



BRUNA ARAÚJO

TENDÊNCIAS E DESAFIOS NA APLICAÇÃO DE TECNOLOGIAS AVANÇADAS PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS NÃO BIODEGRADÁVEIS:

atuação do grupo de pesquisas POA Control da UFMG

RAFAELA BRITO PORTELA MARCELINO* **PAULO RICARDO FRADE**** **CAMILA COSTA DE AMORIM***** **MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO******

Grupo de pesquisa em Processos Oxidativos Avançados no Controle da Poluição (POA Control), Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SMARH), Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

RESUMO É crescente a preocupação mundial com o desenvolvimento de tecnologias alternativas para o tratamento de águas residuárias direcionadas ao tratamento de efluentes complexos e reúso de águas. Neste sentido, o tratamento de efluentes por Processos Oxidativos Avançados (POA) configura-se como alternativa viável e eficiente na degradação de poluentes recalcitrantes. O POA Control – Grupo de Pesquisa e Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Controle da Poluição – foi criado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (UFMG) para consolidar o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para o tratamento de efluentes industriais de difícil degradação, com a publicação de várias teses, dissertações, artigos nacionais e internacionais e patentes. Este trabalho propõe revisar algumas das tecnologias desenvolvidas pelo grupo relacionando-as com o que vem sendo desenvolvido pela comunidade acadêmica internacional.

PALAVRAS-CHAVE Processos Oxidativos Avançados. Efluente têxtil. Efluente oleoso. Resíduo siderúrgico. Tratamento de efluentes.

TRENDS AND CHALLENGES UPON THE APPLICATION OF ADVANCED TECHNOLOGIES IN THE TREATMENT OF INDUSTRIAL NON-BIODEGRADABLE WASTEWATER:

performance of the POA Control research group at UFMG

ABSTRACT Currently, there is an increasing global concern with the development of alternative technologies for wastewater treatment aiming at the treatment of complex wastewater and water reuse. In this sense, wastewater treatment by advanced oxidation processes (AOP) has emerged as an effective alternative for the degradation of recalcitrant pollutants. POA Control – Group of Research and Application of Advanced Oxidation Processes in Pollution Control – was created at UFMG to consolidate the development of innovative technologies for the treatment of recalcitrant industrial wastewater, with the publication of several theses, dissertations, national and international articles and patents. This paper aims to review some of the technologies developed by the group relating them to what has been developed by international academic community.

KEY WORDS Advanced Oxidation Processes. Textile Wastewater. Oily Wastewater. Steel Production Waste. Wastewater Treatment.

*Engenheira Química. Mestranda em Meio Ambiente no Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SMARH) da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). *E-mail:* <rafaelaportela@gmail.com>.

**Engenheiro Sanitarista e Ambiental. Mestrando em Meio Ambiente (SMARH) na UFMG. *E-mail:* <paulorfrad@gmail.com>.

***Professora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG. *E-mail:* <camila@desa.ufmg.br>.

****Professora do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da UFMG. *E-mail:* <monica@desa.ufmg.br>.

Diante da demanda científica mundial de desenvolvimento de tecnologias alternativas para o tratamento de efluentes visando ao reúso de águas residuárias, o Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SMARH) da Escola de Engenharia da UFMG atua no desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas nos campos de Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Os trabalhos acadêmicos gerados desde a sua criação (1972) envolvem diversas linhas de pesquisa, incluindo a linha de Caracterização, Prevenção e Controle da Poluição, pertencente à área de concentração Meio Ambiente, que desenvolve pesquisas com tratamento e reúso de efluentes líquidos industriais desde a década de 1990.

O Grupo de Pesquisa e Aplicação de Processos Oxidativos Avançados no Controle da Poluição (POA Control) foi criado para consolidar o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para o tratamento de efluentes industriais de difícil degradação e já desenvolveu várias teses e dissertações, pesquisas de iniciação científica, artigos científicos e patentes, dirigidas para o tratamento de efluentes de indústrias têxteis, efluentes oleosos, efluentes contaminados com agrotóxicos e reaproveitamento de resíduos de indústrias siderúrgicas para o tratamento de efluentes industriais, entre outros.

Devido ao destaque nacional e internacional, o grupo POA Control foi convidado a organizar o 8º Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados e o 2º Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados, que será sediado na UFMG em 2015.

O objetivo deste texto é apresentar as tendências e desafios na aplicabilidade de processos avançados de tratamento de efluentes industriais não biodegradáveis, a partir dos diversos trabalhos desenvolvidos pelo grupo POA Control, apresentando uma discussão sobre o assunto e relacionando o que vem sendo desenvolvido recentemente pela comunidade acadêmica internacional.

Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias consolidadas e efetivas de tratamento de água e efluentes para a remoção de poluentes orgânicos não tratáveis por meio de técnicas convencionais devido a sua elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011).

Os POA são processos de degradação de contaminantes via geração *in situ* de fortes oxidantes radicalares à base de oxigênio, como radical hidroxila $\bullet\text{OH}$ (JOVIĆ *et al.*, 2013). O potencial de oxidação do radical $\bullet\text{OH}$ (2,80 V) é maior do que o dos outros oxidantes comumente usados (cloro, hipoclorito, ozônio), e apenas o flúor apresenta maior capacidade de oxidação (3,03 V). Dessa forma, esses processos possuem uma elevada eficiência, podendo alcançar a mineralização dos contaminantes orgânicos de um efluente, transformando-os em CO_2 e ácidos minerais.

A versatilidade dos POA está no fato de os radicais hidroxila poderem ser gerados a partir de diferentes caminhos. Os radicais hidroxila podem ser produzidos utilizando-se agentes oxidantes como o ozônio, o peróxido de hidrogênio, além da radiação UV, ou de combinações como $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (ozônio/peróxido de hidrogênio), O_3/UV (ozônio/radiação ultravioleta), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (ozônio/peróxido de hidrogênio/radiação ultravioleta) e da combinação de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos no chamado reagente de Fenton (AMORIM; LEÃO; MOREIRA, 2009). A FIG. 1 mostra os meios atualmente conhecidos para obtenção dos radicais hidroxila.

Esses processos podem ser divididos em dois grupos:



FIGURA 1 - Formas de obtenção dos radicais hidroxila por Processos Oxidativos Avançados
Fonte: Adaptado de Dezotti (2003).

os que envolvem reação homogênea, usando O_3 , H_2O_2 e/ou radiação ultravioleta ou visível; e os que acontecem em reações heterogêneas (irradiados ou não), utilizando catalisadores sólidos metálicos (DEZOTTI, 2008).

Pesquisas têm sido desenvolvidas com várias combinações químicas, fotoquímicas e eletroquímicas para gerar radicais hidroxilas para aplicação em tratamento de efluentes industriais. Os mais comuns são o reagente de Fenton (H_2O_2 e ferro), que pode ser ainda irradiado ou eletrizado (Foto-Fenton e Eletro-Fenton), a ozonização (que pode ser combinada com H_2O_2 , radiação UV e catalisadores), a fotocatalise heterogênea (com TiO_2 ou outros semicondutores) com UV ou luz solar e a peroxidação (H_2O_2), que pode ser também irradiada.

A alta reatividade do radical hidroxila é a principal vantagem atribuída a sua utilização, uma vez que ele é prontamente consumido por meio da degradação de um amplo espectro de poluentes. Entretanto, essa vantagem é também um inconveniente importante, pois, como os radicais hidroxila são não seletivos, eles também reagem com espécies não poluentes. Dessa forma, uma vez formados, esses radicais podem ser perdidos por meio da reação com espécies matriciais. Matrizes comuns incluem ácidos húmicos e fúlvicos presentes em águas naturais, assim como espécies inorgânicas presentes nos efluentes. Devido às concentrações relativamente altas dessas espécies, a reação com os poluentes requer, geralmente, a formação de uma grande quantidade de radicais. Este fato é a maior limitação da degradação dos poluentes pelo POA, principalmente pelo Fenton, aumentando a demanda por peróxido de hidrogênio e resultando no aumento dos custos (LINDSEY *et al.*, 2003).

Efluentes da indústria têxtil

A indústria têxtil é mundialmente conhecida como uma das maiores consumidoras de água em seus processos produtivos (80-100 m³/ton de tecido acabado) e, conseqüentemente, uma das maiores geradoras de efluentes industriais (SAVIN; BUTNARU, 2008). A água é utilizada para a limpeza da matéria-prima e para muitas etapas de lavagem ao longo da produção e os efluentes formados são compostos por uma grande variedade de produtos químicos e corantes, o que os torna um desafio ambiental (OLLER; MALATO; SÁNCHEZ-PÉREZ, 2011; LEÃO *et al.*, 2002).

Assim, o reúso de águas residuárias dentro dessas indústrias vem sendo bastante discutido e estudado, e muitas pesquisas estão sendo realizadas com o objetivo de desenvolver tratamentos alternativos para obter efluentes tratados com qualidades específicas para o reaproveitamento.

O uso de corantes e pigmentos, além de vários produtos químicos auxiliares, é um dos maiores responsáveis pela geração de efluentes recalcitrantes nesse setor industrial. Os corantes utilizados em excesso nos processos de tingimento dos tecidos são misturados aos efluentes dessas indústrias. Estima-se que cerca de 10-15% dos corantes têxteis utilizados sejam liberados nos efluentes durante a etapa de tingimento (AMORIM, 2010), e a presença de baixíssimas concentrações (menores que 1 mg.L⁻¹) no efluente é visível e considerada indesejável. O lançamento desses efluentes em ambientes naturais é problemático, tanto para a vida aquática, quanto para os humanos, devido aos seus efeitos mutagênicos. Mais de 90% dos 4.000 corantes testados pela *Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry* (ETAD) apresentaram toxicidade, com as maiores taxas encontradas entre corantes básicos e diretos diazo (ROBINSON *et al.*, 2001 *apud* AMORIM, 2010). Além disso, o extenso uso de corantes azo tem mostrado que alguns deles foram subprodutos carcinogênicos, como as aminas aromáticas (ÇIÇEK *et al.*, 2007 *apud* AMORIM, 2010).

Pesquisas têm sido desenvolvidas com várias combinações químicas, fotoquímicas e eletroquímicas para gerar radicais hidroxilas para aplicação em tratamento de efluentes industriais.

A remoção da cor dos efluentes é um dos muitos problemas das indústrias têxteis; devido à utilização de grandes quantidades de água, torna-se desejável a reutilização total ou parcial dos efluentes após o tratamento adequado.

Na grande maioria das vezes, estações convencionais de tratamento biológico de efluentes possuem remoção insuficiente desses compostos, uma vez que são substâncias orgânicas não biodegradáveis, fazendo com que a água colorida seja lançada nos corpos d'água receptores. Desse modo, a remoção necessária da matéria orgânica e da cor, para atendimento da legislação ambiental, exige a implantação de unidades de tratamento mais caras, tais como floculação-precipitação, adsorção em carvão ativado,

evaporação, oxidação química, combinados ou não ao processo biológico. Entretanto, muitas dessas tecnologias somente transferem o corante de fase, não resolvendo essencialmente o problema. Diante do conhecimento do perigo potencial que esses efluentes têxteis apresentam para o meio ambiente, faz-se necessário o desenvolvimento de processos alternativos e eficientes de tratamento.

Os pesquisadores espanhóis Pérez *et al.* (2002) estudaram a oxidação de efluentes têxteis pelos processos de Fenton e Foto-Fenton e obtiveram sucesso na remoção de corantes no efluente com esses Processos de Oxidação Avançada. Oller, Malato e Sánchez-Pérez (2011) fizeram uma revisão das publicações internacionais que estudaram a remoção de cor e matéria orgânica em efluentes têxteis, e os trabalhos revisados reforçaram a utilização de processos avançados de oxidação para a degradação de corantes e tratamento desse tipo de efluente.

A descolorização e a mineralização de corantes são objetos de inúmeros estudos, com intensa utilização do reagente de Fenton, em sistemas homogêneos e heterogêneos, com ou sem radiação de luz ultravioleta. As reações de Fenton e Foto-Fenton em sistemas homogêneos são relatadas em vários estudos (GARCIA-MONTANO *et al.*, 2006; LEDAKOWICZ *et al.*, 2000; SEVIMLL; KINACI, 2002; BALI *et al.*, 2004; ASHRAF; RAUF; ALHADRAMI, 2006; LUCAS; PERES, 2006) que apresentam determinação das taxas de reação, influência da presença de sais,

A remoção da cor dos efluentes é um dos muitos problemas das indústrias têxteis. determinação das condições ótimas de operação etc. Nestes estudos, foram relatadas remoções de até 100% da cor e mineralização da matéria orgânica da ordem

de 80% em termos de Demanda Química de Oxigênio (DQO) e até 98% de Carbono Orgânico Total (COT). A comparação dos dois sistemas indica sempre o desempenho superior do processo fotoquímico, e a avaliação da biodegradabilidade indica uma redução da carga biorrefratária após a oxidação química (TOSIK; WIKTOROWSKI, 2001). Publicações recentes relatam o uso de diversos catalisadores como Fe_2O_3/C (DANTAS *et al.*, 2006), zeólitas (WANG; ZHU, 2006; KUZNETSOVA *et al.*, 2004), carvão ativado com ferro (FAN; SHU; TAJIMA, 2006), escória de aciaria (CHIOU *et al.*, 2006), além de resíduos siderúrgicos (AMORIM, 2007; AMORIM,

2010) como fonte de ferro para a reação de Fenton Heterogêneo. Gottschalk, Libra e Saupe (2000) discutem em sua obra as diversas aplicações e condições operacionais de ozonização de efluentes industriais. O autor relata a eficiência dos processos de ozonização e seus derivados (ozonização catalítica, irradiada, com peróxido etc.) na degradação de corantes presentes em efluentes têxteis. Yonar *et al.* (2005) estudaram a degradação da cor e remoção de DQO em efluentes têxteis por processos fotoquímicos homogêneos (H_2O_2/UV , O_3/UV e $O_3/H_2O_2/UV$).

Desde a década de 1990, o grupo POA Control desenvolve estudos com efluentes de indústrias têxteis, que resultaram em diversas teses e dissertações e a publicação de um livro sobre controle ambiental na indústria têxtil (LEÃO *et al.*, 2002). Os trabalhos abordam pesquisas sobre procedimentos de controle da geração de poluentes (prevenção da poluição – controle no processo), incluindo mecanismos de adsorção e Processos Oxidativos Avançados, como reagente de Fenton, ozonização e fotocatalise para a degradação de corantes, remoção de matéria orgânica e consequente remoção de cor em efluentes têxteis.

Diante do conhecimento do perigo potencial que esses efluentes têxteis apresentam para o meio ambiente, faz-se necessário o desenvolvimento de processos alternativos e eficientes de tratamento.

A TAB. 1 apresenta as tendências para o tratamento de efluentes têxteis utilizando tecnologias avançadas, visando principalmente à remoção da cor e da matéria orgânica, destacando algumas das diversas pesquisas com processos avançados de tratamento de efluentes têxteis realizadas pelo grupo de pesquisas POA Control, que vão ao encontro das tendências mundiais para o tratamento deste tipo de efluente. Deve-se destacar que a prevenção da poluição precede as ações de tratamento final e, com este escopo, são relevantes as pesquisas de Andrade (1999) e Matosinhos (2003).

TABELA 1 - RESULTADOS DE PESQUISAS DO GRUPO POA CONTROL PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS UTILIZANDO TECNOLOGIAS AVANÇADAS

PROCESSO/TRATAMENTO	EFLUENTE/ CONTAMINANTE	RESULTADOS E OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIA
ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO E ALUMINA. REAGENTE DE FENTON E TRATAMENTO TÉRMICO DO ADSORVENTE.	CORANTE AZUL TURQUESA REM G EXTRA E O VERMELHO DRIMAREN X6BN	EFICIÊNCIAS MAIORES QUE 90% DE ADSORÇÃO E REGENERAÇÃO.	SILVA (2000)
OZONIZAÇÃO, OZONIZAÇÃO CATALÍTICA E ADSORÇÃO SEGUIDO POR FOTOCATÁLISE EM ESCALA DE BANCADA.	CORANTES REATIVOS AZUL TURQUESA REM G EXTRA E AZUL DRIMAREN XG 125%	AS COMBINAÇÕES O ₃ /UV E O ₃ /METAIS PROMOVERAM AUMENTOS DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E DA VELOCIDADE DE REAÇÃO DE REMOÇÃO DA COR (REMOÇÕES DE COR MAIORES QUE 90%).	CAVALCANTI (2001)
OZONIZAÇÃO, OZONIZAÇÃO CATALÍTICA E ADSORÇÃO SEGUIDO POR FOTOCATÁLISE EM ESCALA DE BANCADA.	EFLUENTE TÊXTIL REAL DA ETAPA DE TINGIMENTO	AS COMBINAÇÕES O ₃ /UV E O ₃ /METAIS PROMOVERAM AUMENTOS DA REMOÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA E DA VELOCIDADE DE REAÇÃO DE REMOÇÃO DA COR (REMOÇÕES DE COR MAIORES QUE 90%).	CAVALCANTI (2001)
REAGENTE DE FENTON EM ESCALA DE BANCADA.	EFLUENTE TÊXTIL REAL DAS ETAPAS DE TINGIMENTO E PURGA DE PRODUÇÃO	EFLUENTES PROVENIENTES DE BANHOS SOFRERAM REDUÇÃO DE MAIS DE 90% DE SEUS VALORES INICIAIS DE DQO	OLIVEIRA (2005)
FENTON HETEROGÊNEO COM RESÍDUOS DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA EM ESCALA DE BANCADA	CORANTE REATIVO VERMELHO RR 195	DEGRADAÇÃO DA COR DO EFLUENTE COM EFICIÊNCIAS SUPERIORES A 80% NOS DOIS PRIMEIROS MINUTOS DE REAÇÃO E FÁCIL SEPARAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO	AMORIM (2007)
TRATAMENTO BIOLÓGICO POR LODOS ATIVADOS SEGUIDO POR REAGENTE DE FENTON, FOTO-FENTON E H ₂ O ₂ /UV EM ESCALA PILOTO NA INDÚSTRIA	EFLUENTE TÊXTIL REAL PÓS-TRATAMENTO BIOLÓGICO	CONSTATADA A EFICIÊNCIA DO TRATAMENTO COM TESTES PILOTO DE REÚSO DO EFLUENTE NAS ETAPAS DE TINGIMENTO	RIBEIRO (2009)

Andrade (1999) propôs uma metodologia de abordagem do processo produtivo têxtil visando à identificação das principais etapas e insumos a serem controlados e levantou uma série de medidas potencialmente viáveis para o controle dos poluentes identificados, incluindo as principais etapas responsáveis pelo elevado consumo de água do processo de beneficiamento das malhas e os compostos responsáveis pela elevada concentração de DQO. Os resultados dessa pesquisa puderam ser utilizados com eficácia para a redução da poluição gerada pelo setor têxtil de malhas no estado de Minas Gerais.

Matosinhos (2003) estudou a aplicação da avaliação de risco ecológico como estratégia para a prevenção da poluição ambiental em indústrias têxteis. A avaliação de risco ecológico é a determinação da probabilidade de ocorrência de efeitos adversos ao ambiente, oriundos da exposição de entidades ecológicas aos distúrbios ambientais. Para esse fim, o risco ecológico de produtos auxiliares utilizados nas indústrias têxteis foi avaliado, visando identificar os que apresentam maior risco e possibilitar as suas substituições.

A constatação de ingredientes perigosos nos produtos auxiliares têxteis foi feita por meio de suas Fichas de Informação de Produtos Químicos (FISPQs) e informações técnicas obtidas junto aos fabricantes. Para cada ingrediente, estimou-se sua exposição e seu perigo à biota aquática. A exposição dos compostos, em um cenário de “pior caso” de funcionamento de uma indústria têxtil, foi estimada via diluição no curso d’água receptor, utilizando-se Modelo de Distribuição Probabilística (PDM) e por seu comportamento ambiental, estimado via Relação Quantitativa de Estrutura e Atividade (QSAR), obtendo-se as seguintes propriedades: potencial de bioconcentração (K_{ow} e Fator de Bioconcentração), potencial de adsorção ao solo (K_{oc}), biodegradabilidade e percentagem de remoção após o tratamento de efluentes. O perigo à biota aquática foi aquele correspondente aos efeitos tóxicos agudos e crônicos a algas, invertebrados aquáticos e peixes, obtidos por QSAR.

O perigo associado a cada composto e sua exposição permitiram a determinação do risco ecológico. Ao todo, foram avaliados treze compostos, dos quais seis agentes umectantes, quatro agentes dispersantes e três agentes complexantes. A avaliação do risco desses produtos indicou que três umectantes e um dispersante apresentaram risco ecológico elevado, suficiente para que seu uso fosse desaconselhado. Concluiu-se que a metodologia de avaliação de risco ecológico permite a escolha de insumos de produção com menor potencial poluidor, podendo ser aplicada para a prevenção da poluição de qualquer segmento industrial.

Na linha de ações em fim-de-tubo, Soares (2003) caracterizou os efluentes líquidos de seis indústrias têxteis de porte variado, situadas em diferentes regiões do estado de Minas Gerais. A autora avaliou a toxicidade desses efluentes, por meio de testes de toxicidade aguda com *Daphnia similis*, e a variabilidade estatística da composição desses efluentes. Além disso, foi realizado um estudo do impacto desses efluentes

nos corpos d'água receptores. Foram estabelecidas correlações estatísticas entre os resultados dos testes de toxicidade e os resultados de análises físico-químicas, normalmente utilizados na caracterização dos efluentes líquidos provenientes de indústrias têxteis. Entretanto, este estudo não evidenciou a existência de correlações significativas entre esses parâmetros analisados. A utilização dos parâmetros físico-químicos, como critério para definir o grau de toxicidade, não se mostrou possível, tornando-se necessário, para fins de caracterização desses efluentes e avaliação de impacto ambiental nos cursos de água receptores, a realização de testes de toxicidade.

A aplicação das tecnologias de tratamento existentes às indústrias têxteis de pequeno e médio porte foi objeto do estudo de Oliveira (2000). O autor estudou a utilização do processo combinado de lodos ativados, operado em regime de batelada, seguido de oxidação química, para o tratamento de efluentes têxteis.

O sistema proposto por Oliveira foi testado primeiramente em escala de bancada e os resultados obtidos foram utilizados para dimensionar e operar o processo em escala piloto. Os resultados alcançados com a operação em bancada e no piloto mostraram que esse sistema combinado pode ser utilizado como tecnologia alternativa para o tratamento dos efluentes têxteis além de trazer vantagens significativas em termos de custos de implantação e operação de uma estação de tratamento.

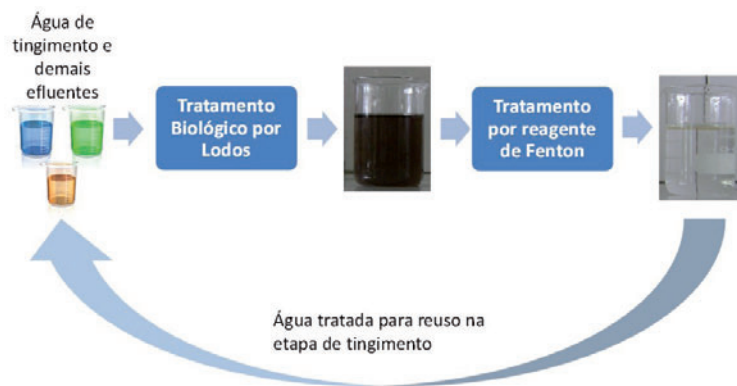


FIGURA 2 - Representação esquemática da utilização de tratamentos biológicos e Processos Oxidativos Avançados para o reúso de águas em indústrias têxteis; caso da utilização de pós-tratamento com reagente de Fenton
Fonte: Ribeiro (2009).

Ribeiro (2009) verificou a possibilidade de reúso industrial de efluentes têxteis tratados convencionalmente por lodos ativados e submetidos a pós-tratamento por três diferentes Processos Oxidativos Avançados: reagente de Fenton homogêneo (H_2O_2/Fe^{2+}), Foto-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$) e peroxidação assistida por radiação ultravioleta (H_2O_2/UV). Os melhores resultados foram os do reagente de Fenton na relação molar DQO/ $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ de 1:2:2. As condições operacionais selecionadas em bancada foram aplicadas em efluente real coletado à saída da estação de tratamento convencional de uma indústria têxtil. A qualidade do efluente foi monitorada em termos de 16 parâmetros físico-químicos definidos como adequados para a caracterização de águas sujeitas a uso industrial têxtil. Testes de reúso foram conduzidos em escala piloto na indústria com o efluente após o tratamento com Fenton para avaliação do impacto à qualidade de tingimento de tecidos produzidos com o efluente sujeito ao reúso. Os testes de reúso indicam a possibilidade de reutilização do efluente após-tratamento complementar sugerido.

Outro estudo, realizado por Cavalcanti (2001), objetivou a aplicação de processos de ozonização, ozonização catalítica e adsorção/fotocatálise para a degradação de corantes reativos azul turquesa REM G Extra, azul Drimarem XG 125% e de um efluente real da etapa de tingimento de uma indústria têxtil. A ozonização se mostrou bastante eficiente na remoção de cor (medida por espectrofotometria) e na remoção de matéria orgânica (medida por Carbono Orgânico Total – COT). Estudou-se também o efeito promotor de luz ultravioleta, peróxido de hidrogênio e metais de transição na ozonização. A adição de luz ultravioleta (O_3/UV) permitiu aumento da remoção de COT em meios ácidos e neutros, mas na degradação da cor este sistema foi similar ao uso somente do ozônio. O peróxido de hidrogênio combinado com o ozônio e com luz UV (O_3/H_2O_2 e $O_3/H_2O_2/UV$) não aumentou significativamente a eficiência de degradação da cor e matéria orgânica. Já a presença de metais de transição (O_3 /metais), tais como Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Mn^{+2} e Cu^{+2} (ozonização catalítica), permitiu um grande aumento da remoção de matéria orgânica e da velocidade de remoção da cor.

A avaliação de risco ecológico é a determinação da probabilidade de ocorrência de efeitos adversos ao ambiente, oriundos da exposição de entidades ecológicas aos distúrbios ambientais.

Tratamento de efluentes oleosos

A contaminação ambiental por efluentes oleosos merece destaque dado o elevado potencial de contaminação devido à facilidade de dispersão desses resíduos pelas águas superficiais, podendo acarretar a redução das trocas gasosas, da zona fótica, do oxigênio dissolvido, além do aumento da turbidez e da toxicidade e a diminuição do potencial de autodepuração desses ambientes aquáticos. Os efluentes contaminados por óleos e emulsões oleosas são gerados em grandes volumes por um grande número de empresas dos setores siderúrgico, petroquímico, metalúrgico, além das empresas produtoras de óleos lubrificantes e por indústrias e empreendimentos consumidores.

O tratamento de efluentes contendo óleos e emulsões oleosas tem sido um problema enfrentado por diversas indústrias devido à remoção insuficiente da elevada carga orgânica não biodegradável em estações de tratamento de efluentes convencionais. Outros obstáculos encontrados são a difícil determinação da sua composição, devido à utilização de substâncias de variado grau de pureza, e a diversidade e quantidade dos constituintes em sua formulação. Os óleos lubrificantes emulsionáveis podem conter até 60 diferentes componentes incluindo emulsionantes (álcoois graxos ou álcoois aminados), inibidores de corrosão (ácidos graxos, aminas e boratos), inibidores de formação de espuma e biocidas (MOSCOSO *et al.*, 2012).

Os estudos de tratabilidade de efluentes oleosos têm sido realizados desde 2007 no PPGSMARH da UFMG, visando ao uso de técnicas alternativas para o tratamento destes efluentes. Os trabalhos envolvem o estudo de mecanismos de adsorção e Processos Oxidativos Avançados, como reagente de Fenton, Foto-Fenton, UV/H₂O₂ e utilização de resíduo siderúrgico como catalisador e adsorvente de baixo custo.

Fonseca (2007) propôs desenvolver uma rota processual para o tratamento de um efluente contaminado com óleo lubrificante, utilizando os Processos Oxidativos Avançados com aplicação do reagente de Fenton. Esta rota deveria ser técnica e economicamente viável para ser implantada na indústria, reduzindo com maior eficácia a carga orgânica desse tipo de efluente líquido. Utilizou-se nos experimentos um efluente de bancada, de composição padronizada, que pudesse representar um efluente industrial típico contaminado com óleos lubrificantes emulsionáveis. Propôs-se um tratamento iniciado com a quebra da emulsão por meio da coagulação, seguido pelo

tratamento com reagente de Fenton e uma etapa final envolvendo a floculação. Essa rota processual de técnicas conjugadas apresentou melhores resultados do que aqueles obtidos no tratamento físico-químico convencional. Mediante uma análise de custos, foi possível comprovar a viabilidade de se implementar a nova rota na indústria.

Salazar (2008) investigou a aplicação de Processos Oxidativos Avançados (POA) na degradação de um efluente oleoso sintético, que simulou o efluente da lavagem de tanques de fabricação de óleos lubrificantes emulsionáveis, após tratamento físico-químico convencional (coagulação, floculação e filtração). Foi investigada a remoção da matéria orgânica (DQO) por meio dos processos Fenton, Foto-Fenton e UV/H₂O₂, e a utilização de um resíduo siderúrgico com altos teores de ferro, como catalisador dos processos Fenton e Foto-Fenton, substituindo dessa forma o sal de ferro do processo Fenton clássico (FeSO₄). Foi observada uma alta remoção de DQO pelo processo Fenton-Resíduo, utilizando-se uma concentração inicial de H₂O₂ de 1.000mg/L, porém os processos foto-catalíticos (Foto-Fenton Resíduo e UV/H₂O₂) apresentaram maior degradação que o sistema Fenton-Resíduo. A comparação entre o processo Fenton-Resíduo e Fenton Convencional (FeSO₄ como catalisador) indicou que, para condições experimentais semelhantes, o primeiro é mais eficiente, fato que pode estar associado à participação de outros metais na decomposição do H₂O₂ e à especiação do ferro presente em solução.

A TAB. 2 apresenta os resultados de pesquisas desenvolvidas no grupo POA Control do PPGSMARH da UFMG para o tratamento de efluentes oleosos utilizando tecnologias avançadas, visando principalmente ao aumento da biodegradabilidade desses efluentes. Os trabalhos referenciados nesta tabela destacam as diversas pesquisas que vão ao encontro das tendências mundiais para o tratamento deste tipo de efluente. A remoção de matéria orgânica é muitas vezes medida pelo método de Carbono Orgânico Total (COT), que mede o teor de carbono orgânico da amostra.

Internacionalmente, Oller, Malato e Sánchez-Pérez (2011) revisaram publicações que estudaram o tratamento do efluente de processamento de azeite, um efluente oleoso impactante na região do Mediterrâneo, por Processos Oxidativos Avançados, obtendo também bons resultados.

Mitre (2012) estudou a aplicação do processo Fenton em águas contaminadas com misturas de diesel e biodiesel em diferentes proporções, com determinação

das constantes cinéticas de degradação e avaliação da alteração de biodegradabilidade após o tratamento. Foram utilizadas no trabalho as seguintes proporções B₀, B₂₅, B₅₀, B₇₅ e B₁₀₀ (os números especificam o percentual em massa de biodiesel na mistura). Foi observado que em teores acima de 50% ocorre o aumento da biodegradabilidade, alcançando 60 e 80% para B₅₀ e B₇₅, respectivamente. Na aplicação do processo Fenton, a remoção da matéria orgânica foi superior a 80% em todas as misturas, exceto para B₀, que apresentou remoção máxima de 50%. A oxidação por Fenton se ajustou a um modelo cinético de pseudo-segunda ordem em relação à concentração de matéria orgânica e resultou em aumento da biodegradabilidade de até 150%, o que permite uma melhoria na eficiência e redução dos custos em um posterior tratamento biológico.

Santos (2013) estudou a aplicabilidade de dois resíduos siderúrgicos, as lamas de alto-forno (LAF) e de aciaria (LA), como adsorventes de baixo custo e fonte de ferro para processo Fenton (AMARAL *et al.*, 2013) no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas, em especial fluidos de usinagem usados. O uso de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo apresentou elevado potencial de aplicação. A adsorção do óleo nas lamas de alto-forno e aciaria mostrou-se altamente dependente da concentração do adsorvente e do pH, sendo favorecida para valores de pH = 3 e dosagens de 60 g.L⁻¹ de resíduo, condições que proporcionaram remoções de carga orgânica maiores que 98% para ambos os resíduos estudados. Semelhantes resultados foram observados para valor de pH = 5, até 22h de reação. Após o processo de adsorção, o efluente apresentou boas condições de biodegradabilidade apesar de uma maior toxicidade relacionada à lixiviação de metais em meio ácido, resolvida com uma etapa posterior de neutralização da solução e precipitação dos metais, apresentando-se como uma alternativa satisfatória.

TABELA 2 - RESULTADOS DE PESQUISAS DO GRUPO POA CONTROL, PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS UTILIZANDO RESÍDUOS SIDERÚRGICOS

TIPO	TRATAMENTO	RESULTADO/REMOÇÃO	REFERÊNCIA
PAF	ADSORÇÃO DOS CORANTES TÊXTEIS (RR195 E RY145) EM 2 CICLOS SEM RECUPERAÇÃO DO ADSORVENTE (PH = 3, 120 G/L, 30 H). TESTES EM BATELADA. ESCALA DE BANCADA.	100% DE COT E COR (1 CICLO) 40% DE COT E 90% DE COR (2 CICLO)	AMORIM (2010)
PAF	REDUÇÃO CONTROLADA E UTILIZAÇÃO COMO CATALISADOR NO FENTON HETEROGÊNEO PARA TRATAMENTO DE CORANTE (RR195) E REDUÇÃO DE CR (VI). (PH = 6,8, 2G/L, 23 H). TESTES EM BATELADA. ESCALA DE BANCADA.	32% DE COT 100% DE COR 81% REDUÇÃO DE CR (VI)	AMORIM ET AL. (2012)
PAF	ADSORÇÃO DE EMULSÃO OLEOSA (PH = 3, 120 G/L, 3 H). TESTES EM BATELADA. ESCALA DE BANCADA.	98% DE COT (1 CICLO) 99% DE COT (2 CICLO)	ANDRADE ET AL. (2012)
PAF	USO DE PAF NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES POR FOTO-FENTON MODIFICADO (PH = 3, 1G/L, H ₂ O ₂ = 100 MG L ⁻¹ , 3 MIN). TESTES EM BATELADA. ESCALA DE BANCADA.	> 90% DE COR	AMORIM ET AL. (2013A)
PAF	UTILIZAÇÃO COMO FONTE DE FERRO PARA TRATAMENTO DE EMULSÃO OLEOSA POR FENTON HOMOGÊNEO. (20G/L, PH = 3, H ₂ O ₂ = 1000 MG/L, 2,5 H). ESCALA DE BANCADA.	73,9% DE DQO	SALAZAR (2008)
PAF	USO DO RESÍDUO SIDERÚRGICO NA ADSORÇÃO DE SURFACTANTE ANIÔNICO. (44G/L, PH = 3, 72H). TESTES EM BATELADA. ESCALA DE BANCADA.	80% REMOÇÃO DE SURFACTANTES	RIOJA (2009)
LA E LAF	APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES DE BAIXO CUSTO PARA REMOÇÃO DE CORANTES E EMULSÕES OLEOSAS. (60G/L, PH = 3, 24H). TESTES EM BATELADA. ESCALA DE BANCADA.	98% DE COT/DQO -LA 98%/97% DE COT/DQO – LAF 100% TURBIDEZ – LA/LAF	SANTOS (2013)

Efluentes contaminados com agrotóxicos

Soares (2011) identificou a presença de agrotóxicos na região de Manhuaçu, situada na bacia hidrográfica do Rio Doce (MG), responsável por expressiva produção agrícola de café e onde o câncer, depois das causas mal definidas, constitui a segunda maior causa de mortes na região. O objetivo principal desta pesquisa foi avaliar o impacto de agrotóxicos, aplicados na cultura de café, na qualidade das águas de mananciais superficiais de abastecimento público do município em estudo. Para tanto, selecionou-se, com a utilização de recursos de geoprocessamento, o manancial do município mais suscetível à contaminação. A partir dessa seleção, foram determinados pontos de coleta de amostras de água para uma investigação exploratória da ocorrência de agrotóxicos nas épocas de estiagem e chuvas. Foram também selecionados os ingredientes ativos, que formulam os agrotóxicos, com maior potencial de contaminação das águas superficiais, por meio de levantamento das quantidades de agrotóxicos comercializados na região (2007/2010), das propriedades físico-químicas dos ingredientes ativos, potencial em causar câncer e estimativa de risco de contaminação das águas, aplicando os algoritmos de Goss. A partir desse levantamento, foram identificados os agrotóxicos com maiores potenciais de contaminação e selecionados três compostos para estudos em ensaios de bancada (Jar Test), de forma a conhecer as eficiências de remoção pelo tratamento convencional de águas para potabilização.

Foram detectados 24 agrotóxicos distintos e analisadas 40 amostras de água. Constatou-se, semiquantitativamente, presença de agrotóxicos em 67% das amostras coletadas no período de chuvas e 21% das amostras coletadas no período de estiagem. Constatou-se, ainda, que os processos convencionais de tratamento de águas para potabilização não são adequados para promover a remoção dos agrotóxicos/metabólitos estudados (ETU, endosulfan e 1,2,4-triazol). Após avaliação crítica da legislação pertinente e sua comparação com normas nacionais e internacionais, verificou-se que algumas substâncias de uso expressivo e com potencial para contaminar águas superficiais e causar câncer não eram contempladas na legislação brasileira da época.

Bottrel (2012) investigou a utilização dos Processos de Oxidação Avançada (POA) e da adsorção em carvão ativado na remoção dos contaminantes etilenotiourea (ETU) e 1,2,4-triazol em água. Esses compostos são os principais metabólitos de dois herbicidas

amplamente utilizados na lavoura do café – o mancozeb e o epoxiconazol – e, além de serem considerados persistentes, possuem elevada solubilidade em água a 20°C, favorecendo sua dispersão e conseqüente contaminação dos corpos d'água.

Estabeleceu-se a comparação entre dois carvões ativados comerciais utilizados em ETAs. Um dos carvões foi de origem vegetal e outro teve como matéria-prima ossos bovinos. O carvão vegetal apresentou uma eficiência de 50% e 80% na remoção da ETU e 1,2,4-triazol, respectivamente. Na segunda etapa deste trabalho, foram realizados ensaios de Fenton e Foto-Fenton em soluções aquosas dos dois contaminantes previamente selecionados, a fim de investigar a melhor configuração do processo em termos das concentrações dos reagentes (Fe^{2+} e H_2O_2) e dos contaminantes em um tempo de reação de 60min. Os ensaios Foto-Fenton foram planejados de acordo com os resultados e conclusões obtidos no processo Fenton. Para os experimentos com ETU, foram obtidos no máximo 29% de mineralização nos ensaios Fenton e 100% nos processo Foto-Fenton e peroxidação UV. O 1,2,4-triazol demonstrou melhores resultados, sendo que nos experimentos Fenton apresentaram eficiência máxima de 59% de mineralização e nos ensaios em presença de luz UV foi possível alcançar até 100% de remoção.

Aproveitamento de resíduos para o tratamento de efluentes

O tratamento de efluentes aliado à utilização de resíduos siderúrgicos possibilita a reciclagem e a minimização do uso de aterros, além do desenvolvimento de tecnologias de tratamento inovadoras e de maior eficiência. Resíduos sólidos ricos em ferro podem ser utilizados para tratamento de efluentes e remediação de ambientes contaminados, com aplicabilidade nos processos de oxidação avançada, como o Fenton heterogêneo.

Pesquisas sobre a utilização de resíduos industriais siderúrgicos como materiais adsorventes, efetivos e de baixo custo têm despertado grande interesse devido às elevadas concentrações de óxido de ferro e carbono em sua composição, além das elevadas quantidades geradas desses resíduos em todo mundo, cerca de 2-4 t/tab (tonelada de aço bruto) de resíduos sólidos (ANDRADE *et al.*, 2012). Em 2011, apenas uma das indústrias siderúrgicas instaladas no Brasil gerou cerca de 12kg/tab especificamente de

lama de aciaria e 48kg/tab de lama de alto-forno. O reúso direto desses resíduos nos fornos siderúrgicos é impraticável, uma vez que alguns elementos contaminantes, por exemplo, zinco, chumbo e metais alcalinos, podem provocar dificuldades operacionais no alto-forno (JAAFAR *et al.*, 2011).

Os resíduos siderúrgicos têm sido utilizados como adsorventes para tratar efluentes contaminados por fenóis (JAIN; SUHAS; BHATNAGAR, 2002; BHATNAGAR, 2007), corantes (JAIN *et al.*, 2003; BHATNAGAR; JAIN, 2005; AMORIM, 2007; GUPTA; SUHAS, 2009), emulsão oleosa (ANDRADE *et al.*, 2012), metais (DELGADO; PÉREZ; LÓPEZ, 1996; DAS *et al.*, 2007; YEHIA *et al.* 2008) e pesticidas (GUPTA *et al.*, 2006). Outras aplicações desses resíduos são descritas na literatura, como a recuperação de metais, tais como Zn, Pb e Fe (YEHIA; FATMA, 2005; YEHIA *et al.*, 2008; MUKONGO *et al.*, 2009), o uso de resíduo siderúrgico para produção de pigmentos (SHEN *et al.*, 2010) e cimentos (KONSTA-GDOUTOS; SHAH, 2003) e em reações catalíticas (AMORIM *et al.*, 2012; AMORIM *et al.*, 2013a).

Atualmente, diversas pesquisas têm estudado o desenvolvimento de adsorventes efetivos e de baixo custo com elevadas capacidades de adsorção na remoção de poluentes orgânicos. Os resíduos siderúrgicos têm despertado grande interesse para esta aplicação devido às elevadas quantidades geradas ainda sem reaproveitamento direto, além de apresentar em sua composição elevadas concentrações de óxido de ferro e carbono. A predominância desses elementos nas partículas dos resíduos favorece a adsorção, possibilitando a ocorrência de diferentes mecanismos de adsorção, como ligações químicas, troca de ligantes e interações eletrostáticas e hidrofóbicas.

Amorim (2007) estudou a utilização de resíduos do alto-forno da indústria siderúrgica na descoloração de efluentes têxteis por meio de Processos Oxidativos Avançados. O uso do resíduo da indústria siderúrgica no processo alia o tratamento de efluentes à reutilização de resíduos. Nessa pesquisa foi testado o pó do desempoeiramento da casa de corrida do alto-forno, que apresenta teores elevados de carbono e ferro total. Este resíduo foi utilizado como fonte de ferro na reação de Fenton (com e sem radiação UV) para descoloração do corante Reactive Red 195. A aplicabilidade do resíduo como catalisador foi comprovada e a utilização da luz ultravioleta aumentou a taxa das reações. A utilização prática do resíduo siderúrgico mostrou-se bastante promissora, possibilitando fácil separação sólido-líquido devido à alta densidade do resíduo. Rioja (2009) avaliou o uso

do resíduo da indústria siderúrgica na adsorção e peroxidação catalítica de um surfactante aniônico utilizado na indústria têxtil. O resíduo estudado foi o pó do desempoeiramento da casa de corrida do alto-forno, que apresenta teores elevados de carbono e ferro total. Foram abordadas quatro alternativas de processos: Fenton homogêneo usando sulfato ferroso e o ferro lixiviado do resíduo siderúrgico à fase líquida, Fenton heterogêneo e o tratamento combinado: Fenton – adsorção. Visando à redução da demanda química de oxigênio (DQO) e do carbônico orgânico total (COT) e a mínima concentração de peróxido de hidrogênio residual no efluente tratado, o tratamento Fenton/adsorção foi o que obteve os melhores resultados, com valores de redução de DQO e COT de 80% e 75%, respectivamente. A utilização prática do resíduo siderúrgico mostrou-se bastante promissora como adsorvente e não como catalisador na peroxidação catalítica.

Amorim (2010) investigou a utilização do pó de desempoeiramento do alto-forno (PAF) para diferentes aplicações ambientais, tais como adsorvente no processo Fenton e na redução de Cr (VI). Para uma alta eficiência na adsorção de corantes (RR195 e RY145), foi necessária a utilização de altas dosagens do resíduo e um maior tempo de contato em meio ácido, para completa descoloração dos corantes e 100% de remoção de COT. O reúso e a regeneração do PAF na adsorção dos corantes mostraram elevadas eficiências de descoloração (>85%) e COT (>50%) por 3 ciclos de uso. A utilização do PAF como fonte de ferro, em pH ácido, no processo Fenton modificado, foi capaz de remover 100% da cor dos corantes testados e em torno de 40% do COT, diminuindo ainda a aromaticidade. O PAF, quando modificado termicamente, é capaz de modificar as fases dos óxidos de ferro, possibilitando atividade no Fenton heterogêneo e obtendo um material reativo para a oxidação do RR195 e para a redução do Cr (VI).

Andrade *et al.* (2012) e Santos (2013) estudaram o uso de resíduo siderúrgico para o tratamento por adsorção de efluentes de óleo de corte. Utilizando 120g/L de resíduo em pH = 3, obteve-se remoção de até 97,5% do carbono orgânico total presente no efluente. Após a adsorção, o resíduo passou por um processo de regeneração térmica, restabelecendo suas capacidades adsorptivas e viabilizando melhores usos para o efluente tratado, o óleo removido e o próprio resíduo, que passa a ter destinação mais nobre. A FIG. 3 ilustra esse processo.

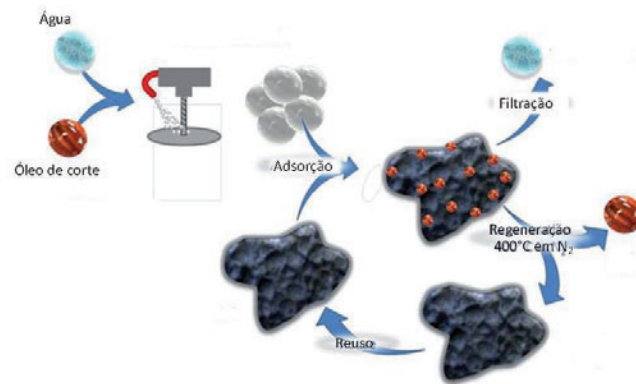


FIGURA 3 - Representação esquemática da utilização de resíduo siderúrgico para a adsorção de óleos metálicos

Pesquisas em desenvolvimento pelo grupo POA Control

O grupo POA Control continua desenvolvendo pesquisas e processos inovadores em tratamento de efluentes industriais. Atualmente, existem pesquisadores estudando o tratamento de efluentes de produção de biodiesel por Processos Oxidativos Avançados e coagulação/floculação (AMORIM *et al.*, 2013b), tratamento de metabólitos de herbicidas (ETU) por ozonização, ozonização com H_2O_2 e ozonização catalítica, desenvolvimento de fotocatalisadores suportados em zeólita para o tratamento de efluentes de indústria têxtil, degradação de efluentes de produção de antibióticos por Processos Oxidativos Avançados, barreiras reativas para remoção de metais pesados, entre outros.

Uma nova preocupação do grupo é realizar estudos de viabilidade econômica das tecnologias estudadas para possibilitar a aplicação dos tratamentos criados na UFMG em indústrias. Projetos em escala real e piloto estão sendo desenvolvidos para viabilizar a implantação das tecnologias em empresas parceiras.

Conclusões

Os trabalhos desenvolvidos pelo grupo POA Control seguem as tendências das pesquisas realizadas pela comunidade acadêmica internacional, abordando temas relevantes para a sociedade, como destruição de contaminantes não biodegradáveis (corantes, agrotóxicos, fármacos etc.), remoção de metais pesados (Cr, Pb etc.), tratamento de

efluentes oleosos, reaproveitamento de resíduos siderúrgicos, entre outros. As tecnologias desenvolvidas pelo grupo possibilitam tratamentos alternativos para as águas residuárias, visando à sua reutilização e à minimização de impactos causados pelos seus lançamentos.

O grupo trabalha em parceria com pesquisadores do Departamento de Química da UFMG, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC, do Laboratório de Processos de Separação e Reação da Universidade do Porto, entre outros. O 8º Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados e o 2º Congresso Iberoamericano de Processos Oxidativos Avançados será organizado pelo grupo POA Control e sediado na UFMG em 2015.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapemig, ao CNPq, à Capes e à Pró-Reitoria de Pesquisa da UFMG pela concessão das bolsas de pesquisa e de apoio financeiro.

Referências

- AMARAL, N. *et al.* Utilização de lama de alto forno como catalisador no tratamento de fluido de usinagem por Fenton modificado. In: ENCONTRO DE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 7., 2013, Recife. *Anais...* Recife: UFPE, 2013.
- AMORIM, C. C. *Avaliação do uso de resíduo da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de Processos Oxidativos Avançados.* 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- AMORIM, C. C. *Utilização de resíduo do desempoeiramento do alto forno para tratamento de efluentes.* 2010. 170 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- AMORIM, C. C. *et al.* Controlled Reduction of Steel Waste to Produce Active Iron Phases for Environmental Applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 209, p. 645-651, 2012.
- AMORIM, C. C. *et al.* Performance of Blast Furnace Waste for Azo Dye Degradation Through Photo-Fenton-Like Processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 224, p. 59-66, 2013a.
- AMORIM, C. C. *et al.* Tratamento de efluentes da produção de biodiesel por processos combinados de Fenton e Coagulação-Floculação utilizando superfície resposta. In: ENCONTRO DE APLICAÇÕES AMBIENTAIS DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS, 7., 2013, Recife. *Anais...* Recife: UFPE, 2013b.

- AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. M.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes Processos Oxidativos Avançados para degradação de corante azo. *Eng. Sanit. Ambient.*, Rio de Janeiro, v. 14, n. 4, p. 543-550, out.-dez. 2009.
- ANDRADE, L. I. F. *Possibilidades de redução da carga poluidora para a indústria de acabamento de malhas do estado de Minas Gerais*. 1999. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.
- ANDRADE, L. N. *et al.* Investigação da capacidade de adsorção/regeneração de resíduo siderúrgico para tratamento de efluentes oleosos. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 9.; SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO SOBRE ADSORÇÃO, 1., 2012, Recife. *Anais...* Recife: EBAIBA, 2012.
- ASHRAF, S. S.; RAUF, M. A.; ALHADRAMI, S. Degradation of Methyl Red using Fenton's reagent and the effect of various salts. *Dyes and Pigments*, v. 69, n. 1-2, p. 74-78, 2006.
- BALI, U. *et al.* Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/ H₂O₂/ Fe²⁺: a comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 114, n. 1-3, p. 159-166, 2004.
- BHATNAGAR, A. Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 139, n. 1, p. 93-102, 2007.
- BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes from Water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 281, n. 1, p. 49-55, 2005.
- BOTTREL, S. E. C. *Avaliação da remoção da etilenotriureia (etu) e 1,2,4-triazol através de Processos Oxidativos Avançados e adsorção*. 2012. 97 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- CAVALCANTI, L. F. N. *Degradação de corantes da indústria têxtil: aplicação dos processos de ozonização, ozonização catalítica e adsorção/fotocatálise*. 110 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2001.
- CHIOU, C.-S. *et al.* Mineralization of Reactive Black 5 in Aqueous Solution by Basic Oxygen Furnace Slag in the Presence of Hydrogen Peroxide. *Chemosphere*, v. 62, n. 5, p. 788-795, 2006.
- ÇIÇEK, F. *et al.* Low Cost Removal of Reactive Dyes Using Wheat Bran. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 1-2, p. 408-416, 2007.
- DANTAS, T. L. P. *et al.* Treatment of Textile Wastewater by Heterogeneous Fenton Process Using a New Composite Fe₂O₃/Carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 118, n. 1-2, p. 77-82, 2006.
- DAS, B. *et al.* An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 50, n. 1, p. 40-57, 2007.
- DELGADO, A. L.; PÉREZ, C.; LÓPEZ, F. A. The Influence of Carbon Content of Blast Furnace Sludges and Coke on the Adsorption of Lead Ions from Aqueous Solution. *Carbon*, v. 34, p. 423-426, 1996.

DEZOTTI, M. *Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de controle ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados*. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.

DEZOTTI, M. *Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos*. PEQ, COPPE, UFRJ, 2008. 360 p. v. 5. (Série Escola Piloto de Engenharia Química).

FAN, H.-J.; SHU, H.-Y.; TAJIMA, K. Decolorization of Acid Black 24 by the FeGAC/H₂O₂ Process. *Journal of Hazardous Materials*, v. 128, n. 2-3, p. 192-200, 2006.

FONSECA, M. A. D. S. *Redução da carga orgânica de efluentes industriais contaminados com óleo, pela ação do reagente de Fenton*. 2007. 110 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

GARCIA-MONTANO, J. *et al.* Degradation of Procion Red H-E7B Reactive Dye by Coupling a Photo-Fenton System with a Sequencing Batch Reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v. 134, n. 1-3, p. 220-229, 2006.

GOTTSCHALK, C.; LIBRA, J. A.; SAUPE, A. *Ozonation of Water and Wastewater*. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: WILEY-VCH, 2000.

GUPTA, V. K. *et al.* Adsorption of 2,4-D and Carbofuran Pesticides Using Fertilizer and Steel Industry Wastes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, n. 2, p. 556-563, 2006.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of Low-Cost Adsorbents for Dye Removal – A review. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 8, p. 2313-2342, 2009.

JAAFAR, I. *et al.* An Evaluation of Chlorination for the Removal of Zinc from Steelmaking Dusts. *Minerals Engineering*, v. 24, p. 1028-1030, 2011.

JAIN, A. K. *et al.* Utilization of Industrial Waste Products as Adsorbents for the Removal of Dyes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 101, n. 1, p. 31-42, 2003.

JAIN, A. K.; SUHAS; BHATNAGAR, A. Methylphenols Removal from Water by Low-Cost Adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 251, p. 39-45, 2002.

JOVIĆ, M. *et al.* Degradation of Triketone Herbicides, Mesotrione and Sulcotrione, Using Advanced Oxidation Processes. *Journal of Hazardous Materials*, v. 260, p. 1092-1099, 2013.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; SHAH, S. P. Hydration and Properties of Novel Blended Cements Based on Cement Kiln Dust and Blast Furnace Slag. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 1269-1276, 2003.

KUZNETSOVA, E. V. *et al.* Heterogeneous Catalysis in the Fenton-type System FeZSM-5/H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 51, n. 3, p. 165-170, 2004.

LEÃO, M. M. D. *et al.* *Controle ambiental na indústria têxtil: acabamento de malhas*. Belo Horizonte: Segrac, 2002.

LEDAKOWICZ, S. *et al.* Kinetics of the Decolorization by Fenton's Reagent. *Ozone-Science & Engineering*, v. 22, n. 2, p. 195-205, 2000.

LINDSEY, M. E. *et al.* Enhanced Fenton degradation of hydrophobic organics by simultaneous iron and pollutant complexation with cyclodextrins (2003) *Science of the Total Environment*, 307 (1-3), pp. 215-229.

- LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Decolorization of the Azo Dye Reactive Black 5 by Fenton and Photo-Fenton Oxidation. *Dyes and Pigments*, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.
- MATOSINHOS, C. C. *Avaliação de risco ecológico como estratégia para a prevenção da poluição ambiental: estudo de caso para o setor têxtil*. 2003. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
- MEZOHEGYI, G. *et al.* Towards Advanced Aqueous Dye Removal Processes: a Short Review on the Versatile Role of Activated Carbon. *Journal of Environmental Management*, v. 102, p. 148-164, 2012.
- MITRE, T. K. *Estudo da aplicação dos processos Fenton e Foto-Fenton no tratamento de águas contaminadas por diesel/biodiesel*. 2012. 208 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- MOSCOSO, F. *et al.* Assessment of a Process to Degrade Metal Working Fluids Using Pseudomonas Stutzeri CECT 930 and Indigenous Microbial Consortia. *Chemosphere*, v. 86, p. 420-426, 2012.
- MUKONGO, T. *et al.* Zinc Recovery from the Water-Jacket Furnace Flue Dusts by Leaching and Electrowinning in a SEC-CCS cell. *Hydrometallurgy*, v. 97, p. 53-60, 2009.
- OLIVEIRA, D. M. *Utilização do reagente de Fenton no pré-tratamento de efluentes têxteis com vistas à melhoria na sua biodegradabilidade: um estudo de caso*. 2005. 86 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- OLIVEIRA, N. P. T. *Estudo da tratabilidade de efluentes líquidos da indústria têxtil, através do sistema combinado de lodos ativados por batelada, seguido de oxidação química*. 2000. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.
- OLLER, I; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination: a review. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 4141-4166, 2011.
- PÉREZ, M. *et al.* Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Textile Effluents. *Water Research*, v. 36, p. 2703-2710, 2002.
- RIBEIRO, M. C. M. *Avaliação da possibilidade de reúso de efluentes têxteis após tratamento complementar por Processos Oxidativos Avançados*. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- RIOJA, J. C. C. *Uso do resíduo siderúrgico na adsorção e peroxidação catalítica de surfactante aniônico*. 2009. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- ROBINSON, T. *et al.* Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative. *Bioresource Technology*, v. 77, n. 3, p. 247-255, 2001.

SALAZAR, F. N. P. *Utilização de resíduo siderúrgico no tratamento de efluente oleoso industrial por Processo Oxidativo Avançado*. 2008. 69 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SANTOS, S. V. *Utilização de resíduos siderúrgicos como adsorventes de baixo custo no tratamento de efluentes contendo emulsões oleosas*. 2013. 85 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

SAVIN, I.-I.; BUTNARU, R. Wastewater Characteristics in Textile Finishing Mills. *Environmental Engineering Management Journal*, v. 7, p. 859-864, 2008.

SEVIMLL, M. F.; KINACI, C. Decolorization of Textile Wastewater by Ozonation and Fenton's Process. *Water Science and Technology*, v. 45, n. 12, p. 279-286, 2002.

SHEN, L. *et al.* Preparation of Nanometer-Sized Black Iron Oxide Pigment by Recycling of Blast Furnace Flue Dust. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, p. 495-500, 2010.

SILVA, Z. G. G. *Degradação de corantes da indústria têxtil: aplicação dos processos de adsorção/regeneração e Foto-Fenton*. 2000. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

SOARES, A. F. S. *Caracterização físico-química, exotoxicológica e avaliação de impacto ambiental dos efluentes líquidos provenientes de indústria têxtil/malhas*. 2003. 181 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

SOARES, A. F. S. *Uso de agrotóxicos, contaminação de mananciais e análise da legislação pertinente: um estudo na região de Manhuaçu-MG*. 2011. 294 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

TOSIK, R.; WIKTOROWSKI, S. Color Removal and Improvement of Biodegradability of Wastewater from Dyes Production Using Ozone and Hydrogen Peroxide. *Ozone-Science & Engineering*, v. 23, n. 4, p. 295-302, 2001.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Characterisation and Environmental Application of an Australian Natural Zeolite for Basic Dye Removal from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 946-952, 2006.

YEHIA, A.; EL-RAHIEM ABD F.H.; EL-TAWHEEL, R. S. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Unburned Carbon Separated from Blast Furnace Flue Dust. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, Section C*, v. 117, n. 4, p. 205-208, 2008.

YEHIA, A.; FATMA E-R. Recovery and Utilization of Iron and Carbon Values from Blast Furnace Flue Dust. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, Section C*, v. 114, p. 207-211(5), 2005.

YONAR, T. *et al.* Decolorisation of Textil Effluent Using Homogeneous Photochemical Oxidation Processes. *Colouration Technology*, v. 121, p. 258-264, 2005.