

Utilização de nanopartículas de ferro zero na degradação do corante reativo RED 243

Zero valent iron nanoparticles using the deterioration of dye reactive RED 243

Felipe Sombra Santos*, Lidia Yokoyama, Fabiana Valeria Fonseca

Resumo

A utilização de nanopartículas de ferro de valência zero (nZVI) empregadas na degradação de um corante reativo foi avaliada neste trabalho. O ferro elementar utilizado foi caracterizado pela técnica de difração de raios-X (DR-X), e os picos de difração foram obtidos nos ângulos de 44,75°, 65,1° e 82,5°. O primeiro ângulo estava associado ao ferro elementar com estrutura cristalina de cubo de corpo centrado, com maior intensidade e para os demais ângulos foram observados a mesma fase, em uma menor proporção intensidade de contagem. Os ensaios foram realizados, em valores de temperatura e pH estabelecidos. Os resultados obtidos mostraram que ao utilizar uma concentração de 20 mg.L⁻¹ do corante e uma massa de 20 e 50 mg de nZVI, tanto em valor de pH igual a 2,0 ou 3,0, foi possível notar a degradação do corante, em função do tempo. As constantes cinéticas de degradação do corante foram obtidas a partir dos ensaios em temperaturas de 25, 35, 45 e 50 °C, para uma massa de nZVI igual a 20 mg; concentração do corante de 20 mg.L⁻¹; pH ajustado e mantido em 3,0 com uma velocidade de agitação de 150 rpm. A máxima degradação do corante ocorreu após 70 minutos de experimento, para uma concentração de 20 mg.L⁻¹ de corante, massa de nZVI utilizada de 20 mg e o pH ajustado em 3,0, possibilitando assim, atingir uma eficiência de degradação superior a 80%. A partir dos dados cinéticos obtidos, foi possível determinar a energia de ativação do sistema, sendo este valor igual a 25,8 kJ.mol⁻¹, sugerindo um mecanismo difusional ao sistema. As nZVI empregadas na degradação do corante permitiram observar que o processo ocorreu através da transferência de elétrons, em meio ácido, no qual o ferro se oxidava e a estrutura do corante se reduzia, ao longo do tempo.

Palavras-Chave: Nanopartículas de ferro de valência zero; Degradação; Corante reativo; cinética.

Abstract

The use of nanoparticles of zero valent iron (nZVI) employed in the degradation of a reactive dye was evaluated in this work. The nZVI used was characterized by the technique of X-ray diffraction (X-DR), and diffraction peaks were obtained at angles of 44.75°, 65.1° and 82.5°. The first angle was associated with elemental iron crystal structure of body-centered cube, with higher intensity and for the other angles were observed at the same phase in a minor proportion count intensity. The tests were performed at temperatures and pH values established. The results showed that by using a dye concentration of 20 mg.L⁻¹ and a mass of 20 and 50 mg of nZVI in both pH value equal to 2.0 or 3.0, it was possible to notice the degradation of dye by the time. The kinetic constants of dye degradation were obtained from the testing temperatures of 25, 35, 45 and 50 °C, for a nZVI mass equal to 20 mg; dye concentration of 20 mg.L⁻¹; pH adjusted and maintained at 3.0, with a stirring speed of 150 rpm. Maximum degradation of the dye occurred after 70 minutes of the experiment at a concentration of 20 mg.L⁻¹ dye used, nZVI mass of 20 mg and the pH adjusted to 3.0, thus enabling to achieve a higher degradation efficiency 80%. From the kinetic data obtained, it was possible to determine the system's activation energy, and this value of 25.8 kJ.mol⁻¹, suggesting a diffusion mechanism to the system. The nZVI employed in dye degradation allowed the observation that the process occur through electron transfer, in acid medium, in which iron nanoparticle is oxidized and the dye reactive structure is reduced over time.

Keywords: Nanoparticles of zero valent iron; Degradation; Reactive dye, Kinetics.

Como citar esse artigo. Santos FS, Yokoyama L, Fonseca FV. Utilização de nanopartículas de ferro zero na degradação do corante reativo RED 243 Revista Teccen. 2016 Jul./Dez.; 09 (2): 03-12.

Introdução

A remoção da cor dos efluentes de origem têxtil é um dos problemas ambientais existentes, por ser necessária a utilização de tratamentos mais avançados que permitam promover a remoção de um poluente recalcitrante, pois o tratamento convencional, não é suficiente para inibir o grau de poluição e conseguir degradar uma determinada substância no ambiente (Borba *et al.*, 2012; Braile, 1971; Cavalcanti, 2009;

Marin *et al.*, 2015; Metcalf & Eddy, 2016; Módenes *et al.*, 2011, Nunes, 2008).

A vantagem da utilização de nZVI, quando comparadas as partículas de tamanho micrométricas, se deve a boa eficiência durante as reações de redução, na alta reatividade, e por apresentar uma elevada área superficial, permitindo uma melhor mobilidade da molécula. Ainda assim, as partículas de ferro em tamanho de escala nanométrica permanecem em suspensão por um longo intervalo de tempo, facilitando as diversas

Afiliação dos autores: Universidade Severino Sombra, Vassouras-RJ, Brasil.

* Endereço para correspondência: Universidade Severino Sombra, Av. Exped. Oswaldo de Almeida Ramos, 280 - Centro - Vassouras, RJ - CEP 27700-000. email: fpsombra@ig.com.br

Recebido em: 20/08/2016. Aceito em: 01/12/2016

aplicações conhecidas, voltadas para remediação do solo e tratamento de efluentes (Elliot, 2001).

Uma das aplicações do ferro na forma elementar pôde ser observada, através da desalogenação redutiva, no qual o ferro é usado na forma de barreira reativa, por exemplo. Essas barreiras citadas por serem permeáveis criam uma área de tratamento reativa, capaz de interceptar a pluma contaminada e removendo “*in loco*” a pluma contaminada, através de processos físicos, químicos e biológicos (Arruda, 2005).

Segundo Nurmi (2005), a síntese de nZVI pode ser obtida por diferentes metodologias, como via hidrogenação (Zhang, 2011), decomposição térmica (Karlsson, 2005), via oxidação do hidrogênio gasoso (Kim, 2009) e via reação com borohidreto de sódio (Soeira, 2007; Souza, 2007; Sun, 2006; Sun, 2007).

A degradação de um corante reativo através do uso de nanopartículas de ferro de valência zero, em

contato direto com a solução do corante, em diferentes concentrações e condições experimentais, a fim de observar a eficiência de remoção do corante ao longo do tempo e obter os dados cinéticos do processo foram avaliados nesse trabalho.

Material e métodos

As nanopartículas de ferro de valência zero utilizadas nos ensaios foram obtidas através da mKNANO (Ontário, Canadá). As partículas apresentavam um diâmetro médio de 25 nm. O corante reativo usado foi o vermelho *Drimaren X-6BN* 150 (C.I. ReactiveRed243), fornecidos pela *Clariant*. Este corante apresenta na fórmula molecular, estruturas de cloretocianurilo (monoclorotriazina), como bases reativas. A fórmula molecular do corante empregado é apresentada pela Figura 1.

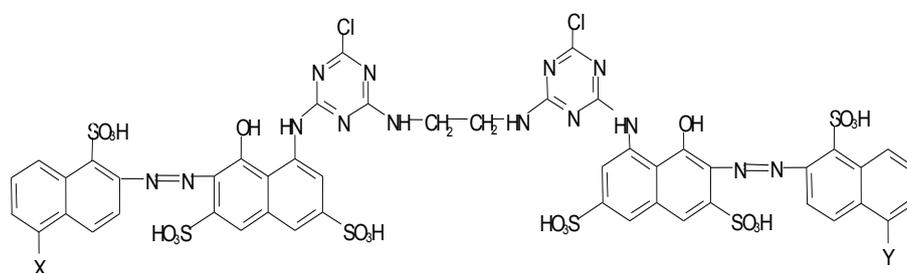


Figura 1. Fórmula estrutural do corante azo Vermelho Drimaren X-6BN.

O corante utilizado é, na realidade, uma mistura de três tipos de corantes. No corante do tipo 1, as estruturas representadas por X e Y são substituídos pelos grupos funcionais SO_3H . Já para o segundo tipo de corante, o radical X é substituído por SO_3H enquanto que, o Y por H. E finalmente, na estrutura do corante do tipo 3, X e Y são substituídos pelo hidrogênio. Partindo da suposição de que os três corantes usados estejam em proporções molares iguais, a massa molecular média da mistura dos três tipos de corante é em torno de $1.469,57 \text{ mg}\cdot\text{mol}^{-1}$. (Colour Index).

Os ensaios de degradação do corante, foram realizados com quantidades de 9, 20 e 50 mg de nZVI para um volume de 100 mL. A concentração do corante usada foi de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A faixa de pH analisada foi de 2 e 3, pois nesses valores as nanopartículas junto ao corante poderão ser melhor avaliadas, pois há uma tendência de ocorrência de reação e lixiviação, conforme pode ser observada pelo diagrama de predominância do ferro, ilustrado na Figura 2. E o valor de pH igual 7 usado, foi devido a região da neutralidade.

Uma quantidade de nanopartículas de ferro necessária ao experimento foi pesada e depois transferida para um recipiente contendo 100 mL da solução de corante, no qual o pH e a temperatura eram ajustados e mantidos constantes durante todos

os ensaios. O conjunto era colocado em uma mesa agitadora regulada para uma velocidade de 150 rpm, e a cada 10 minutos, era retirada uma alíquota da solução para avaliar a coloração do corante, o pH e a temperatura. Elas eram então filtradas em membranas de $0,45 \mu\text{m}$, e em seguida, analisadas em um espectrofotômetro.

A concentração do corante ao longo do tempo foi avaliada em um espectrofotômetro *Shimadzu*, modelo UV-Mini – 1240 no comprimento de onda de 517 nm. Enquanto que a concentração de ferro total, foi analisada através de espectrofotômetro DR 2800 (*Hach*), usando a programação para FerroVer (método 265 do aparelho). Os ajustes de pH foram feitos através de soluções de HCl e de NaOH, conforme o valor de pH para cada experimento.

A concentração de peróxido de hidrogênio foi avaliada por método colorimétrico (Mattos et al, 2003; Oliveira et al, 2001), com auxílio do espectrofotômetro HACH, modelo DR-2800, ajustado para o comprimento de onda de 460 nm, no qual é possível observar a formação do cátion peroxovanádio (V) que apresenta uma coloração avermelhada. O procedimento da análise consiste em construir uma curva $[\text{H}_2\text{O}_2] \times \text{Absorbância}$, através da adição de 4 mL de amostra com 1,6 mL de metavanadato de amônio e completar

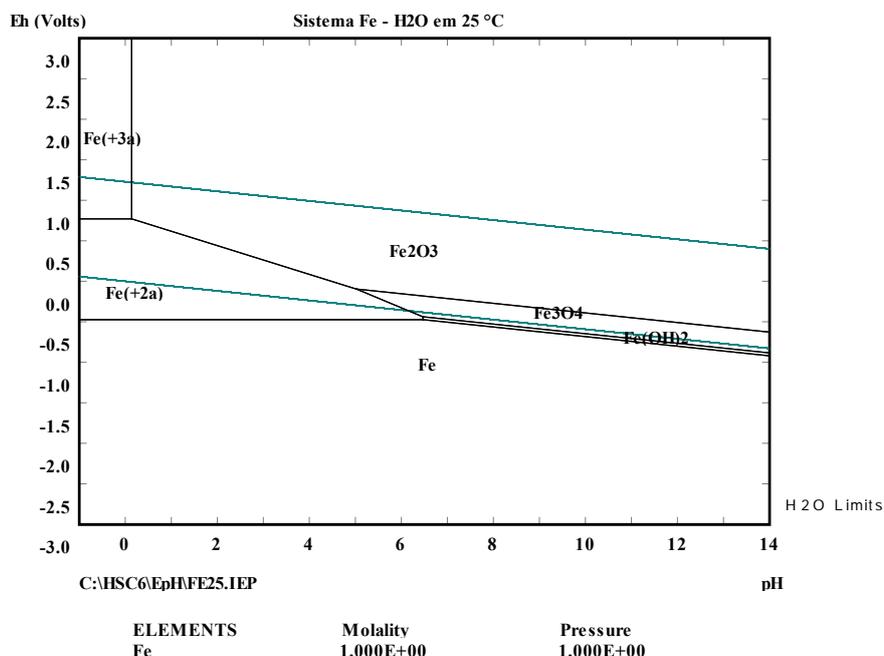
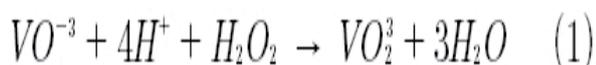


Figura 2. Diagrama Eh - pH do sistema Fe – H₂O a 25 °C (Roine, 2006)

o volume até 10 mL com água deionizada. A solução de metavanadato de amônio é preparada utilizando 1,17 g de NH₄(VO)₃ em 5,56 mL de ácido sulfúrico 9,0 M e completando o volume da solução até 100 mL, com água deionizada, gerando uma concentração final de metavanadato de amônio de 0,1 M. Segundo Mattos *et al.* (2003) comportamento estequiométrico do peróxido de hidrogênio é ilustrado, através da equação (1), que representa o comportamento do agente oxidante, na presença de metavanadato de amônio.



Resultados e discussão

Caracterização das nanopartículas de ferro de valência zero

O ensaio de caracterização das nanopartículas de ferro de valência zero foi realizado em um Difratorômetro *RigakuMiniFlex II*, operado a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada em um intervalo de ângulo de 5 a 90°, com passo de 0,5°. A identificação dos picos obtidos se deu através do auxílio do *Materials Data Jade5 (5.0.37) XRD PatternProcessing Serial MDI-R99100*.

A Figura 3 apresenta o difratograma característico do ferro de valência zero, onde pode-se observar que os picos de difração ocorreram para os ângulos de 44,75°, 65,1° e 82,5°, considerando que a maior reflexão ocorreu em 44,75°. Esses ângulos

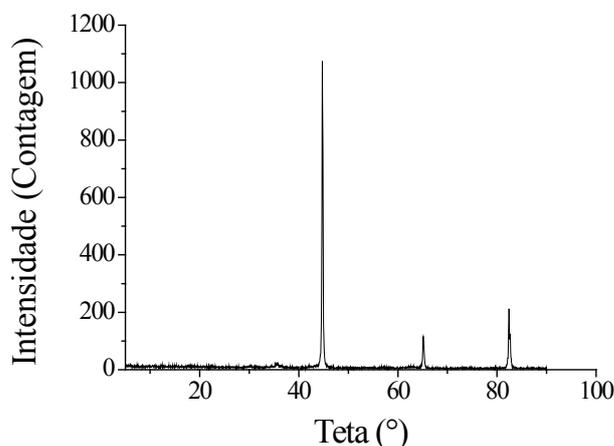


Figura 3. Difratograma das nanopartículas de ferro de valência zero

estão associados à estrutura cristalina de cubo de corpo centrado do ferro elementar. Tais valores dos ângulos de difração mencionados também são citados em outras literaturas existentes. (Kim, 2009; Lin, 2010; Sun, 2006)

Avaliação da degradação do corante

Inicialmente foi experimentado uma quantidade de 9 mg.L^{-1} de nZVI, conforme previsto na literatura (Sun *et al.*, 2013) para uma concentração de corante de 100 mg.L^{-1} (Araujo, 2008), sob agitação de 150 rpm, sem ajuste do pH.

Foi observado que para uma concentração de 100 mg.L^{-1} de corante, era necessário realizar sucessivas diluições das amostras, para realização da leitura no espectrofotômetro, o que poderia acarretar um aumento no erro experimental. Em vista disso, o mesmo teste foi conduzido com uma concentração de 20 mg.L^{-1} de corante. Os resultados dos ensaios mencionados, podem

ser visualizados pela Figura 4.

Pela Figura 4 é possível observar que em nenhuma das concentrações do corante apresentada, promoveu-se a degradação do corante. Tal fato já era esperado, pois como o pH do sistema não foi ajustado para o meio ácido, as nanopartículas de ferro elementar que provavelmente estavam em pouca quantidade, não se lixiviaram (Figura 2), e conseqüentemente, não reagiram com o corante em solução, não permitindo assim, a degradação desejada. Durante este ensaio, o pH da amostra, ao longo do tempo, permaneceu praticamente em 6,02 e 6,11, para as concentrações de 20 e 100 mg.L^{-1} de corante, respectivamente.

Um outro ensaio foi experimentado, praticamente nas mesmas condições anterior, todavia com uma quantidade de 20 mg de nZVI incorporados ao sistema, para diferentes concentrações de corante, sem ajuste do pH, a fim de verificar uma possível degradação do corante em estudo. Os resultados obtidos desse ensaio são apresentados na Figura 5.

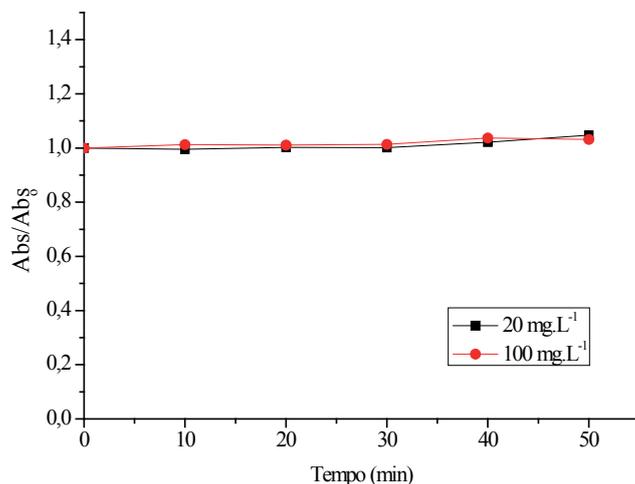


Figura 4. Perfil da degradação do corante ao longo do tempo com uma massa de 9 mg de nZVI. Condição ensaiada: Fe = 9 mg.L^{-1} ; T = 25°C ; sem ajuste de pH e 150 rpm.

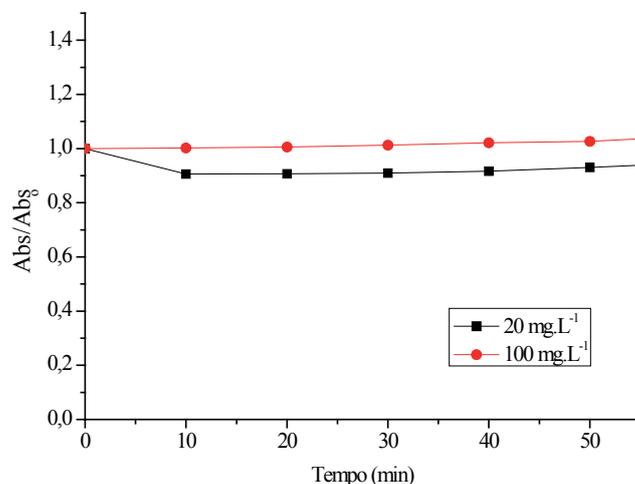


Figura 5. Perfil da degradação do corante ao longo do tempo com uma massa de 20 mg de nZVI. Condição ensaiada: Fe = 200 mg.L^{-1} ; T = 25°C ; sem ajuste de pH e 150 rpm

Como a degradação do corante não ocorria em um sistema, sem ajuste de pH, realizou-se então um ensaio em pH igual a 2,0, com diferentes quantidades de nZVI, e uma concentração de corante de 20 mg.L⁻¹. Os resultados desse ensaio estão expostos na Figura 6.

Com os resultados apresentados pela Figura 6 ficou evidente que a degradação só iria ocorrer, se o sistema fosse acidificado. A diferença entre a quantidade mássica de nZVI de 20 mg e 50 mg, na solução não promoveu uma diferença muito significativa na cinética de degradação do corante ao longo do ensaio, que pudesse justificar a utilização de 50 mg para os demais ensaios, ao invés de 20 mg de nZVI. Tal justificativa também se comprovou na literatura, quando se utilizou na condição ótima de ensaio, 20 mg de nZVI, durante um período de 60 minutos, para degradar um outro tipo

de corante ensaiado, na concentração de 0,3 mM (Moon *et al.*, 2011). Ainda analisando a Figura 6 e fazendo uma comparação entre a eficiência de degradação do corante em meia hora de experimento, nas duas curvas apresentadas, foi possível constatar que 39,90 e 51,29% do corante foram degradados para as respectivas quantidades de 20 e 50 mg de nZVI. Todavia, quando foi completada uma hora de experimento as eficiências de remoção obtidas para as mesmas quantidades de nZVI foram 67,00 e 74,01% de degradação, respectivamente. Sendo assim, mais uma vez não se justificou a utilização de 50 mg de nZVI, pois a degradação não obedeceu a proporção mássica utilizada nos ensaios. A Figura 7, apresenta as eficiências de remoção mencionadas.

Ao fixar a concentração do corante em 20 mg.L⁻¹ e a massa das nanopartículas em 20 mg, e para

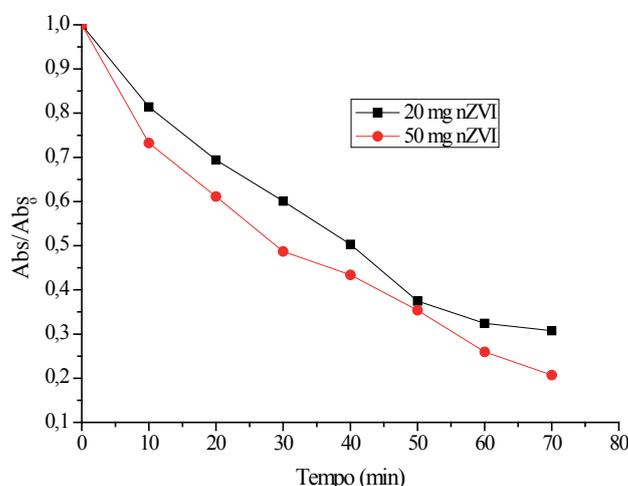


Figura 6. Perfil da degradação do corante ao longo do tempo na concentração de 200 mg.L⁻¹ de corante. Condição ensaiada: Fe = 20 mg; [corante] = 20 mg.L⁻¹; T = 25°C; pH = 2,0 e 150 rpm

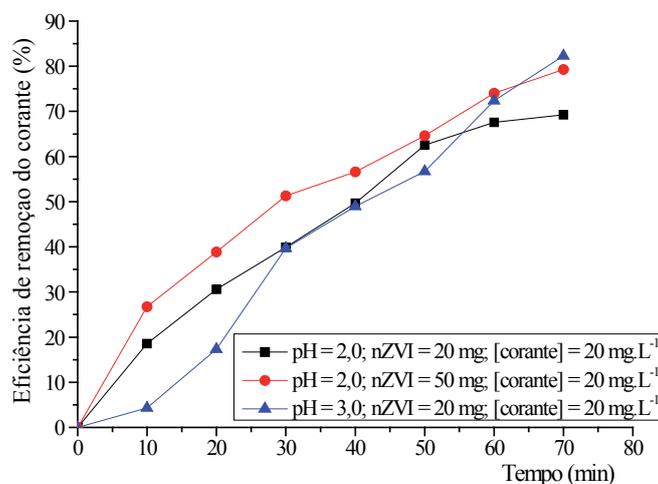


Figura 7. Perfil da eficiência de remoção do corante em diferentes condições experimentais ao longo do tempo. Condição ensaiada: T = 25°C e 150 rpm

diferentes valores de pH, foi possível presenciar um comportamento diferenciado, quando buscou comparar o pH, conforme pode ser notado na Figura 8. A curva no qual não houve ajuste de pH, foi realizado no pH da amostra que foi igual a 6,5.

Através da Figura 8 foi possível de constatar que a degradação em valor de pH igual a 3,0 foi praticamente a mesma, quando comparada para o valor de pH igual a 2,0. O coeficiente de ajuste da curva para pH igual a 3,0, teve um melhor ajuste ($R^2 = 0,9944$), quando comparado

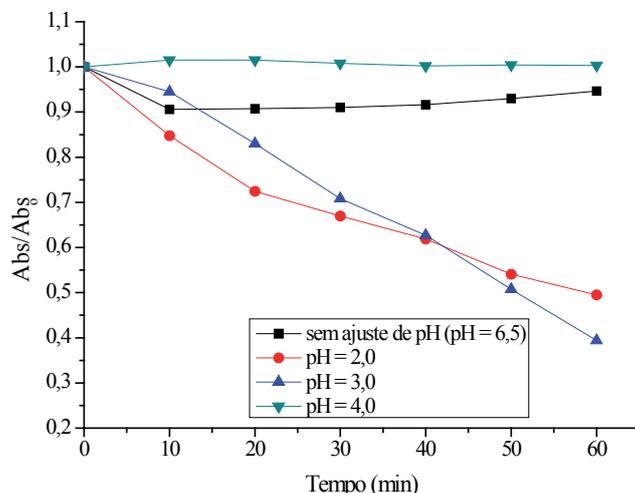
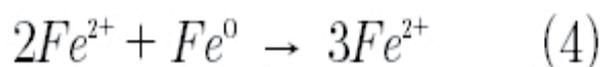
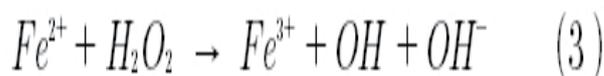
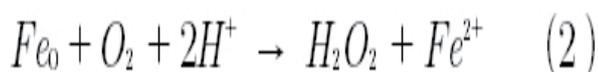


Figura 8. Perfil de degradação do corante em diferentes valores de pH ao longo do tempo. Condição ensaiada: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 20 mg.L⁻¹; T = 25°C e 150 rpm.

ao pH igual a 2,0, cujo o valor de R^2 foi igual a 0,9518. Tais sistemas ácidos promoveram a degradação desejada, conforme previsto pela Figura 2. E para os demais ensaios observados não ocorreu degradação do corante. A degradação do corante em meio ácido se justificou pela lixiviação do ferro elementar, que foi transformado na forma iônica (Figura 2), promovendo a oxidação do metal, permitindo a liberação dos elétrons do metal no sistema, que foram utilizados na redução da estrutura molecular do corante.

Em outros trabalhos publicados na literatura (Joo *et al.*, 2004; Keenan e Sedlak, 2008; Lee e Sedlak, 2008; Xia *et al.*, 2014) foram estudados a degradação de compostos orgânicos (metanol e herbicidas), utilizando nZVI, sem a presença de peróxido de hidrogênio. Nelas a quebra da estrutura do composto orgânico ocorria devido a oxidação do ferro em meio ácido, que na presença de oxigênio, gerou como um subproduto, o peróxido de hidrogênio no sistema. Essa substância oxidante gerada, quando em contato com o íon ferroso, promovia a geração do radical hidroxila, e que, conseqüentemente, permitia a ocorrência da reação de Fenton dentro do sistema. As reações (2-4) sugerem o mecanismo reacional do processo descrito.



Conforme exposto nas reações (2) a (4), e prevendo a formação de peróxido de hidrogênio, assim como, a ocorrência da reação de Fenton, a temperatura reacional mantida controlada (25 °C) no sistema e o equipamento no qual o sistema permaneceu sob agitação constante, era vedado, não permitindo o contato com o meio externo, minimizando assim, os possíveis interferentes. A quantificação da concentração de peróxido residual foi então avaliada, pela reação do peróxido de hidrogênio com o metavanadato de amônio, conforme descrito na metodologia. O ensaio de degradação do corante foi realizado, sem a utilização do peróxido de hidrogênio como um reagente. O pH estava ajustado em 3,0, a concentração do corante era de 20 mg.L⁻¹ e a massa de 20 mg de nZVI. Os resultados obtidos para este ensaio foram apresentados na Figura 9, na qual as variáveis mensuradas foram avaliadas em função do tempo de reação.

Pela Figura 9 foi possível de observar que, não foi constatada a presença do peróxido de hidrogênio residual

no sistema, durante a degradação da concentração do corante, conforme descrito anteriormente. Isso não significa dizer que não houve a possibilidade de geração de peróxido de hidrogênio ao sistema, durante o ensaio, conforme observado pelas reações (2-4) e o total consumo deste reagente oxidante durante o experimento, pois a metodologia empregada só avalia a concentração de peróxido residual.

Com os resultados obtidos nos ensaios em diferentes valores de pH, apresentados pela Figura 8, foi possível plotar uma outra relação, envolvendo a concentração do corante, em função do tempo, para avaliar a degradação do corante, conforme é apresentado na Figura 10.

Para os valores de pH iguais a 2 e 3, da Figura 10, foram determinados os coeficientes de ajuste

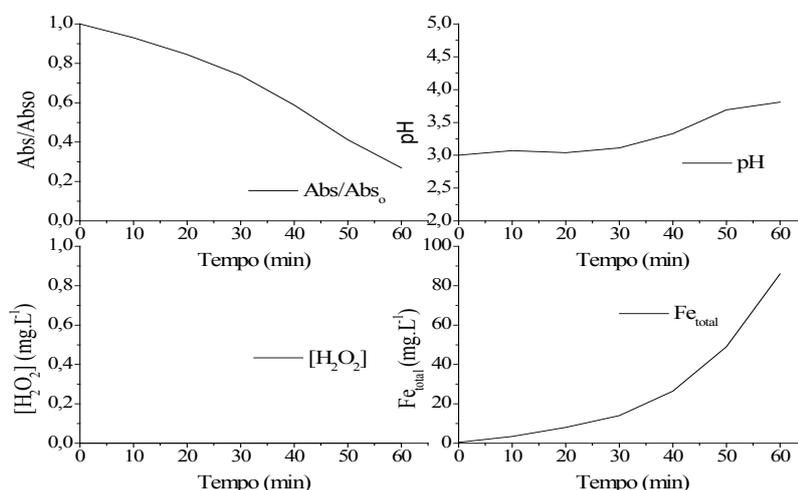


Figura 9. Perfil de degradação do corante, do pH, da concentração de peróxido de hidrogênio residual e da concentração de ferro total ao longo do tempo. Condição ensaiada: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 20 mg.L⁻¹; pH = 3,0; T = 25°C e 150 rpm

linear para cada uma das retas, sendo 0,9848 e 0,9570, respectivamente. Ainda assim foram determinadas as constantes cinéticas, cujos valores foram $1,96 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (pH = 2,0) e $2,66 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (pH = 3,0). Pelo perfil da Figura 10, é possível notar que a cinética de degradação do corante segue uma tendência de primeira ordem.

Foram realizados ensaios de degradação do corante em diferentes valores de temperatura,

obedecendo as condições experimentais da Figura 8, com o propósito de obter os dados cinéticos suficientes para determinar a energia de ativação do sistema. Os resultados obtidos em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 11.

Através da Figura 11, foi possível determinar a constante cinética para cada temperatura experimentada. A Tabela 1 apresenta os coeficientes de correlação e as constantes cinéticas para cada temperatura.

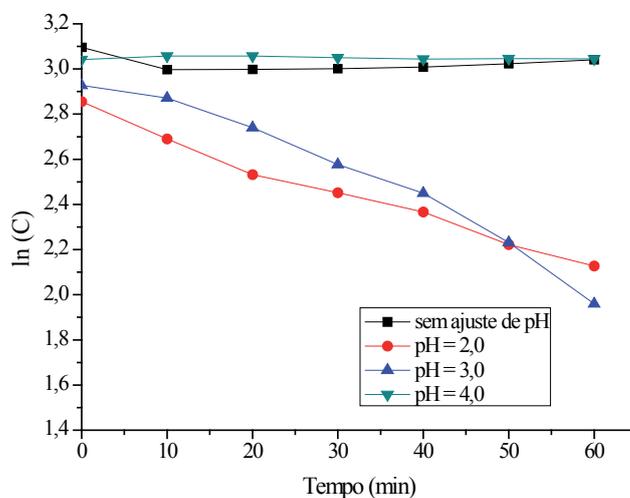


Figura 10. Perfil logarítmico da concentração do corante ao longo do tempo em diferentes valores de pH. Condição ensaiada: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 20 mg.L⁻¹; T = 25°C e 150 rpm

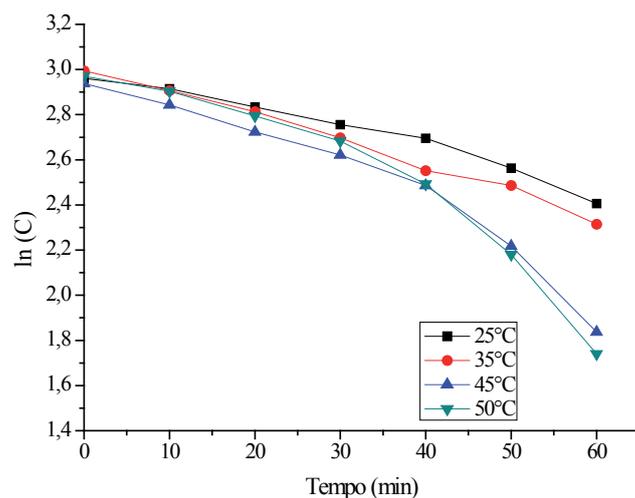


Figura 11. Perfil logarítmico da concentração do corante ao longo do tempo em diferentes valores de temperaturas. Condição ensaiada: Fe = 200 mg.L-1; [corante] = 20 mg.L-1; pH = 3,0 e 150 rpm.

Conforme já era esperado, o aumento da temperatura promove um decaimento mais acentuado na degradação do corante, e conseqüentemente, um aumento na constante cinética. Essa constatação foi comprovada por *Arrhenius*, através da equação característica da cinética de reações químicas, cujo o aumento da temperatura promove um aumento na

constante cinética, e isso pode ser evidenciado pela Tabela 1, na qual foi apresentada a constante para cada faixa de temperatura ensaiada.

Os dados apresentados na Tabela 1 permitiram determinar a energia de ativação do sistema, através da Figura 12 no qual é observada o gráfico característico da equação de Arrhenius, cuja energia

Tabela 1. Equações de ajuste linear assim como os respectivos coeficientes de correlação e as constantes cinéticas para cada temperatura

Temperatura (°C)	Equação da reta	R2	k (s-1)
25	$y = -0,00895x + 3,0013$	0,9557	$1,49 \times 10^{-4}$
35	$y = -0,01122x + 3,0171$	0,9888	$1,87 \times 10^{-4}$
45	$y = -0,01711x + 3,0372$	0,9057	$2,85 \times 10^{-4}$
50	$y = -0,01942x + 3,1201$	0,8798	$3,24 \times 10^{-4}$

de ativação do sistema obtida foi de 25,8 kJ.mol⁻¹, sugerindo assim, um mecanismo difusional, como a etapa controladora do sistema, pois segundo Ribeiro Filho (2005) e Schmal (2012), valores de energia de ativação menores que 30 kJ, sugerem mecanismo difusional, enquanto que acima de 40 kJ, indicam processos controlados pela reação química. E entre os valores mencionados pelos autores, são identificados como controle misto.

Conclusão

As nanopartículas de ferro de valência zero utilizadas apresentaram estrutura cúbica de corpo centrado e foram responsáveis pela degradação do

corante em ambiente ácido. A melhor eficiência ocorreu em um ambiente ácido de pH igual a 3,0, em uma temperatura de 25 °C

As nZVI no valor de pH igual a 3,0, o mecanismo de degradação através da transferência de elétrons permitiu uma eficiência de degradação do corante para mais de uma hora de experimento, atingindo valores próximos de 80%.

Não foi constatada a geração de peróxido de hidrogênio, através da metodologia usada, conforme foi sugerido por alguns autores. E somente metade da concentração de ferro total foi lixiviada, durante o período ensaiado.

Os ensaios realizados em diferentes temperaturas, permitiram sugerir ao sistema uma cinética de

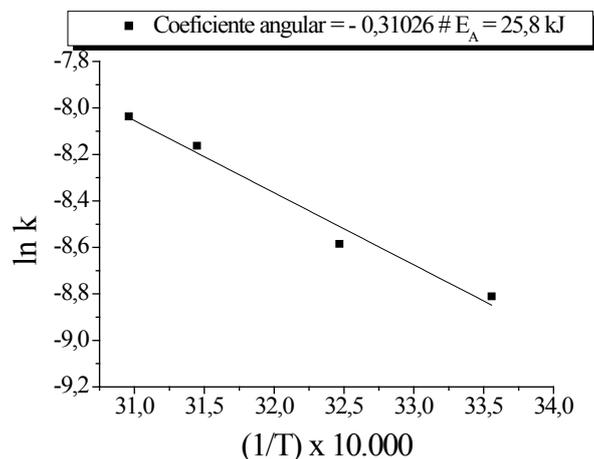


Figura 12. Gráfico de Arrhenius para o cálculo da energia de ativação do corante. Condição ensaiada: Fe = 200 mg.L⁻¹; [corante] = 20 mg.L⁻¹; e 150 rpm

degradação de primeira ordem, e através das constantes cinéticas obtidas, para cada temperatura, foi possível determinar energia de ativação do processo, cujo valor foi igual a 25,8 kJ, sugerindo assim um mecanismo difusional ao processo.

As nZVI se mostraram bastante promissoras ao serem utilizadas em processos de tratamento de efluentes, permitindo outros tipos de aplicação

Referências

- Araújo, F. V. F. (2008). *Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe₂O₃) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo*. Tese de Doutorado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro.
- Arruda, T. L. (2005). *Uso de processos oxidativos avançados e ferro elementar na remediação de água subterrânea contendo compostos organoclorados*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP.
- Braile, P. M. (1971). *Despejos Industriais*. Rio de Janeiro: Livraria Freitas Bastos.
- Borba, C. E.; Módenes, A. N.; Espinoza-Quñones, F. R.; Borba, F. H.; Bassi, A. F.; Ribeiro, C. (2012). Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado. *Engevista*, 14 (2), 135-142.
- Carreira, M. F. (2006). *Sistemas de Tratamento de Efluentes Têxteis – uma análise comparativa das tecnologias usadas no Brasil e na península Ibérica*. Tese de Doutorado em Engenharia de Produção. Departamento de Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis.
- Cavalcanti, J. E. W. A. (2009). *Manual de Tratamento de Efluentes Industriais*, 2ª edição. São Paulo: Engenho Editora Técnica.
- COLOUR INDEX. *International Society Dyers and Colorists and American of Textile Chemists and Colorists* – CD Room.
- Elliot, D. W.; Zhang, W. X. Field assessment of nanoscale Bimetallic particles for groundwater treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4922-4926.
- Joo, S.; Feitz, A. J.; Waite, T. D. (2004). Oxidative Degradation of the Carbothioate Herbicide, Molinate, Using Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2242-2247.
- Karlsson, M. N. A.; Deppert, K.; Wacaser, B. A.; Karlsson, L. S.; Malm, J. –O. (2005) Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl. *App. Phys. A*, 80, 1579–1583.
- Keenan, C. R.; Sedlak, D. L. (2008). Factors Affecting the Yield of Oxidants from the Reaction of Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 262–267.
- Kim, B. H.; Park, C.; Kim, Y.; Jung, D.; Cho, H.; Park, S. H.; Ra, D.; Lee, D.; Jung, S. (2009). Characterization of zero valent iron prepared from by-product of pickling line and its decomposition reaction activity. *Korean J. Chem. Eng.*, 26, 1795-1799.
- Lee, C.; Sedlak, D. L. (2008). Enhanced Formation of Oxidants from Bimetallic Nickel-Iron Nanoparticles in the Presence of Oxygen. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8528–8533.
- Lin Y.; Tseng H.; Wey M.; Lin M. (2010). Characteristics of two types of stabilized nano zero-valent iron and transport in porous media. *Science of the Total Environment*, 408, 2260–2267.
- Marin, P.; Borba, C. E.; Módenes, A. P.; Oliveira, S. P. D.; Passaia, N.; Figueiredo, L. S. (2015). Avaliação do Efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. *Engevista*, 17 (1), 59-68.
- Mattos, I. L.; Shiraishi, K. A.; Braz, A. D.; Fernandes, J. R. (2003). Peróxido de Hidrogênio: Importância e determinação. *Química Nova*, 26 (3), 373-380.
- METCALF & EDDY. (2016). *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos*, 5ª ed., Rio de Janeiro: McGraw Hill.
- Módenes, A. N.; Espinoza, F. R.; Alflen, V. L.; Colombo, A.; Borba, C. E. (2011). Utilização da macrofita *egeria densa* na biossorção do corante reativo 5G. *Engevista*, 13 (3), 160-166.
- Moon, B.; Park, Y.; Park, K. (2011). Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron. *Desalination*, 268, 249–252.
- NUNES, J. A. (2008). *Tratamento Físico Químico de Águas Residuárias Industriais*, 5ª ed., Aracaju: Info Graphics Gráfica & Editora.
- Nurmi, J.; Tratnyek, P.; Sarathy, V.; Baer, D. R.; Amonette, J. E.; Pecher, K.; Wang, C.; Linehan, J. C.; Matson, D. W.; Penn, R. L.; Driessen, M. D. (2005). Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1221-1230.
- Oliveira, M. C.; Nogueira, R. F. P.; Gomes Neto, J. A.; Jardim, W. F.; Rohwedder, J. J. R. (2001). Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. *Química Nova*, 24 (2), 188-190.
- Ribeiro Filho, F. A. (2005). *Carbocloração do pentóxido de vanádio e aspectos do seu comportamento químico*, 2005. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio.
- Roine, A. (2006). “*Outokumpu HSC-Chemistry 6.0, for Windows*”. Outokumpu Research Oy, Information Service, Helsinki, Finland.
- Schmal, M. (2012). *Cinética e Reatores: Aplicação à Engenharia Química - teoria e exercícios*, 2ª edição, Rio de Janeiro: Synergia.

Soeira, L. S. (2007). *Estudo da degradação do p-nitrofenol por ferro de valência zero: avaliação de processos redutivos e oxidativos*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP.

Souza, M. G. O. (2007). *Utilização de Nanopartículas de Ferro na Remediação de Águas Subterrâneas Contaminadas por Compostos Orgânicos*. Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro.

Sun, Y.; Li, X.; Cao, J.; Zhang, W.; Wang, H. P. (2006) Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid and Interf. Sci.*, 120, 47–56.

Sun, Y.; Li, X.; Zhang, W.; Wang, H. (2007). A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids and Surf. A*, 308, 60-66.

Sun, X; Yu, H; Da Zhenga; Wang, X; LI, J; Wang, L. (2013). Incorporation of nanoscale zero-valent iron particles inside the channels of SBA-15 silica rods by a “two solvents” reduction technique. *Applied Surface Science*, 279, 1– 6.

Xia, L.; Gu Z.; Zhang, Z.; Zhang, J.; Hermanowicz, S. W. (2014). Removal of chloramphenicol from aqueous solution by nanoscale zero-valent iron particles, *Chemical Engineering Journal*, 257, 98–104.

Zhang, H.; Wang, Y.; Tao, G.; Chai, Y.; Que, G. (2011). *Chemical Synthesis of Fe Nanocrystals via Hydrogenation of Ferric Acetylacetonate*, In: Materials for Renewable Energy & Environment (ICMREE), International Conference, 20-22 May. 2011, Shanghai, IEEE Xplore Digital Library: vol.2, 2066-2070.