

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

CAROLINA DE ARAÚJO GUSMÃO

**Oxidação Química de Percloroetileno por Persulfato de Sódio: ativação por íons  
ferrosos quelantes**

São Paulo

2024

**Oxidação Química de Percloroetileno por Persulfato de Sódio: ativação por íons ferrosos quelantes**

**Versão Original**

Monografia apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Especialista em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Costa Alberto

São Paulo

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

#### Catalogação-na-publicação

Gusmão, Carolina

Oxidação Química de percloroetileno por Persulfato de Sódio: Ativação por

íons ferrosos quelantes / C. Gusmão -- São Paulo, 2024.

43 p.

Monografia (Especialização em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.remediação 2.processos oxidativos avançados 3.persulfato de sódio  
4.organoclorados I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.  
Departamento de Engenharia Química II.t.

## RESUMO

GUSMÃO, Carolina. Oxidação Química de Percloroetileno por Persulfato de Sódio: ativação por íons ferrosos quelantes. 2024. XX f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

O presente trabalho avaliou oxidação química de compostos organoclorados, utilizando o oxidante PS – Persulfato de sódio ativado por íons  $Fe^{2+}$  quelados por diferentes AO – Ácidos orgânicos. Inicialmente, foi desenvolvido um planejamento experimental, variando a natureza do ácido orgânico, e as proporções molares de PS: $Fe^{2+}$ :AO. Foram avaliados os ácidos cítrico, oxálico e salicílico como compostos quelantes dos íons ferrosos, a fim de otimizar a ativação do persulfato de sódio através da geração de uma densidade satisfatória de radicais oxidantes. Nessa etapa de triagem inicial, os ensaios foram desenvolvidos a partir de efluente sintético, utilizando o percloroetileno como contaminante modelo. Embora existam trabalhos consolidados sobre a aplicação de ácidos orgânicos nos processos oxidativos com persulfato de sódio ativado por íons  $Fe^{2+}$ , existem várias lacunas na comparação da eficiência de diferentes ácidos e a proporção ótima entre o oxidante, o ativador e o quelante. Posteriormente, foram realizados ensaios utilizando água subterrânea de uma área contaminada por clorados, localizada em São Paulo/SP, comparando as condições ótimas estabelecidas na etapa de triagem com o processo *fenton*, e as mesmas condições ótimas de persulfato de sódio, íons  $Fe^{2+}$  e AO, acrescido de peróxido de hidrogênio, a fim de direcionar a remediação do *site* com a tecnologia mais adequada e específica.

Palavras-chave: Remediação. Processos oxidativos avançados. Persulfato de sódio. Organoclorados.

## ABSTRACT

GUSMÃO, Nome. Oxidação Química de percloroetileno por Persulfato de Sódio: Ativação por íons ferrosos quelantes. 2024. XX f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2024.

This study evaluated the chemical oxidation of organochlorine compounds using the oxidizer SP - Sodium Persulfate activated by  $\text{Fe}^{2+}$  ions chelated by different OA - Organic Acids. Initially, an experimental design was developed, varying the nature of the organic acid and the molar ratios of SP: $\text{Fe}^{2+}$ :OA. Citric, oxalic and salicylic acids were evaluated as chelating compounds for ferrous ions in order to optimize the activation of sodium persulfate by generating a satisfactory density of oxidizing radicals. In this initial screening phase, the tests were carried out on synthetic effluent, using perchloroethylene as a model contaminant. Although there are consolidated studies on the application of organic acids in oxidative processes with sodium persulphate activated by  $\text{Fe}^{2+}$  ions, there are several gaps in the comparison of the efficiency of different acids and the optimum ratio between oxidizer, activator and chelator. Subsequently, tests were carried out using the groundwater of a chlorine-contaminated area located in São Paulo/SP, comparing the optimum conditions established in the screening stage with the Fenton process, and the same optimum conditions of sodium persulphate,  $\text{Fe}^{2+}$  ions and acid, plus hydrogen peroxide, in order to drive the remediation of the site employing the most suitable and effective technology.

Key-words: Remediation. Advanced oxidation processes. Sodium persulfate. organochlorine compounds.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. OBJETIVOS.....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	10
3.2. REMEDIAÇÃO AMBIENTAL .....	11
3.3. REMEDIAÇÃO AMBIENTAL POR OXIDAÇÃO QUÍMICA.....	14
3.3.1. Ativação por metais de transição.....	17
3.3.2. Ativação por temperatura .....	19
3.3.3. Ativação por meio alcalino.....	20
3.3.4. Ativação por eletricidade.....	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
4.1. MATERIAIS.....	22
4.2. MÉTODOS .....	22
4.2.1. Triagem de ácidos orgânicos .....	22
4.2.2. Avaliação das proporções molares de íons ferrosos e ácido orgânico .....	23
4.2.3. Avaliação do ferro de valência nula como ativador .....	23
4.2.4. Avaliação das condições experimentais avaliadas aplicadas na remediação de água subterrânea de área contaminada por PCE, localizado em São Paulo/SP .....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	26
5.1. Triagem de ácidos orgânicos .....	26
5.2. Avaliação das proporções molares de íons ferrosos e ácido orgânico.....	30
5.3. Avaliação do ferro de valência nula como ativador.....	31
5.4. Avaliação das condições experimentais avaliadas aplicadas na remediação de água subterrânea de área contaminada por PCE, localizado em São Paulo/SP .....	33
6. CONCLUSÕES.....	36
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	38

## 1. INTRODUÇÃO

Os organoclorados, especialmente percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE) e dicloroetileno (DCE) são comumente identificados na água subterrânea após vazamentos acidentais ou práticas industriais inadequadas (Fu; Dionysiou; Liu, 2014; Lim; Kim, 2004). Essas substâncias cloradas estão presentes principalmente em solventes de limpeza industrial e produtos desengraxantes. Além de oferecer riscos à saúde humana, devido ao acúmulo no organismo e à natureza tóxica, esses compostos representam uma ameaça aos ecossistemas (Liang *et al.*, 2004; Ushani *et al.*, 2020; Wang, Peng *et al.*, 2022). Nesse sentido, nas últimas décadas, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de desenvolver e aprimorar técnicas de remediação *in situ* de solo e água subterrânea para o seu tratamento (Bolourani *et al.*, 2023; Peng *et al.*, 2023; Tsitonaki *et al.*, 2010). Entre os processos *in situ* mais comumente empregados estão a biorremediação (Ferguson; Pietari, 2000; Luo *et al.*, 2024; Robinson *et al.*, 2009), extração de vapores (Boudouch *et al.*, 2012; Gadipelly *et al.*, 2014), redução química (Fu; Dionysiou; Liu, 2014) através de barreiras reativas permeáveis e/ou injeção por *direct push*, fitorremediação (Gerhardt *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2008) e oxidação química (Karpenko *et al.*, 2009; Ushani *et al.*, 2020). Devido à natureza redutiva, os organoclorados com alto grau de cloração, especialmente percloroetileno e tricloroetileno, tendem a ser reduzidos nos processos de oxirredução por processos bióticos (Biorremediação) ou abióticos (Redução Química).

No entanto, esses processos apresentam desvantagens, sendo a mais crítica a geração de subprodutos mais tóxicos do que os contaminantes originalmente presentes no meio, podendo acarretar em um passivo ambiental pior do que o inicial da área de interesse (Fu; Dionysiou; Liu, 2014; Wang *et al.*, 2021).

Nesse sentido, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos a fim de possibilitar e otimizar a oxidação química na degradação dessa classe de compostos (Bolourani *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2014; Tsitonaki *et al.*, 2010). Os principais oxidantes utilizados nos processos ISCO – *In Situ Chemical Oxidation* são o peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio, percarbonato de sódio, permanganato de potássio e ozônio.

O persulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) é um composto oxidante emergente, capaz de degradar uma ampla variedade de compostos orgânicos. O ânion persulfato liberado possui um potencial de oxidação de 2.1 V, é relativamente estável e pode persistir no subsolo por meses antes de se decompor. A DQO – demanda de oxigênio no solo para o persulfato de sódio é relatada como sendo menor do que a do peróxido de hidrogênio e do permanganato, tornando esse método

mais eficaz economicamente. Apesar do ânion persulfato ser considerado um agente oxidante forte, o seu potencial de oxidação não é suficiente para degradar diversos contaminantes, como o percloroetileno. Nesse sentido, o ânion é comumente ativado através de um meio alcalino, metais de transição, elevadas temperaturas, ou radiação ultravioleta (Devi; Das; Dalai, 2016; Li *et al.*, 2023; Tsitonaki *et al.*, 2010; Ushani *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2019).

O uso de compostos a base de ferro na ativação do persulfato de sódio emerge como uma alternativa economicamente atrativa e viável. Diversos estudos avaliaram o uso de íons ferrosos e, mais recentemente, do ferro de valência nula nos processos ISCO como ativadores (Song *et al.*, 2019; Tran *et al.*, 2021). No entanto, a ativação do oxidante a partir do íon  $\text{Fe}^{2+}$  promove a conversão do íon ferroso a íon férrico que, além de não atuar como ativador, consome o oxidante do meio, prejudicando o processo de oxidação. Além disso, os íons férricos precipitam no meio em  $\text{pH} > 4$ , incrustando nas tubulações do sistema de remediação, podendo reduzir a permeabilidade do meio poroso. Finalmente, em excesso, os íons ferrosos atuam como agentes sequestrantes dos radicais  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  gerados, reduzindo a eficiência da oxidação (Tran *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2014).

Nesse contexto, o uso de ácidos orgânicos, como os ácidos húmico, cítrico e oxálico, auxiliam na solubilização dos íons de ferro na água subterrânea. Além disso, formam quelantes com os íons, que os impede de consumir os radicais do meio (Liang *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2014). Alguns estudos já demonstraram que a formação desses quelantes promove novas rotas de geração de radicais oxidantes e, consequentemente, aumentam a eficiência de degradação dos compostos orgânicos (Chen *et al.*, 2023; Wang, Peng *et al.*, 2022).

Assim, o presente trabalho de conclusão de curso tem como objetivo a avaliação de diferentes ácidos orgânicos formadores de compostos quelantes com íons ferrosos atuantes na ativação de persulfato de sódio na oxidação química de organoclorados com alto grau de cloração. Posteriormente, as melhores condições do estudo preliminar de triagem serão aplicadas em ensaios de tratabilidade de remediação de uma área de interesse, localizada na Zona Sul em São Paulo/SP.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho de conclusão de curso consiste em avaliar diferentes ácidos orgânicos na formação de quelantes com íons ferrosos para ativação de persulfato de sódio, aplicado à oxidação química de organoclorados de alto grau de cloração. Os objetivos específicos são:

- i) Realizar testes de oxidação química, com diferentes ácidos orgânicos (Ácidos cítrico, salicílico e oxálico) como ativadores do persulfato junto aos íons ferrosos, utilizando percloroetileno como poluente modelo em efluente sintético;
- ii) Realizar testes de oxidação química, utilizando o percloroetileno como poluente modelo, variando as proporções molares de PS:Fe<sup>2+</sup>:AO em efluente sintético;
- iii) Realizar testes de oxidação química, utilizando ferro de valência nula como ativador do PS, variando as proporções molares de PS:Fe<sup>0</sup> em efluente sintético;
- iv) Realizar testes de oxidação química com água subterrânea de uma área contaminada por PCE, localização em São Paulo/SP, comparando as condições ótimas de PS:Fe<sup>2+</sup>:AO, processo *fenton*, e condições ótimas de PS:Fe<sup>2+</sup>:AO acrescido de peróxido de hidrogênio.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Os compostos orgânicos voláteis (COV) constituem uma classe de contaminantes orgânicos, caracterizados por apresentarem ponto de ebulição entre 50 e 260 °C, à temperatura ambiente e pressão atmosférica (Li; Wang; Gong, 2010). Esses compostos têm origem em uma variedade de produtos manufaturados, incluindo materiais de construção, tintas, agentes de limpeza, solventes orgânicos, mobiliário, adesivos, materiais de combustão, bem como revestimentos de piso e parede. A exposição humana a esses contaminantes voláteis ocorre por meio do contato dérmico, inalação e ingestão (Miller *et al.*, 2020).

Essas fontes vão definir o tipo e a natureza do composto, que podem ser hidrocarbonetos halogenados, álcoois, aldeídos, alcanos, cetonas, olefinas, éteres, ésteres, parafinas e compostos sulfurados (Kamal; Razzak; Hossain, 2016).

Os aldeídos constituem uma classe importante de COV, sendo o formaldeído e o acetaldeído os mais comumente encontrados. A principal fonte desses compostos é a degradação de outros COV, como álcoois e hidrocarbonetos em etapas sequenciais de oxidação que, mesmo em concentrações baixas, podem causar sérios problemas à saúde humana (Ivanov *et al.*, 2016). Já as classes dos compostos orgânicos voláteis de álcoois e cetonas são amplamente utilizadas nas indústrias de cosméticos e higiene pessoal, e incluem diversas substâncias como álcool etílico, álcool isopropílico e butanona (Kamal; Razzak; Hossain, 2016; Montero-Montoya; López-Vargas; Arellano-Aguilar, 2018; Ojala *et al.*, 2011).

Os compostos orgânicos voláteis aromáticos, como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) estão presentes também em diversos processos industriais como no processamento de produtos derivados de petróleo, produção de cosméticos, tintas, borrachas, entre outros. Os BTEX são considerados altamente tóxicos e cancerígenos, podendo causar fraqueza, tontura e náuseas mesmo em baixas concentrações (Bustillo-Lecompte; Kakar; Mehrvar, 2018). Além disso, produzem *smog* fotoquímico, promovem a destruição da camada de ozônio e apresentam riscos mutagênicos (Kim; Shim, 2010).

Entre os compostos orgânicos voláteis halogenados, há uma grande preocupação acerca dos organoclorados como tetracloroetileno (PCE), tricloroeteno (TCE) e cloreto de vinila (CV), devido à sua natureza tóxica ao ser humano (Ferguson; Pietari, 2000). O uso desses contaminantes geralmente ocorre em processos de extração química, síntese de polímeros e indústria farmacêutica e trazem sérios impactos à saúde e ao meio ambiente (Abedi *et al.*, 2015; Aranzabal *et al.*, 2014). Em relação às consequências da exposição humana aos organoclorados,

a exposição de mulheres grávidas ao percloroetileno (PCE) e tricloroetileno (TCE) tem sido especificamente associada a complicações no parto (Chang *et al.*, 2017). Além disso, a exposição pré-natal a esses compostos foi correlacionada a um peso do bebê recém-nascido significativamente reduzido e taxas superiores de nascimento prematuro (Chang *et al.*, 2017; Ruckart *et al.*, 2015). Por exemplo, a cidade de Detroit, Estados Unidos, apresenta uma das taxas de partos pré-maturos mais altas nos EUA, atingindo 14,3% (March of Dimes Report Card., 2019). Outra cidade na fronteira dos Grandes Lagos, Cleveland, Ohio, EUA, supera Detroit com uma taxa de PTB – Partos pré-maturos de 14,5%. As causas dessa crise de saúde reprodutiva em ambientes urbanos na bacia dos Grandes Lagos são decorrentes da presença de áreas contaminadas por organoclorados presentes na região (March of Dimes Report Card., 2019). Além disso, vale ressaltar que atualmente a maioria das pessoas nos EUA passa pelo menos 90% do tempo em ambientes fechados. Nesse caso, sugere-se que as concentrações dos organoclorados provenientes de solo ou água subterrânea contaminados podem ser igualmente ou até mais críticas, especialmente devido à intrusão de vapores (USEPA, 1997).

Em relação à temática da contaminação dos substratos insaturados e saturados do solo, os COV, especialmente solventes clorados, têm a capacidade de persistir abaixo do solo em solos e aquíferos rasos por períodos extensos, podendo migrar através da água subterrânea e dos solos subsuperficiais (McHugh; Loll; Eklund, 2017). A infiltração de COV na subsuperfície pode ocorrer através de diferentes meios, cada um apresentando distribuições espaciais distintas com base na fonte (Chapman *et al.*, 2007; Rivett *et al.*, 2011). Essas fontes podem incluir pontos específicos como: liberações na superfície (como tambores vazando e derramamentos), liberações subsuperficiais (como tanques de armazenamento subterrâneo) e vazamentos de tubulações de esgoto, assim como fontes potenciais não pontuais, como escoamento de águas pluviais e infiltração (Chapman *et al.*, 2007). Os COV podem se transformar em "plumas" que emanam de águas subterrâneas rasas e solos contaminados, passando para os vapores do solo. Posteriormente, podem infiltrar em edifícios (residenciais e comerciais) por meio de aberturas, como rachaduras na fundação ou laje, linhas de utilidade, tubulações e aberturas de bombas de sucção, criando uma fonte oculta de poluição do ar de ambientes externos, acarretando nas consequências à saúde pública mencionadas acima (Beckley; McHugh, 2020; McHugh; Loll; Eklund, 2017; Miller *et al.*, 2020).

### 3.2. REMEDIAÇÃO AMBIENTAL

As tecnologias de remediação desempenham um papel crucial no tratamento de contaminantes, seja imobilizando-os, separando-os do solo ou destruindo-os. Algumas

tecnologias podem desempenhar funções múltiplas, dependendo da natureza dos contaminantes envolvidos (Caliman *et al.*, 2011).

Diversas tecnologias são empregadas no tratamento do substrato insaturado contaminado por organoclorados, sendo extração de vapores do solo (SVE) (Boudouch *et al.*, 2012), escavação (Ciampi *et al.*, 2019) e a lavagem *in situ* do solo métodos comumente utilizados (Liu *et al.*, 2022). Para a remediação da água subterrânea, as técnicas de oxidação química (Devi; Das; Dalai, 2016), biorremediação (Luo *et al.*, 2024), redução química (Fu; Dionysiou; Liu, 2014) e tratamento termal (Ciampi *et al.*, 2019) são as mais usualmente empregadas.

O desenvolvimento e avaliação de opções de remediação constituem um processo que envolve várias etapas, compreendendo a definição de metas para ações corretivas, o estabelecimento de padrões de referência aceitáveis, a identificação de medidas de resposta, a análise da viabilidade técnica e administrativa, além da consideração das preocupações públicas (Caliman *et al.*, 2011).

A seleção do método de remediação mais apropriado para uma área específica é desafiadora, dada a limitação de dados disponíveis (Khan; Husain; Hejazi, 2004). Adicionalmente, a aplicação de determinadas tecnologias de remediação pode ser restrita devido ao alto custo energético, de aquisição de matéria prima e às características do meio físico (baixa permeabilidade, alta heterogeneidade, etc.). A fase inicial e crucial em projetos de remediação de solo e/ou água subterrânea reside na determinação da extensão da contaminação, frequentemente conduzida por meio da caracterização do local e da investigação de remediação (Scholz; Schnabel, 2006).

As técnicas de remediação podem ser amplamente categorizadas em três abordagens: *in situ*, *on situ* e *ex situ*. Métodos *in situ* envolvem o tratamento de contaminantes no local da contaminação, enquanto tratamento no local incluem escavação, descontaminação e o retorno do solo ao seu local original. Já as metodologias *ex situ* envolvem a escavação do solo contaminado, ou o bombeamento da água contaminada, e seu tratamento em outro local (Ciampi *et al.*, 2019; Mulligan; Yong; Gibbs, 2001).

As tecnologias de remediação também podem ser classificadas com base nos processos que atuam nos contaminantes, sendo estes remoção, separação, destruição e contenção (Caliman *et al.*, 2011; Zhou *et al.*, 2019). A remoção envolve o tratamento físico do contaminante ou meio contaminado sem separá-lo do meio hospedeiro. A separação envolve a remoção de contaminantes do meio hospedeiro, e a destruição visa neutralizar quimicamente ou biologicamente os contaminantes, através de técnicas como a biorremediação, redução química e oxidação química. A contenção impede a migração de contaminantes ou imobiliza compostos

tóxicos, muitas vezes exigindo manutenção contínua para se tornar uma técnica viável (Yuan *et al.*, 2024).

Com relação especialmente às técnicas destrutivas dos organoclorados, em função de sua natureza redutiva, os organoclorados com alto grau de cloração, como o percloroetileno e o tricloroetileno, tendem a ser reduzidos nos processos de oxirredução por processos bióticos (Biorremediação) ou abióticos (Redução Química). Nos processos de biodegradação, compostos clorados, como o PCE, e o TCE são naturalmente biodegradáveis por decloração redutiva, em um meio contendo microrganismos, e fonte de elétrons doadores (Carbono natural ou proveniente de fontes antrópicas) (Ferguson; Pietari, 2000; Luo *et al.*, 2024).

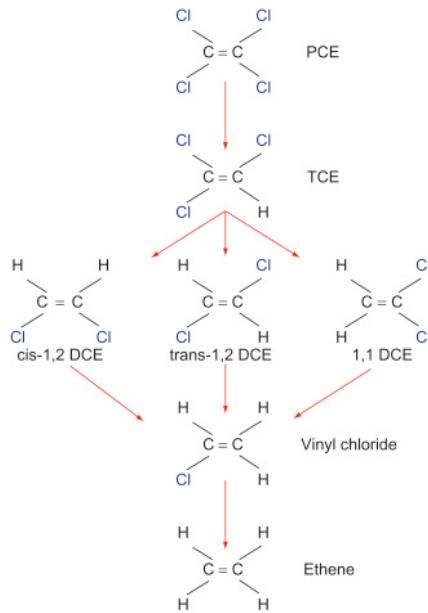
Apesar de apresentar-se como uma técnica de remediação atrativa em muitos casos, em função do custo relativamente baixo, sustentabilidade, e segurança, nem sempre o meio geoquímico é favorável para a aplicação dessa abordagem (Robinson *et al.*, 2009).

Já a técnica de redução química geralmente envolve a aplicação do ferro de valência nula em escala nano ou micrométrica, a partir de barreiras reativas permeáveis ou de injeções por *direct push* do material (Fu; Dionysiou; Liu, 2014; Galdames *et al.*, 2020). O ferro atua como um excelente doador de elétrons capaz de converter os contaminantes, cujo potencial de redução seja maior que  $-0,447$  V. No entanto, os processos químicos redutivos também apresentam desvantagens. Enquanto as barreiras reativas permeáveis são limitadas pela velocidade de percolação da água subterrânea no meio poroso, a injeção por *direct push* não promove um raio de influência considerável, em razão das partículas metálicas serem insolúveis (Mukherjee *et al.*, 2016; Song *et al.*, 2019).

Finalmente, a grande desvantagem dos processos redutivos bióticos (Biorremediação) e abiótico (Redução Química) é a geração de subprodutos mais tóxicos do que os contaminantes originalmente presentes no meio, podendo acarretar em um passivo ambiental pior do que o inicial da área de interesse (Fu; Dionysiou; Liu, 2014; Liu *et al.*, 2014; Popek, 2018).

A Figura 1 apresenta a ordem de decloração redutiva do percloroetileno.

Figura 1 - Decloração redutiva do Percloroetileno.



Fonte: Popek (2018).

Em função das limitações enfrentadas nos processos redutivos de organoclorados, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos investigando a aplicação da oxidação química na degradação dessa classe de compostos (Bolourani *et al.*, 2023; Liu *et al.*, 2014; Tsitonaki *et al.*, 2010).

### 3.3. REMEDIAÇÃO AMBIENTAL POR OXIDAÇÃO QUÍMICA

A remediação do substrato saturado por processos *in situ* de oxidação química envolvem especialmente o uso de peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio, percarbonato de sódio, permanganato de potássio e ozônio como agentes oxidantes (Guerra-Rodríguez *et al.*, 2018; Tsitonaki *et al.*, 2010). A Tabela 2 apresenta os potenciais de oxidação dos principais agentes aplicados nos processos de remediação por oxidação química *in situ*.

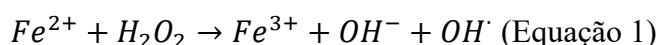
Tabela 1 – Potenciais de oxidação dos principais agentes oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor	3,0
Radical hidroxila ( $OH^-$ )	2,8
Radical sulfato ( $SO_4^{2-}$ )	2,5 – 3,1
Ozônio ( $O_3$ )	2,1
Íon persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ )	2,1
Íon peroxymonossulfato $HSO_5^-$	1,8
Peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ )	1,8
Íon permanganato $MnO_4^-$	1,7
Dióxido de cloro ( $ClO_2$ )	1,5

Fonte: Rodriguez, *et al.* (2018).

O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ,  $E^0 = 1,8$  V) é um forte oxidante que, quando injetado no aquífero, é instável e reage com os contaminantes orgânicos e os materiais subterrâneos. Ele se decompõe em oxigênio e água em horas após sua introdução no substrato saturado, gerando calor durante o processo (Tsitonaki *et al.*, 2010).

A reação de oxidação que utiliza peróxido de hidrogênio em solução na presença de íons ferrosos, presentes naturalmente no meio ou introduzidos artificialmente, resulta no Reagente de *Fenton* (Equação 1). A geração dos radicais hidroxila ( $OH^-$ ,  $E^0 = 2,8$  V) possibilita a oxidação de uma variedade maior de compostos mais difíceis de oxidar, em função do seu potencial de oxidação superior ao do peróxido de hidrogênio. Esse processo ocorre em um ambiente com um pH relativamente baixo, geralmente em torno de 2 a 4. No entanto, devido à exigência de um baixo pH, os tratamentos com o Reagente *Fenton* podem não ser viáveis em todas as formações geológicas e/ou solos (Giménez *et al.*, 2019; Leyva *et al.*, 2017). Além disso, a reação entre o peróxido de hidrogênio e o ferro férrico, gerado como subproduto da reação *Fenton*, pode consumir o peróxido de hidrogênio, o que reduz a eficiência do processo. Esse mesmo efeito pode ser observado em solos com altos níveis de ferro férrico (Leyva *et al.*, 2017).



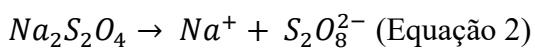
O permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ,  $E^0 = 1,7$  V) é um outro oxidante amplamente aplicado nos processos oxidativos nos meios saturados. Este composto tem a capacidade de quebrar ligações duplas carbono-carbono de compostos orgânicos. O íon de permanganato é particularmente atraído pela carga negativa presente da nuvem  $\pi$  de elétrons nas ligações duplas

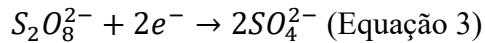
de carbono-carbono, desviando densidade eletrônica da ligação  $\pi$  (Dangi *et al.*, 2022; Karpenko *et al.*, 2009). Esse processo perturba a ligação dupla de carbono-carbono, resultando na formação de um intermediário conhecido como diéster de hipomanganato. Esse produto intermediário é instável e pode reagir ainda mais através de diversos mecanismos, como hidroxilação, hidrólise e clivagem. O resultado final da oxidação é a produção de dióxido de carbono, sal de cloreto e dióxido de manganês. Ressalta-se que o dióxido de manganês, por ser um composto sólido, pode impactar na permeabilidade do meio poroso, promover incrustações nas tubulações dos sistemas de remediação, e, consequentemente, prejudicar a eficiência da remediação dos contaminantes. Além disso, o permanganato de potássio possui um potencial de oxidação inferior aos demais oxidantes, assim não sendo tão eficiente na degradação de alcanos clorados e a maioria dos compostos aromáticos (Dangi *et al.*, 2022; Karpenko *et al.*, 2009).

O ozônio ( $O_3$ ,  $E^0 = 2,1$  V) é um forte agente oxidante, capaz de oxidar contaminantes diretamente ou através da geração de radicais hidroxila ( $OH^\cdot$ ,  $E^0 = 2,8$  V) na presença de água, ou de radicais superóxido ( $O_2^\cdot$ ,  $E^0 = 2,4$  V) na presença de oxigênio gasoso. Essas reações de oxidação são muito rápidas, seguindo uma cinética de pseudo-primeira ordem. De maneira mais comum, o ozônio gasoso é injetado ou borbulhado diretamente na água subterrânea contaminada, sendo produzido em uma unidade operacional no local devido à sua alta reatividade e instabilidade. As vantagens do uso do ozônio como oxidante nos processos ISCO incluem sua reatividade e não-seletividade. No entanto, as desvantagens incluem a mesma alta reatividade, que pode resultar em complicações durante a aplicação e na baixa distribuição do ozônio no solo após a injeção (Boyjoo *et al.*, 2017; Ikehata; Jodeiri Naghashkar; Gamal El-Din, 2006; Karpenko *et al.*, 2009).

O persulfato de sódio ( $S_2O_8^{2-}$ ,  $E^0 = 2,1$  V) pode atuar como agente oxidante ou ser ativado por calor, meio alcalino, metais de transição e eletricidade a fim de gerar radicais sulfato ( $SO_4^\cdot$ ,  $E^0 = 2,5\text{--}3,1$  V), que são altamente eficientes na degradação de uma ampla variedade de poluentes orgânicos devido ao seu elevado potencial de oxidação. Vale ressaltar que o persulfato é considerado mais seguro e adequado para o tratamento subsuperficial devido à sua vida útil significativamente mais longa nessas condições. Consequentemente, o persulfato tem despertado interesse como agente de remediação para solos contaminados por diversos poluentes emergentes (Bolourani *et al.*, 2023; Ushani *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2019).

Sem ativação, o persulfato de sódio se dissocia em água (**Equações 2 e 3**) em íons persulfato e íons sulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ,  $E^0 = 2,1$  V), considerados relativamente estáveis.





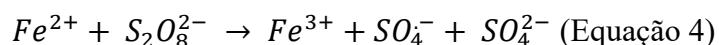
Nessas condições, a injeção de persulfato pode resultar em uma remoção significativa de contaminantes devido a:

1. O ânion persulfato possui um potencial de oxidação relativamente alto, permitindo reações diretas com determinados contaminantes orgânicos;
2. Os minerais presentes no solo podem facilitar a decomposição do persulfato, ou até mesmo a ativação do persulfato se houver presença de metais de transição no solo, gerando substâncias ativas que contribuem para uma remoção adicional de contaminantes;
3. A biodegradação torna-se um fator relevante no processo de tratamento, especialmente quando a duração do tratamento é suficientemente prolongada;
4. A adsorção da matéria orgânica do solo (SOM) em poluentes orgânicos hidrofóbicos é um mecanismo adicional, que pode mascarar o real efeito da oxidação dos contaminantes pelo agente oxidante (Zhou *et al.*, 2019).

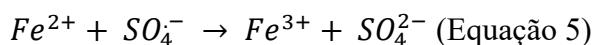
Como mencionado, o persulfato de sódio também pode ser ativado, a fim de gerar radicais livres com potencial de oxidação superior ao do íon persulfato (Guerra-Rodríguez *et al.*, 2018). A seguir serão apresentados os meios de ativação mais comumente empregados em processos de remediação de águas subterrâneas do composto.

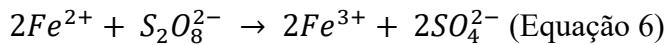
### 3.3.1. Ativação por metais de transição

O persulfato pode ser ativado por metais de transição, como prata, cobre, ferro, zinco, cobalto e manganês, resultando na geração do radical sulfato por meio de transferência de elétrons. A ativação por ferro é a mais comumente adotada na remediação de áreas contaminadas por compostos orgânicos devido ao seu baixo custo e por ser ambientalmente favorável, já que é um metal que naturalmente é encontrado nos solos (Tang *et al.*, 2015; Yen *et al.*, 2011). O íon ferroso ( $Fe^{2+}$ ) é frequentemente utilizado para acelerar a taxa de oxidação de contaminantes, reagindo diretamente com o persulfato (**Equação 4**), gerando o radical sulfato com uma energia de ativação de 50,23 kJ/mol (I. M. Kolthoff, A. I. Medalia, 1951).



Vale ressaltar que em meios aquosos, o excesso de  $Fe^{2+}$  retarda a reação devido à sua rápida reação com o  $SO_4^{2-}$  e  $S_2O_8^{2-}$ , como apresentado nas **Equações 5 e 6**, reduzindo a eficiência na remoção dos contaminantes no meio (Ushani *et al.*, 2020).





Além disso, os íons ferrosos em solução aquosa possuem baixa solubilidade e podem precipitar como  $Fe(OH)_3$  em  $pH \geq 5$ . Dessa forma, é necessário o ajuste do pH da água subterrânea durante o processo de remediação a fim de garantir uma ativação efetiva (Bolourani *et al.*, 2023). Entretanto, essa prática costuma ser inviável em grande escala, podendo acarretar em efeitos adversos nas propriedades físicas e químicas do solo, que podem prejudicar o próprio processo de remediação. Nesse contexto, o uso de um agente complexante para controlar a concentração de  $Fe^{2+}$  pode reduzir eficazmente a competição do excesso de  $Fe^{2+}$  pelo contaminante orgânico alvo em reações líquidas (Liang *et al.*, 2004).

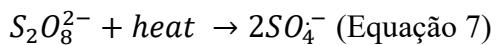
O uso de ácidos orgânicos como compostos quelantes dos íons ferrosos vem sendo alvo de diversos estudos nos últimos anos (Chen *et al.*, 2023; Wang, Hengyi *et al.*, 2022; Wang, Peng *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2014). Em um trabalho realizado por Wu *et al.* (2016), foi comparada a eficiência de diferentes métodos de ativação (base, calor, íon ferroso e peróxido de hidrogênio) para o persulfato na remoção de Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH – Total Petroleum Hydrocarbons) no solo, sendo que o uso de íons ferrosos quelatados com ácido cítrico (AC) foi considerado o mais eficaz, resultando em uma remoção de 43,5% em massa em 8 horas (Wu *et al.*, 2016). De forma semelhante, Liang *et al.* (2004) utilizaram vários agentes complexantes e quelaram  $Fe^{2+}$  como ativador para a oxidação de persulfato, removendo 100% de tricloroetileno (TCE) em 24 horas em uma suspensão de solo, sendo o AC o agente quelante mais eficiente (Liang *et al.*, 2004).

Nos últimos anos, o persulfato ativado por ferro zero valente (ZVI – *Zero Valent Iron*) vem sendo amplamente estudado, devido a sua relevante atuação na ativação em tratamento de água e aplicações de remediação de solo (Song *et al.*, 2019). Esse método pode reduzir a limitação mencionada do consumo de  $SO_4^{2-}$  por íons  $Fe^{2+}$  excessivos e gerar radicais sulfato por meio de reação direta com o persulfato ou por meio da geração de íons ferrosos a partir de sua oxidação pelo persulfato. Dessa forma, alguns estudos vêm demonstrando que o ferro de valência nula é ainda mais eficiente que os íons ferrosos quelados na ativação do persulfato na remediação de compostos orgânicos (Ushani *et al.*, 2020). Em um estudo realizado por Pardo *et al.* (2015), foi avaliada a eficiência de ativação de diferentes formas de ferro (sal ferroso, Fe ZVI e Fe ZVI nanométrico - nZVI) e diferentes sistemas de complexação de ferro (Ácido cítrico ou citrato de trissódio) no persulfato para a remediação de solo contaminado por biodiesel. O sistema ativado por nZVI apresentou a melhor taxa de remoção de contaminantes (60%), superando

significativamente o sistema  $\text{Fe}^{2+}$  com persulfato de sódio quelado por ácido (29%) (Pardo; Santos; Romero, 2016).

### 3.3.2. Ativação por temperatura

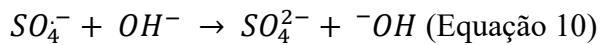
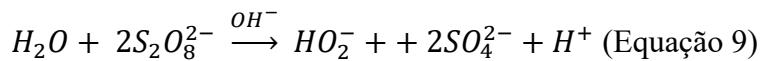
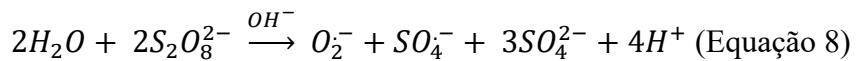
De forma geral, a ativação térmica do persulfato de sódio promove uma taxa de remoção considerável dos compostos orgânicos no solo, especialmente àqueles refratários em concentrações elevadas (Costanza *et al.*, 2010; Ranc *et al.*, 2017). A energia de ligação de O-O no persulfato é de 140 kJ/mol e, em altas temperaturas ( $> 50^\circ\text{C}$ ), pode ocorrer a quebra da ligação O-O, gerando assim os radicais sulfato (**Equação 7**) (Wang; Wang, 2018). Em uma faixa controlada de temperatura, a taxa de reação do contaminante aumenta com o aumento da temperatura, mas temperaturas elevadas limitam a aplicação prática da tecnologia (Chen; Murugananthan; Zhang, 2016). Em processos de remediação, uma temperatura de ativação de aproximadamente  $40^\circ\text{C}$  geralmente é recomendada e aplicada em campo para evitar o alto custo de aquecimento (Peng *et al.*, 2016). Peng *et al.* (2016) avaliaram a degradação do lindano a partir do persulfato de sódio à  $20^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ . Para atingir a completa degradação do contaminante em 14 dias, o aumento da temperatura reduziu a concentração de PS de 4 mM/kg para 0,4 mM/kg (Peng *et al.*, 2016).



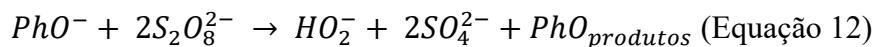
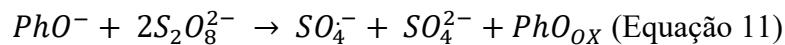
Vale ressaltar que em meio ácido, a degradação dos compostos orgânicos é intensificada e é necessária uma temperatura menor para atingir os mesmos níveis de eficiência de remoção. Além disso, o uso do ultrassom na indução da ativação térmica acarretou em uma maior eficiência na remoção dos contaminantes, devido ao aumento da taxa de dessorção do contaminante e à transferência de massa na subsuperfície heterogênea (Ranc *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2019).

### 3.3.3. Ativação por meio alcalino

O persulfato de sódio ativado em pH alcalino ( $\text{pH} > 10$ ) tem sido alvo de diversos estudos, em função da possibilidade de posterior neutralização ácida do pH a fim de minimizar efeitos adversos das variações do pH do meio saturado. O mecanismo de reação da ativação por meio alcalino é apresentado nas **Equações 8, 9 e 10** (Furman; Teel; Watts, 2010).



Durante a ativação por base, são gerados radicais sulfato, radicais hidroxila e algumas espécies pouco redutoras, sendo o radical hidroxila a espécie reativa dominante quando o pH é superior a 12. A reatividade global do sistema aumenta com a elevação das razões de base para persulfato (Furman; Teel; Watts, 2010). Além disso, quando o pH ultrapassa 10, os compostos fenólicos ( $\text{pKa}=10$ ) da matéria orgânica do solo são convertidos na forma de fenóxido, o que promove ainda mais a formação de redutores e nucleófilos por meio da reação com o persulfato, como apresentado nas **Equações 11, 12, e 13** (Yu; Teel; Watts, 2016).



Diversos estudos foram realizados com persulfato ativado por base para a degradação de contaminantes orgânicos em solo. Lominchar *et al.* (2013) avaliou a eficiência de remoção de TPH em solo altamente contaminado por óleo diesel, tendo alcançado uma degradação de 98% em 56 dias, a partir do persulfato de sódio em meio alcalino (Lominchar *et al.*, 2018). A ativação por base acoplada a outros métodos de ativação, como térmica ou íons ferrosos, também aumenta a eficiência de remoção. Ressalta-se que, enquanto muitos estudos já foram desenvolvidos acerca do uso dessa metodologia no substrato saturado, o mecanismo de ativação

por base no meio insaturado ainda precisa ser explorado, como também a variação das propriedades do solo em pH elevado (Ushani *et al.*, 2020).

### 3.3.4. Ativação por eletricidade

A remediação eletrocinética (EC) é reconhecida como uma tecnologia viável e economicamente eficiente na remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos, especialmente em matrizes com baixa condutividade hidráulica, como argila (Ren *et al.*, 2014). Ao aplicar uma corrente elétrica, os contaminantes na coluna de solo são removidos por meio de processos como eletromigração, eletroosmose e eletroforese. A inclusão de oxidantes, como persulfato de sódio, podem aumentar a eficácia de remediação ao facilitar reações de oxidação com os contaminantes. Além disso, a eletromigração e o fluxo eletroosmótico acarretados pela corrente elétrica aplicada facilitam a propagação adequada de oxidantes em solos de baixa permeabilidade (Ren *et al.*, 2014).

Durante a EC, os íons localizados no fluido do meio poroso movem-se em direção ao eletrodo com carga oposta sob a influência de uma corrente elétrica. A eletrólise da água nos eletrodos gera oxigênio e íons de hidrogênio no ânodo, e íons de hidrogênio e hidroxila no cátodo. O íon persulfato, um ânion divalente negativamente carregado, pode migrar para o cátodo por meio da eletroosmose e ser transportado para o ânodo por meio da eletromigração após ser injetado no solo. No entanto, as taxas de transporte dos íons persulfato, predominantemente governadas por eletroosmose e eletromigração são distintas. Portanto, o local de injeção do oxidante influencia seu transporte no solo, impactando a eficiência de remoção de poluentes (Ushani *et al.*, 2020).

Além disso, o tipo do solo desempenha um papel crucial na extensão da oxidação no substrato saturado. A capacidade de tamponamento do solo, o conteúdo mineral não homogêneo e o conteúdo orgânico podem afetar negativamente a remoção de poluentes. Para aprimorar a remoção de contaminantes, alguns métodos de ativação, como elevação do pH ou ativação térmica, têm sido aplicados a sistemas de persulfato eletroativado (Yukselen-Aksoy; Reddy, 2013).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho de conclusão de curso da candidata foi desenvolvido em parceria com a empresa Geointegra Engenharia Ambiental, e com o Grupo de Pesquisa em Processos

Oxidativos Avançados, do Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP (AdOx-CESQ/PQI-EPUSP).

O Grupo AdOx conta com a infraestrutura e conhecimento técnico necessários para dar pleno suporte às atividades propostas no projeto. Vale ressaltar que a candidata atua como aluna de doutorado nesse laboratório, coordenando projetos de pesquisa na área de Processos Oxidativos Avançados para degradação de compostos orgânicos voláteis, e se vale da infraestrutura gerada pelos projetos coordenados pelo Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira.

#### 4.1. MATERIAIS

Os materiais para os testes de degradação são: ácido oxálico, ácido cítrico ( $\geq 99,5\%$ , Sigma Audrich, USA), ácido salicílico ( $\geq 99,0\%$ , Sigma Audrich, USA), percloroetileno ( $\geq 99,0\%$ , Sigma Audrich, USA), sulfato de ferro hepta-hidratado ( $\geq 99,0\%$ , Sigma Audrich, USA), ferro de valência nula em escala micrométrica ( $\geq 99,0\%$ , Sigma Audrich, USA) e metanol ( $\geq 99,9\%$ , Sigma Audrich, USA).

#### 4.2. MÉTODOS

##### 4.2.1. Triagem de ácidos orgânicos

Os testes de degradação iniciais foram realizados utilizando os ácidos cítrico, salicílico e oxálico como os agentes promotores quelantes dos íons ferrosos. As reações foram realizadas sob agitação em soluções de 500 mL com concentração inicial de 120 mg L<sup>-1</sup> de percloroetileno. As soluções foram preparadas imediatamente antes de se iniciar os testes experimentais, a fim de evitar perdas por volatilização. Os testes foram realizados em Erlenmeyer vedados e na ausência de luz, com o intuito de evitar interferências externas. A **Tabela 2** apresenta a descrição dos ensaios realizados. Foram retiradas alíquotas de 5 mL no tempo inicial, em 5 minutos e em 10 minutos de reação. As alíquotas coletadas foram diluídas em 30% de metanol, a fim de interromper a reação. Ressalta-se que, para cada ensaio de degradação, também foi realizado um branco para avaliar a volatilização do PCE e outros efeitos adversos decorrentes de processos não-oxidativos.

Tabela 2 - Planejamento experimental da etapa de triagem.

Experimento	Concentração de persulfato de sódio (g/L)	Ácido orgânico	Concentração de $\text{Fe}^{2+}$ (g/L)	Concentração de ácido orgânico (g/L)
1	5,0	-	0,0	-
2	5,0	-	0,58	-
3	5,0	-	0,23	-
4	5,0	-	0,12	-
5	5,0	Ácido cítrico	0,59	2,01
6	5,0	Ácido cítrico	0,24	0,81
7	5,0	Ácido cítrico	0,12	0,40
8	5,0	Ácido oxálico	0,59	0,94
9	5,0	Ácido oxálico	0,24	0,37
10	5,0	Ácido oxálico	0,12	0,19
11	5,0	Ácido salicílico	0,59	1,45
12	5,0	Ácido salicílico	0,24	0,58
13	5,0	Ácido salicílico	0,12	0,29

A quantificação da concentração de percloroetileno ao longo do tempo de reação foi realizada empregando um equipamento de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (SHIMADZU, UFCLC 20AD), acoplado a um detector UV-VIS (SHIMADZU, SPD 20A) e uma coluna C18 (Prominent). A fase móvel consistiu em metanol:água (25:75), a uma vazão de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ ; o volume de injeção e a temperatura foram de  $50 \mu\text{L}$  e  $35^\circ\text{C}$ , respectivamente. Através de uma curva analítica de concentração de percloroetileno *vs.* área do pico cromatográfico, foi possível determinar a concentração do contaminante-modelo.

#### 4.2.2. Avaliação das proporções molares de íons ferrosos e ácido orgânico

Na etapa seguinte, foram realizados ensaios a partir dos três ácidos variando as proporções molares do ácido orgânico, oxidante e dos íons ferrosos. A **Tabela 2** apresenta as condições de cada ensaio experimental. As reações foram realizadas em Erlenmeyer vedados e na ausência de luz, utilizando percloroetileno como poluente modelo na concentração de  $120 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo a alíquota referente à concentração final coletada em 10 minutos. As análises químicas foram realizadas no HPLC nas mesmas condições operacionais do item anterior.

#### 4.2.3. Avaliação do ferro de valência nula como ativador

Nesta etapa, foram realizados ensaios, utilizando o ferro de valência nula em escala micrométrica como ativador. A Tabela 2 apresenta as condições de cada ensaio experimental.

As reações foram realizadas em Erlenmeyer vedados e na ausência de luz, utilizando percloroetileno como poluente modelo na concentração de 120 mg L<sup>-1</sup> por 60 minutos. Devido à natureza magnética do ferro, as amostras foram agitadas em agitador horizontal orbital durante a reação. As análises químicas foram realizadas no HPLC nas mesmas condições operacionais do item anterior.

Tabela 3 - Planejamento experimental dos testes de degradação com ferro de valência nula como ativador.

Experimento	Concentração de persulfato de sódio (g/L)	Concentração de Fe <sup>2+</sup> (g/L)	Concentração de Fe <sup>0</sup> (g/L)
14	5,0	-	-
15	5,0	-	0,05
16	5,0	-	0,025
17	5,0	-	0,20

#### 4.2.4. Avaliação das condições experimentais avaliadas aplicadas na remediação de água subterrânea de área contaminada por PCE, localizada em São Paulo/SP

A última etapa do presente trabalho foi a avaliação da técnica aplicada em uma água subterrânea de uma área contaminada por clorados, especialmente percloroetileno, localizada em São Paulo/SP.

Foram realizados experimentos de bancada considerando as condições ótimas determinadas pelos testes de triagem, o reagente *fenton* Fe<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e foi testada um terceiro método, no qual foram consideradas as condições ótimas e adicionado peróxido de hidrogênio. O objetivo era verificar se a presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acarretaria em aumento da temperatura do meio reacional, intensificando a oxidação do contaminante.

A metodologia de ativação do persulfato de sódio que resultou na maior eficiência de remoção do percloroetileno foi aplicada em etapa subsequente em escala real na área contaminada. Dessa forma, destaca-se a importância do presente estudo como tomada de decisão para uma remediação de uma área real.

Inicialmente, foram coletados 3000 mL de água subterrânea com um *bailer* em um poço de monitoramento de 19,0 metros de comprimento, cuja seção filtrante possui 1,0 metro. Destaca-se que, anteriormente à amostragem, foram purgados 3,0 litros do poço.

A amostra de 3000 mL coletada foi armazenada em frasco âmbar de vidro vedado, sem exposição à radiação, a fim de evitar interferências externas, e enviado ao Laboratório de Processos Oxidativos Avançados (AdOx) na Escola Politécnica da USP.

Foram montados quatro sistemas em vidraria do tipo Erlenmeyer com capacidade de 1000 mL, cobertos por papel alumínio a fim de evitar interferências de radiação do ambiente, visto que uma das formas de ativação mais eficientes do persulfato de sódio é por radiação ultravioleta. Vale salientar que essa metodologia de ativação não foi abordada na revisão bibliográfica por ser inviável sua aplicação em áreas contaminadas.

Em seguida, a amostra foi agitada, a fim de homogeneizar o meio, e adicionados 500 mL da água subterrânea em cada sistema. Os sistemas foram mantidos em constante agitação através de um agitador magnético. Logo após a adição da água subterrânea, foram adicionados os agentes ativadores, como apresentado na **Tabela 4**.

Em relação à ordem de incorporação, no sistema 1 (Persulfato +  $\text{Fe}^{2+}$  + AO) foi adicionado primeiramente o persulfato e, em seguida, o  $\text{Fe}^{2+}$  e AO simultaneamente. Já no sistema 2 ( $\text{Fe}^{2+}$  + AO +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), inicialmente o meio foi acidificado com ácido orgânico até o pH alcançar 3,0, a fim de viabilizar o reagente *fenton*. Finalmente, foi adicionado o sulfato de ferro e, por fim, o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Já no sistema 3 (Persulfato +  $\text{Fe}^{2+}$  + AO +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), adicionou-se inicialmente o persulfato de sódio. Posteriormente, o meio foi acidificado com o ácido orgânico. Adicionou-se, então, o sulfato de ferro e, por fim, o peróxido de hidrogênio. O sistema 4 se referiu ao branco e permaneceu em agitação, mas sem adição de nenhum agente oxidante.

Vale ressaltar que no t0, ou seja, antes da adição de qualquer agente oxidante ou ativador, foram retiradas duas alíquotas referentes à concentração inicial. Todas as reações foram mantidas por 30 minutos, quando foram retiradas alíquotas de 5 mL de cada sistema. As análises químicas foram realizadas no HPLC nas mesmas condições operacionais do item anterior.

Tabela 4 – Ensaios desenvolvidos com água subterrânea de *site* contaminado por organoclorados.

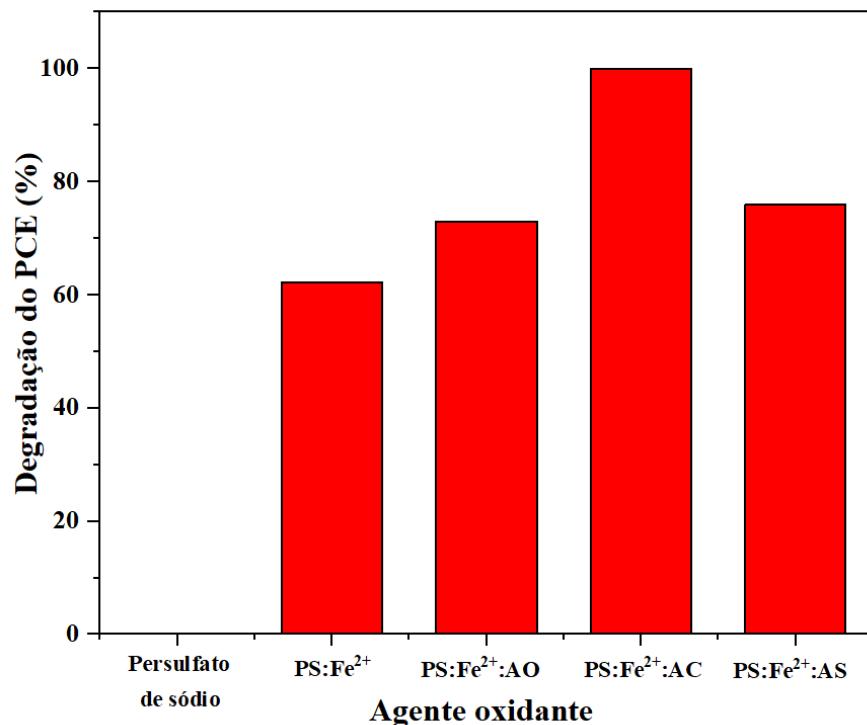
Sistema	Concentração de persulfato de sódio (g/L)	Concentração de sulfato de ferro (g/L)	Concentração de ácido cítrico (g/L)	Concentração de $\text{H}_2\text{O}_2$ (mL/L)
1	5,0	0,6	0,4	-
2	-	0,15	0,15	40
3	5,0	0,15	0,4	40
4	-	-	-	-

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Triagem de ácidos orgânicos

Inicialmente, foram comparadas as eficiências de degradação do PCE em efluente sintético, considerando como agentes oxidantes o persulfato de sódio puro, o PS com sulfato de ferro na proporção molar 2:1 de PS:Fe<sup>2+</sup>, e PS com sulfato de ferro e ácidos oxálico, cítrico e salicílico, nas mesmas proporções 2:1 de PS:AO. O gráfico apresentado na **Figura 2** apresenta a comparação das degradações obtidas pelos diferentes agentes complexantes, enquanto a **Tabela 5** exibe as degradações e taxas de reação de todos os ensaios realizados no presente estudo.

Figura 2 – Comparaçao das degradações de PCE obtidas por diferentes agentes complexantes (Condições experimentais - Tempo de reação: 10 minutos; Concentração inicial de PCE: 120 mg.L<sup>-1</sup>).



Fonte: A autora.

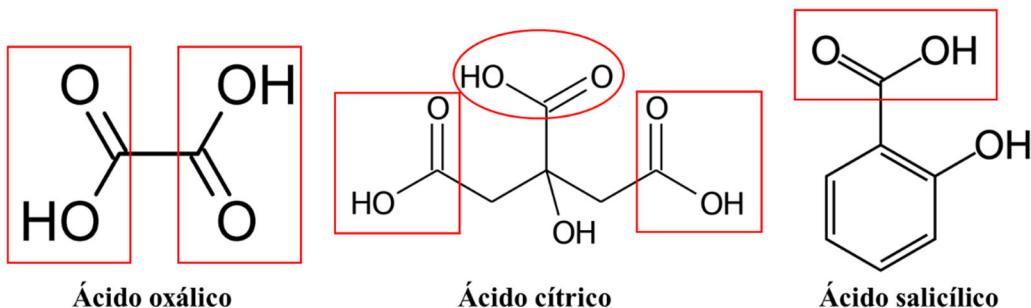
Tabela 5 – Degradação do PCE e taxas de reação em diferentes condições operacionais.

Agente oxidante	Razão mássica PS:Fe <sup>2+</sup> +AO	Degradação do PCE (%)	Taxa de reação
Persulfato de sódio	-	0,0	
PS+Fe <sup>2+</sup>	2	0,0	
PS+Fe <sup>2+</sup>	5	77,1	
PS+Fe <sup>2+</sup>	10	88,7	
PS+Fe <sup>2+</sup> +AO	2	62,2	
PS+Fe <sup>2+</sup> +AO	5	82,0	
PS+Fe <sup>2+</sup> +AO	10	91,5	
PS+Fe <sup>2+</sup> +AC	2	73,0	
PS+Fe <sup>2+</sup> +AC	5	97,9	
PS+Fe <sup>2+</sup> +AC	10	100,0	
PS+Fe <sup>2+</sup> +AS	2	71,0	
PS+Fe <sup>2+</sup> +AS	5	76,8	
PS+Fe <sup>2+</sup> +AS	10	76,0	

A partir da **Figura 2**, observa-se que a degradação do PCE aumentou com a adição dos três ácidos orgânicos, utilizados como complexantes, sendo que o íon ferroso complexado com o ácido cítrico foi àquele que apresentou a maior degradação. No geral, os grupos carboxílicos (COOH) presentes nos ácidos orgânicos atuam como excelentes complexantes dos íons ferrosos, facilitando sua dissolução no meio aquoso (Zhang *et al.*, 2014). Isso ocorre porque a formação dos complexos de ácido orgânico com íons metálicos não apenas reduz o pH, favorecendo a dissolução dos íons metálicos no meio e intensificando a reação de degradação dos compostos clorados, mas também podem converter os íons férricos em íons ferrosos, reciclando o ativador do persulfato na reação de degradação (Wang, Peng *et al.*, 2022).

A **Figura 3** apresenta as estruturas químicas dos três ácidos aplicados como complexantes a fim de se estabelecer uma melhor compreensão dos comportamentos no meio reacional.

Figura 3. Estrutura molecular dos três ácidos utilizados como complexantes.

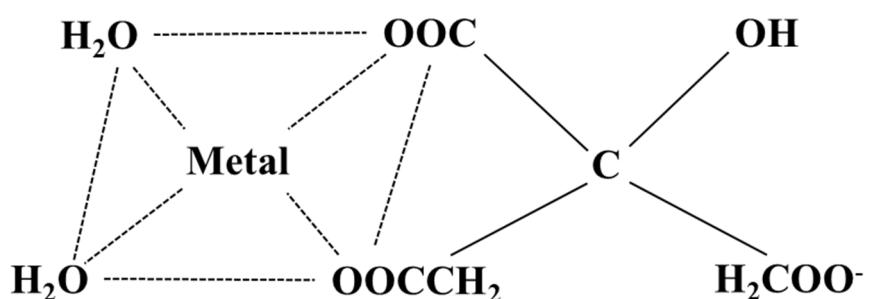


Fonte: A autora.

A **Figura 3** apresenta, destacado em vermelho, o número de grupos carboxílicos (-COOH) presentes em cada um dos ácidos orgânicos. Vale salientar que são esses grupos que coordenam os íons ferrosos (Zhang *et al.*, 2014). Observa-se que o ácido cítrico possui três grupos, o que lhe permite múltiplos sítios de ligação com os íons metálicos, enquanto o ácido oxálico possui dois e o salicílico apenas um grupo. Além disso, a estrutura molecular do AC é mais flexível, facilitando a formação de complexos mais estáveis por se adaptar melhor à geometria dos íons ferrosos (Ahile *et al.*, 2020).

O ácido cítrico também tem a capacidade de formar quelatos polidentados (**Figura 4**), possibilitando que o íon ferroso seja coordenado simultaneamente por mais de um grupo carboxílico, aumentando a estabilidade dos complexos formados (Ahile *et al.*, 2020). Estudos anteriores demonstraram que a formação do complexo de íons ferrosos com esse ácido também possibilita outras rotas de degradação. Gu *et al.* (2017) realizaram um estudo com agentes sequestrantes de radicais em reações de degradação de tricloroetileno oxidado por persulfato ativado por íons ferrosos complexados com ácido cítrico. Foi identificado que, ao contrário das reações de PS ativado por  $Fe^{2+}$  não complexado, nas quais o radical sulfato é o agente principal de oxidação dos compostos orgânicos, no caso dos ensaios contendo ácido cítrico, o radical hidroxila é predominante no processo oxidativo. Dessa forma, sugeriu-se que em sistemas como esse, o  $OH^-$  pode ser mais importante que o  $SO_4^{2-}$  para a oxidação química (Gu *et al.*, 2017).

Figura 4 – Formação de complexos polidentados a partir do ácido cítrico.



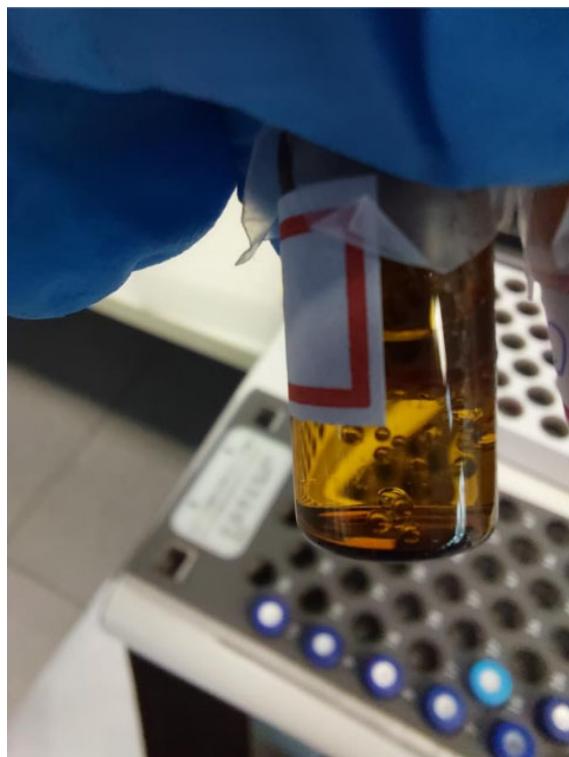
Fonte: A autora.

Já a reação conduzida sem a presença de um agente complexante (PS+ $Fe^{2+}$ ) apresentou a menor taxa de reação (62,2%). Como mencionado, os complexos formados com os íons ferrosos também promovem novas rotas de oxidação dos compostos orgânicos, através da geração de outros tipos de radicais, por exemplo (Gu *et al.*, 2017). Além disso, os agentes complexantes podem reciclar os íons férricos gerados a ferrosos, melhorando a eficiência do processo.

oxidativo. Quando não complexado, o  $\text{Fe}^{2+}$  reage com o persulfato, se convertendo em íon férrico que, além de não ser ativador do persulfato, é insolúvel em água, podendo incrustar-se em tubulações de injeção de oxidantes em escala piloto, ou limitar a interação entre o agente oxidante e o contaminante no meio poroso (Karim *et al.*, 2021; Tran *et al.*, 2021).

Adicionalmente, vale ressaltar que nos primeiros ensaios realizados, foi constatado que, mesmo trabalhando em concentrações de PCE abaixo do seu limite de solubilidade à 25 °C (160 mg.L<sup>-1</sup>), houve formação de microbolhas nas reações, como observado na **Figura 5**.

Figura 5 – Microbolhas de PCE formadas no meio reacional.



Fonte: O autor.

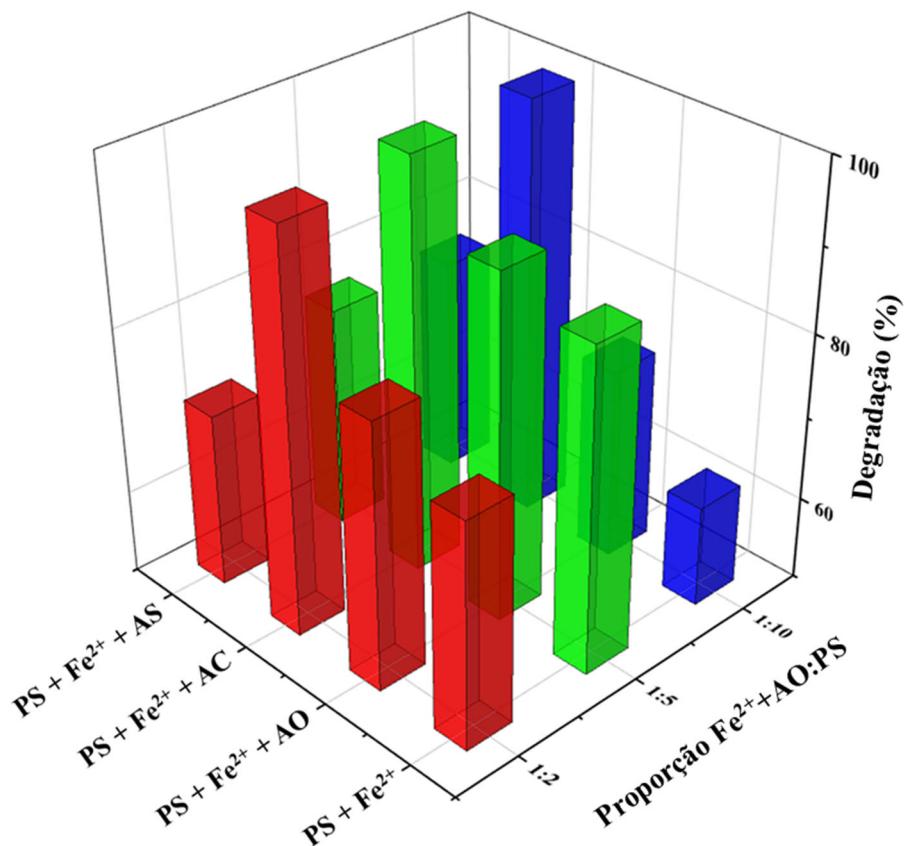
A **Equação 14** apresenta a *Lei de Raoult*, na qual  $P_A$  corresponde à pressão de vapor,  $X_A$  a fração molar e  $P_A^*$  a pressão de vapor do componente puro. De acordo com essa equação, quanto maior a concentração de um composto volátil em uma solução, maior será sua pressão de vapor (Guggenheim, 1937). Nesse sentido, se faz muito importante manter o meio reacional vedado e agitá-lo antes da coleta de alíquotas, a fim de manter o meio homogêneo e evitar perdas do composto para o ambiente.

$$P_A = X_A \times P_A^* \text{ (Equação 14)}$$

## 5.2. Avaliação das proporções molares de íons ferrosos e ácido orgânico

Em seguida, foram realizados testes variando em 3 níveis de proporção molar de persulfato de sódio para  $\text{Fe}^{2+}$  e ácido orgânico, para os três ácidos abordados no estudo (oxálico, cítrico e salicílico). Vale ressaltar que a mesma proporção molar foi estabelecida para os íons ferrosos e o ácido. A **Figura 6** apresenta a comparação das degradações alcançadas para cada uma das condições estabelecidas.

Figura 6 – Comparação das eficiências de degradação em diferentes condições experimentais.



Fonte: A autora.

Todas as condições estudadas apresentaram boa eficiência na degradação do PCE. No entanto, a proporção do persulfato de sódio em relação ao metal e ao ácido teve maior efeito na degradação para os experimentos conduzidos sem ácido, e com os ácidos oxálicos e salicílico. Além disso, o ácido cítrico apresentou elevada eficiência de degradação ( $> 97,9 \%$ ) nos três cenários estudados, demonstrando a estabilidade do ácido na atuação como complexante.

Em baixas concentrações molares de íons ferrosos e ácido em relação ao persulfato de sódio (10:1) (**Figura 6**), supõe-se que o teor de ativador e complexante não foi suficiente para se atingir o máximo de eficiência de degradação. Dessa forma, ainda haveria moléculas de

persulfato disponíveis, que permaneceriam estáveis e não reagiriam com o contaminante. Em um cenário real, essa consideração é importante, considerando que, injetando o ativador complexado em uma concentração menor do que àquela considerada ótima, é possível continuar injetando progressivamente mais produto, até que todo persulfato seja consumido. Vale salientar que testes para avaliar a concentração do persulfato de sódio na solução final seriam necessários para validar essa hipótese.

Já em concentrações elevadas (2:1) (**Figura 6**), a eficiência de degradação do contaminante também foi reduzida, especialmente para o ensaio contendo apenas os íons ferrosos (88,7% para 62,2%) e para o ácido oxálico (91,5% para 73%). Supõe-se que, como o ácido cítrico possui 3 grupos carboxílicos, sua capacidade de complexar mais íons ferrosos é superior aos outros ácidos estudados, o que justifica que sua eficiência não foi prejudicada em teores maiores de  $\text{Fe}^{2+}$  (Zhang *et al.*, 2014). Vale ressaltar que seria necessária uma quantificação dos íons ferrosos não complexados presentes na solução final para validar essa hipótese.

Em relação aos demais casos, como já mencionado, a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em excesso pode reagir com o persulfato de sódio, gerando íons férricos e íons sulfatos, e, consequentemente, reduzir a eficiência da oxidação (**Equação 6**). No caso da reação conduzida sem presença de ácido, que apresentou a maior redução na degradação do PCE, ao ativar o PS, não há um quelante no meio reacional que sequestre parte dos íons ferrosos em excesso que reduziriam a taxa de reação como nos outros casos (Ushani *et al.*, 2020).

### 5.3. Avaliação do ferro de valência nula como ativador

A segunda etapa do presente estudo avaliou o uso do ZVI como uma alternativa para a ativação do persulfato de sódio, considerando estudos preliminares que demonstraram que, em alguns casos, esse ativador pode ser ainda mais eficiente que o íon ferroso complexado. Conforme as considerações estabelecidas na etapa anterior de que a elevada concentração inicial do PCE acarretou um aumento de pressão de vapor capaz de prejudicar a reproduzibilidade dos estudos desenvolvidos, nessa etapa a concentração inicial foi reduzida para  $80 \text{ mg.L}^{-1}$ . Além disso, a alíquota referente à concentração final foi coletada apenas 60 minutos após o início da reação.

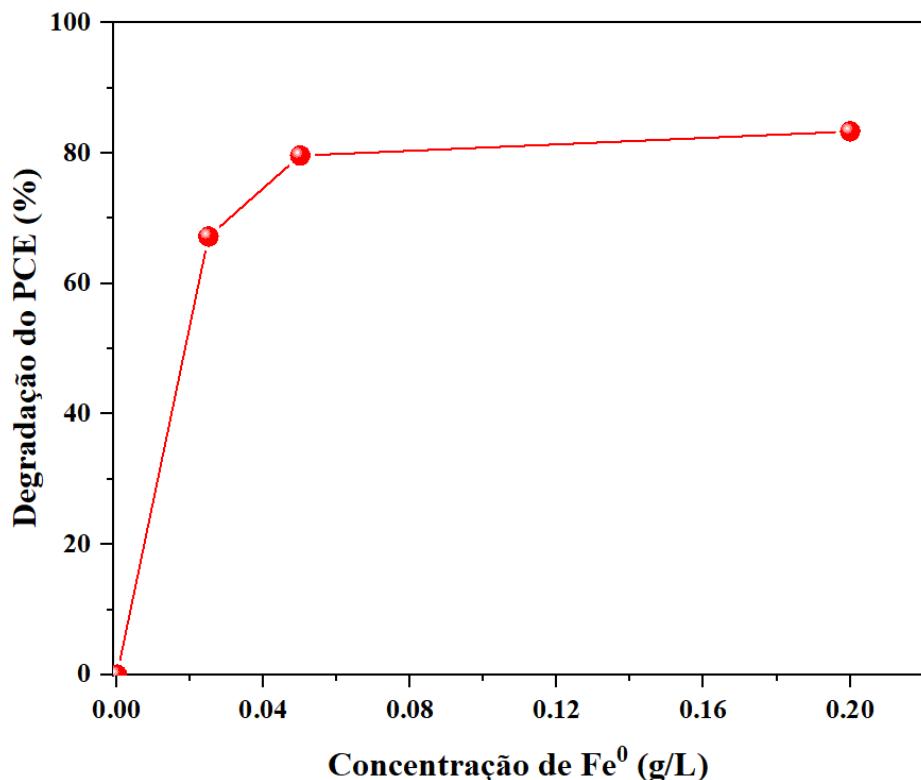
A **Tabela 6** apresenta as degradações obtidas nos ensaios realizados e a **Figura 7** compara as degradações alcançadas de acordo com a concentração de  $\text{Fe}^0$ .

Tabela 6 – Resultados dos ensaios realizados com ferro ZVI.

Experimento	Degradação de PCE (%)
14	0,0
15	79,6
16	67,2
17	83,3

Fonte: A autora.

Figura 7 – Degradação de PCE em função da concentração de  $\text{Fe}^0$  no meio reacional.



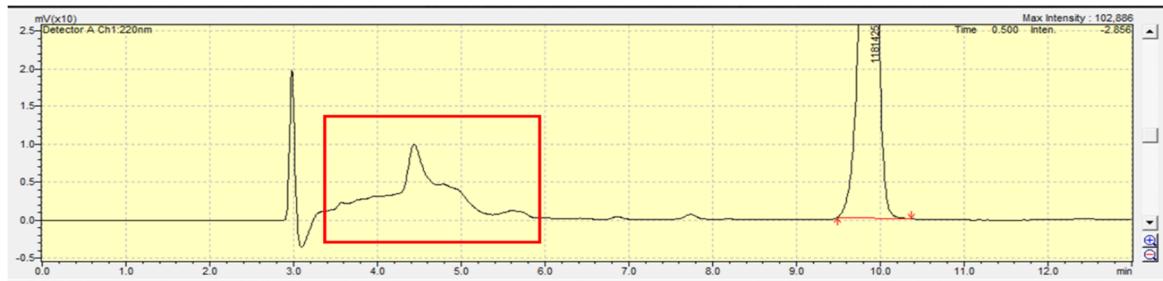
Fonte: A autora.

A partir da **Figura 7**, observa-se que o aumento na concentração de  $\text{Fe}^0$  resultou em uma maior eficiência de degradação do PCE, sendo esse aumento mais expressivo no intervalo de 0 a 0,05 g/L. Enquanto o ferro pode ser oxidado a  $\text{Fe}^{2+}$  pelo próprio persulfato, sua presença persiste no meio, atuando na redução do  $\text{Fe}^{3+}$  gerado à  $\text{Fe}^{2+}$ , o que pode melhorar a eficiência da reação (Karim *et al.*, 2021).

Além disso, o ZVI é um forte agente redutor, aplicado em larga escala em diversos casos de remediação na redução de compostos clorados redutíveis, como o percloroetileno. Dessa forma, sua presença pode concomitantemente atuar na redução direta do produto (Fu; Dionysiou; Liu, 2014). No entanto, muitas vezes há geração de subprodutos, pois, à medida que são retirados cloros da molécula do PCE, ele vai se tornando cada vez menos redutível,

dificultando a atuação do ferro. Nesse sentido, é comum a presença de subprodutos, como TCE, DCE e CV (Galdames *et al.*, 2020). A atuação como agente redutivo foi então comprovada através de picos em menores tempos de retenção que surgiram no cromatograma (**Figura 8**) nas reações conduzidas na presença de ZVI. Ressalta-se que esses picos não foram observados nas reações conduzidas nos tópicos anteriores, sem a presença de agentes redutores.

Figura 8 – Cromatograma da alíquota retirada após 1 hora do experimento 15.



Fonte: O autor.

Além da geração dos subprodutos, em larga escala, o uso do ZVI como ativador do persulfato em escala micrométrica acarreta em baixo raio de atuação do produto, por ser insolúvel. Em escala nanométrica, o elevado custo do insumo tornaria sua aplicação inviável. Dessa forma, optou-se pelas condições estabelecidas no experimento 7 (10:1 de PS:Fe<sup>2+</sup>+AC) para a etapa posterior de teste com a água subterrânea real de uma área contaminada por clorados, especialmente PCE na cidade de São Paulo/SP. Além de ter alcançado a maior degradação, essa proporção possibilita um consumo inferior de produtos (Sulfato de ferro heptahidratado e ácido cítrico anidro), reduzindo os custos do processo de remediação.

#### 5.4. Avaliação das condições experimentais avaliadas aplicadas na remediação de água subterrânea de área contaminada por PCE, localizado em São Paulo/SP

A etapa final do presente estudo foi a aplicação dos ensaios de bancada desenvolvidos em ensaios utilizando água subterrânea de uma área contaminada por organoclorados, especialmente PCE, a fim de direcionar a técnica de remediação mais assertiva para a área. Foram testadas outras duas metodologias, sendo uma utilizando o *reagente Fenton*, amplamente divulgado na área de GAC – Gerenciamento de áreas contaminadas como um método altamente reativo e eficiente na degradação de compostos orgânicos, apesar de suas limitações quanto à acidez do meio saturado. A outra metodologia foi aplicada apenas para verificar se a presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adicionado ao PS + Fe<sup>2+</sup> + Ácido cítrico melhoraria a eficiência de degradação, uma vez que sua reação em água gera calor, que é outro método de ativação do oxidante. Como a

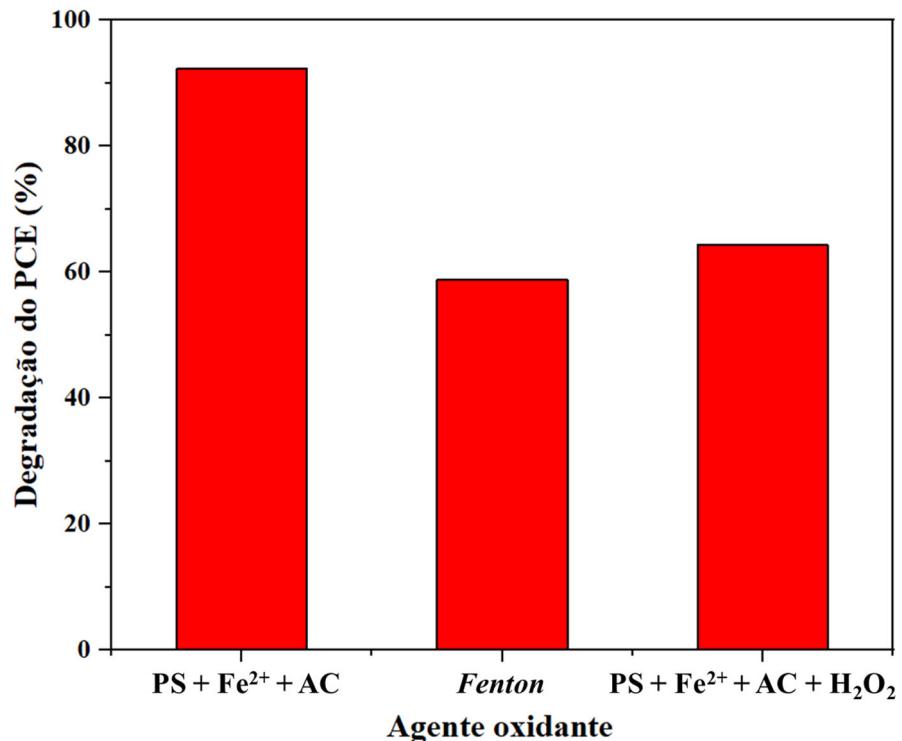
literatura aborda diversos casos de acoplamento de mais de uma metodologia de ativação a fim de maximizar a redução do contaminante na reação, optou-se por testar essa abordagem. A **Tabela 7** apresenta as concentrações iniciais de PCE na água subterrânea, obtidas a partir de análise no HPLC, como também as concentrações finais da amostra referente ao branco e dos ensaios conduzidos. Ressalta-se que foram realizadas coletadas em duplicata e a concentração apresentada é a média de ambas. As degradações (%) foram calculadas em função do branco ao final do ensaio de degradação (30 minutos). A **Figura 9** compara as degradações atingidas para cada um dos ensaios realizados.

Tabela 7 – Resultados dos ensaios realizados com água subterrânea contaminada por PCE.

Amostra	Concentração de PCE (mg.L <sup>-1</sup> )	Degradação (%)
Amostra inicial	184,5	-
Branco	58,2	-
PS + Fe <sup>2+</sup> + AC	4,3	92,3
Reagente <i>fenton</i>	23,9	58,9
PS + Fe <sup>2+</sup> + AC + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	21,3	63,4

Fonte: A autora.

Figura 9 – Comparaçāo das degradações atingidas pelos diferentes agentes oxidantes.



Fonte: A autora.

Inicialmente, observa-se a perda considerável por volatilização da amostra, quando comparada a concentração inicial e a concentração final do branco. Vale ressaltar que esse fenômeno não foi observado nos ensaios realizados a partir de efluente sintético, tendo a concentração final do branco se mantido praticamente igual à inicial.

O ensaio conduzido com persulfato ativado por íons ferrosos complexados por ácido cítrico apresentou uma eficiência de remoção do contaminante consideravelmente superior aos demais agentes oxidantes. Apesar do Reagente *Fenton* ser amplamente conhecido por sua reatividade e alta capacidade de degradação, o radical hidroxila gerado ( $E^0 = 2,8$  eV) pode ser menos oxidante que o radical sulfato, que tem seu potencial de oxidação variável entre 2,5 e 3,1 V (Guerra-Rodríguez *et al.*, 2018). Além disso, como mencionado anteriormente, o uso do ácido cítrico como complexante promove outras rotas de degradação, gerando outros radicais oxidantes, inclusive o radical hidroxila (Gu *et al.*, 2017). Dessa forma, supõe-se que uma densidade maior de radicais foi gerada no ensaio conduzido com persulfato ativado por  $\text{Fe}^{2+}$  complexado. Para validar essa hipótese, é recomendável realizar a caracterização dos radicais presentes do meio, através da Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR), que promove uma análise assertiva acerca da natureza e da densidade de cada radical presente no meio aquoso (Schneider *et al.*, 2020).

Já o experimento conduzido com persulfato ativado por  $\text{Fe}^{2+}$  complexado e presença de peróxido de hidrogênio apresentou eficiência inferior ao ensaio sem o  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Como a reação entre os íons ferrosos e o peróxido de hidrogênio em meio ácido é muito reativa, supõe-se que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente no meio rapidamente consumiu parte considerável dos íons de ferro presentes, impedindo a ativação do persulfato pelos mesmos (Leyva *et al.*, 2017).

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou a eficiência de alguns ácidos orgânicos como agentes complexantes dos íons ferrosos na ativação do persulfato de sódio como agente oxidante de compostos orgânicos halogenados, utilizando o percloroetileno como efluente modelo. Foram avaliadas diferentes proporções de persulfato de sódio para  $\text{Fe}^{2+}$  e ácido orgânico, bem como a atividade do ferro de valência nula como ativador do agente oxidante.

O ácido cítrico apresentou o melhor desempenho como agente complexante, alcançando altas eficiências de degradação em diferentes proporções com o persulfato de sódio, demonstrando sua estabilidade em diversas condições reacionais. Essa conclusão é de extrema relevância no contexto dos processos de remediação de áreas contaminadas, visto que, apesar da modelagem matemática e de testes preliminares permitirem a injeção de produtos em concentrações muito mais assertivas, o substrato saturado implica em variáveis difíceis de prever. Dessa forma, é possível haver áreas com produto com concentração acima da ótima, outras com concentrações inferiores. Como o ácido cítrico complexou os íons ferrosos, estabilizando sua atuação como ativador em uma ampla faixa de razões molares para o persulfato, isso torna o processo em larga escala consideravelmente mais viável.

Os outros ácidos (oxálico e salicílico) também apresentaram eficiência satisfatória na degradação do PCE nos testes de bancada. No entanto, além de exibirem atividade inferior ao ácido cítrico, também não se mantiveram estáveis como ele em diferentes razões molares.

Já os testes utilizando ferro de valência nula como ativador do persulfato de sódio demonstraram que a eficiência do metal como ativador foi proporcional à sua concentração no meio reacional, comparando as degradações de PCE alcançadas. No entanto, a partir dos cromatogramas, constatou-se a formação de subprodutos de menor peso molecular, sugerindo que o metal também atuou como agente redutor do composto clorado. Dessa forma, a redução na concentração do PCE não foi apenas referente à oxidação do produto por PS ativado por  $\text{Fe}^0$ , mas também de sua própria redução química a partir do metal. Sugere-se que estudos posteriores realizem testes reacionais apenas com  $\text{Fe}^0$ , a fim de verificar o efeito dos processos oxidativos e redutivos na degradação do composto clorado.

Finalmente, foram realizados testes de tratabilidade, utilizando água subterrânea de uma área contaminada por clorados, especialmente PCE, localizada em São Paulo/SP. O uso dos íons ferrosos complexados por ácido cítrico como ativador na proporção 10:1 de PS: $\text{Fe}^{2+}$  + AC

acarretou em uma degradação de 92,2% do percloroetileno do meio reacional em 30 minutos, se mostrando uma abordagem altamente eficiente e estável na remediação de áreas contaminadas por organoclorados. Vale ressaltar que, em áreas onde as substâncias químicas de interesse tenham uma natureza oxidável, é possível aplicar metodologias mais simples, como o persulfato de sódio não ativado. O uso dos íons ferrosos complexados foi importante nesse caso devido à natureza redutível da SQI principal da área, o percloroetileno, que é um composto de difícil oxidação.

O estudo desenvolvido em bancada e sua aplicação em escala piloto como tomada de decisão no processo de remediação por ISCO enfatiza a importância do desenvolvimento de soluções específicas para cada área de interesse, e que a pesquisa e a prática devem caminhar juntas na execução de projetos de remediação de sucesso.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEDI, Kamaleddin *et al.* Decomposition of chlorinated volatile organic compounds (CVOCs) using NTP coupled with TiO<sub>2</sub>/GAC, ZnO/GAC, and TiO<sub>2</sub>-ZnO/GAC in a plasma-assisted catalysis system. **Journal of Electrostatics**, [s. l.], v. 73, p. 80–88, 2015.
- AHILE, Ungwanen J. *et al.* A review on the use of chelating agents as an alternative to promote photo-Fenton at neutral pH: Current trends, knowledge gap and future studies. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 710, 2020.
- ARANZABAL, Asier *et al.* State of the art in catalytic oxidation of chlorinated volatile organic compounds. **Chemical Papers**, [s. l.], v. 68, n. 9, p. 1169–1186, 2014.
- BECKLEY, Lila; MCHUGH, Thomas. A conceptual model for vapor intrusion from groundwater through sewer lines. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 698, 2020.
- BOLOURANI, G. *et al.* Persulfate-based ISCO for field-scale remediation of NAPL-contaminated soil: Column experiments and modeling. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 449, n. August 2022, p. 1–12, 2023.
- BOUDOUCHE, Otmane *et al.* Influence of Soil Air Permeability Change on Soil Vapour Extraction Systems Design. **Clean - Soil, Air, Water**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 461–471, 2012.
- BOYJOO, Yash *et al.* A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 310, p. 537–559, 2017.
- BUSTILLO-LECOMPTE, Ciro Fernando; KAKAR, Durkhani; MEHRVAR, Mehrab. Photochemical treatment of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes (BTEX) in aqueous solutions using advanced oxidation processes: Towards a cleaner production in the petroleum refining and petrochemical industries. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 186, p. 609–617, 2018.
- CALIMAN, Florentina Anca *et al.* Soil and groundwater cleanup: Benefits and limits of emerging technologies. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 241–268, 2011.
- CHANG, Moonhee *et al.* The effect of prenatal TVOC exposure on birth and infantile weight: The Mothers and Children's Environmental Health study. **Pediatric Research**, [s. l.], v. 82, n. 3, p. 423–428, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/pr.2017.55>.
- CHAPMAN, Steven W. *et al.* Groundwater-surface water interaction and its role on TCE groundwater plume attenuation. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 91, n. 3–4, p. 203–232, 2007.
- CHEN, Lulu *et al.* Oxalic acid enhanced ferrous/persulfate process for the degradation of triclosan in soil: Efficiency, mechanism and a column study. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 473, n. July, 2023.
- CHEN, Xiaoqing; MURUGANANTHAN, Muthu; ZHANG, Yanrong. Degradation of p-

Nitrophenol by thermally activated persulfate in soil system. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 283, p. 1357–1365, 2016.

CIAMPI, Paolo *et al.* An integrated approach supporting remediation of an aquifer contaminated with chlorinated solvents by a combination of adsorption and biodegradation. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 9, n. 20, 2019.

COSTANZA, Jed *et al.* PCE oxidation by sodium persulfate in the presence of solids. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 44, n. 24, p. 9445–9450, 2010.

DANGI, Mohan B. *et al.* A comparison of the soil natural oxidant demand exerted by permanganate, hydrogen peroxide, sodium persulfate, and sodium percarbonate. **Environmental Challenges**, [s. l.], v. 7, n. January, 2022.

DEVI, Parmila; DAS, Umashankar; DALAI, Ajay K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 571, p. 643–657, 2016.

FERGUSON, J. F.; PIETARI, J. M.H. Anaerobic transformations and bioremediation of chlorinated solvents. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 107, n. 2, p. 209–215, 2000.

FU, Fenglian; DIONYSIOU, Dionysios D.; LIU, Hong. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 267, p. 194–205, 2014.

FURMAN, Olha S; TEEL, Amy L; WATTS, Richard J. Mechanism of base activation of persulfate. **Environmental science \& technology**, [s. l.], v. 44, n. 16, p. 6423–6428, 2010.

GADIPELLY, Chandrakanth *et al.* Pharmaceutical industry wastewater: Review of the technologies for water treatment and reuse. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 53, n. 29, p. 11571–11592, 2014.

GALDAMES, Alazne *et al.* Zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 17, n. 16, p. 1–23, 2020.

GERHARDT, Karen E. *et al.* Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: Potential and challenges. **Plant Science**, [s. l.], v. 176, n. 1, p. 20–30, 2009.

GIMÉNEZ, Jaime *et al.* **Economic assessment and possible industrial application of a (photo)catalytic process: A case study.** [S. l.: s. n.], 2019.

GU, Xiaogang *et al.* Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with Fe(III)–EDDS complex. **Research on Chemical Intermediates**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 1–13, 2017.

GUERRA-RODRÍGUEZ, Sonia *et al.* Assessment of sulfate radical-based advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: A review. **Water (Switzerland)**, [s. l.], v. 10, n. 12, 2018.

GUGGENHEIM, E A. The theoretical basis of Raoult's law. **Transactions of the Faraday Society**, [s. l.], v. 33, p. 151–156, 1937.

I. M. KOLTHOFF , A. I. MEDALIA, Helen Parks Raaen. Reaction between Ferrous Iron and Peroxides. IV. Reaction with Potassium Persulfate. **J. Am. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 73, n. 1844, p. 1733–1739, 1951.

IKEHATA, Keisuke; JODEIRI NAGHASHKAR, Naeimeh; GAMAL EL-DIN, Mohamed. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: A review. **Ozone: Science and Engineering**, [s. l.], v. 28, n. 6, p. 353–414, 2006.

IVANOV, S. *et al.* Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Sulfur- and Carbon-Codoped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, [s. l.], v. 11, n. 1, 2016.

KAMAL, Muhammad Shahzad; RAZZAK, Shaikh A.; HOSSAIN, Mohammad M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) - A review. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 140, p. 117–134, 2016.

KARIM, Ansaf V. *et al.* Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil. **Chemosphere**, [s. l.], v. 265, 2021.

KARPENKO, Olexandr *et al.* Chemical Oxidants for Remediation of Contaminated Soil and Water. A Review. **Chemistry & Chemical Technology**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 41–45, 2009.

KHAN, Faisal I.; HUSAIN, Tahir; HEJAZI, Ramzi. An overview and analysis of site remediation technologies. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 71, n. 2, p. 95–122, 2004.

KIM, Sang Chai; SHIM, Wang Geun. Catalytic combustion of VOCs over a series of manganese oxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 98, n. 3–4, p. 180–185, 2010.

LEYVA, Elisa *et al.* A Review on Chemical Advanced Oxidation Processes for Pharmaceuticals with Paracetamol as a Model Compound. Reaction Conditions, Intermediates and Total Mechanism. **Current Organic Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 1, p. 2–17, 2017.

LI, Yan *et al.* Activation of Persulfate for Groundwater Remediation: From Bench Studies to Application. **Applied Sciences (Switzerland)**, [s. l.], v. 13, n. 3, 2023.

LI, W. B.; WANG, J. X.; GONG, H. Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 148, n. 1–2, p. 81–87, 2010.

LIANG, Chenju *et al.* Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion. **Chemosphere**, [s. l.], v. 55, n. 9, p. 1225–1233, 2004.

LIM, Tak Hyoung; KIM, Sang Done. Trichloroethylene degradation by photocatalysis in annular flow and annulus fluidized bed photoreactors. **Chemosphere**, [s. l.], v. 54, n. 3, p. 305–312, 2004.

LIU, J. *et al.* A critical review on soil washing during soil remediation for heavy metals and organic pollutants. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 601–624, 2022.

LIU, Haizhou *et al.* In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 48, n. 17, p. 10330–10336, 2014.

LOMINCHAR, M. A. *et al.* Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 622–623, p. 41–48, 2018.

LUO, Moye *et al.* Bioremediation of chlorinated ethenes contaminated groundwater and the reactive transport modeling – A review. **Environmental Research**, [s. l.], v. 240, n. P2, p. 117389, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117389>.

MARCH OF DIMES REPORT CARD. [S. l.], 2019. Disponível em: [https://www.marchofdimes.org/materials/MOD2019\\_REPORT\\_CARD\\_and\\_POLICY\\_ACTIONS\\_BOOKLETv72.pdf](https://www.marchofdimes.org/materials/MOD2019_REPORT_CARD_and_POLICY_ACTIONS_BOOKLETv72.pdf).

MCHUGH, Thomas; LOLL, Per; EKLUND, Bart. Recent advances in vapor intrusion site investigations. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 204, p. 783–792, 2017.

MILLER, Carol J. *et al.* A review of volatile organic compound contamination in post-industrial urban centers: Reproductive health implications using a detroit lens. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 17, n. 23, p. 1–21, 2020.

MONTERO-MONTOYA, Regina; LÓPEZ-VARGAS, Rocío; ARELLANO-AGUILAR, Omar. Volatile organic compounds in air: Sources, distribution, exposure and associated illnesses in children. **Annals of Global Health**, [s. l.], v. 84, n. 2, p. 225–238, 2018.

MUKHERJEE, Ritika *et al.* A review on synthesis, characterization, and applications of nano zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 46, n. 5, p. 443–466, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/10643389.2015.1103832>.

MULLIGAN, C. N.; YONG, R. N.; GIBBS, B. F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation. **Engineering Geology**, [s. l.], v. 60, n. 1–4, p. 193–207, 2001.

OJALA, Satu *et al.* Catalysis in VOC abatement. **Topics in Catalysis**, [s. l.], v. 54, n. 16–18, p. 1224–1256, 2011.

PARDO, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Fate of iron and polycyclic aromatic hydrocarbons during the remediation of a contaminated soil using iron-activated persulfate: A column study. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 566–567, p. 480–488, 2016.

PENG, Fei *et al.* New insights into persulfate decomposition by soil minerals: radical and non-radical pathways. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 30, n. 19, p.

55922–55931, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26347-0>.

PENG, Hongjiang *et al.* Oxidation and mechanism of decabromodiphenyl ether (BDE209) by thermally activated persulfate (TAP) in a soil system. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 306, p. 226–232, 2016.

POPEK, Emma. Environmental Chemical Pollutants. *In: SAMPLING AND ANALYSIS OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL POLLUTANTS.* [S. l.: s. n.], 2018. p. 13–69.

RANC, Bérénice *et al.* Comparison of the effectiveness of soil heating prior or during in situ chemical oxidation (ISCO) of aged PAH-contaminated soils. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 12, p. 11265–11278, 2017.

REN, Lixia *et al.* Enhanced electrokinetic technologies with oxidization-reduction for organically-contaminated soil remediation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 247, p. 111–124, 2014.

RIVETT, Michael O. *et al.* Review of unsaturated-zone transport and attenuation of volatile organic compound (VOC) plumes leached from shallow source zones. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 123, n. 3–4, p. 130–156, 2011.

ROBINSON, Clare *et al.* pH control for enhanced reductive bioremediation of chlorinated solvent source zones. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 407, n. 16, p. 4560–4573, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.029>.

RUCKART, Perri Zeitz *et al.* Evaluation of contaminated drinking water and male breast cancer at Marine Corps Base Camp Lejeune, North Carolina: A case control study. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 1–10, 2015.

SCHNEIDER, Jéssica Tamara *et al.* Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 22, n. 27, p. 15723–15733, 2020.

SCHOLZ, Roland W.; SCHNABEL, Ute. Decision making under uncertainty in case of soil remediation. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 80, n. 2, p. 132–147, 2006.

SONG, Yue *et al.* Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An in situ pilot-scale study. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 355, n. June 2018, p. 65–75, 2019.

TANG, Xianjin *et al.* Application of iron-activated persulfate oxidation for the degradation of PCBs in soil. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 279, p. 673–680, 2015.

TRAN, Thien *et al.* Iron-activated persulfate oxidation degrades aqueous Perfluorooctanoic acid (PFOA) at ambient temperature. **Chemosphere**, [s. l.], v. 281, n. April, 2021.

TSITONAKI, Aikaterini *et al.* In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 55–91, 2010.

USEPA. **Exposure Factors Handbook.** [S. l.], 1997. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recorddisplay.cfm?deid=12464>.

USHANI, Uthirakrishnan *et al.* Sulfate radicals-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: A state-of-the-art review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 402, n. March, 2020.

WANG, Hengyi *et al.* Ascorbic acid enhanced ferrous/persulfate system for degradation of tetracycline contaminated groundwater. **RSC Advances**, [s. l.], v. 12, n. 50, p. 32210–32218, 2022.

WANG, Peng *et al.* Mechanism of trichloroethylene degradation in Fe(II)-activated peroxyomonosulfate coupled with citric acid system in the presence of surfactants. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 29, n. 35, p. 53176–53190, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19566-4>.

WANG, Bing *et al.* Modified nanoscale zero-valent iron in persulfate activation for organic pollution remediation: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 28, n. 26, p. 34229–34247, 2021.

WANG, Jing *et al.* Phytoremediation of petroleum polluted soil. **Petroleum Science**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 167–171, 2008.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Activation of persulfate (PS) and peroxyomonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 334, n. November 2017, p. 1502–1517, 2018.

WU, Hao *et al.* Persulfate Oxidation for the Remediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soils. **Pol. J. Environ. Stud.**, [s. l.], v. 25, n. 2, p. 851–857, 2016.

YEN, Chia Hsien *et al.* Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 186, n. 2–3, p. 2097–2102, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.129>.

YU, Miao; TEEL, Amy L.; WATTS, Richard J. Activation of Peroxyomonosulfate by Subsurface Minerals. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 191, p. 33–43, 2016.

YUAN, Luzi *et al.* An overview of in situ remediation for groundwater co-contaminated with heavy metals and petroleum hydrocarbons. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 349, n. October 2023, 2024.

YUKSELEN-AKSOY, Yeliz; REDDY, Krishna R. Electrokinetic delivery and activation of persulfate for oxidation of PCBs in clayey soils. **Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering**, [s. l.], v. 139, n. 1, p. 175–184, 2013.

ZHANG, Yong Qing *et al.* Effect of chelating agent on oxidation rate of aniline in ferrous ion activated persulfate system at neutral pH. **Journal of Central South University**, [s. l.], v. 21,

n. 4, p. 1441–1447, 2014.

ZHOU, Zhou *et al.* Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 372, n. January, p. 836–851, 2019.