordem.

Tabela 7 - Parâmetros e dados estatísticos da modelagem cinética de adsorção do corante NB 180 nas amostras (LG – IN e LG -250).

Modelo	Pseudo - primeira ordem		Pseudo – segunda ordem		
	LG – IN	LG - 250	Parâmetro	LG - IN	LG - 250
Parâmetro					
$k'(\text{min}^{-1})$	$1,26 \pm 0,34$	$0,18 \pm 0,07$	$k''(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$0,05 \pm 0,02$	$0,010 \pm 0,004$
$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	$33,26 \pm 1,16$	$35,91 \pm 2,64$	$q_e (\text{mg.g}^{-1})$	$34,40 \pm 0,89$	$37,21 \pm 2,18$
X^2	9,34	34,92	X^2	4,38	18,63
R^2	0,94	0,82	R^2	0,97	0,90

$F_{\text{calc}} (\text{LG} - \text{IN}) = 2,13$ e $F_{\text{calc}} (\text{LG} - 250) = 1,87$

Na avaliação dos modelos quanto aos dados experimentais verifica-se ao aplicar o teste F, que consiste em uma ferramenta para comparação estatística entre os modelos, indicou que não há diferença estatística com nível de confiança de 95%, uma vez que $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}(3,78)}$ conforme Otto (2017).

Porém ao avaliar o resíduo de cada parâmetro calculado, como as constantes de velocidade e a capacidade adsorptiva no equilíbrio, além do comportamento da curva dos modelos, exibido na Figura 12, nota-se que a equação de pseudo – segunda ordem melhor se ajusta aos dados experimentais.

Na Figura 12a, observa-se que amostra LG – IN alcançou o equilíbrio em 60 min com uma constante de velocidade de $0,05 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ enquanto que o tratamento térmico a 250°C promoveu uma pequena melhora na remoção do corante, com uma menor velocidade de adsorção ($k'' = 0,01 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e o equilíbrio sendo alcançado consequentemente mais lento em 120 min de reação, Figura 12b.

Este modelo pressupõe que a etapa limitante é a adsorção envolvendo as forças de valência dos elétrons compartilhados ou trocados entre o adsorvente e adsorvato. Supõe-se também que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente, este modelo é comum em estudos com lodo hidróxido metálico e argilas, apresentando uma capacidade de adsorção na faixa de 140 a 30 mg.g^{-1} (SANTOS; VILAR; BOAVENTURA, 2008; VIMONSES; JIN; CHOW, 2010)

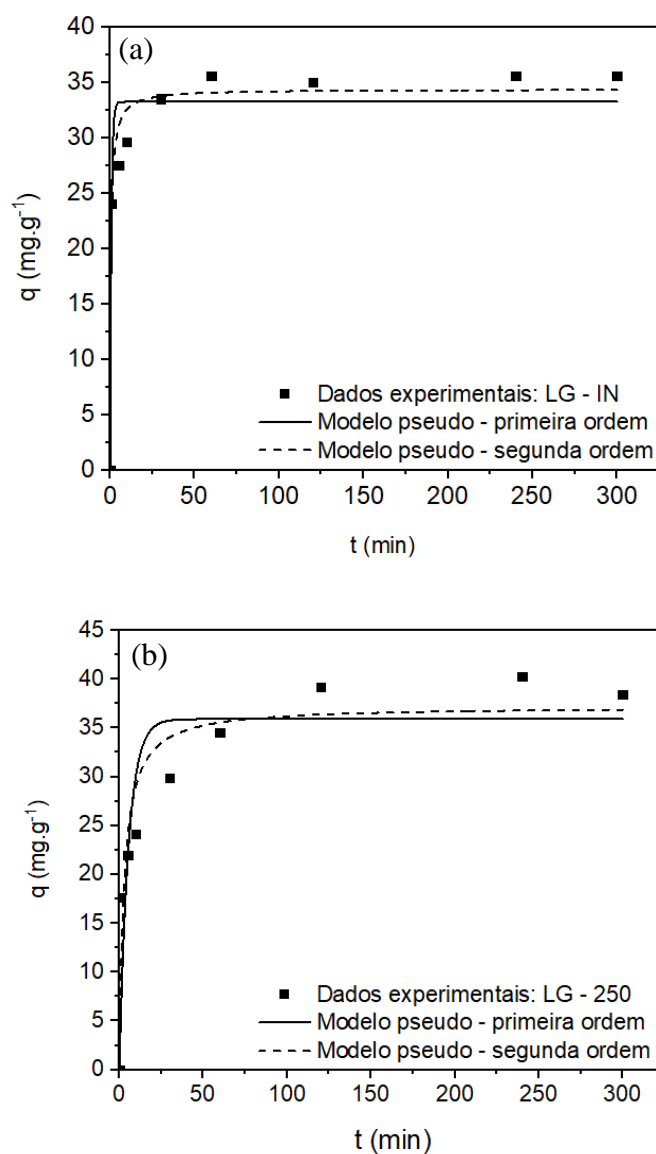


Figura 12 - Cinética de adsorção do corante NB 180, (a) LG – IN, (b) LG – 250. (Condições: dosagem do adsorvente = 2 g.L^{-1} ; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4,00$; $\text{CNB}_{180} \approx 100 \text{ mg.L}^{-1}$ e $\text{dp} < 0,177 \text{ mm}$).

Na Figura 13 mostra o gráfico da difusão intrapartícula para amostra LG – IN e LG – 250. Observa-se que os dados experimentais apresentam multilinearidade e ambos os gráficos não passam pela origem o que caracteriza que o processo de adsorção é controlado por duas ou mais etapas e que a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante da taxa de adsorção. (DURAN *et al.*, 2011; VUONO *et al.*, 2017).

A primeira parte da curva relacionada a etapa rápida de difusão ocorreu em 10 min de contato sólido/líquido em ambas as amostras. Esta primeira etapa é atribuída a difusão na superfície externa do adsorvente através da camada limite. Após este período a segunda etapa onde desenvolve a difusão intrapartícula ocorre de forma mais lenta o que ocasiona a diminuição da constante de difusão da 1ª região para 2ª região devido à baixa concentração do corante em solução.

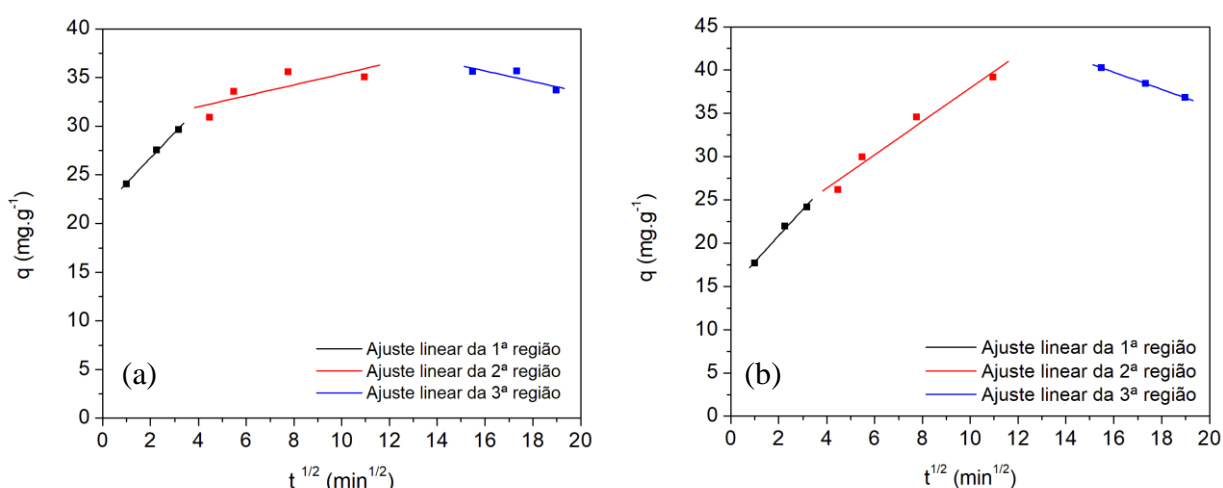


Figura 13 – Difusão intrapartícula para adsorção do corante NB 180 nas amostras (a) LG – IN e (b) LG – 250. Condições: dosagem do adsorvente = 2 g.L⁻¹; pH_{inicial} = 4,00; CNB₁₈₀ \approx 100 mg.L⁻¹ e $d_p < 0,18$ mm).

Resultados semelhantes foram obtidos no estudo de Jin e Toor (2012) que estudaram o modelo de difusão intrapartícula com betonitas modificadas na remoção de vermelho congo e verificaram que o segundo estágio relacionada ao transporte intrapartícula além de apresentar desvio quanto a origem ($C \neq 0$) e a diminuição da constante de difusão houve um aumento do valor de C . O parâmetro C está relacionado a espessura da camada limite (NETHAJI; SIVASAMY; MANDAL, 2013), e o seu efeito tende a ser maior com a diminuição da difusão, como observado na Tabela 8, para os adsorventes estudados.

Tabela 8 – Parâmetros do modelo difusão intrapartícula para adsorção do corante NB 180 nas amostras LG – IN e LG -250.

Região	LG - IN			LG - 250		
	k_{id} ($\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)	C (mg.g^{-1})	R^2	k_{id} ($\text{mg.g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)	C (mg.g^{-1})	R^2
1 ^a	$2,60 \pm 0,13$	$21,53 \pm 0,31$	0,99	$3,02 \pm 0,29$	$14,82 \pm 0,68$	0,99
2 ^a	$0,56 \pm 0,33$	$29,75 \pm 2,49$	0,78	$1,93 \pm 0,25$	$18,62 \pm 1,87$	0,98
3 ^a	$0,55 \pm 0,34$	$44,42 \pm 5,93$	0,85	$0,99 \pm 0,01$	$55,65 \pm 0,12$	0,99

4.2.4.2 Equilíbrio de adsorção

As isotermas de adsorção podem ser avaliadas em termos da quantidade de substância adsorvida em relação à quantidade (concentração) que está em solução. Uma relação importante que permite informar sobre a distribuição do adsorbato na superfície do adsorvente bem como estimar a sua capacidade de adsorção.

Assim os dados experimentais foram ajustados aos modelos não lineares de Langmuir e Freundlich, como visto na Figura 14, enquanto que na Tabela 9 exibem os parâmetros e os dados estatísticos proveniente da modelagem matemática.

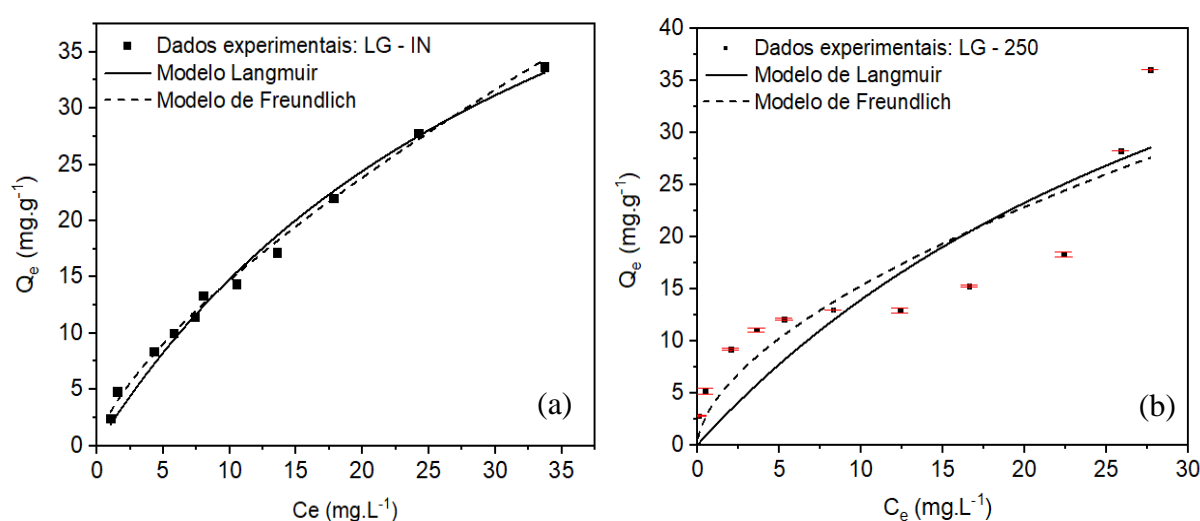


Figura 14 - Isoterma de adsorção do corante NB 180, (a) LG – IN, (b) LG – 250. (Condições: dosagem do adsorvente = 2 g.L^{-1} ; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 4,00$; $t = 6 \text{ h}$ e $\text{dp} < 0,18 \text{ mm}$).

Observa-se que os dados experimentais da amostra LG – IN que o modelo de Freundlich se ajustar melhor aos dados experimentais e este fato pode ser complementado ao aplicar o teste F, confirmando com 95% de confiança que o $F_{\text{calc}} > F_{\text{tab}} (2,32)$.

Na Tabela 9, os dados experimentais relacionados a amostra LG – 250 o teste F demonstrou $F_{\text{calc}} < F_{\text{tab}} (2,32)$, evidenciando que ambos os modelos não apresentam diferença significativa, não sendo possível obter um bom ajuste ($R^2 = 0,80$) com o modelo de Freundlich. Como pode ser visto na Figura 14b, a falta de ajuste dos dados experimentais da amostra LG – 250 aos modelos de equilíbrio investigados demonstra que o processo de remoção do corante possivelmente está sendo controlado por dois mecanismos principais: adsorção e precipitação.

Tabela 9 - Parâmetros e dados estatísticos da modelagem do equilíbrio de adsorção do corante NB 180 nas amostras (LG – IN e LG -250)

Modelo	Langmuir		Freundlich		
Parâmetro	LG - IN	LG - 250	Parâmetro	LG - IN	LG - 250
$k_L (\text{L.mg}^{-1})$	$0,027 \pm 0,004$	$0,02 \pm 0,02$	k_F	$2,95 \pm 0,17$	$4,01 \pm 1,67$
$q_{\text{max}} (\text{mg.g}^{-1})$	$69,52 \pm 7,62$	$70,02 \pm 53,55$	n	$1,44 \pm 0,04$	$1,72 \pm 0,42$
X^2	1,22	27,45	X^2	0,45	21,02
R^2	0,988	0,738	R^2	0,996	0,799

$F_{\text{calc}} (\text{LG} - \text{IN}) = 2,71$ e $F_{\text{calc}} (\text{LG} - 250) = 1,30$

No processo de remoção do corante com a amostra LG – 250, o mecanismo de adsorção superficial está ocorrendo em baixa concentração inicial do corante (5 a 60 mg/L), portanto o aumento da concentração inicial diminui a remoção do corante (aumentando a concentração do corante no equilíbrio) uma vez que os locais disponíveis para adsorção permanecem constante. Dessa forma ao realizar o ajuste dos dados experimentais de equilíbrio em baixas concentração do corante NB 180, constata-se que o modelo de Freundlich tem um excelente ajuste com R^2 de 0,97 e X^2 de 0,83. Demonstrando que nestas condições o fenômeno de adsorção ocorre em multicamada e em superfície heterogênea, com os parâmetros de k_F e n do modelo de $7,14 \pm 0,46$ e $3,53 \pm 0,33$, respectivamente.

No entanto em concentrações iniciais maiores que 80 mg.L^{-1} verifica-se que ocorre um aumento significativo da capacidade adsorviva decorrente do aumento da remoção do corante provocado pela precipitação química. Este fato provavelmente está relacionado a maior liberação de cálcio da amostra LG - 250 em relação a amostra LG – IN, como confirmado na discussão do efeito da temperatura de preparação do adsorvente (Figura 10a).

Resultados semelhantes foram relatados no estudo de Zhu *et al.* (2007) ao investigar a remoção do corante ácido azul 80 com lama branca alcalina. No estudo destes autores o fenômeno de adsorção ocorrem em baixas concentrações iniciais do corante ($< 300 \text{ mg.L}^{-1}$) e o dados da isoterma melhor se ajustaram ao modelo de Freundlich. Enquanto que os ensaios em concentrações elevadas favoreceram o mecanismo de precipitação química.

No estudo de Santos, Vilar e Boaventura (2008), ao avaliar o lodo hidróxido de metal como adsorvente ambos os modelos (Langmuir e Freundlich) se ajustam aos dados experimentais. Nas condições de pH igual a 4 e com concentração do corante Remazol Azul Brilhante de 200 mg.L^{-1} a sua capacidade máxima de adsorção foi de 275 mg.g^{-1} .

Ao utilizar o mesmo corante, o estudo de Silva *et al.* (2016) utilizou como adsorvente o carvão ativado produzido a partir do lodo de esgoto e verificou que o modelo de Freundlich foi o mais adequado aos dados experimentais e no modelo de Langmuir a capacidade máxima de adsorção foi de $33,47 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH igual a 2 e concentrações iniciais na faixa de $5\text{-}100 \text{ mg.L}^{-1}$.

4.3 Uso do lodo galvânico no tratamento do efluente têxtil industrial

4.3.1 Caracterização do efluente têxtil industrial

As características físico-química do efluente têxtil bruto e tratado das coletas realizadas na lavanderia estão apresentadas na Tabela 10, como também os padrões para lançamentos de efluentes estabelecidos pelo CONAMA resolução nº 430/2011 (BRASIL, 2011).

Tabela 10 - Características físico-química do efluente têxtil industrial bruto e tratado da estação de tratamento da lavanderia.

Parâmetro	Efluente têxtil bruto ⁽¹⁾	Efluente têxtil bruto ⁽²⁾	Efluente têxtil tratado ⁽²⁾	Padrões de lançamento (CONAMA - nº430/2011)
pH	6,94	5,77	6,78	6 a 9
Cor (Hz)	422	485	256	≤ 75*
Turbidez (NTU)	187	227	23,5	< 100*
Temperatura (°C)	30	35	35	< 40

*Padrões de lançamento para classe II de águas doces estabelecido pelo CONAMA resolução nº 357/2005

(1) 1ª coleta realizada: 15/07/2017

(2) 2ª coleta realizada: 16/11/2017

Nota-se que a turbidez associada ao efluente bruto com valor médio de 207 NTU, é proveniente de fibras e segregados do processo produtivo, como relatado por Chagas (2009). No seu estudo, o valor da turbidez monitorado no efluente têxtil da região de Caruaru (PE) teve um valor médio de 198 NTU enquanto para cor foi de 417 Hz. A cor encontrada neste tipo de efluente é associada à presença de corantes que não se fixaram nos tecidos no processo produtivo promoveu o valor da cor média no efluente têxtil bruto de 453 Hz, como foi encontrado no efluente coletado.

O pH do efluente se encontrou dentro da faixa estabelecida pelos padrões de lançamento entre 6 a 9, demonstrando que o pH médio de 6,35 pode ser considerado ideal para o tratamento de coagulação e floculação, uma vez que este processo opera na faixa ideal de pH entre 5 a 8 (COSTA, 2008).

Além disso, observa-se que a eficiência do processo de coagulação/floculação na planta de tratamento da lavanderia quanto a remoção dos parâmetros como cor e turbidez foram de 47,2% e de 89,6%, respectivamente. O baixo desempenho da remoção da cor proporcionou um efluente fora dos padrões de lançamento, em relação aos parâmetros investigados. Dessa forma estabeleceu-se investigar o desempenho das amostras LG – IN e LG – 250 no tratamento de

adsorção do efluente utilizando as condições experimentais empregadas no estudo de adsorção avaliando a cor, turbidez e o pH no efluente tratado.

4.3.2 Eficiência do processo de adsorção

Nesta etapa os ensaios de adsorção em batelada foram realizados no efluente têxtil industrial bruto avaliando a amostra LG – IN e LG -250 como adsorvente. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11 relacionados aos parâmetros obtidos da caracterização do efluente bruto e tratado. Observa-se que as condições de adsorção aplicadas no tratamento para ambas as amostras foram ineficientes com taxas de remoção da turbidez e da cor próximas de 20% e 10%, respectivamente.

Tabela 11 -Características físico-química do efluente têxtil industrial bruto e tratado avaliando o tratamento de adsorção utilizando as amostras LG -IN e LG – 250.

Parâmetro	Efluente têxtil bruto^(a)	Efluente tratado (LG – IN)	Efluente tratado (LG – 250)
pH	6,8 ± 0,4	7,7 ± 0,1	7,9 ± 0,1
Cor (Hz)	532,5 ± 29,0	494,0 ± 5,7	460,5 ± 0,7
Turbidez (NTU)	249,5 ± 2,1	199,5 ± 6,7	201,5 ± 0,7

(a) Valores médios da caracterização inicial do efluente têxtil bruto dos ensaios LG – IN e LG -250.

Dessa forma decidiu-se investigar o uso do lodo galvânico para o tratamento do efluente têxtil industrial através dos processos físico-químicos de coagulação e floculação.

4.3.3 Eficiência do processo de coagulação/floculação

Diante dos resultados anteriores quanto ao baixo desempenho das amostras de lodo galvânico no tratamento direto com efluente têxtil industrial através do processo de adsorção. Além disso considerando o processo de coagulação/floculação utilizado pela estação de tratamento da lavanderia como um processo ineficiente principalmente em relação a remoção

de cor. Decidiu-se investigar a eficiência do processo de coagulação/floculação utilizando amostras de lodo galvânico.

4.3.3.1 Planejamento experimental 2^3

A matriz do planejamento experimental completo 2^3 pode ser visualizada na Tabela 12, avaliando o efeito da dosagem de LG - IN, pH e dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ no tratamento físico-químico (coagulação/floculação) do efluente têxtil industrial.

Tabela 12 - Matriz do planejamento experimental 2^3 avaliando o efeito dos fatores: dosagem do LG – IN (X_1), pH (X_2) e dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (X_3). Variável resposta: % R (turbidez) e %R (cor).

Ensaio	X_1	X_2	X_3	%R (Turbidez)	%R (Cor)
1	-	-	-	$71,2 \pm 3,6$	$51,8 \pm 3,4$
2	+	-	-	$61,6 \pm 5,6$	$42,7 \pm 0,8$
3	-	+	-	$68,2 \pm 1,4$	$49,6 \pm 1,1$
4	+	+	-	$79,5 \pm 2,9$	$57,7 \pm 1,7$
5	-	-	+	$83,3 \pm 0,8$	$70,4 \pm 1,9$
6	+	-	+	$70,9 \pm 0,7$	$57,8 \pm 1,3$
7	-	+	+	$79,7 \pm 1,3$	$61,4 \pm 0,9$
8	+	+	+	$78,5 \pm 2,3$	$61,4 \pm 1,1$
9	0	0	0	80,8	65,6
10	0	0	0	78,2	62,2
11	0	0	0	70,7	60,3

Na Tabela 12, apresentam-se as médias e os desvios dos valores obtidos quanto à remoção de turbidez e da cor, em cada combinação de níveis do planejamento estudado. Os resultados foram utilizados para o cálculo dos efeitos de cada variável e suas interações na remoção da turbidez e da cor com o auxílio do software *Statistica 6.0*.

Os resultados dos efeitos principais e os de interação com um nível de confiança de 95% estão apresentados na Tabela 13, como também os seus respectivos erros padrão e os valores de t e p. Os valores de p são utilizados para identificar os parâmetros experimentais que apresentam influência estatística sobre a resposta de estudo, sendo o seu valor menor que 0,05

considerado como uma variável com 95% de confiança estatisticamente significativa (MONTGOMERY, 2010). Os valores de t, representam os efeitos padronizados e refletem a frequência ou o impacto de cada fator na variável resposta (GILPAVAS; DOBROSZ-GÓMEZ; GÓMEZ-GARCÍA, 2017).

Tabela 13 - Efeitos estimados dos fatores: dosagem do LG – IN (X_1), pH (X_2) e dosagem de $Al_2(SO_4)_3$ (X_3). Variável resposta: % R (turbidez) e %R (cor).

Variável de resposta	Efeito	Estimativa	Erro padrão	t (10)	p
% R (turbidez)	Média global	74,5	0,8	94,9	0,0000
	X_1	-2,9	1,7	-1,7	0,1180
	X_2	-4,7	1,7	2,8	0,0196
	X_3	7,9	1,7	4,6	0,0009
	$X_1 * X_2$	8,0	1,7	4,7	0,0009
	$X_1 * X_3$	-3,8	1,7	-2,2	0,0498
	$X_2 * X_3$	-2,7	1,7	-1,6	0,1419
	$X_1 * X_2 * X_3$	-2,4	1,7	-1,4	0,1900
% R (Cor)	Média global	57,5	0,4	129,2	0,0000
	X_1	-3,4	0,9	-3,5	0,0056
	X_2	1,8	0,9	1,9	0,0900
	X_3	12,3	0,9	12,6	0,0000
	$X_1 * X_2$	7,5	0,9	7,7	0,0000
	$X_1 * X_3$	-2,9	0,9	-3,0	0,0137
	$X_2 * X_3$	-4,5	0,9	-4,7	0,0009
	$X_1 * X_2 * X_3$	-1,1	0,9	-1,2	0,2744

Dessa forma, na Figura 15 exibe-se o gráfico de Pareto, que é construído a partir dos valores de t e p. Nota-se que na Figura 15a, a remoção da turbidez teve os efeitos significativos e com maiores fatores de remoção em ordem crescente de intensidade foram a interação (dosagem de LG – IN e pH), dosagem de $Al_2(SO_4)_3$ e pH. Para a remoção da cor (Figura 15b) somente a interação de três fatores e o pH não foram significativos. Os fatores significativos com maior impacto e com tendência positiva foram: a dosagem de $Al_2(SO_4)_3$ e a interação (dosagem de LG – IN e pH).

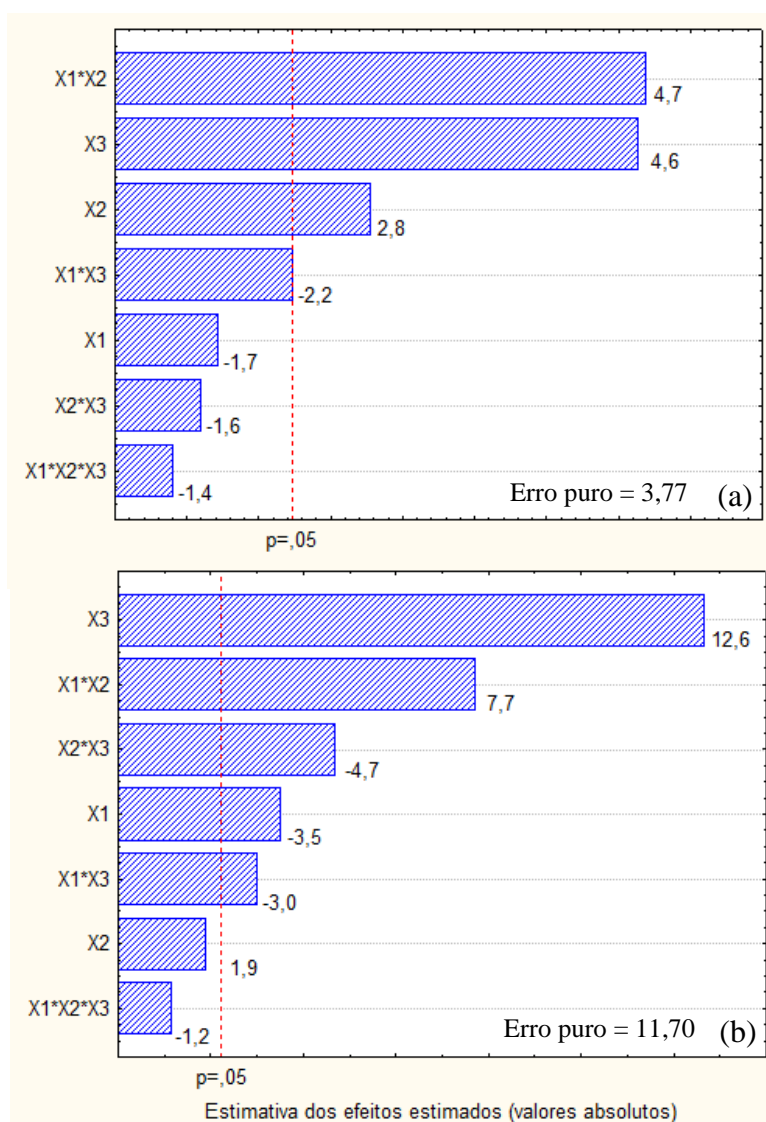


Figura 15 - Diagrama de Pareto da estimativa dos efeitos padronizados dos fatores: dosagem do LG – IN (X_1), pH (X_2) e dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (X_3). Variável resposta: (a) % R (turbidez) e (b) % R (cor)

Observa-se que, para ambos os parâmetros, uma maior taxa de remoção é alcançada com maiores doses de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. O aumento do pH favorece a remoção da turbidez e menores dosagens de LG – IN favorecem a remoção da cor. No estudo de El-Gohary e Tawfik (2009) verificaram que a dosagem de 200 mg.L^{-1} reduziu a intensidade da cor em uma taxa de 78,9% em pH igual 5. Enquanto no estudo de Gilpavas, Dobrosz-Gómez e Gómez-García (2017) ao avaliar a dosagem de 200 a 400 mg.L^{-1} a taxa de remoção da turbidez aumentou de 6 a 47,8%.

Dessa forma de acordo com os resultados quanto aos efeitos estimados fica evidente que a interação entre dois fatores foi importante neste planejamento. Assim o estudo da superfície de resposta foi realizado e exposto na Figura 16 para a interação de dois fatores (pH e dosagem de LG – IN) que foram significativas para ambas as variáveis de resposta. Enquanto para remoção da cor os efeitos da interação da dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ com pH e dosagem de LG – IN, também foram investigados.

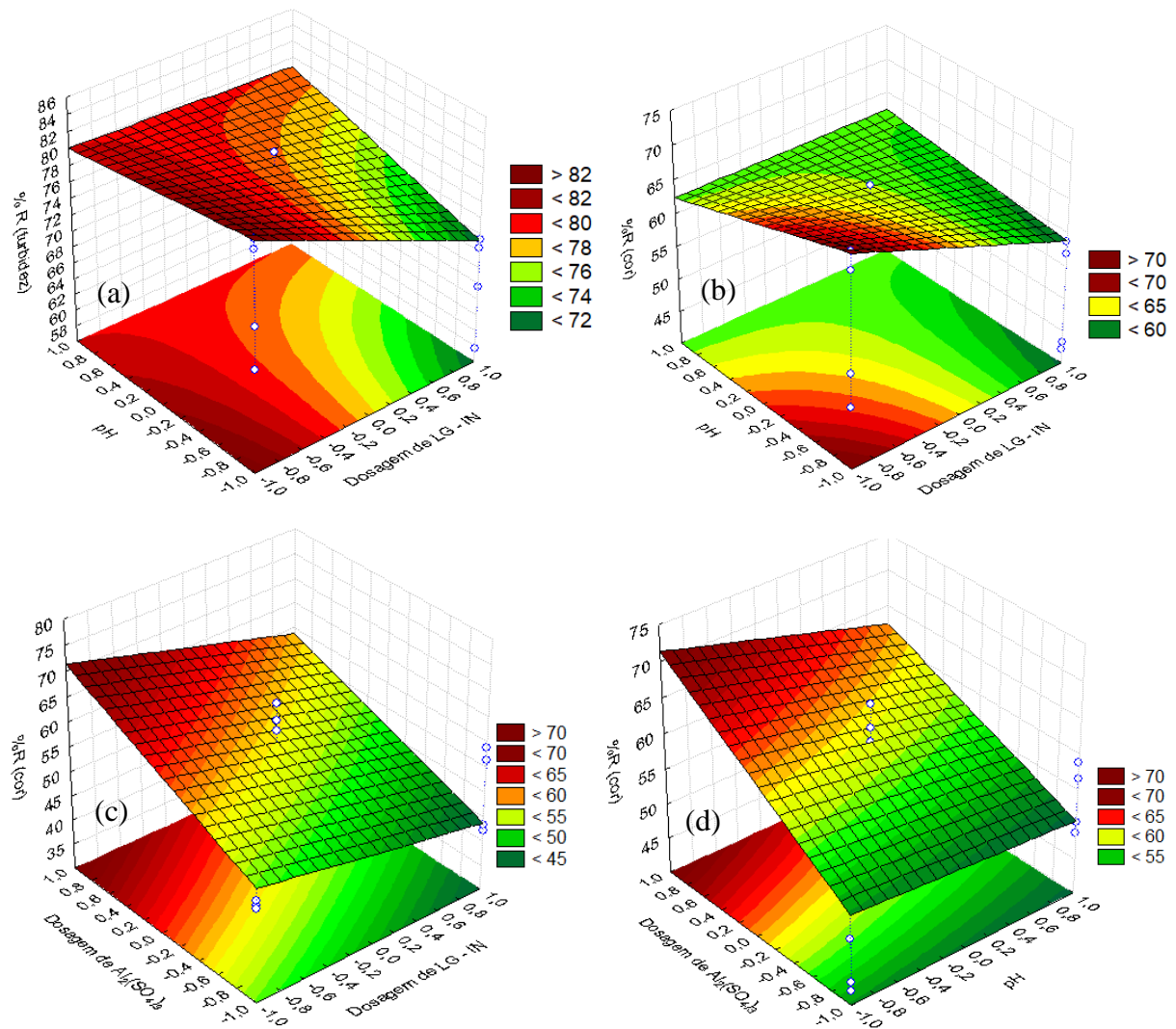


Figura 16 - Superfície de resposta para variável resposta: % R (turbidez) – (a) pH vs Dosagem de LG – IN e %R (cor) - (b) pH vs Dosagem de LG – IN; (c) Dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vs Dosagem LG – IN e (d) Dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ vs pH.

Observa-se na Figura 16a e 16b que aproximadamente 82% e 70% da turbidez e da cor, respectivamente, são removidos quando os ensaios são conduzidos em baixas dosagens de LG – IN (1 g.L^{-1}) e em condições ácidas ($\text{pH} = 4$). Enquanto que nessa mesma condição sendo em condições alcalinas ($\text{pH} = 6$ e $\text{pH} = 8$) taxas médias de remoção de 78% para turbidez e 62% para cor são obtidas.

Observa-se na Figura 16a, que melhores resultados na remoção da turbidez são obtidos em uma faixa maior de pH entre 4 a 8, enquanto que na Figura 16b, a remoção da cor ocorreu especificamente em condições ácidas entre 4 e 5.

Em relação a interação da dosagem de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ com as variáveis dosagem de LG – IN (Figura 16c) e pH (Figura 16d), constata-se que alta dosagem de coagulante de 300 mg.L^{-1} promoveu a remoção da cor em aproximadamente 70% quando foi utilizado menores quantidades de LG – IN (1 g.L^{-1}) e em condições ácida ($\text{pH} = 4$).

4.3.3.2 Avaliação de diferentes coagulantes

Neste estudo foram investigados o desempenho dos coagulantes ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$) comparando com as amostras de lodo galvânico (LG – IN e LG – 250) em pH igual a 4 e 8. Uma vez que segundo os autores Birjandi, Younesi e Bahramifar (2016) três fatores são importantes para determinar a eficiência do processo, o tipo de coagulante inorgânico, a dose de coagulante e o pH.

Na Figura 17, exibem-se os resultados quanto a eficiência de cada coagulante no tratamento do efluente têxtil industrial bruto através do processo de coagulação/floculação investigando esse processo em pH inicial igual a 4 e 8.

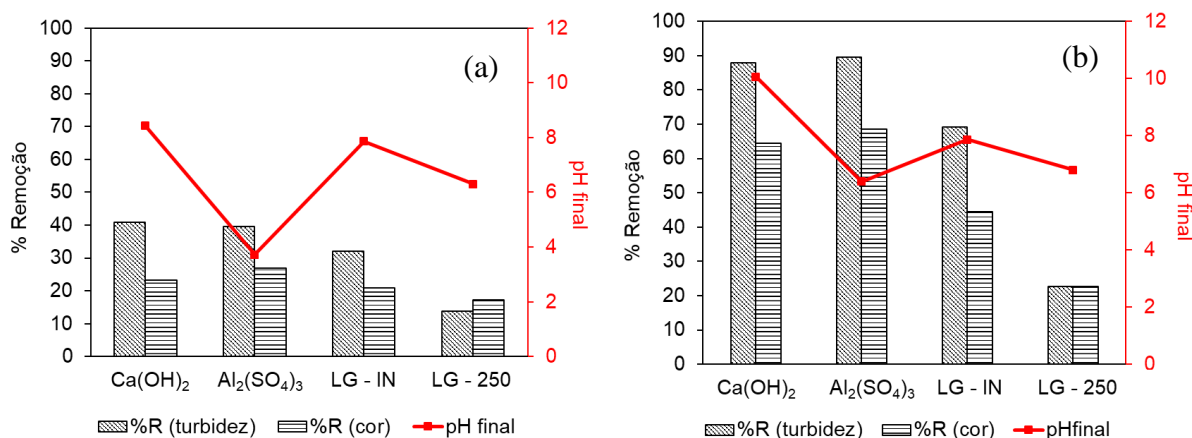


Figura 17 - Eficiência da remoção da cor e turbidez no processo de coagulação/floculação utilizando diferentes coagulantes (a) pH inicial = 4 e (b) pH inicial = 8.

Na Figura 17, observa-se que para os ensaios utilizando Ca(OH)_2 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ obtiveram as melhores taxas de remoção da turbidez e da cor ao comparar com o lodo galvânico (LG – IN e LG – 250) mesmo utilizando menores dosagem para esses coagulantes, com taxas de remoção na média de 40% (pH = 4) e 89 % (pH = 8) para turbidez e de 25% (pH = 4) e 66% (pH = 8) para cor. Segundo Birjandi, Younesi e Bahramifar (2016) essa diferença de desempenho entre os tipos de coagulantes está relacionada ao grau de desestabilização relacionada a valência do contra-íon que quanto maior o seu valor maior o efeito desestabilizador.

Outra diferença no estudo é o desempenho de todas amostras com exceção da amostra LG – 250 em relação ao aumento do pH. Nota-se que a eficiência do processo aumenta quando o pH inicial da solução é ajustado para 8. O baixo desempenho do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ em condições ácidas pode estar associado a predominância de espécies monoméricas catiônicas de alumínio ($\text{Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$), favorecendo o processo de neutralização. Enquanto que o aumento do pH ocorre a adsorção como processo primário na superfície dos complexos de hidróxido de alumínio que é a espécie predominantemente formada em condições neutras seguindo por uma rápida precipitação (BIRJANDI; YOUNESI; BAHRAMIFAR, 2016.; BUTLER; HUNG; MULAMBA, 2017).

O pH ideal para coagulação/floculação utilizando $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ no estudo de El-Gohary e Tawfik (2009) para remoção de cor ficou entre 3 a 6. Enquanto no estudo de Verma, Dash e Bhunia. (2012) o pH ótimo é o pH próximo ao neutro onde melhores taxas de remoção da cor foram obtidas. Um resumo da eficiência de cada processo do tratamento do efluente têxtil neste estudo estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Eficiência do tratamento do efluente têxtil bruto industrial em cada etapa: ensaio de adsorção, planejamento experimental 2³ e avaliação de diferentes coagulantes.

Etapa – item	Condições	pH final	%R (turbidez)	%R (cor)
4.3.3.1 (Planejamento 2 ³)	Ensaio 5 (pH = 4)	7,0 ± 0,4	83,3 ± 0,8	70,4 ± 1,9
	(LG IN + Al ₂ (SO ₄) ₃)			
	Ensaio 7 (pH = 8)	7,4 ± 0,1	79,7 ± 1,3	61,4 ± 0,9
	(LG IN + Al ₂ (SO ₄) ₃)			
4.3.3.2 (Diferentes coagulantes)	Ca(OH) ₂	10,0 ± 0,2	85,7 ± 3,0	61,4 ± 4,3
	Al ₂ (SO ₄) ₃	6,4 ± 0,2	93,2 ± 0,7	76,1 ± 0,8
	LG - IN	7,9 ± 0,4	69,1 ± 3,0	44,4 ± 2,9
	LG – 250	6,8 ± 0,7	22,6 ± 16,5	22,6 ± 10,0

Em geral a utilização de Al₂(SO₄)₃ em pH igual a 8 com dosagem de 0,3 g.L⁻¹ é suficiente para remover a turbidez em 93% e 76% da cor do efluente têxtil. Neste mesmo pH o uso de Ca(OH)₂ com dosagem de 0,2 g.L⁻¹ também obteve um bom desempenho sendo que o pH final do efluente tratado tornou-se mais básico com valor de aproximadamente 10.

Enquanto que o lodo galvânico em pH igual a 8, especificamente a amostra LG – IN, apresentou uma baixa eficiência quando comparado a outros coagulantes, mesmo utilizando uma maior dosagem de 1 g.L⁻¹. No entanto quando associado LG – IN com Al₂(SO₄)₃, a eficiência quanto a remoção dos parâmetros diminui em relação ao uso isolado do Al₂(SO₄)₃. Porém as condições utilizadas no planejamento demonstraram uma maior estabilidade em relação ao pH removendo os parâmetros investigados na faixa de 4 e 8. Diferentemente como ocorreu com o uso de Al₂(SO₄)₃ em pH igual a 4 (Figura 19a) onde apresentou um baixo desempenho.

Assim os resultados indicam que o uso de LG – IN quando utilizado em conjunto com Al₂(SO₄)₃ promove a manutenção do pH em torno da neutralidade promovendo as condições ótimas para o processo de coagulação/floculação.

5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho permitiram investigar o uso do lodo galvânico no tratamento de efluentes têxteis evidenciando um material com capacidade adsorptiva para remoção de corante NB 180 em solução aquosa bem como um potencial material para ser aplicado em processos de coagulação/floculação.

No estudo quanto a caracterização do resíduo, demonstrou que o lodo galvânico é um material rico nos compostos de Ca, Fe e Zn e com baixo teor de matéria orgânica. O aumento da temperatura de calcinação do resíduo industrial contribuiu para formação de uma nova fase cristalina de óxidos binários de ferro/zinco e de óxido de cálcio em 900°C. Além disso a calcinação do material promoveu mudanças quanto a área superficial, porosidade e ponto de carga zero.

No estudo da remoção do corante NB 180 através do processo adsorptivo, as amostras com e sem tratamento térmico apresentaram capacidades adsorptivas distintas. Através de testes preliminares realizados para avaliar o efeito do pH, demonstrou que em pH inicial igual a 4 todas as amostras obtiveram melhores capacidade de adsorção. Nesta condição a investigação do efeito da temperatura de preparação do adsorvente constatou-se que mecanismo de adsorção está ocorrendo conjuntamente com a precipitação contribuindo para o melhor desempenho das amostras LG - IN e LG - 250 na remoção do corante NB 180. Concluindo que os fatores que foram responsáveis para a remoção do corante referem-se a presença de óxidos/hidróxidos e de Ca^{+2} nessas amostras. O efeito da dosagem utilizando as amostras selecionadas (LG – IN e LG – 250) estabeleceu uma dosagem de 2 g.L⁻¹, para realizar os estudos de cinética e de equilíbrio de adsorção.

Os dados cinéticos das amostras LG – IN e LG – 250 melhores se ajustaram ao modelo cinético pseudo – segunda ordem obtendo capacidades adsorptivas de 34,4 e 37,2 mg.g⁻¹, respectivamente. Os dados de equilíbrio para amostra LG – IN melhor se ajustou ao modelo de Freundlich enquanto que para a amostra LG – 250 dois mecanismos contribuíram para a remoção do corante NB 180. A adsorção superficial foi predominante em baixas concentrações (< 60 mg.L⁻¹) e os dados experimentais nestas condições teve um excelente ajuste ao modelo de Freundlich, porém em concentrações mais altas a precipitação química foi dominante.

Comparando o desempenho das amostras LG - IN e LG - 250, utilizando os parâmetros do modelo cinético, a difusão intrapartícula e de equilíbrio revelou que a superfície do adsorvente LG - 250 possui maior afinidade com o corante NB 180.

A aplicação do lodo galvânico no tratamento do efluente têxtil foi realizado através de duas tecnologias de tratamento relacionadas aos processos de adsorção e coagulação/floculação. A eficiência quanto a remoção da turbidez e da cor foram avaliadas, demonstrando a baixa eficiência do processo de adsorção com taxas médias de 20% e 10%, para turbidez e cor, respectivamente. Os resultados dos ensaios de coagulação/floculação com o auxílio do planejamento experimental 2³ demonstrou que em baixa dosagem de LG – IN quando associado a alta concentração do coagulante ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) em pH inicial do efluente próximo a neutralidade favoreceu a atuação do coagulante no tratamento obtendo taxas de remoção para turbidez e cor de 83% e 70%, respectivamente. Nos ensaios em pH igual 8 avaliando diferentes coagulantes isoladamente no processo de coagulação/floculação demonstrou em comparação com as amostras LG – IN e LG – 250, que os coagulantes $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ remove a turbidez do efluente na faixa de 85,7 - 93,2% e a cor na faixa de 61,4 – 76,1%.

Com base nos resultados obtidos para trabalhos futuros sugerem-se:

- Uma investigação mais completa da aplicação do lodo galvânico como adsorvente na remoção de corante têxtil sintético investigando quanto aos aspectos termodinâmico bem como avaliar o desempenho desse material na remoção de corantes sintéticos com diferentes classificações, como exemplo os corantes catiônicos e corantes reativos;
- Além disso investigar a ativação química do lodo galvânico examinando quanto as características superficiais e morfológica no processo de adsorção;
- No tratamento de efluente têxteis sugere-se uma avaliação quanto a toxicidade do efluente tratado, a caracterização do lodo gerado para examinar se ocorre a mudança da classificação e sua disposição final.
- Investigar a implementação técnica e a viabilidade econômica relacionado a aplicação direta do resíduo industrial no tratamento de efluente têxteis.

REFERÊNCIAS

- ABIT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE INDÚSTRIA TÊXTIL E DE CONFECCÕES. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>>. Acesso em: 26 de jan. 2018.
- ACEMIOGLU, B. Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 371 – 379, 2004.
- AGÊNCIA ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS. **CPRH**. Diagnóstico ambiental das lavanderias de Toritama. Recife, PE: CPRH, 2005.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 166, p.36-59, 2011.
- ALVES, L. C.; SEO, E. S. M. Caracterização do resíduo sólido proveniente do processo galvanizado para valoração econômica ambiental. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.19, n.4, p.423-434, 2014.
- APHA – AWWA – WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 th edition. **American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation**, Washington, D.C. 1999.
- AQUINO, M. J.; PEREIRA, F. G.; ROCHA-FILHO, C. R.; BOCCHI, N.; BIAGGIO, R. S. Combined coagulation and electrochemical process to treat and detoxify a real textile effluent. **Water Air Soil Polluent**, v. 226, n. 266, 2016.
- ASSIS FILHO, B. R. **Uso do resíduo de malacoculrura como adosrvente de corantes têxteis**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2014.
- ATTALLAH, F. M.; AHMED, M. I.; HAMED M. M. Treatment of industrial wastewater containing Congo Red and Naphthol Green B using low-cost adsorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 1106 – 1116, 2013.
- BAÊTA, L. E. B. **Tratamento de efluentes de indústria têxtil utilizando reatores anaeróbicos de membranas submersas (SAMBR) com e sem carvão ativado em pó (CAP)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto, 2012.
- BAJAY, V.S.; SANT'ANNA, M. H. P. **Oportunidades de eficiência energética para indústria**. Relatório Setorial – Setor têxtil. Brasília – DF: CNI, 2010.
- BASTIAN, O.Y.E. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. São Paulo, CETESB: SINDITÊXTIL, 2009. Disponível em: <http://www.sinditextilsp.org.br/guia_p%2Bl.pdf.pdf>. Acesso em: 10 dez. 2009.
- BIRJANDI, N.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N. Treatment of wastewater effluents from paper – recycling plants by coagulation process and optimization of treatment conditions with response surface methodology. **Applied Water Science**, v. 6, p. 339-348, 2016.

BONDIOLI, F.; ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; CANNIO, M.; FERRARI, M. A.; LANCELLOTTI, I. Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 466-471, 2008.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BUTLER, B. E.; HUNG, T. Y.; MULAMBA, O. The effects of chemical coagulants on the decolorization of dyes by electrocoagulation using response surface methodology. **Applied Water Science**, v. 7, p. 2357 – 2371, 2017.

CANADÁ. **Chemical Abstracts Service Registry Number**. Ministers of the Environment and of Health. 2008. Disponível em: < https://www.ec.gc.ca/ese-ees/69053600-E5FE-4200-A263-69A7B9E8CC9D/batch2_4474-24-2_en.pdf >. Acesso em: 15 de maio 2017.

CHAGAS, A. M. **Tratamento de efluente têxtil por processos físico-química e biológico**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2009.

CHEQUER, D. M. F.; OLIVEIRA, R. A. G.; FERRAZ, A. R. E.; CARDOSO, C. J.; ZANONI, B. V. M.; OLIVEIRA, P. D. Textile dyes: dyeing process and environmental impact. **Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing**, cap. 6, p. 152-176, 2013.

CHOLLOM, N. M. **Treatment and reuse of dye effluent from textile industry using membrane technology**. Dissertação de Mestrado, Durban University of Technology, 2014.

COSTA, S. F. A. **Aplicação de tratamentos biológico e físico – químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no estado de Pernambuco**. Dissertação de Mestrado. Universidade Católica de Pernambuco, 2008.

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DEVI, P.; SAROHA, K. A. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 16 – 33, 2017.

DURAN, C.; OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; SENTURK, B. H. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 56, p. 2136-2147, 2011.

EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A. Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical – coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process. **Desalination**, v. 249, p. 1159 – 1164, 2009.

FEAM - FUNDAÇÃO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE & FIEMG - FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Guia Técnico Ambiental da Indústria Têxtil**. Minas Gerais, 2013. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/producao_sustentavel/GUIAS_TECNICOS_AMBIENTAIS/guia_textil.pdf>. Acesso em: 20 de fev. 2018.

FIORI, A. M.; ORLANID, G.; CAVASOTTO, J.; MACHADO JR., R. S. F.; COLPANI, L. G.; MAGRO, D. J.; MELLO, M. M. J. Na adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues. **Chemosphere**, v. 169, p. 171- 180, 2017.

FÖLDVÁRI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, in Occasional Papers of the Geological Institute of Hungary**, Budapest, 2011.

FOO, Y. K.; HAMEED, H. B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2 – 10, 2010.

FURLAN, R.F.; SILVA, M.G.L.; MORGADO, F.A.; SOUZA, U.A.A.; SOUZA, U.G.A.M.S. Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 283-290, 2010.

JADHAV, P.J.; KALYANI, C. D.; TELKE, A. A.; PHUGARE, S. S.; GODINDWAR, P. S. Evaluation of the efficacy of a bacterial consortium for the removal of color reduction of heavy metals and toxicity from textile dye effluent. **Bioresource technology**, v. 101, p. 165-173, 2010.

JIN, B.; TOOR, M. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. **Chemical Engineering Journal**. v. 187, p. 79-88, 2012.

LAWRENCE, C. Fibre to yarn: filament yarn spinning. **Textiles and Fashion: Materials, Design and Technology**, cap. 10, p. 214-253, 2015.

GHALY, E. A.; ANANTHASHANKAR, R.; ALHATTAB, M.; RAMAKRISHNAN, V. V. Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. **Chemical Engineering & Process technology**, v.5, 2014.

GHERNAOUT, D.; GHERNAOUT, B. Sweep flocculation as a second form of charge neutralisation – a review. **Desalination and Water treatment**, v. 44, 15-28, 2012.

GILPAVAS, E.; DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, A.M. Coagulation -flocculation sequential with Fenton or Photo – Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 189-197, 2017.

GOLDER K. A.; RAY S.; SAMANTA N.A. Anionic reactive dye removal from aqueous solution using a new adsorbent – Sludge generated in removal of heavy metal by electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**. v.122, p. 107-115, 2006.

GUPTA, K. V.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313 – 2342, 2009.

HARRELKAS, F.; YAACOUBI, A.; AZIZI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, N. M. Treatment of textile dye effluents using coagulation – flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. **Desalination**, v. 235, p. 330-339, 2009.

HENDRICKS, W. D. **Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological**. Boca Raton: CRC Press, 2011.

HOLKAR, R.C.; PINJARI, V.D.; JADHAV, J.A.; MAHAMUNI, M. N.; PANDIT, B.A. A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management**, v. 182, p. 351-366, 2016.

HUNGER, K. Industrial dyes: chemistry, properties, applications. Germany: Wiley - VCH, 2003.

KOSMULSKI, M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VI. Uptade. **Journal of Colloid and interface Science**, v. 426, p. 209 – 2012, 2014.

KIM S.; THIESSEN, P. A.; BOLTON E. E.; CHEN J.; FU G.; GINDULYTE A.; HAN L.; HE J.; HE S.; SHOEMAKER B.A.; WANG J.; YU B.; ZHANG J.; BRYANT S.H. PubChem Substance and Compound databases. **Nucleic Acids Research**, v. 44, 2016.

LADEIRA, Q. C. A.; PEREIRA, A. B. D. Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos. **Metalurgia e Materiais**, v. 61, p. 385 -390, 2008.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. New models for kinetics and equilibrium homogeneous adsorption. **Chemical Engineering Research**, v. 112, p. 289-297, 2016.

LIMA, R. L. **Custos ambientais e externalidade negativa das lavanderias têxteis do polo de confecções do agreste de Pernambuco**. Dissertação de mestrado. Universidade de Pernambuco, 2014.

LUCAS, D.; BENATTI, T. C. Utilização de resíduos industriais para produção de artefatos cimentícios e argilosos empregados na construção civil. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 1, n. 3, p. 405 -418, 2008;

LUZ, A. C.; ROCHA, C. J.; CHERIAF, M.; PERA, J. Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 595 – 601, 2009.

MAGALHÃES, M. J.; SILVA, E. J.; CASTRO, P. F.; LABRINCHA, A. J. Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes. **Journal of Environmental Management**, v. 75, p. 157-166, 2005.

MAHMOOD, T.; SADDIQUE, T. M.; NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S.; ALUM, A. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 10017 – 10023, 2011.

MONTGOMERY, C. D. **Design and Analysis of experiments**. 8th edition. John Wiley & Sons, Arizona, 2010.

NASCIMENTO, F. R.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, B. C.; MELO, Q. D.; RAULINO, C. S. G. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa universitária, Fortaleza, 2014.

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A.; MANDAL, B. A. Adsorption isotherms, kinetics and mechanism for the adsorption of cationic and anionic dyes onto carbonaceous particles prepared from *Juglans regia* shell biomass. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, p. 231-242, 2013.

NETPRADIT, S.; THIRAVETTYAN, P.; TOWPRAYOON S. Application of “waste” metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes, **Water Research**, v. 37, p. 763 – 772, 2003.

ORLANDI, G.; CAVASOTTO, J.; MACHADO JR., S. R. F.; COLPANI, L. G.; MAGRO, D. J.; DALCANTON, F.; MELLO, M. M. J.; FIORI, A. M. An adsorbent with a high adsorption capacity obtained from the cellulose sludge of industrial residues. **Chemosphere**, v. 160, p. 171 – 180, 2017.

OTTO, M. **Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry**. Weinheim: 3ª edição. Wiley-VCH, 2017.

PEREIRA NETO, M. L. **Avaliação físico-química do Rio Ipojuca e Lavanderia Têxtil de pequeno porte no município de Caruaru – PE**. Monografia de Engenharia Ambiental. Centro Universitário Mauricio de Nassau, 2017.

PÉREZ – VILLAREJO, L.; MARTÍNEZ – MARTINEZ, S.; CARRASCO – HURTADO, B.; ELICHE – QUESADA, D.; URENÁ – NIETO, C.; SÁNCHEZ – SOTO, J. P. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. **Applied Clay Science**, v. 105-106, p. 89-99, 2015.

PERRY, H. R.; GREEN, W. D. **Perry's chemical engineers handbook**. 8th edition. McGraw-Hill, New York, 2008.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, R.C.S.; BOAVENTURA, R.A.R. Treatment of a simulated textile wastewater in a sequencing batch reactor (SBR) with addition of a low-cost adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v.291, p. 74-82, 2015.

SANTOS, R. C. S.; VILAR, P. J. V.; BOAVENTURA, R. A. R. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 999 – 1008, 2008.

SANTOS, B. A.; CERVANTES, J. F.; LIER, V. B. J. Review paper on current Technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2369—385, 2007.

SEBRAE. **Estudo de caracterização econômica do polo de confecções do agreste pernambucano**. Relatório Final. Recife, PE: FADE – UFPE, 2003.

SEBRAE. **Cadeia produtiva têxtil e de confecções – Cenário econômicos e estudos setoriais**. Recife, PE: SEBRAE, 2008.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste Paraná, 2008.

SILVA, A. V. M.; SILVA, L. A.; BRITO, M. J. D.; BRANCO, S. K. D.; FERREIRA, O. M. A questão ambiental no pólo de confecções de Caruaru: Um primeiro ensaio à luz dos instrumentos econômicos de proteção ambiental. **Revista Estudos do CEPE**, v. 35, p. 108-132, 2012.

SILVA, L. T.; RONIX, A.; PEZOTI, O.; SOUZA, S. L.; LEANDRO, T. K. P.; BEDIN, C. K.; BELTRAME, K. K.; CAZETTA, L. A.; ALMEIDA, C. V. Mesoporous activated carbono from industrial laundry sewage sludge: adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 467 – 476, 2016.

SINGH, S.; SINGH, S.; LO, L. S.; KUMAR, N.; KAZMI, A. A.; FAKOUR, H. Preparation and reuse of iron and aluminum oxides activated sewage sludge based coagulants for the post-treatment of up-flow anaerobic sludge blanket reactor effluente. **Journal of Cleaner Production**, v. 149, p. 1020 – 1032, 2017.

SONAI, G. G.; SOUZA, U. G. A. M. S.; OLIVEIRA, D.; SOUZA, U. A. A. The application of textile sludge adsorbents for the removal of Reactive Red 2 dye. **Journal of Environmental Management**, v. 168, p. 149 – 156, 2016.

SOUZA, C. K.; ANTUNES, P. L. M.; COUPERTHWATE, J. S.; CONCEIÇÃO, T. F.; BARROS, R. T.; FROST, R. Adsorption of reactive dye on seawater-neutralised bauxite refinery residue, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 396, p. 210-214, 2013.

VERMA, K. A.; DASH, R. R.; BHUNIA, P. A review on chemical coagulation/flocculation Technologies for removal of colour from textile wastewaters. **Journal of Environmental Management**, v. 93, p. 154 – 168, 2012.

VIMONSES, V.; JIN, B.; CHOW, K. W. C. Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 420 – 427, 2010.

VIMONSES, V.; LEI, S.; JIN, B.; CHOW, C.; SAINT, C. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 465-472, 2009.

VUONO, D.; CATIZZONE, E.; ALOISE, A.; POLICICCHIO, A.; AGOSTINO, G. R.; MIGLIORI, M.; GIORDANO, G. Modelling of adsorption of textile dyes over multi-walled carbono nanotubes: Equilibrium and kinetic. **Chinese Journal Chemical Engineering**, v. 25, p. 523-532, 2017.

ZHU, M.; LEE, L.; WANG, H.; WANG, Z. Removal of an anionic dye by adsorption/precipitation processes using alkaline white mud. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 735-741, 2007.

WANG, Z.; XUE, M.; HUANG, K.; LIU, Z. Textile dyeing wasterwater treatment. **Advances in Treating Textile Effluent**, cap. 5, p. 91-116, 2011.

WEI, Y.; LU, J.; DONG, X.; HAO, J.; YAO, C. Coagulation performance of a novel poly – ferric – acetate (PFC) coagulant in phosphate – kaolin synthetic water treatment. **Korean Journal Chemical Engineering**, v. 34, p. 2641 – 2647, 2017.

YU, H. S.; LI, H.; YAO, Z. Q.; ZHOU, T. G.; FU, Q. S. Preparation of mesoporus calcite with hierarchical architectures. **Materials Letters**, v. 160, p. 167-170, 2015.