

PROCESSO FENTON HETEROGÊNEO USANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS PARA DEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO

HETEROGENEOUS FENTON PROCESS USING STEEL INDUSTRY WASTES FOR METHYLENE BLUE DEGRADATION

Alisson Henrique Marques da Silva¹

Jordana Alves da Cunha Silva¹

Marcelo da Silva Batista^{1,2}

Resumo: Processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias alternativas para remoção eficiente de poluentes orgânicos com elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade. Entre os POAs, os sistemas oxidativos baseados na reação Fenton são os mais utilizados para remoção de corantes. Nesse artigo, resíduos siderúrgicos de laminação, têmpera e aciaria foram avaliados como catalisadores na reação Fenton em processo contínuo, para a remoção do corante azul de metileno em solução aquosa. Esses resíduos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e fluorescência de raios X (FRX). Os resultados de caracterização mostraram que os resíduos possuem alto teor de óxido de ferro (hematita) entre outros elementos. Os resíduos foram ativos na reação Fenton e os resultados de cor remanescente na solução mostraram: têmpera (80%) > aciaria (30%) > laminação (23%). Os resíduos de aciaria e laminação apresentaram os melhores resultados de cor remanescente ($\leq 30\%$) e de redução da DQO ($\geq 75\%$). Os resíduos de aciaria e laminação foram promissores para uso como catalisador na reação Fenton heterogênea, para remoção do azul de metileno usando processo contínuo.

Palavras-chave: Resíduo industrial. Tratamento de efluente. Azul de metileno. POAs. Fenton heterogêneo.

Abstract: Advanced oxidation processes (AOP) are alternative technologies for efficient removal of organic pollutants with high chemical stability and/or low biodegradability. Among the AOP, oxidative systems based on the Fenton reaction are most commonly used for removal of dyes. In this article, steel lamination, quenching and melt shop wastes were evaluated as catalysts in the Fenton reaction in a continuous process, for removal of methylene blue dye in aqueous solution. These wastes were characterized by X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF). The characterization results showed that the wastes have high content of iron oxide (hematite) and other elements. The residues were active in the Fenton reaction and the remaining color from dye solution results showed: tempering (80%) > melt shop (30%) > lamination (23%). Melt shop and lamination wastes showed the best results of the remaining color ($\leq 30\%$) and reduction of COD ($\geq 75\%$). The melt shop and lamination wastes were promising for use as catalyst in heterogeneous Fenton reaction for methylene blue removal using continuous process.

Keywords: Industrial waste. Wastewater treatment. Methylene blue. AOP. Heterogeneous Fenton.

1 INTRODUÇÃO

Os efluentes gerados pelas indústrias têxteis têm aumentado significativamente ao longo dos anos, tornando-se uma das principais fontes de poluição ao meio aquático em todo mundo (IPPC, 2003). Aproximadamente 15 % da produção mundial de corantes são perdidos ao longo do processo de tingimento nas indústrias têxteis e, então, liberados em seus efluentes (El-Kassas e Mohamed, 2014). Esses efluentes contêm várias classes de corantes tóxicos que exibem baixa biodegradabilidade e/ou alta toxicidade, e quando descartados diretamente no meio aquático geram problemas como eutrofização, alterações no pH, aumento da demanda

¹ Universidade Federal de São João Del-Rei – UFSJ, Campus Alto Paraopeba, Núcleo de Pesquisas em Engenharia Química – NUPEQ/DEQUE, Rodovia MG 443, Km 5, 36420-000, Ouro Branco – MG – Brasil.

² E-mail: marcelobatista@ufsj.edu.br

bioquímica de oxigênio (DBO) e da demanda química de oxigênio (DQO), entre outros (Aminet al., 2008). Desta forma, o tratamento adequado das águas residuais geradas pelas indústrias têxteis torna-se imprescindível para a sustentabilidade dos ecossistemas.

O estudo da descoloração de efluentes têxteis é relevante devido os corantes com estrutura azo apresentar elevado potencial carcinogênico e mutagênico, e a cor mostrar-se bastante resistente aos tratamentos tradicionais utilizados nas indústrias (Braga et al., 2002). Vários métodos físicos, químicos e biológicos têm sido propostos para o tratamento dos efluentes têxteis, porém ainda enfrentam problemas como: baixa eficiência, formação de lodo, necessidade de pós-tratamento e/ou custo elevado (Saratale et al., 2011). Os processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias alternativas para remoção eficiente de poluentes orgânicos com elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade. Nos POAs, as reações ocorrem em temperatura e pressão próximas à condição ambiente e as espécies oxidantes podem promover a decomposição do poluente orgânico em produtos não tóxicos, como CO_2 , H_2O e sais inorgânicos. Entre os POAs, os sistemas oxidativos baseados na reação Fenton são os mais utilizados para o tratamento de diversos efluentes das indústrias de óleo de oliva, têxteis, papel e vinho (Bokare e Choi, 2014). Essa reação homogênea consiste na decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) catalisado por íons de ferro, em meio ácido, com formações de radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$), o qual se destaca por apresentar forte poder oxidante.

Recentemente, a tentativa de aplicar catalisadores sólidos na reação de Fenton, também chamada de Fenton heterogênea, tem ganhado destaque na comunidade científica (Costa et al., 2008). A reação de Fenton heterogênea tem provado ser eficaz no tratamento de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos não-biodegradáveis (Martins et al., 2011; Yu et al., 2013). Além disso, este processo tem numerosas vantagens sobre a reação de Fenton homogênea, podendo-se destacar a não geração de lamas e fácil separação do catalisador a partir da corrente tratada (Bautista et al., 2008; Garrido-Ramírez et al., 2010). Nessa reação, catalisadores com múltiplos estados de oxidação e estabilidade redox (ferro, cromo, cério, cobre, cobalto, manganês e rutênio) decompõem eficientemente peróxido de hidrogênio em radical hidroxila (Bokare e Choi, 2014; Dukkanc et al., 2010).

Embora a reação Fenton heterogênea apresente vantagens significativas sobre os métodos convencionais de tratamento, outros fatores como: processo em batelada e custos com reagentes e catalisadores, ainda limitam sua aplicação em escala industrial (Ali et al., 2013; Garrido-Ramírez et al., 2010). A utilização de resíduos siderúrgicos como catalisadores na reação Fenton heterogênea e o uso de processo contínuo podem viabilizar a sua aplicação em escala industrial. Assim, resíduos sólidos contendo elementos de múltiplos estados redox podem atuar como catalisadores na reação Fenton heterogênea.

De acordo com o relatório de sustentabilidade de 2014, cada tonelada de aço produzido no Brasil gera 594kg de coprodutos e resíduos, perfazendo um total de 17,7 milhões de toneladas por ano (Instituto Aço Brasil, 2014). O uso desses resíduos como catalisadores na reação Fenton heterogênea pode ser excelente alternativa para minimizar problemas ambientais. Considerando a necessidade de encontrar alternativas no processo de tratamento de efluentes de indústrias têxteis e o uso de resíduos gerados pelas indústrias siderúrgicas, o presente trabalho avalia a descoloração e degradação de um corante modelo (azul de metileno) através da reação Fenton heterogênea, utilizando como catalisador os resíduos de aciaria, laminação e têmpera, em reator de leito fixo e em processo contínuo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

Os resíduos de aciaria, laminação e têmpera foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX) edifratometria de raios X (DRX). A caracterização por FRX permite uma análise tanto qualitativa como quantitativa dos elementos que compõe uma determinada amostra. As análises de FRX foram realizadas em um equipamento da marca *Philips - Panalytical*, modelo MagiX PW2404, com amostrador automático PW 2540, equipado com tubo de ródio a 2,4 kW. A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta bastante utilizada para determinação qualitativa das fases cristalinas presentes em uma amostra. As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó em um difratômetro *Shimadzu* 6000 com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$). A velocidade do goniômetro utilizada foi de 2° (2θ) min^{-1} , com variação do ângulo na faixa de 10° a 80° (2θ). A identificação das fases cristalinas presentes nos resíduos de aciaria, laminação e têmpera foram baseadas na comparação dos difratogramas com os dados do *Joint Committeen Powder Diffraction Standards* (JCPDS, 1994). O diâmetro médio de cristal de óxido de ferro foi calculado pela equação de Sherrer (Equação 1), usando os dados de DRX do óxido de ferro.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde: D é o diâmetro médio do cristal; K é a constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94); λ é o comprimento de onda eletromagnética (0,154 nm); θ é o ângulo de difração (radiano); β (2θ) é a largura na metade da altura do pico de difração.

2.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DOS RESÍDUOS

Todos os reagentes químicos utilizados neste estudo foram de grau analítico P.A. (Vetec) e foram utilizados sem purificação adicional. Para avaliação catalítica dos resíduos na reação Fenton preparou-se uma solução de alimentação do reator contendo água destilada, ácido sulfúrico (95-99%), peróxido de hidrogênio (20-60%) e azul de metileno, na proporção de 25 mg corante: 1 mg H_2O_2 : 1 L de solução e, pH de 2,5. Para o controle do pH foi utilizado um potenciômetro.

Nos ensaios catalíticos a solução de alimentação foi bombeada (60 mL h^{-1}) para o reator PBR (*Packet Bed Reactor*, $\varnothing=20 \text{ mm}$ e $L=150 \text{ mm}$), contendo 5g de resíduo. Na saída do reator, a solução foi coletada e analisada no espectrofotômetro no UV (BEL SP 2000 UV), utilizando-se o comprimento de onda em que o azul de metileno apresenta máxima absorvidade ($\lambda = 663 \text{ nm}$).

A porcentagem de cor remanescente da solução na saída do reator foi calculada através da Equação 2. Na reprodutibilidade dos dados foi observado erro menor que 5%.

$$\text{Cor remanescente (\%)} = \frac{(\text{Concentração}_{\text{Entrada}} - \text{Concentração}_{\text{saída}})}{\text{Concentração}_{\text{Entrada}}} \times 100 \quad (2)$$

2.3 DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

As avaliações de degradação do azul de metileno na solução foram realizadas pela demanda química de oxigênio (DQO). Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico P.A. (Vetec). No tubo de reação foram adicionados 2ml de amostra (solução corante), 0,04 g de sulfato de mercúrio, 0,5 ml de dicromato de potássio, 2,5 ml de sulfato ácido de prata (0,67 g $\text{AgSO}_4 \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$) e 0,3 ml de água destilada (Aquino et al., 2006). Em seguida, os tubos de reação foram levados para digestão por 2 h em um termorreator mantido a 150°C . Após a digestão, as amostras foram resfriadas e a DQO foi calculada usando dados de absorção no espectrofotômetro no UV (BEL SP 2000 UV). Para cada catalisador, amostras retiradas em diferentes tempos (t) de reação: (i) t = 0 min; (ii) t = 10 min; (iii) t = 30 min; (iv)

t = 60 min; (v) t = 80 min; e (vi) t = 100 min. Para o cálculo das DQOs utilizou-se uma equação linear para a curva padrão de calibração no espectrofotômetro.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os resultados de difratometria de raios X (DRX) dos resíduos de aciaria, laminação e têmpera. Para a amostra de aciaria, é possível identificar picos característicos que confirmam a presença da estrutura hematita (JCPDS ficha nº 79-1741). A presença de hematita é esperada, pois os resíduos provenientes da aciaria envolvem o ferro gusa, o qual será transformado em diversos tipos de aço. Na amostra de têmpera, proveniente do alto forno, é possível identificar também picos característicos de hematita (JCPDS ficha nº 79-1741). O processo de têmpera consiste no aquecimento e resfriamento brusco do metal para aumentar a dureza, podendo gerar resíduos de hematita durante o seu processamento.

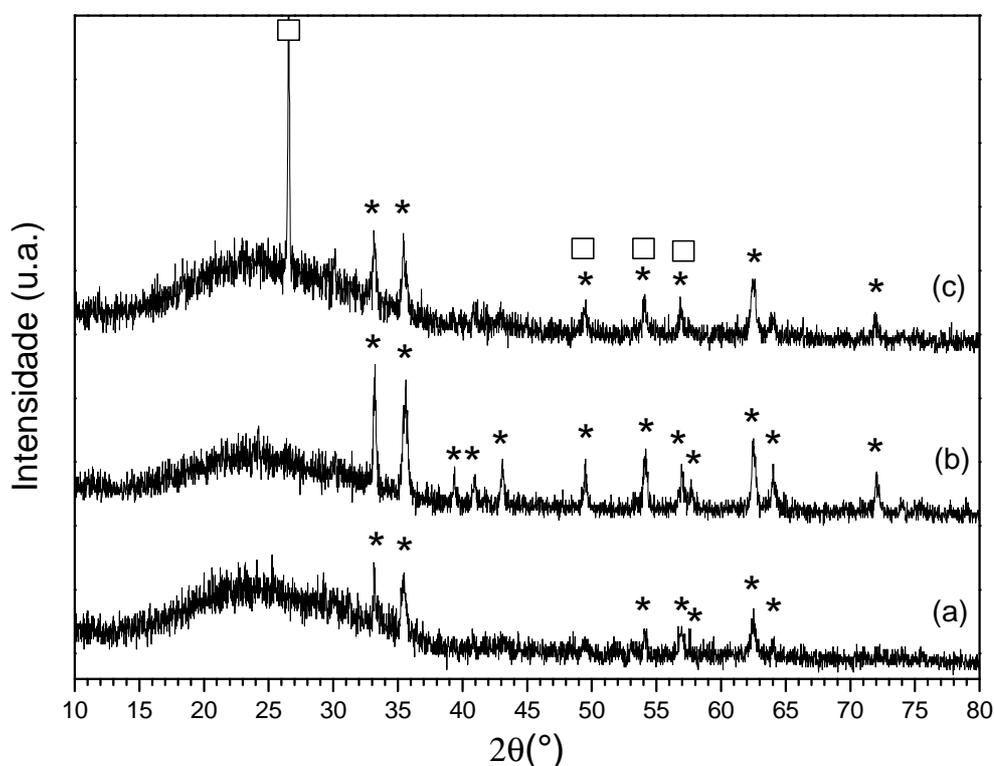


Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras: (a) aciaria, (b) têmpera e (c) laminação. Picos característicos de hematita (*) e de quartzo (□)

Na amostra de laminação é possível identificar picos característicos em $2\theta = 26,50^\circ$, $49,57^\circ$, $54,11^\circ$ e $56,84^\circ$, que confirmam a presença de alfa-quartzo (JCPDS ficha nº 83-2187), e picos característicos da presença de hematita (JCPDS ficha nº 79-1741). A presença de hematita deve-se ao próprio processo de laminação, enquanto que a presença de óxido de silício (quartzo) em resíduos siderúrgicos, também foi observada por outros autores (Martins, 2006; Lima et al., 2013). Os cálculos com dados de DRX mostraram que o diâmetro do cristal dos resíduos apresentou a seguinte ordem de tamanho: laminação < aciaria < têmpera (Tabela 1). Na Tabela 1 e 2 são apresentados os resultados de análise química qualitativa e quantitativa das amostras de aciaria, laminação e têmpera. Esses resultados foram obtidos pela técnica de FRX. Na Tabela 1 pode-se observar que na análise qualitativa, os elementos químicos: Si, Ca, S, Rh, Fe, Cr, Mn e Cu estão presentes em todas as amostras. Na amostra de

laminação é possível observar, também, a presença adicional de P e Mo, enquanto que na amostra de aciaria se observa: P, Zn, Sr e Zr. Vale ressaltar que a maioria desses elementos não foi observada por DRX, provavelmente, devido ao baixo teor dos elementos nas amostras de resíduos.

Tabela 1. Tamanho de cristal e resultados qualitativos de FRX das amostras de aciaria, laminação e têmpera.

Amostra	Tamanho (nm)	Elementos
Laminação	19	Si, Ca, S, Rh, Fe, Cr, Mn, Cu, P, Mo
Aciaria	24	Si, Ca, S, Rh, Fe, Cr, Mn, Cu, P, Zn, Sr, Zr
Têmpera	32	Si, Ca, S, Rh, Fe, Cr, Mn, Cu

Nas amostras de aciaria, laminação e têmpera pode-se observar a presença majoritária de óxido de ferro (Tabela 2), conforme identificado, também, na DRX. A amostra de aciaria possui a menor quantidade de óxido de ferro (68,96 %) comparada com os resíduos da laminação (91,10 %) e têmpera (93,80 %). Este resultado deve-se ao próprio processo produtivo, ou seja, na unidade de aciaria, pós e finos são gerados ao longo do processo de fabricação do aço, resultante da transformação do ferro gusa líquido em aço (Amorim, 2007; Mourão et al. 2007). Nessa etapa do processo, há um controle de percentagem de carbono e eliminação de impurezas que possam afetar a qualidade do aço. Com essa finalidade, são adicionados à carga metálica (gusa líquido e sucata) do conversor, fundentes (normalmente CaO e CaF₂) que serão responsáveis pela fixação dos óxidos formados durante as reações. A fusão e o refino da carga se processam através das reações de oxidação das impurezas do aço, tais como silício, fósforo, enxofre, manganês e através da redução do teor de carbono (Amorim, 2010).

Os resíduos gerados na aciaria são ricos, principalmente, em óxidos de ferro, silício e cálcio, porém quantidade menor de óxidos de manganês, cromo, cobre, ródio e outros, proveniente de sucata, também podem ser encontrados. Enquanto que os resíduos de têmpera e de laminação possuem alto teor de óxido de ferro e pequena quantidade de óxidos de cálcio e silício devido não haver adição de fundentes e escória nessas etapas do processo. Vale ressaltar que a presença de elementos com estado múltiplo redox (Fe, Rh, Cr, Cu e Mn) é de suma importância para decomposição do H₂O₂ em HO• e a ocorrência da reação Fenton (Bokare e Choi, 2014). Devido ao baixo teor de Rh nos resíduos não foi possível quantificar esse elemento que, provavelmente, deve estar abaixo do limite de detecção do equipamento (0,01%).

Tabela 2. Percentual mássico dos compostos presente nos resíduos de aciaria, laminação e têmpera.

Compostos	(%) mássico		
	Aciaria	Laminação	Têmpera
Fe ₂ O ₃	68,96	91,10	93,80
SiO ₂	16,53	3,50	2,83
MnO	1,86	0,89	0,98
SO ₃	1,96	1,96	1,46
CaO	9,35	0,18	0,12
Cr ₂ O ₃	0,43	0,44	0,76
CuO	0,04	0,06	0,05
SrO	0,04	-	-
ZnO	0,10	-	-
P ₂ O ₅	0,57	1,84	-
ZrO ₂	0,17	-	-
MoO ₃	-	0,03	-

Na Figura 2 pode-se observar o percentual de cor remanescente após passar a solução corante sobre os resíduos de aciaria, laminação e têmpera, bem como na ausência de resíduos.

Alguns corantes são instáveis e a descoloração pode ocorrer apenas na presença de peróxido de hidrogênio e/ou luz (Banat et al., 2005).

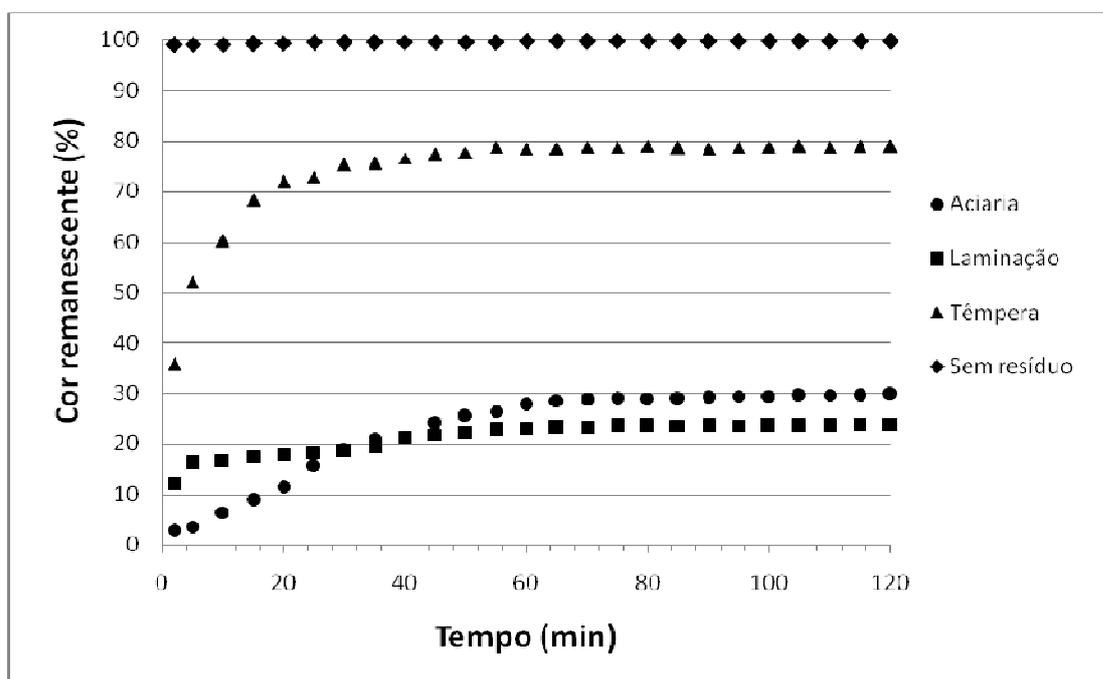


Figura 2. Cor remanescente da solução para o reator com resíduo de aciaria, laminação, têmpera e sem resíduo

Na Figura 2 pode-se observar que a solução ácida de azul de metileno e peróxido de hidrogênio, na ausência de resíduo e na presença de luz ambiente, não perde a sua coloração inicial. Dessa forma, constata-se que a descoloração do azul de metileno, em solução contendo ácido e peróxido de hidrogênio, ocorre somente na presença de catalisador. Na Figura 2 os resultados mostram que os resíduos de aciaria, laminação e têmpera, apresentam atividade para a descoloração de azul de metileno. Nos primeiros 30 min de reação, os resíduos apresentaram as maiores atividades na descoloração do azul de metileno e a estabilidade catalítica foi observada após 60 min de reação. O resíduo de têmpera apresentou, inicialmente, 33% de cor remanescente, estabilizando-se em cerca de 80%. O resíduo de laminação mostrou a melhor estabilidade catalítica e a cor remanescente da solução, inicialmente em 12%, estabilizou em 23%. Por último, o resíduo de aciaria apresentou, inicialmente, a menor percentagem de cor remanescente e estabilizou em 30%. Após 60 min de reação, a Figura 2 mostra a seguinte ordem de atividade: laminação > aciaria > têmpera. Esta ordem de atividade está de acordo com o tamanho do cristal observado para as amostras (Tabela 1). A maior atividade catalítica da amostra de aciaria e laminação, comparada com a têmpera, deve estar relacionada ao menor tamanho do cristal de óxido de ferro dessas amostras, indicando que a reação é sensível a estrutura do catalisador (Diaz et al. 2011; Baeza et al., 2014).

Na Figura 3 são apresentados os resultados da degradação (DQO) do corante azul de metileno sobre os resíduos de aciaria, laminação e têmpera. Os resultados dos resíduos de têmpera e laminação mostram que em 10 min de reação houve redução de aproximadamente 80% na DQO, comparada à solução de entrada no reator. Porém, para a têmpera a DQO aumenta continuamente e se aproxima de 200 mg/L em 100 min de reação. Esse aumento da DQO pode estar associado à maior desativação desse catalisador, também observado na descoloração (Figura 2). Por outro lado, a amostra de laminação apresentou boa estabilidade na degradação do corante com redução de aproximadamente 80% na DQO, havendo uma leve queda (~75%) quando alcançados 100 min.

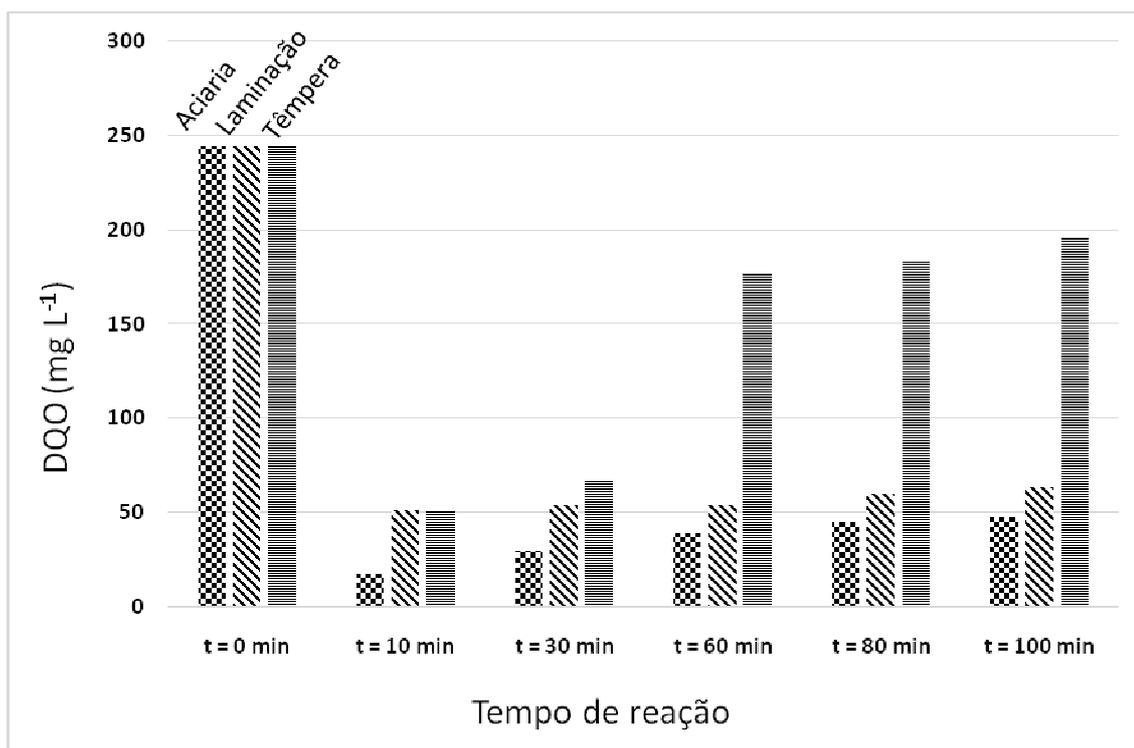


Figura 3. Demanda química de oxigênio para as amostras de aciaria, laminação e têmpera.

A amostra de aciaria mostrou bons resultados na redução da DQO (80-93%), conforme observado também na descoloração. Esses resultados mostram que os resíduos de laminação e aciaria foram os mais propícios para a utilização como catalisador no processo contínuo de degradação do azul de metileno, usando a reação Fenton heterogênea. A utilização dos resíduos siderúrgicos mostrou-se bastante promissora, pois permite fácil separação sólido-líquido e elimina custo de reagentes. O processo em regime permanente foi outro fator atrativo, pois a maioria dos estudos sobre reação de Fenton ocorre em reatores bateladas. Além de poucos estudos terem sido realizados em processo contínuo, poucos estudos também mostram a utilização de catalisadores heterogêneos em reação de Fenton, o que tem como vantagem de não requerer controle rígido de pH e a facilidade de separar e repor o catalisador no processo. Enquanto que, no processo em batelada seria necessário adicionar uma etapa de separação do catalisador.

4 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados de DRX foi possível identificar a presença de hematita nos resíduos siderúrgicos de aciaria e têmpera e, também hematita e quartzo no resíduo de laminação. Os resultados de FRX mostraram que o óxido de ferro é o composto em maior proporção nos resíduos. Essa técnica mostrou, também, a presença de outros elementos químicos como: Si, Ca, S, Rh, Fe, Cr, Mn e Cu, em todos os resíduos e, particularmente, na laminação a presença adicional de P e Mo, e na aciaria foi encontrado P, Zn, Sr e Zr.

Os resultados de descoloração do azul de metileno mostraram a seguinte ordem de atividade: laminação > aciaria > têmpera. Os resíduos de aciaria e laminação apresentaram os melhores resultados de cor remanescente ($\leq 30\%$) e de redução da DQO ($\geq 75\%$). Esses resultados mostram que os resíduos de aciaria e laminação foram os mais promissores para a degradação do azul de metileno em processo contínuo, usando a reação Fenton heterogênea. Essa reação heterogênea facilita a separação sólido-líquido e torna o processo

mais atraente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica e ao apoio financeiro do projeto CAPES/BRANETEC 009/2012.

REFERÊNCIAS

- ALI, M.E.M., GAD-ALLAH, T.A., BADAWEY, M.I. Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation. *Applied Water Science*, 3(1): 263-270, 2013.
- AMIN, H., AMER, A., FECKY, A.E. & IBRAHIM, I. Treatment of textile waste water using H₂O₂/UV system. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 42: 17–28, 2008.
- AMORIM, C. C. Avaliação do uso de resíduo siderúrgico na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 2007.
- AMORIM, C. C. Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- AQUINO, S.F., SILVA, S.Q. & CHERNICHARO, C.A.L. Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. *Eng. Sanitária e Ambiental*, 11: 295-304, 2006.
- BAEZA, J.A.; CALVO, L., GILARRANZ, M.A. & RODRIGUEZ, J.J. Effect of size and oxidation state of size-controlled rhodium nanoparticles on the aqueous-phase hydrodechlorination of 4-chlorophenol. *Chemical Engineering Journal*, 240: 271–280, 2014.
- BANAT, F., AL-ASHEH, S. AL-RAWASHDEH, M. & NUSAIR, M. Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes. *Desalination*, 181: 225-232, 2005.
- BAUTISTA, P., MOHEDANO, A.F., CASAS, J.A., ZAZO J.A. & RODRIGUEZ J.J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 83: 1323–1338, 2008.
- BOKARE, A.D. & CHOI, W. *Journal of Hazardous Materials*, 275: 121-135, 2014.
- BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J.G.L., BARROS, M.T.L., SPENCER, M., PORTO, M., NUCCI, N., JULIANO, N. & EIGER, S. *Introdução à Engenharia Ambiental*, São Paulo, Prentice Hall, 2002.
- COSTA, R.C.C., MOURA, F.C.C. ARDISSON, J.D. FABRIS, J.D. & LAGO, R.M. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides. *Appl. Catal. B*, 83: 131–139, 2008.
- DIAZ, E., MOHEDANO, A.F., CASAS, J.A., CALVO, L., GILARRANZ, M.A. & RODRIGUEZ, J.J. Comparison of activated carbon-supported Pd and Rh catalysts for aqueous-phase hydrodechlorination. *Applied Catalysis B: Environmental* 106(3–4): 469–475, 2011.
- DUKKANC, M., GUNDUZ, G., YILMAZ, S. & PRIHODKO, R.V. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *J Hazard Mater*, 181: 343–350, 2010.
- EL-KASSAS, H.Y. & MOHAMED, L.A. Bioremediation of the textile waste effluent by *Chlorella vulgaris*. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, 40(3): 301-308, 2014.
- GARRIDO-RAMIREZ, E.G., THENG, B.K.G. & MORA, M.L. Clays and oxide minerals as

catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions — A review. *Applied Clay Science*, 47: 182–192, 2010.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Relatório de Sustentabilidade 2014. www.acobrasil.org.br

IPPC - Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry, 2003. Disponível em: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/txt_bref_0703.pdf. Acessado em: 17 jul. 2015.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Center of Diffraction Data. Pensilvânia USA, 1994.

LIMA, L.H.M., REIS, S.C. & BORGES, L.R. Aproveitamento de resíduo siderúrgico em blocos cerâmicos argilosos. *E-xacta* 6: 69-78, 2013.

MARTINS, F.M. Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais minerais do estado do Paraná. Curitiba. 158f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, 2006.

MARTINS, L.M., SILVA, C.E. da, NETO, J.M.M., LIMA, A.S. & MOREIRA, R.F.P.M. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 16(3): 261-270, 2011.

MOURÃO, M. B., YOKOJI, A., SILVA, C. A., BOLOTA, J. B., FACO, R. J. & GENTILE, E. F. Introdução à Siderurgia. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. São Paulo, 2007.

SARATALE, R.G., SARATALE, G.D., CHANG, J.S & GOVINDWAR, S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 42: 138–157, 2011.

YU, C., CAO, F., LI, G., WEI, R., YU, J.C., JIN, R., FAN, Q. & WANG, C. Novel noble metal (Rh, Pd, Pt)/BiOX (Cl, Br, I) composite photocatalysts with enhanced photocatalytic performance in dye degradation. *Separation and Purification Technology*, 120: 110–122, 2013.