

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

Edson Martins Barbosa de Sousa

**Aplicação da técnica de oxidação química *in situ* com persulfato de sódio para  
remediação de aquíferos contaminados por compostos orgânicos: Uma revisão**

São Paulo

2022

**Aplicação da técnica de oxidação química *in situ* com persulfato de sódio para remediação de aquíferos contaminados por compostos orgânicos: Uma revisão**

**Versão Corrigida**

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.

Orientadora: Prof(a). Dr(a). Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

São Paulo

2022

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.

#### Catálogo-na-publicação

Sousa, Edson Martins Barbosa de

Aplicação da técnica de oxidação química in situ com persulfato de sódio para remediação de aquíferos contaminados por compostos orgânicos: Uma revisão / E. M. B. Sousa -- São Paulo, 2022.

75 p.

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

1.Contaminação 2.Remediação do Solo 3.Aquíferos 4.Oxidação 5.Solo  
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, primeiramente, pela vida e misericórdia, pela força e oportunidade de ter a todos que zelo e tenho carinho, com saúde e amor. Quão grato sou a ti Senhor.

Ao meus pais, Maria do Socorro e Edson Barbosa, que com toda a simplicidade e humildade me mostraram a importância da educação e da dedicação a mesma. Por sempre estarem ao meu lado e por sempre me incentivarem. Com todo meu amor e carinho.

A Jéssica Figueiredo, pela paciência, pelo carinho, pelo respeito, pela dedicação e por me ajudar, sempre. Você foi e é muito importante para mim.

Aos amigos Ícaro Taranto, Hector Taranto, Leonardo Brasil, Vinícius Candido, Gilson Júnior, Diego Aquino e Udo Adler pela boa e duradoura amizade. Que possamos viver essa amizade por longos anos, obrigado pelo incentivo.

A Prof(a) Dr(a) Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues, por aceitar conduzir este trabalho, sempre com paciência e boa vontade. Agradeço imensamente sua disposição para ensinar e orientar, sem qual este trabalho não seria possível.

À USP, a todos os envolvidos na elaboração desse curso, em especial às Prof(as) Marilda, Luísa e Patrícia. Muito obrigado pela dedicação e empenho.

Aos professores do curso do MBA em Gestão de Áreas Contaminadas da Universidade de São Paulo, pela excelência da qualidade técnica e pela possibilidade de transmitir conhecimento.

Aos colegas de turma, em especial ao Gian Pietro Benevento, pela camaradagem e motivação. Um grande abraço!

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## RESUMO

SOUSA, E. M. B. **Aplicação da técnica de oxidação química *in situ* com persulfato de sódio para remediação de aquíferos contaminados por compostos orgânicos: Uma revisão.** 2022. 75f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Buscou-se realizar uma revisão bibliográfica acerca da técnica de oxidação química *in situ* (ISCO) com persulfato de sódio para remediação de aquíferos contaminados com compostos orgânicos, destacando-se os conceitos teóricos e métodos empregados, de modo a avaliar o estado da arte desta técnica de remediação. Assim, foram apresentadas as principais características do oxidante e o comportamento do mesmo em subsuperfície. Para tanto, a pesquisa incluiu a análise sobre as formas de ativação do persulfato já consolidadas, bem como as formas de ativação que estão sendo pesquisadas com foco no tratamento de áreas contaminadas. Utilizando a plataforma *ScienceDirect*, foi realizado levantamento de 60 artigos, no período entre 2019 e 2021, tendo por objetivo analisar a evolução do conhecimento nesse tema, bem como as lacunas ainda existentes. Após análise, foram selecionados 13 artigos representativos da abordagem inovadora da tecnologia. Concluiu-se que diversas formas de aplicação do persulfato de sódio para remediação *in situ* de compostos orgânicos foram desenvolvidas, além das formas já convencionais e difundidas para ativação do agente remediador, ampliando o conhecimento sobre a técnica e suas particularidades, permitindo uma remediação sustentável. Sugeriu-se que pesquisas no âmbito de aplicações em campo fossem estudadas, para avanço no desenvolvimento da tecnologia ISCO.

**Palavras-chave:** Remediação Ambiental. Persulfato de Sódio. Compostos Orgânicos. Oxidação química *in situ*. Compostos emergentes.

## ABSTRACT

SOUSA, E. M. B. **Application of the *in situ* chemical oxidation technique with sodium persulfate for remediation of aquifers contaminated by organic compounds: A review.** 2022. 75f. Monografia (MBA em Gestão de Áreas Contaminadas, Desenvolvimento Urbano Sustentável e Revitalização de Brownfields) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

This project seeks to conduct a literature review on the technique of chemical oxidation in situ (ISCO) with sodium persulfate for remediation of aquifers contaminated with organic compounds, based on bibliographic research, aiming at theoretical concepts and methods, in order to evaluate the state of the art of this remediation technique. There will also be a presentation of the main characteristics of the oxidant and its behavior in the subsurface. Therefore, the research includes the analysis of the already consolidated forms of activation of persulfate, as well as the forms of activation that are being researched with a focus on the treatment of contaminated areas. Using the *ScienceDirect* platform, a survey of 60 articles was carried out, in the period between 2019 and 2021, with the objective of analyzing the evolution of knowledge on this topic, as well as the gaps that still exist. After analysis, 13 articles representing the innovative approach to technology were selected. It was concluded that several ways of applying sodium persulfate for in situ remediation of organic compounds were developed, in addition to the already conventional and widespread ways for activating the remediating agent, expanding the knowledge about the technique and its particularities, allowing a sustainable remediation. It was suggested that research in the field of field applications be studied, to advance the development of ISCO technology.

**Keywords:** Environmental Remediation. Sodium Persulfate. Organic compounds. Chemical oxidation in situ. Emerging compounds.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do persulfato.....	20
Figura 2 – Exemplificação da aplicação ISCO de persulfato ativado por calor.....	24
Figura 3 – Remoção do MTBE pelo persulfato de sódio (4 g/L) após 48 h em diferentes temperaturas de ativação (esquerda) e decomposição do persulfato nos mesmos sistemas (direita). ....	25
Figura 4 – Esquema geral da diatomita modificada .....	28
Figura 5 – Imagem obtida por microscopia de varredura eletrônica para avaliação das estruturas das diatomitas – A diatomita bruta (a e b) e a CAT-20 (c e d)– a) e c) apresentam aumento em 2000 vezes, b) e d) apresentam aumento em 3000 vezes.....	29
Figura 6 – Método de ativação solar foto-fenton de persulfato de sódio para remoção de carpemazepina em águas residuárias domésticas – apresentação dos caminhos de reação. ....	31
Figura 7 – Seção transversal esquemática de aplicações de poços de injeção .....	41
Figura 8 – Disposição da malha de pontos de injeção para aplicação <i>in situ</i> .....	41
Figura 9 – Áreas temáticas observadas entre 2019 e 2021 relacionadas as publicações.....	47
Figura 10 – Tipos de publicações observadas entre os anos de 2019 - 2021 .....	48
Figura 11 – Fator de impacto e CiteScore das publicações levantadas .....	49
Figura 12 – Distribuição das publicações do <i>ScienceDirect</i> por país. ....	50
Figura 13 – Liberação sustentada por persulfato, através de pellets feitos de materiais inorgânicos. ..	52
Figura 14 – Mecanismo de ativação do persulfato a partir de oxídidos de grafeno adsorvidos com sais de ferro. ....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físicas e químicas do persulfato de sódio. ....	20
Tabela 2 – Degradação de vários orgânicos por persulfato ativado eletroquimicamente. ....	33
Tabela 3 – Fator de impacto e <i>CiteScore</i> das publicações levantadas na plataforma <i>ScienceDirect</i> . ....	45
Tabela 4 – Categorias das publicações levantadas no período de 2019 a 2021. ....	45
Tabela 5 - Categorias das publicações definidas pela plataforma <i>ScienceDirect</i> .....	46
Tabela 6 - Publicações feitas por países na plataforma <i>ScienceDirect</i> entre 2019-2021. ....	50
Tabela 7 – Formas inovadoras de ativação do persulfato verificadas nos trabalhos levantados. ....	53



## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CBZ	Carpemazepina
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CRM	Controlled Release Materials
CS	<i>CiteScore</i>
FI	Fator de Impacto
FIESP	Federação das Indústrias do Estado de São Paulo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISCO	<i>In Situ</i> Chemical Oxidation
ITRC	Interstate Technology and Regulatory Council
LV	Latossolo Vermelho
MAH/PS	Metodologia de Ativação Alcalina para Persulfato de Sódio
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MTBE	Éter metil terc-butílico
PCB	Bifenila Policlorada
PFOA	Ácido perflurooctanóico
POA	Processos Oxidativos Avançados
PS	Persulfato
TC	Tetraciclina
TPH	Hidrocarbonetos totais de petróleo
UV	Luz Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{NaMnO}_4$	Permanganato de sódio
$\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$	Íon Persulfato
$\text{KMnO}_4$	Permanganato de Potássio
$\text{O}_3$	Ozônio
$\text{SO}_4^{\bullet -}$	Íon Sulfato
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Persulfato de Sódio
g/mL	gramas por mililitro
pH	Potencial Hidrogeniônico
Zn	Zinco
Co	Cobalto
Fe	Ferro
$\text{Fe}^0$	Ferro Metálico
$\text{Fe}^{+3}$	Ferro Férrico
$\text{Fe}^{+2}$	Ferro Ferroso
Ag	Prata
Cu	Cobre
Mn	Manganês
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnetita
Nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Nano-magnetita
$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Goethita
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Sulfato ferroso hidratado
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto Férrico hexahidratado
NaOH	Hidróxido de Sódio
$\text{mol.L}^{-1}$	Mol por litro
$\text{IrO}_2$	Dióxido de Irídio
$\text{RuO}_2$	Dióxido de rutênio
$\text{TiO}_2$	Dióxido de titânio
AC	Carvão Ativado

TCE	Tricloroetileno
CuS	Sulfeto de Cobre
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de Cálcio
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Íon Carbonato
GO	Óxidos de Grafeno
GO-Fe(II)	Óxidos de Grafeno com Ferro Ferroso Adsorvido
GO-Fe(III)	Óxidos de Grafeno com Ferro Férrico Adsorvido
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Bicarbonato
CaO	Óxido de Cálcio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Principal.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>A oxidação química <i>in situ</i> (ISCO) utilizando persulfato .....</b>	<b>18</b>
<b>4.1</b>	<b>O uso do persulfato de sódio como agente remediador <i>in situ</i>.....</b>	<b>19</b>
<b>4.2</b>	<b>Mecanismos de reação do persulfato de sódio e suas formas de ativação .....</b>	<b>19</b>
4.2.1	Aplicação direta de persulfato não ativado.....	21
4.2.2	Ativação alcalina do persulfato .....	22
4.2.3	Ativação do persulfato por calor .....	23
4.2.4	Ativação do persulfato por ferro.....	26
4.2.5	Ativadores do persulfato à base de minerais .....	27
4.2.6	Ativação do persulfato por luz ultravioleta .....	30
4.2.7	Ativação com peróxido de hidrogênio .....	31
<b>4.3</b>	<b>Métodos de ativação inovadores e exclusivos para persulfato.....</b>	<b>33</b>
4.3.1	Ativação eletroquímica do persulfato.....	33
4.3.2	Ativação por radiação .....	34
4.3.3	Ativação do persulfato por ultrassom, carvão ativado e outros métodos .....	35
<b>4.4</b>	<b>Compostos orgânicos tratados em aquíferos com persulfato .....</b>	<b>37</b>
<b>4.5</b>	<b>Vantagens e desvantagens da aplicação do persulfato <i>in situ</i> em aquíferos.....</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>44</b>
<b>6.1</b>	<b>Análise das métricas relacionadas aos trabalhos levantados.....</b>	<b>47</b>
<b>6.2</b>	<b>Análise dos avanços recentes nos processos de oxidação química relacionados ao persulfato .....</b>	<b>51</b>
<b>6.3</b>	<b>Avaliação do atual estado da arte baseado nos dados levantados.....</b>	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>62</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>63</b>
	<b>ANEXO I.....</b>	<b>72</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação subterrânea por compostos químicos representa uma preocupação para a qualidade da saúde humana e ambiental, sendo reconhecido como um problema generalizado nas mais diversas atividades industriais. Um processo de contaminação está relacionado pelo descumprimento de boas práticas, pelas atividades produtivas e não produtivas da sociedade, pelo desconhecimento de outrora dos meios seguros para o manejo de substâncias perigosas, pela ocorrência de perdas durante processos produtivos ou de armazenamento, ou de forma acidental (FIESP, 2014; IPT, 2014; MMA, 2020).

Essas diversas fontes de contaminação advindas dos processos de industrialização, associadas aos recursos hídricos escassos e aos riscos socioambientais envolvidos, fizeram com que as áreas contaminadas fossem tratadas com atenção. No final da década de 70, casos como do Love Canal trazem à repercussão internacional a questão das áreas contaminadas, onde receptores residenciais foram expostos a resíduos industriais (CORTES et al., 2011; IPT, 2014).

Diversos aparatos legais foram desenvolvidos ao redor do mundo, para controlar, coibir e gerenciar as áreas contaminadas e suas consequências. No Brasil, a Resolução CONAMA nº 420/2009 estabeleceu a gestão de áreas contaminadas descentralizada e aderente às diferentes atribuições de cada esfera governamental, sendo que as responsabilidades são distintas, contudo com objetivo em comum (MMA, 2020).

A partir dessas medidas, ocorreu o gradual desenvolvimento de normatizações, pesquisas e desenvolvimento das etapas do gerenciamento de áreas contaminadas, permitindo o amadurecimento do conhecimento técnico sobre o tema e o desenvolvimento tecnológico. Destaca-se o apoio da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) nesse sentido, elaborando normas orientadoras específicas para diversas etapas do gerenciamento de áreas contaminadas como construção de poços (ABNT, 2008, 2007), amostragem de águas subterrâneas (ABNT, 2010), modelo conceitual (ABNT, 2022), avaliação preliminar (ABNT, 2021), investigação confirmatória (ABNT, 2011), investigação detalhada (ABNT, 2013a), avaliação de risco à saúde (ABNT, 2013c), para elaboração do plano de intervenção (ABNT, 2020a), e para desativação total ou parcial de empreendimentos com potencial de contaminação (ABNT, 2020b).

Uma vez constatada pela avaliação de risco que as concentrações de determinados contaminantes podem representar riscos à saúde humana ou riscos ao ambiente, ou observada a presença de fase livre, é necessária a aplicação de medidas de intervenção para redução das concentrações a níveis aceitáveis (CORREA, 2017). Desse modo, várias técnicas de

remediação foram desenvolvidas para remediação dos mais diversos tipos de contaminantes (FIESP, 2014; IPT, 2014).

Dentre as técnicas desenvolvidas para remediação pode-se citar as tradicionais associadas à contenção, escavação e tratamento *off-site* do meio contaminado (IPT, 2014), bem como tecnologias de remediação *in situ* utilizadas para remoção de massa de contaminantes em áreas impactadas. Neste último caso, tem-se a remoção de contaminantes por bombeamento e tratamento (CORREA, 2017; IPT, 2014), biorremediação (CORREA, 2017; IPT, 2014; SPILBORGH, 1997), fitorremediação (IPT, 2014), extração de vapores do solo (*soil vapor extraction*), aspersão de ar (*air sparging*) (CORREA, 2017; IPT, 2014), extração multifásica (*multi-phase extraction*) (CORREA, 2017; IPT, 2014), dessorção térmica, oxidação e redução química, barreiras reativas, entre outras (CORREA, 2017; IPT, 2014; RODRIGUEZ, OLIVEIRA, NASCIMENTO, 2012; SIEGRIST, 2011).

A seleção de tecnologias para remediação baseia-se no conhecimento das características geológica e hidrogeológica do local, nas características físico-químicas do contaminante, no volume da contaminação inserida no meio, tempo de exposição, análise do meio físico superficial e subterrâneo e extensão da pluma (IPT, 2014; SPILBORGH, 1997).

A eficiência de uma técnica de remediação *in situ* pode ser comprometida quando essa é aplicada enquanto a fonte primária de contaminação está ativa. Desse modo, no momento da implantação e operação de uma técnica de remediação, devem estar controlados os aportes das substâncias químicas de interesse para remediação, para que a redução de massa dessas substâncias seja efetiva (IPT, 2014).

Dentre as técnicas de remediação, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), tendo a Oxidação Química *In Situ* (*In Situ Chemical Oxidation* - ISCO) como à injeção de oxidante químico de maneira direta no meio contaminado, objetivando a mineralização dos compostos agressores ou, pelo menos, sua transformação em espécies menos nocivas ao meio ambiente (ALMEIDA FILHO, 2015; MENDES e ARAÚJO, 2018; MAGALHÃES, OLIVEIRA, 2015; PUGAS, 2015; RODRIGUEZ, OLIVEIRA e NASCIMENTO, 2012).

Nesse contexto, o objeto dessa pesquisa foi a realização de uma revisão bibliográfica crítica sobre a tecnologia da ISCO, utilizando persulfato de sódio como agente oxidante para descontaminação de compostos orgânicos em aquíferos. O referido oxidante foi selecionado pela sua extensa aplicação comercial, podendo ter aplicação real direta em sites contaminados das inovações pesquisadas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Principal**

O objetivo principal desta pesquisa foi a realização de uma revisão a partir do levantamento bibliográfico sistematizado sobre a aplicação da técnica de ISCO utilizando persulfato de sódio para remediação de aquíferos contaminados por compostos orgânicos, avaliando aspectos sobre sua aplicação e limitações da técnica.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Como objetivos específicos, tem-se:

- a) Levantamento sobre as principais formas de ativação do persulfato para função de agente remediador em aquíferos;
- b) Levantamento das inovações nas formas de ativação do persulfato para função de agente remediador em aquíferos;
- c) Levantamento dos principais compostos orgânicos tratados com essa técnica;
- d) O atual estado da arte para fins de remediação de áreas contaminadas.

### **3 JUSTIFICATIVA**

Essa pesquisa se justifica, pois, entende-se ser relevante o estado da ciência, estado da prática e a eficácia desta tecnologia, uma vez que essa metodologia é difundida para tratamentos de compostos orgânicos, o que exige maiores esforços para ampliar o conhecimento da referida técnica, expandindo o entendimento para aplicações eficazes do persulfato de sódio na remediação ambiental. Em última análise, esse estudo contribuirá para o uso mais eficaz e eficiente da tecnologia, revelando novos campos a serem pesquisados e para reduzir os custos na implementação desta técnica de remediação.



#### 4 A oxidação química *in situ* (ISCO) utilizando persulfato

A oxidação química *in situ* (ISCO) consiste na introdução de oxidantes fortes no meio insaturado ou diretamente no aquífero, a fim de atingir diretamente a fonte de contaminação, transformando contaminantes do solo ou da água subterrânea em espécies químicas menos prejudiciais (HULING; PIVETZ, 2006; SETHI; DI MOLFETTA, 2019). Esta técnica pode ser uma tecnologia eficaz para tratamento de contaminantes orgânicos, tanto do solo quanto da água subterrânea (TSITONAKI et al.; 2010), mas para tanto, depende das características e concentrações dos contaminantes, do devido entendimento do modelo conceitual do site estudado, da correta caracterização do local impactado e da massa de contaminantes existente (ITRC, 2020; SETHI; DI MOLFETTA, 2019; TSITONAKI et al.; 2010).

Embora a ISCO tenha um desenvolvimento em pesquisa ao longo dos anos, é uma técnica que possui uma contínua história de desenvolvimento. O primeiro passo na evolução da ISCO envolveu pesquisa e desenvolvimento para adaptar o uso de oxidantes químicos como peróxido de hidrogênio e ozônio para tratar compostos orgânicos em águas subterrâneas que foram bombeadas para a superfície e armazenado em tanques reatores, numa espécie de tratamento *ex situ* (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011; TSITONAKI et al.; 2010).

O conceito subjacente à ISCO foi patenteado em 1986, com sua primeira aplicação comercial *in situ* de peróxido de hidrogênio ocorrendo em 1984 para tratar águas subterrâneas contaminadas com formaldeído (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011). Desde então, diversas pesquisas têm sido desenvolvidas para otimizar a técnica, mitigar incertezas relacionadas a geração de subprodutos tóxicos, desenvolvimentos de tecnologias sinérgicas e aplicação de novos tipos de oxidantes e ativadores.

Os oxidantes mais comumente usados e comercialmente disponíveis são: reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe (II)}$ ); permanganato de potássio ou sódio ( $\text{KMnO}_4$  ou  $\text{NaMnO}_4$ ); ozônio ( $\text{O}_3$ ) e persulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) (SETHI; DI MOLFETTA, 2019). Cada agente oxidante possui características específicas, dentre elas a cinética de reação, a durabilidade da ação oxidativa no meio, custos operacionais e de segurança, e seu potencial oxidativo (HULING; PIVETZ, 2006; SETHI; DI MOLFETTA, 2019; TSITONAKI et al.; 2010).

A ISCO envolvendo persulfato é uma tecnologia emergente e, em geral, a literatura revisada por pares ainda é reduzida e há poucos relatos de estudos em escala de campo. As características do persulfato como agente remediador, suas formas de ativação, os compostos degradados, assim com suas vantagens e desvantagens serão apresentadas a seguir.

#### 4.1 O uso do persulfato de sódio como agente remediador *in situ*

Marcelin Berthelot em 1878 descobriu o ácido persulfúrico ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), criado a partir da eletrólise de sais de sulfato. Os sais de persulfato se dissociam em soluções aquosas para formar o ânion persulfato. O íon peroxidissulfato ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) ou persulfato, é um oxidante forte ( $E_h = 2,1 \text{ V}$ ), que permite gerar, a partir de condições específicas de reação, radicais livres de sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $E_h = 2,6 \text{ V}$ ) (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011; TSITONAKI et al., 2010).

O persulfato pode ser encontrado na forma de sais de sódio, potássio ou amônio. A forma mais utilizada na ISCO é o persulfato de sódio, graças a sua maior solubilidade em água e aos produtos residuais menos impactantes. A solubilidade do persulfato de potássio é inviável por ser muito baixa para aplicações ambientais, e a reação do persulfato de amônio resultará em um resíduo de amônia, um produto de reação indesejável (HULING; PIVETZ, 2006; SIEGRIST; CRIMI, SIMPKIN; 2011, TSITONAKI et al., 2010).

Em grande parte dos casos, vários agentes tanto os tradicionais como calor, luz ultravioleta, pH alto, peróxido de hidrogênio e metais de transição; como ainda os em desenvolvimento como ultrassom, carvão ativado e persulfato eletroquimicamente ativado, são usados para ativar o íon persulfato e gerar o radical sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) e outros intermediários reativos, também denominados persulfato ativado, ou seja, aos intermediários reativos que são criados pelo uso auxiliar de ativação (MATZEK; CARTER, 2016; SETHI; DI MOLFETTA, 2019; SIEGRIST; CRIMI; SIMPKIN, 2011; TSITONAKI et al., 2010). Enquanto o não ativado é o íon persulfato livre (sozinho), sem auxílios de ativadores.

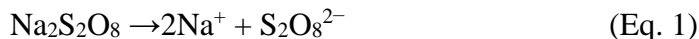
#### 4.2 Mecanismos de reação do persulfato de sódio e suas formas de ativação

Embora uma descrição aprofundada sobre a química do persulfato não seja objetivo desta pesquisa, faz-se necessário o entendimento dos fatores determinantes e das reações fundamentais para as aplicações ISCO.

As propriedades físicas e químicas importantes do persulfato de sódio são apresentadas na Tabela 1, tais como solubilidade, densidade da solução e forma física como é comercializada. O persulfato é mais comumente provido como um sal de sódio sólido ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) (HULING; PIVETZ, 2006; SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011). Soluções de persulfato de amônio e persulfato de potássio estão disponíveis, contudo, como já apresentado, são indesejáveis para ISCO, em função da geração de produtos residuais impactantes e da baixa solubilidade.

Quando dissolvido em água, o persulfato de sódio se dissocia em cátions de sódio e ânions persulfato (Equação 1), que é um oxidante forte e relativamente estável, em solução

aquosa em temperatura ambiente e pH neutro (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011; TSITONAKI et al, 2010). A Figura 1 apresenta a estrutura molecular do persulfato. O potencial de oxidação para a Equação (2) é estimado em 2,01 V.

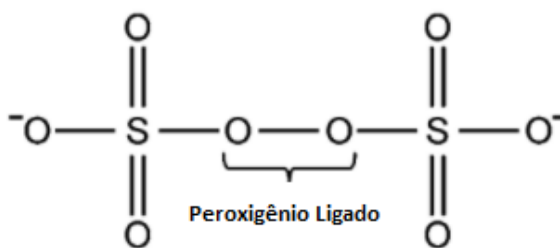


**Tabela 1** – Propriedades físicas e químicas do persulfato de sódio.

Propriedade	Valor
Forma física	Sólido cristalino branco
Peso molecular	238,1 g/mol
Limite de solubilidade 0°C	37 % em massa
25°C	42 % em massa
50°C	46 % em massa
Densidade da Solução 10 % em massa	1.067 g/mL
20 % em massa	1.146 g/mL
30 % em massa	1.237 g/mL
40 % em massa	1.340 g/mL

Fonte: SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011 apud BLOCK<sup>1</sup>, 2006.

**Figura 1** – Estrutura molecular do persulfato.



Fonte: Adaptado de SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011.

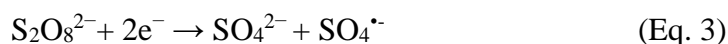
A reação do persulfato é complexa, podendo envolver a reação direta entre o composto orgânico alvo e o oxidante, assim como a decomposição do oxidante em radicais livres altamente reativos que podem degradar os compostos orgânicos alvos (HULING; PIVETZ, 2006; TSITONAKI et al., 2010).

<sup>1</sup> Block PA. 2006. Peroxygen Talk. FMC Corporation. <http://www.envsolutions.fmc.com/Klozur/ResourceCenter.aspx>.

#### 4.2.1 Aplicação direta de persulfato não ativado

O persulfato é notório por reagir diretamente com alguns compostos onde nenhum intermediário radical parece desempenhar algum papel (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011; MATZEK; CARTER, 2016). O alto potencial de redução indica que o persulfato é um forte agente oxidante aquoso que torna muitas reações de oxidação termodinamicamente favoráveis. Contudo, muitas reações diretas ocorrem em taxas que são cineticamente lentas e que a decomposição do oxidante em radicais livres pode melhorar drasticamente a taxa em que ocorrem as reações de oxidação (HULING, PIVETZ, 2006; TSITONAKI et al., 2010).

A reação direta do ânion persulfato com produtos orgânicos que não envolvem intermediários radicais também pode ser realizada, com menor eficiência. Provavelmente a reação de transferência de elétrons mais importante do persulfato parece ser a partir de um processo de transferência de um elétron, normalmente com um metal de transição, radical ou outro reagente, resultando na produção de um radical de sulfato ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) por meio da reação na Equação 3.



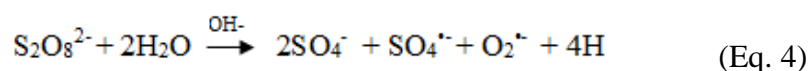
Acredita-se que as reações prossigam por meio de uma reação de transferência de um elétron, resultando na clivagem da ligação de peroxigênio dentro da molécula de persulfato. Normalmente, um ânion sulfato e um radical sulfato são liberados como produtos, bem como um metal de transição oxidado (MATZEK; CARTER, 2016; SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011).

A química da reação do persulfato depende do pH. No entanto, a avaliação dos efeitos do pH é complexa pelo fato de que as reações de persulfato afetam diretamente o pH da solução. O sulfato é o principal subproduto inorgânico das reações com persulfato e é uma base conjugada extremamente fraca. Desse modo, onde os prótons são produzidos a partir de reações de persulfato, há potencial para uma queda no pH da solução. As reações de decomposição variam com a concentração de persulfato, pH e oxigênio, e pode ser produzido peróxido de hidrogênio ou peroximonossulfato (TSITONAKI et al., 2010).

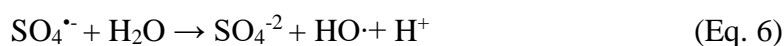
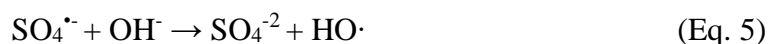
Sem ativação, o ânion persulfato reagirá com alguns produtos químicos orgânicos, contudo em menor grau de remoção quando o obtido usando persulfato ativado devido ao menor potencial de oxidação do ânion persulfato. A seguir serão apresentadas as diferentes formas de ativação do persulfato.

#### 4.2.2 Ativação alcalina do persulfato

O persulfato ativado por base é uma das técnicas mais frequentemente usadas para remediação *in situ* e é normalmente realizada pela aplicação de hidróxido de sódio ou potássio para elevar o pH entre 11 e 12. A base catalisa a hidrólise de uma molécula de persulfato, formando o intermediário hidroperóxido ( $\text{HO}_2^-$ ), que por sua vez reage com outra molécula de persulfato em uma transferência de um elétron gerando um radical sulfato (Equação 4) (HULING; PIVETZ, 2006; MATZEK; CARTER, 2016; SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011).



A reação é de segunda ordem em relação ao persulfato e hidróxido de sódio. Os radicais hidroxila são gerados a partir de radicais sulfato (Equação 5), que são espécies reativas primárias em condições básicas. Os radicais sulfato reagem com a água em todos os pH, gerando radicais hidroxila (Equação 6) (MATZEK; CARTER, 2016; TSITONAKI et al, 2010).



A manutenção da ativação básica pode demandar base adicional para neutralizar a capacidade tampão natural do solo e da água ou o ácido sulfúrico gerado a partir de reações de persulfato. Níveis elevados de base podem causar mudanças nas concentrações de metais e na dispersão do solo, bem como aumentar a formação de espécies aceptoras de elétrons, causando diminuição da degradação do analito (FURMAN et al., 2011; QI et al., 2014; TSITONAKI et al., 2010).

Desse modo, mesmo que proporções elevadas de base para ativação do persulfato aumentem espécies oxidantes reativas, num dado sistema, é recomendável uma razão molar de 2:1 de base para persulfato, alcançando desse modo condições neutras ao final da reação, para aplicação *in situ* (FURMAN et al. 2011).

Apesar do prevalente uso para remediação *in situ* de solo e de águas subterrâneas, estudos específicos, como ensaios de tratabilidade, estão disponíveis para determinar os parâmetros de reações ideais para compostos orgânicos usando persulfato ativado por base, contrastando com a maioria dos ativadores que foram avaliados em laboratório, contudo, com pouca aplicação em campo (HULING; PIVETZ, 2006; MATZEK; CARTER, 2016). Diversos projetos de remediação específicos utilizando persulfato ativado por base, permitiram avaliar a

eficácia do persulfato ativado a partir de estudos nos quais uma ampla gama de analitos orgânicos sob condições variáveis foram degradados (MATZEK; CARTER, 2016).

#### 4.2.3 Ativação do persulfato por calor

Persulfato pode ser decomposto pelo calor em dois radicais de sulfato (Equação 7), através da cisão da ligação peróxido resultante da absorção de energia térmica (MATZEK; CARTER, 2016; SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011). Aplicação de calor para tratamento de águas residuais em grande escala é considerada de impossível aplicação, devido à enorme demanda energética (YANG, ZHU, DIONYSIOU, 2021). Contudo, sua viabilidade é conhecida para aplicações *in situ* bem-sucedidas em injeções de vapor para ativação térmica do persulfato *in situ* (WANG; WANG, 2018; SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011; THOMSON et al., 2007).



Foram estudadas as degradações de persulfato ativado por calor de 59 compostos orgânicos voláteis, extensivamente em temperaturas na faixa entre 30 e 60 °C (MATZEK e CARTER, 2016; HUANG et al., 2005).

Esse processo é guiado pela temperatura, e temperaturas mais altas aceleram drasticamente a taxa de ativação (HUANG et al., 2005). A temperatura da reação é reconhecida como crítica nos experimentos realizados, resultando em maior degradação e solubilidade dos contaminantes na fase aquosa em temperaturas elevadas (MATZEK e CARTER, 2016; QI et al., 2015; SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011).

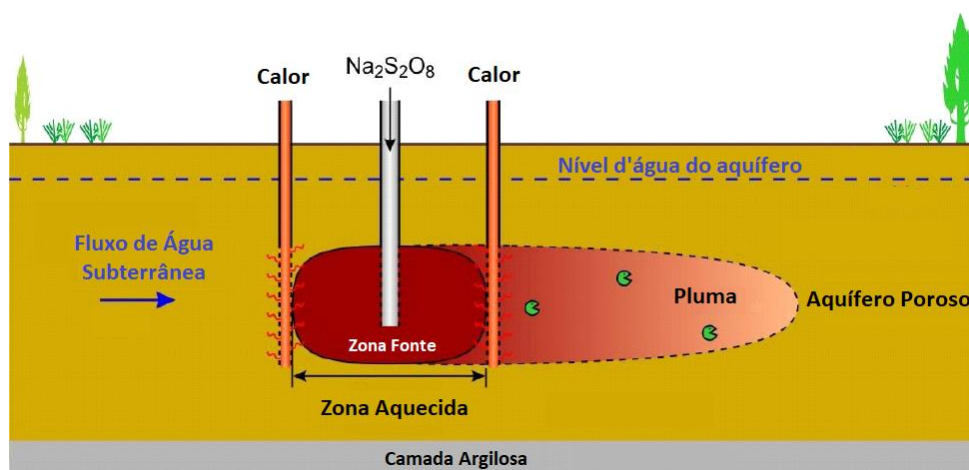
A ativação por calor pode gerar condições de oxidação altamente agressivas. Isso se deve não só pela taxa de ativação acelerada, como também por outras reações entre radicais, orgânicos e outras espécies químicas que também ocorrem em taxas elevadas (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011; WANG; WANG, 2018). De acordo com os pesquisadores Huang et al. (2005) e Liang et al. (2003), que investigaram a reatividade do persulfato em várias temperaturas, as taxas elevadas normalmente seguem à relação definida por Arrhenius (Equação 8) e, portanto, o nível de impacto na taxa de oxidação de cada composto orgânico alvo depende das propriedades termodinâmicas específicas dos mesmos (HUANG et al., 2005; LIANG et al., 2003; SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011; TSITONAKI et al., 2010).

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{Eq. 8})$$

A equação de Arrhenius (Equação 8) mostra que a taxa é uma função da energia de ativação ( $E_a$ ) e do fator de frequência ( $A$  - adimensional), que é um parâmetro físico que representa a frequência de colisão entre os reagentes, e onde  $k$  é a constante da taxa de reação cinética (de primeira ou segunda ordem),  $R$  é a constante do gás ideal (J/K.mol) e  $T$  (K°) é a temperatura absoluta,  $e$  é a base dos logaritmos neperianos,  $k$  é a constante de velocidade da reação (adimensional) (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011).

Tsitonaki (2008) apresentou um esboço (Figura 2) de como seria aplicação *in situ* utilizando eletrodos para auxiliar o aquecimento. A ativação por calor não é usualmente empregada para remediar grandes zonas de água subterrânea devido à entrada de energia necessária e custos associados (MATZEK; CARTER, 2016).

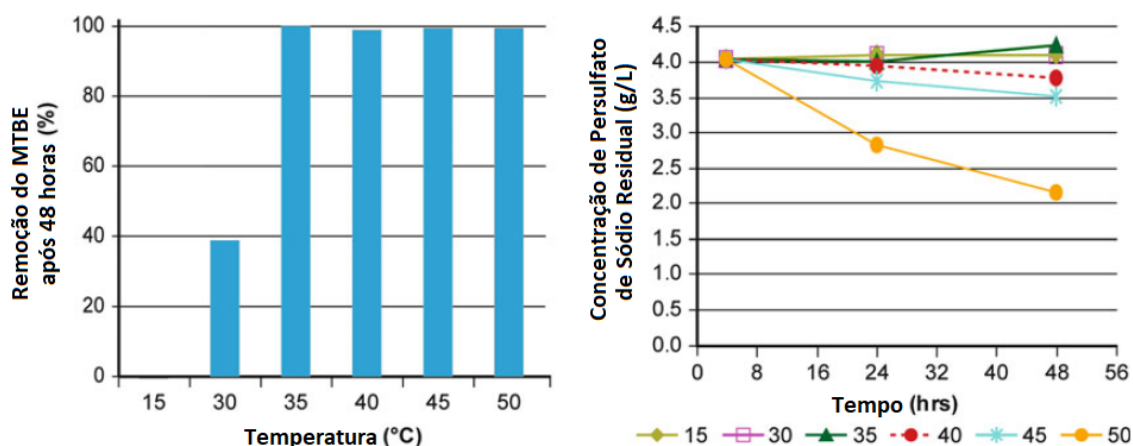
**Figura 2** – Exemplificação da aplicação ISCO de persulfato ativado por calor.



Fonte: Adaptado de TSITONAKI, 2008.

Tsitonaki (2008) demonstrou o impacto da temperatura na eficiência da reação (Figura 3), onde o aumento da temperatura resultou em taxas de reação mais rápidas para o Éter metil terc-butílico (MTBE). Em seu trabalho, a degradação de 48 horas do MTBE aumenta até uma temperatura de 35 °C, a partir da qual a oxidação completa é observada. Deste modo, para temperaturas crescentes a decomposição do persulfato continua a aumentar. Para temperaturas superiores a 35 °C, há uma diminuição da eficiência da reação à medida que o persulfato é consumido, enquanto o rendimento da degradação permanece constante. Experimentos foram realizados em frascos livres de *headspace* contendo solução aquosa de MTBE (1 mg/L) e persulfato de sódio (4 g/L) (TSITONAKI et al., 2010; TSITONAKI, 2008).

**Figura 3** – Remoção do MTBE pelo persulfato de sódio (4 g/L) após 48 h em diferentes temperaturas de ativação (esquerda) e decomposição do persulfato nos mesmos sistemas (direita).



Fonte: Adaptado de SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011 apud TSITONAKI, 2008.

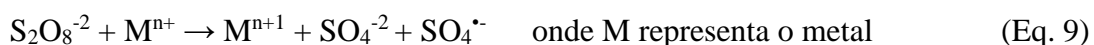
O persulfato para ISCO envolve muitas reações concorrentes entre vários compostos orgânicos e espécies inorgânicas na subsuperfície. Como a oxidação do persulfato pode envolver radicais livres que participam de reações em cadeia, com compostos orgânicos e outros compostos, pode haver muitas reações individuais diferentes ocorrendo concomitantemente (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011). Uma temperatura de ativação ideal pode ser única para cada sistema, dependendo de quais compostos estão presentes e como a temperatura afeta sua cinética (HUANG et al., 2005; MATZEK; CARTER, 2016; QI et al., 2015; TSITONAKI, 2008).

Cada reação dentro da cadeia pode ter diferentes energias de ativação e fatores de frequência, desse modo, os mecanismos de reação podem mudar com o aumento da temperatura, já que algumas reações podem acelerar mais do que outras (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011; TSITONAKI et al., 2010). Desafios nas escalas de campo ainda são existentes para esse tipo de ativação, apresentando poucos ensaios piloto (MATZEK; CARTER, 2016).



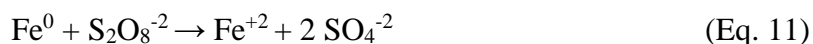
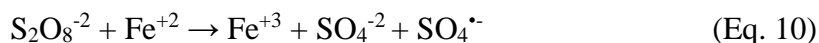
#### 4.2.4 Ativação do persulfato por ferro

O uso de metais de transição (M) é provavelmente o método de ativação mais comum relatado na literatura (WANG e WANG, 2018; SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011). A ativação do persulfato pode ser realizada por meio da transferência de um elétron usando metais como zinco (Zn), cobalto (Co), ferro (Fe), prata (Ag), cobre (Cu) e manganês (Mn) formando o radical sulfato (Equação 9). O metal mais amplamente estudado é o Fe, possuindo eficácia na ativação, mínima toxicidade, baixos impactos ecológicos e maior viabilidade econômica que outros metais de transição (CERRETTI, 2018; WANG e WANG, 2018; RASTOGI, AL-ABED, DIONYSIOU, 2009).



Como o persulfato ativado por Fe tem grande semelhança com o peróxido de hidrogênio catalisado (Fenton modificado), o conhecimento dessa tecnologia pode muitas vezes ser empregado para auxiliar a compreender o persulfato ativado por Fe (TSITONAKI et al., 2010). Um dos problemas mais usuais é encontrar a relação persulfato / ferro ótima para evitar a reação dos radicais sulfato com o excesso de Fe em vez dos contaminantes-alvo (TSITONAKI et al., 2010).

Ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) reage com persulfato para formar o radical sulfato (Equação 10), atingindo uma energia de ativação de 50,23 kJ Mol<sup>-1</sup> (MATZEK; CARTER, 2016 apud FORDHAM; WILLIAMS<sup>2</sup>, 1951). A ativação indireta do persulfato por  $\text{Fe}^0$  prossegue pela via da Equação 11. O  $\text{Fe}^{2+}$  gerado ativa o persulfato de acordo com a Equação 10 (CERRETTI, 2018; MATZEK; CARTER, 2016).



A concentração de Fe insuficiente pode diminuir a eficiência do persulfato, bem como a presença demasiada de  $\text{Fe}^{2+}$  pode resultar na eliminação de Fe do sulfato (Equação 12), comprometendo a eficiência da degradação do contaminante. As proporções de  $\text{Fe}^{+2}$  adicionais, em tese, deveriam produzir mais radicais  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ , desse modo, aumentando a taxa de degradação do contaminante. Contudo, a adição de  $\text{Fe}^{2+}$  não eleva a taxa de degradação do contaminante,

---

<sup>2</sup> FORDHAM, J.W.L. and WILLIAMS, H. L. The Persulfate-Iron(II) Initiator System for Free Radical Polymerizations. Journal of American Chemical Society. 1951. Volume 73. Issue 10.

uma vez que ocorre o consumo de radicais sulfato pela presença de  $\text{Fe}^{+2}$  (Equação 12) (CERRETTI, 2018; MENDEZ RODRIGUEZ, OLIVEIRA, NASCIMENTO, 2012).



Alguns trabalhos revelaram que uma liberação lenta e contínua de  $\text{Fe}^{2+}$  aumentou notavelmente a eficiência do processo. Desse modo, uma forma de ativação com  $\text{Fe}^{+2}$ , a partir de um Material de Liberação Controlada (*Controlled Release Materials* - CRMs) pode maximizar o processo de ativação (MENDEZ RODRIGUEZ, OLIVEIRA, NASCIMENTO, 2012; O'CONNOR et al., 2018).

Suponha-se que o  $\text{Fe}^0$  atue como uma fonte contínua e de liberação lenta de  $\text{Fe}^{2+}$ , pois reage quimicamente com o persulfato, enquanto a maior área superficial do nano- $\text{Fe}^0$  aumenta a capacidade de ativar o persulfato. A modificação do tamanho de partícula do  $\text{Fe}^0$  tem demonstrado a possibilidade de controlar a liberação de  $\text{Fe}^{2+}$ , otimizando a relação persulfato para  $\text{Fe}^{2+}$  (CERRETTI, 2018; MENDEZ RODRIGUEZ, OLIVEIRA, NASCIMENTO, 2012; O'CONNOR et al., 2018).

Uma forma de liberação contínua é a quelação, método potencial para liberação contínua de  $\text{Fe}^{2+}$  e é comumente usada para ativação de persulfato *in situ*. O ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) é frequentemente usado para quelar o Fe, formando fortes complexos de  $\text{Fe}^{2+}$ , enquanto o ácido cítrico é usado por sua biodegradabilidade (HULING; PIVETZ, 2006; MATZEK e CARTER, 2016; O'CONNOR et al., 2018).

#### 4.2.5 Ativadores do persulfato à base de minerais

Foram empregados ativadores à base de minerais para ativação do persulfato, sendo esses a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), nano-magnetita (nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) e a birssenita (dióxido de manganês hidratado) (FANG et al., 2013), contudo, os minerais em níveis *in natura* demonstraram ter restrições para aplicação prática. Foi sugerido que as concentrações de minerais que ocorrem naturalmente nos solos não são suficientes para ativar de maneira efetiva o persulfato (AHMAD et al., 2010).

Uma avaliação mais extensa da possibilidade de treze minerais naturais de ativar o persulfato demonstrou que sete minerais retardaram a ativação do persulfato, enquanto apenas quatro (ilmenita, siderita, pirita e cobaltita) aumentaram significativamente a degradação dos analitos alvo. Concluiu-se que a grande parte dos minerais naturais não ativa, efetivamente, o persulfato para a degradação orgânica, possivelmente devido a diferenças localizadas no pH ou

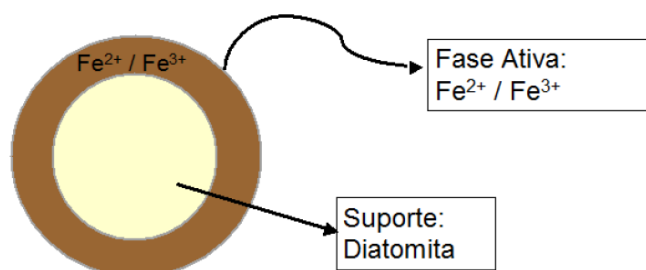
potenciais redox na superfície, ou grupos funcionais na superfície que podem capturar radicais (TEEL et al., 2011).

Embora os minerais naturais não sejam efetivamente eficientes, alguns trabalhos demonstraram a eficiência da ativação de minerais sintéticos ou modificados (AHMAD et al., 2010; FANG et al., 2013; SILVA, 2014).

Fang et al. (2013), advertem que muitas pesquisas negligenciam a geração de espécies reativas de oxigênio por partículas de nano-magnetita (MNPs), que desempenham um papel importante na transformação de contaminantes. Os resultados indicaram que o persulfato de sódio pode ser ativado por MNPs de forma eficiente para a degradação de bifenilas policloradas (PCB<sub>28</sub>) em pH neutro (FANG et al., 2013).

O trabalho inovador de Silva (2014) demonstrou a possibilidade e eficiência do uso de diatomita modificada para ativação do persulfato de sódio na remediação dos contaminantes fenantreno, antraceno e ácido perfluorooctanóico (PFOA). Em seu trabalho, o suporte adotado foi a diatomita, a fase ativa é composta por óxidos e hidróxidos de Fe para ativar os oxidantes utilizados (Figura 4), persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio, visando degradar os contaminantes supracitados.

**Figura 4** – Esquema geral da diatomita modificada

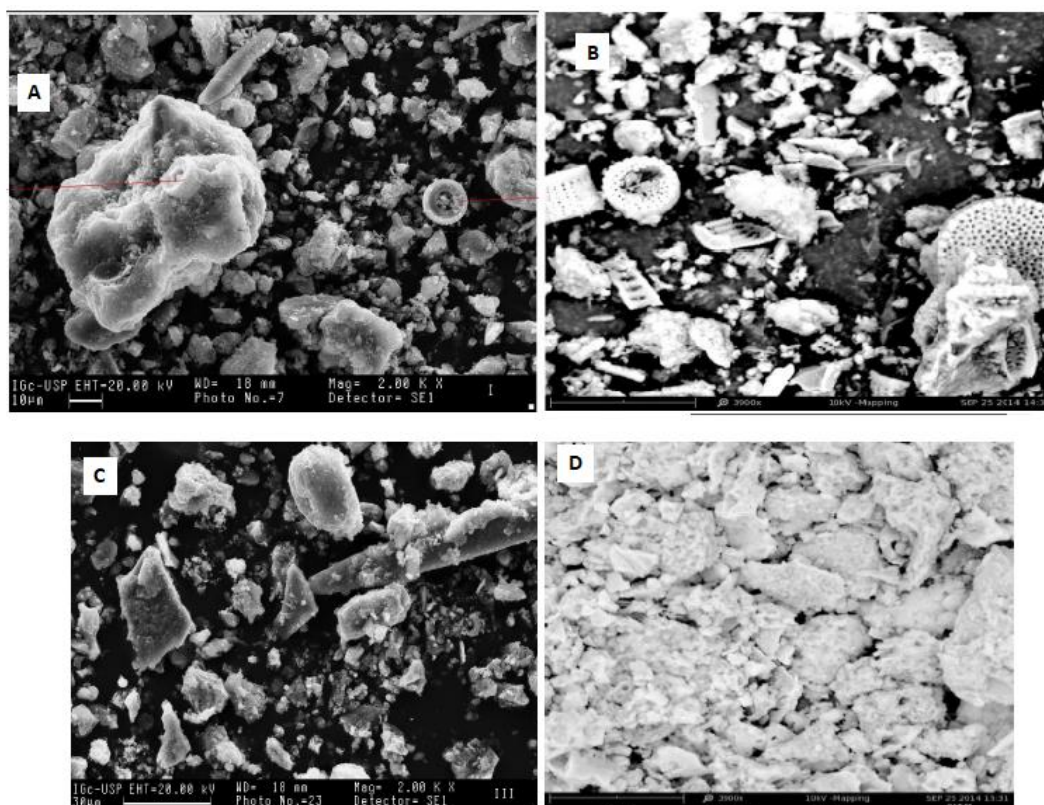


Fonte: SILVA, 2014.

As diatomitas foram utilizadas em seu estado bruto e modificadas. As diatomitas modificadas foram chamadas de catalizador CAT-20 e CAT-5. Em seu preparo, diferentes soluções aquosas contendo quantidades diferentes de diatomitas (670 g para CAT-20 e 100g para CAT-5) em presença de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O e FeSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O para CAT-20; e Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> e FeSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O para CAT-5. Nesta suspensão foram adicionadas soluções de NaOH, em diferentes concentrações para precipitação do Fe (para CAT-20 de 20 mol/L e CAT-5 de 5 mol/L) (SILVA, 2014).

A partir da microscopia de varredura eletrônica foi possível comparar as diatomitas modificadas da bruta, sob o aspecto das diferenças nas estruturas das superfícies, uma vez que a reação de ativação ocorre nos poros. Foi possível verificar a mudança da geometria das diatomitas, alterada pela deposição de hidróxido de Fe na superfície do material (Figura 5), modificada também pelo tratamento de NaOH (SILVA, 2014).

**Figura 5** – Imagem obtida por microscopia de varredura eletrônica para avaliação das estruturas das diatomitas – A diatomita bruta (a e b) e a CAT-20 (c e d)– a) e c) apresentam aumento em 2000 vezes, b) e d) apresentam aumento em 3000 vezes.



Fonte: SILVA, 2014.

Resultados satisfatórios foram obtidos utilizando 45 g/L de persulfato com 2,5 g de diatomita modificada CAT-5, atingindo a degradação de 87% e 96% de fenantreno e antraceno, em 168 horas de tratamento. O método proposto de ativação demonstrou potencial para ativação oxidantes e permitiu degradar poluentes prioritários e emergentes, gerando radicais oxidativos e radicais redutores (SILVA, 2014).

Embora haja uma base de pesquisa consolidada sobre a eficiência reduzida do uso de minerais naturais

#### 4.2.6 Ativação do persulfato por luz ultravioleta

Pode-se ativar persulfato via luz ultravioleta (UV) formando o radical sulfato (Equação 13). A energia UV quebra a ligação de peroxigênio (O-O), semelhante ao persulfato ativado pelo calor, e um rendimento foi comprovado para condições básicas, ácidas e neutras (WANG e WANG, 2018; LIN e WU, 2014).



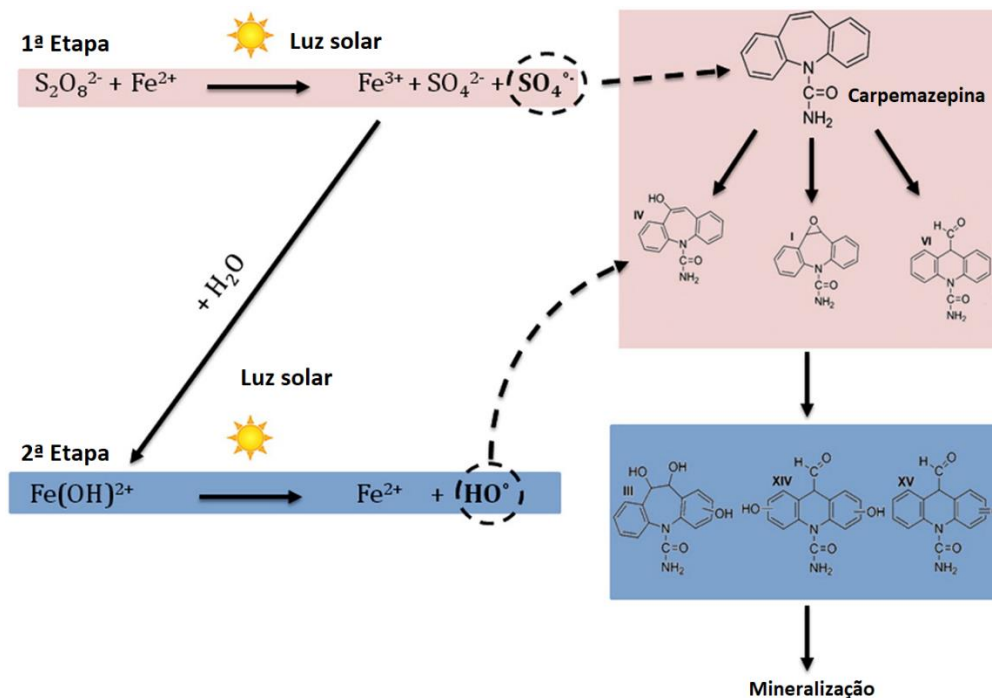
A partir da ativação UV, a taxa de fluência UV e o comprimento de onda desempenham um papel crucial na ativação do persulfato e na degradação dos poluentes. O comprimento de onda mais comumente utilizado é 254 nm devido à diminuição dos requisitos de tempo de reação comparativamente aos outros comprimentos de onda (LIN e WU, 2014).

Uma pesquisa avaliando comparativamente o persulfato ativado por UV de 254 nm e 365 nm para destruição de álcool polivinílico revelou que 100% de remoção foi alcançada em menos de 5 min a 254 nm, contudo, somente 93% de remoção em 30 min foi observada utilizando 365 nm (LIN; WU, 2014; WANG e WANG, 2018). Os efeitos sinérgicos da adição de Fe na degradação da carpemazepina (CBZ), um anticonvulsivante e antipsicótico, por persulfato ativado por UV foram avaliados e revelaram que a remoção aprimorada foi atingida pelo emparelhamento dos dois métodos (Figura 6) (AHMED; CHIRON, 2014).

As rotas de degradação de CBZ suportam a geração sequencial de sulfato e radical hidroxila, sendo assim, a geração sequencial de radical sulfato e radical hidroxila tornou PS/Fe(II)/UV um processo cineticamente eficaz na remoção de CBZ de águas residuais sem o acúmulo de intermediários tóxicos (AHMED; CHIRON, 2014).

Embora a ativação UV seja uma alternativa econômica à ativação térmica, esse método possui certas limitações, uma vez que a luz UV é inviável no meio ambiente subterrâneo e tem penetração restrita na água (WANG; WANG, 2018; QI et al., 2015).

**Figura 6** – Método de ativação solar foto-fenton de persulfato de sódio para remoção de carpemazepina em águas residuárias domésticas – apresentação dos caminhos de reação.

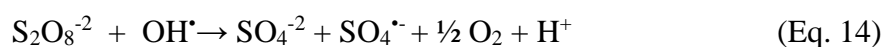


Fonte: Adaptado de AHMED e CHIRON, 2014.

#### 4.2.7 Ativação com peróxido de hidrogênio

A aplicação conjunta de peróxido de hidrogênio e persulfato demonstrou a possibilidade de ativação do persulfato, inclusive em condições de ausência de ativador por metal de transição (SZARFISKI NETO, 2017; PULGAS, 2015; SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011). O peróxido pode reagir com minerais presentes no meio, tais como goethita, pirolusita e ferrihidrita (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011).

A reação do peróxido de hidrogênio com os minerais presentes no meio pode iniciar a formação de radicais, como os radicais hidroxila ( $OH^{\bullet}$ ) ou superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ). Radicais produzidos a partir dessas reações podem então interagir com persulfato para formar radicais sulfato ( $SO_4^{\bullet-}$ ) por meio de reações de propagação (Equação 14).



Fernandes (2014) estudou a ativação do persulfato utilizando peróxido de hidrogênio para remediação de solo contaminados por Diesel por meio de oxidação química, de modo que

a hidroxila inicie toda a cadeia de formação dos outros radicais, da mesma forma, seriam gerados radicais sulfatos que podem estimular a formação de radicais hidroxila.

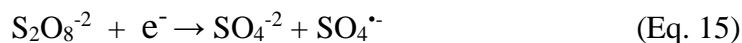
A técnica desenvolvida no estudo apresentou a concentração de  $2,2 \times 10^{-1}$  mol/L de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ativado com  $6,53 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $2,5 \times 10^{-2}$   $\text{Fe}^{3+}$  mol.L<sup>-1</sup>, que em menos de um dia alcançou a taxa de redução de 96% a contaminação em solo vermelho, inicialmente com 66,667 mg de Diesel por kg de solo limpo. A aplicação de persulfato ativado com o peróxido e Fe tende a elevar as taxas de eficiência do processo (FERNANDES, 2014).

A aplicação concomitante de persulfato e peróxido de hidrogênio é uma opção para desenvolvimento da técnica de oxidação *in situ* (FERNANDES, 2014; PULGAS, 2015; SILVA, 2014; SZARFISKI NETO, 2017). O peróxido de hidrogênio reage com uma significativa porção dos compostos mais reativos, permitindo a ação dos radicais sulfato, fornecendo um mecanismo para ação de diversos radicais, resultando em maior eficiência na degradação de poluentes ou permitindo que compostos recalcitrantes sejam degradados em maior velocidade (BLOCK et al., 2004; PULGAS, 2015; SILVA, 2014; SZARFISKI NETO, 2017).

### 4.3 Métodos de ativação inovadores e exclusivos para persulfato

#### 4.3.1 Ativação eletroquímica do persulfato

A geração do radical sulfato pode ser realizada por reações eletroquímicas no cátodo (Equação 15), com mecanismo semelhante a reação redox de transferência de um elétron para persulfato ativado por Fe (MATZEK e CARTER, 2016, ZHAO et al., 2010).



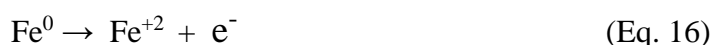
Poucas foram as pesquisas desenvolvidas que descreveram os efeitos da combinação de eletroquímica e persulfato ativado. Alguns desses trabalhos foram compilados na Tabela 2 (MATZEK; CARTER, 2016). Os estudos avaliaram diversos parâmetros tais como os efeitos de materiais, assim como a adição e regeneração de Fe, e a regeneração de persulfato. Trata-se de ensaios de bancada aplicados com enfoque na ativação eletroquímica.

**Tabela 2** – Degradação de vários orgânicos por persulfato ativado eletroquimicamente.

Contaminante	Concentração do contaminante (mmol . L <sup>-1</sup> )	Concentração do Persulfato (mmol . L <sup>-1</sup> )	Anodo	Cátodo	pH	Duração da Reação (min)	Remoção máxima do analito (%)	Autor
Lixiviação de aterro	1990 mg.L <sup>-1</sup> como DQO	62,5	Ti/IrO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Ti	3	60	62,20%	Zhang et al., 2014
Anilina	64	3% por peso	Pt	Pt	3,7	420	100%	Chen e Huang, 2015
Bisfenol A	220	10	Ti/RuO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub>	Aço inoxidável	3	120	>99,%	Lin et al., 2013
Pentaclorofenol	50	0,115	Fe	Fe	4,5	20	38%	Govindan et al., 2014
Tricloroeteno	400	5	Fe	Óxido Metálico Misto	5,6	90	100%	Yuan et al., 2014
Ácido Laranja 7 (corante)	0,1	12	Ti/RuO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub>	Aço inoxidável	3	60	95,70%	Wu et al., 2012
Laranja II (corante)	100 mg.L <sup>-1</sup>	8,4	Ti/RuO <sub>2</sub> /IrO <sub>2</sub>	Aço inoxidável	6	60	95,60%	Cai et al., 2014

Fonte: Adaptado de MATZEK e CARTER, 2016.

O Fe sólido produz Fe<sup>2+</sup> através de reações químicas e anódicas (Equação 16), ativando o persulfato (Equação 11), e pode ser regenerado no cátodo (Equação 17) para ativação do persulfato remanescente (YUAN et al., 2014).

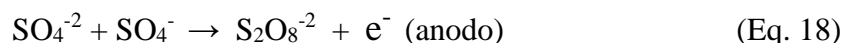




Utilizando a corrente elétrica para controlar a liberação de Fe, é possível regenerar eletroquimicamente o Fe para ativação de persulfato, podendo reduzir o Fe total usado e eliminando a necessidade de dosagem adicional de Fe. Contudo, mais pesquisas voltadas a verificação da reciclagem do Fe<sup>2+</sup> e a redução da necessidade de acréscimo de Fe são necessárias, permitindo assim alcançar os mesmos resultados de degradação em comparação a adição de Fe (YUAN et al., 2014).

Além disso, são necessários os efeitos sinérgicos da degradação do Fe e do persulfato eletroquimicamente ativado, em especial, no que diz respeito à mineralização e aos efeitos da forma inicial do Fe (MATZEK; CARTER, 2016).

A ativação eletroquímica do persulfato realizada usando ânodos e cátodos de platina pode eliminar a necessidade de adição de Fe. O aumento da remoção de carbono orgânico total foi observado para a degradação de dinitrotolueno e anilina usando persulfato ativado eletroquimicamente versus um sistema eletroquímico sem persulfato (CHEN et al., 2014). Foi sugerido que o persulfato pode ser regenerado no anodo e até mesmo ser gerado eletroquimicamente, por meio de íons sulfato (Equação 18).



Não há publicações disponíveis que demonstrem, de forma conclusiva, a regeneração do persulfato durante sua aplicação numa reação de degradação de compostos orgânicos. A comprovação desse conceito pode levar a pesquisa de métodos que reduzam o consumo de persulfato e ao mesmo tempo alcancem a remoção almejada dos contaminantes (MATZEK; CARTER, 2016).

#### 4.3.2 Ativação por radiação

A radiação, incluindo ultravioleta, raios gama e ultrassônica, pode ativar o persulfato assim como o peroximonossulfato. O raio gama demonstrou ser capaz de ativar o persulfato, contudo, poucos estudos foram desenvolvidos. Além dos raios ultravioleta e gama, o ultrassônico também possui alta capacidade de penetração, o persulfato ativado por ultrassom apresentou resultados promissores (MATZEK; CARTER, 2016; WANG; WANG, 2018; WANG, WANG, SUN, 2017).

Durante o processo de irradiação gama, espécies reativas como radicais hidroxila, elétrons hidratados e átomos de hidrogênio podem ser produzidos. Essas espécies reativas podem degradar os compostos orgânicos por meio da oxidação de radicais hidroxila ou da

redução de elétrons hidratados. Além disso, essas espécies reativas podem ativar persulfato e seus radicais, assim como o próprio raio gama, devido sua alta energia reativa, quebrando a ligação do peroxigênio existente no persulfato (WANG; WANG, 2018).

#### 4.3.3 Ativação do persulfato por ultrassom, carvão ativado e outros métodos

Diversos experimentos em escala de laboratório de variadas novas técnicas de ativação de persulfato foram apresentadas. A degradação por persulfato ativado por ultrassom mostrou resultados promissores (HAO et al., 2014; MATZEK e CARTER, 2016; WANG; WANG, 2018; ZOU et al. 2014). A degradação do perfluorooctanoato de amônia (APFO) aumentou significativamente pela combinação de persulfato e ultrassonicação. O aumento da decomposição do APFO pode ser explicado pela aceleração da descarboxilação do substrato, induzida por ânions radicais sulfato formados a partir do persulfato durante a irradiação ultrassônica (HAO et al., 2014).

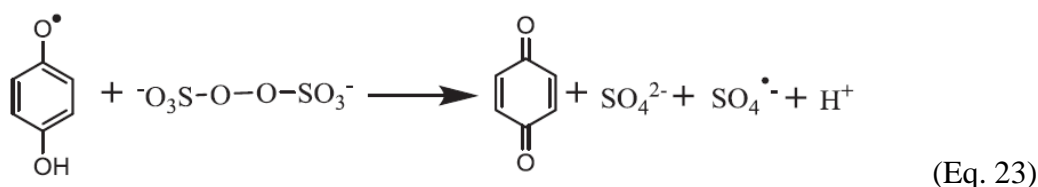
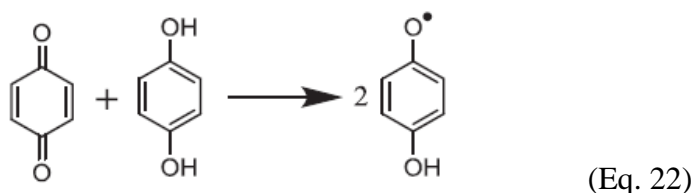
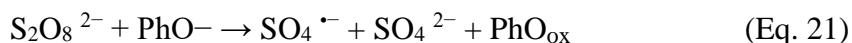
Altas temperaturas e pressões localizadas da cavitação produzida pelo ultrassom resultam na homólise da ligação peroxigênio, produzindo dois radicais sulfato, em um mesmo mecanismo induzido por energia como na geração de radicais por calor e luz UV (ZHANG et al., 2015). A utilização combinada de ultrassonicação com persulfato e  $\text{Fe}^0$  atingiu 99,1% de degradação de sulfadiazina contra apenas 50% usando persulfato ativado com  $\text{Fe}^0$ , em uma ampla faixa de pH, variando de 3 a 7 (ZOU et al., 2014).

A tecnologia de ativação do persulfato utilizando carvão ativado (AC) teve seu mecanismo revelado por Liang et al. (2009), conforme demonstrado nas Equações 19 e 20. Maior remoção de ácido perfluorooctanóico e tricloroetileno foi alcançada para um sistema carvão ativado-persulfato do que poderia ser quantificado através da adsorção usando somente carvão ativado, com seu maior grau de remoção ocorrendo em superfície (LIANG et al., 2009).



Há uma aplicação usual do carvão ativado no tratamento de água. Desta forma, é possível que este modo de ativação seja adaptável para aplicação com persulfato. As vantagens sobre as formas atuais dos sistemas com carvão ativado são as menores taxas do carvão ativado, considerando a mineralização pelo persulfato e não apenas a adsorção na superfície do carvão, bem como uma maior degradação do próprio contaminante (MATZEK e CARTER, 2016).

O fenol, contaminante orgânico, pode ser um ativador do persulfato, conforme mecanismo de degradação descrito na Equação 21. Da mesma forma que o fenol, quinonas podem ativar o persulfato a partir de sua redução (Equações 22 e 23). A benzoquinona também pode ativar o peroximonossulfato. Mas mecanismos diferentes foram envolvidos em comparação com a ativação de persulfato por quinonas (WANG e WANG, 2018).



Em contraste com a ativação de persulfato por quinonas, o oxigênio singlete foi a principal espécie reativa para a ativação de peroximonossulfato por quinonas. O mecanismo de ativação é que a presença de benzoquinona acelerou a decomposição de peroximonossulfato para formar o oxigênio singlete (ZHOU et al., 2015)

Observou-se que a benzoquinona também atua como eliminador de radicais superóxido. Ao utilizar a benzoquinona como agente de ativação para peroximonossulfato, a degradação do poluente alvo causada pelos radicais superóxido pode ser inibida, o que pode diminuir a degradação do poluente alvo até determinado ponto (WANG;WANG, 2018).

#### **4.4 Compostos orgânicos tratados em aquíferos com persulfato**

Diversos compostos orgânicos foram tratados com a aplicação de persulfato, nas mais variadas formas de ativação, tanto contaminantes prioritários como contaminantes emergentes (WANG; WANG, 2018), como já apresentado nos capítulos anteriores. A eficiência do tratamento, eficácia e produtos de reação podem variar de acordo com o contaminante e o método de ativação.

Várias pesquisas abrangeram uma longa lista de compostos orgânicos remediados com a utilização do persulfato, incluindo produtos farmacêuticos (CHEN et al. 2015; PAUL et al., 2014; ZOU et al. 2014), pesticidas (JI et al., 2015), compostos halogenados (HAO et al., 2014; LIANG et al., 2009) e corantes (RODRIGUEZ et al., 2014; WU et al., 2014). Compostos clorados também foram tratados, como tricloroetileno (HUANG et al. 2005; YUAN et al., 2014). Compostos emergentes como ácido perflurooctanóico (SILVA, 2014), bem com derivados de petróleo (FERNANDES, 2014; SILVA, 2014; SZARFISKI NETO, 2017) também foram tratados.

As aplicações para remediação de contaminantes como hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, etenos clorados, etanos clorados, metanos halogenados, bifenilas policloradas (PCB), benzenos clorados e clorofenóis já foram reportados em revisões anteriores com resultados promissores (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011; TSITONAKI et al, 2010).

Usando condições otimizadas, altas percentagens de remoção podem ser alcançadas, inclusive para alguns orgânicos recalcitrantes. Os desafios permanecem para otimizar as reações de degradação para a remoção de contaminantes de maneira eficiente e econômica em sistemas práticos, inclusive para entrega do persulfato nas zonas alvo.

#### 4.5 Vantagens e desvantagens da aplicação do persulfato *in situ* em aquíferos

Além da vantagem da própria técnica ISCO, que viabiliza a mineralização do contaminante e pode ser aplicada em conjunto com outras técnicas (SILVA, 2014), o uso mais difundido de persulfato ativado inclui a remediação *in situ* de águas subterrâneas contaminadas. Seu amplo uso se dá nos mais variados tipos de contaminantes, e atua com eficiência e eficácia para diferentes tipos de ativação (SZARFISKI NETO, 2017; FERNANDES, 2014).

As propriedades do subsolo afetam a reatividade e a manutenção dos níveis de persulfato/ativador no subsolo, portanto, é fundamental para uma implementação bem-sucedida a realização de estudos detalhados. As propriedades das espécies orgânicas e das regiões subsuperficiais podem afetar a degradação dos contaminantes. Um exemplo característico foi apresentado por Teel et al. (2009), embora as propagações catalisadas de peróxido de hidrogênio possam aumentar a remoção de compostos hidrofóbicos sorvidos no solo e em sólidos subsuperficiais, o mesmo resultado não foi alcançado usando persulfato ativado (TEEL et al., 2009).

Dentre as vantagens do uso do persulfato de sódio, sua cinética de reação mais lenta pode permitir um período duradouro de manutenção no meio, sendo possível apenas realizar a reativação do persulfato, permitindo uma atuação prolongada no aquífero. Com isso a atuação do persulfato pode atingir meses na zona alvo devido a sua persistência (HULING; PIVETZ, 2006).

Uma gama de desafios associados a técnica ISCO precisam ser consideradas ao desenvolver sistemas de remediação (O'CONNOR et al. 2018; FAVERO, 2017; PUGAS, 2015). O'Connor et al. (2018) descreveram os principais desafios encontrados na implementação de tecnologias relacionadas ao tratamento *in situ*: retrodifusão (*back diffusion*), *tailing* e rebote (*rebound*). Para O'Connor et al. (2018), lentes de argila de baixa permeabilidade que separam aquíferos, atuam como limitantes para o fluxo vertical de contaminantes.

Contudo, contaminantes orgânicos podem entrar lentamente nessas lentes por meio da difusão e podem ser sorvidos pelos materiais de baixa granulometria. Esses estratos podem atuar como reservatórios de contaminantes de longo prazo, liberando os contaminantes sorvidos por meio de processos de retrodifusão. Em aquíferos de alta permeabilidade, diversas vezes há heterogeneidades na matriz e bandas de material de baixa permeabilidade, que podem sorver poluentes orgânicos e, assim, liberá-los por retrodifusão.

O “*tailing*” é descrito por O'Connor et al. (2018) como retorno decrescente de concentrações após atingir reações de reduções nas concentrações de contaminantes de maneira

rápida, durante uma fase inicial de um sistema de remediação, exibindo assim uma eficiência severamente reduzida. Isso faz com que as concentrações de contaminantes tendam à assíntota horizontal. Este fenômeno é frequentemente referido como “cauda de concentração” ou “cauda de pluma”. A redução da concentração foi atribuída à heterogeneidade subsuperficial, taxa limite da dessorção e a taxa limite de dissolução da proporção de líquidos imiscíveis.

O rebote refere-se ao fenômeno em que as concentrações de contaminantes são amplamente reduzidas enquanto as atividades corretivas estão ativas, mas são observadas em aumento após encerramento das atividades corretivas, isso pode ser impulsionado por processos de retrodifusão. O transporte não ideal e a transferência de massa geralmente permitem esse rebote (O'Connor et al., 2018). Em um estudo de caso apresentado por O'Connor et al. (2018), em um projeto ISCO à base de permanganato em grande escala em um site pertencente ao *Superfund* nos EUA, observou-se que a taxa de descarga em massa de Tricloroetileno (TCE) dobrou dentro de um ano após a finalização das injeções de permanganato (O'CONNOR et al. 2018).

Uma abordagem significativa com contribuições para o desenvolvimento da técnica ISCO foi a pesquisa de Favero (2017), onde persulfato é avaliado quanto aos seus impactos nas propriedades dos solos tropicais. O objetivo de Favero (2017) era avaliar as alterações físicas de um Latossolo Vermelho (LV) resultante da oxidação com persulfato. Foram desenvolvidos experimentos de transporte em sistemas unidimensionais utilizando colunas de solo indeformado em regime saturado (FAVERO, 2017). Pelas análises micromorfológicas, Favero (2017) verificou que a interação do persulfato com o solo resultou na alteração da distribuição de poros, afetando diretamente a permeabilidade e a dispersividade na coluna de LV. Esse autor constatou que a oxidação por persulfato provocou alterações significativas nas propriedades físicas do LV que, como consequência, podem alterar o transporte de solutos, como contaminantes ou soluções utilizadas para remediação.

Destaca-se também a relevância do trabalho de Pulgas (2015), em sua pesquisa sobre os efeitos secundários indesejáveis da técnica ISCO ao ambiente. Foram realizados experimentos objetivando o estudo das alterações nas matrizes solo e água, utilizando um Latossolo artificialmente impactado por gasolina e tratado com os reagentes Fenton, peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e permanganato de potássio. Os estudos de Pulgas (2015) permitiram afirmar que os tratamentos oxidativos ocasionam diminuição do pH, redução dos teores de bases trocáveis e, por se tratar de processos pouco seletivos, ocasionam a degradação da matéria orgânica natural do solo. Essas alterações promovem a dessorção de íons metálicos,

estes são liberados para fase aquosa em concentrações que ultrapassam inúmeras vezes os limites estabelecidos pela legislação.

Muitos desafios encontrados durante a remediação *in situ* podem ser superados com uma compreensão completa da fase e distribuição do contaminante, hidrogeologia e biogeoquímica do local (ITRC, 2020). A partir de ensaios de bancada e piloto para caracterização, é possível desenvolver um design de sistema de remediação efetivo (FERNANDES, 2014; SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011; SZARFISKI NETO, 2017).

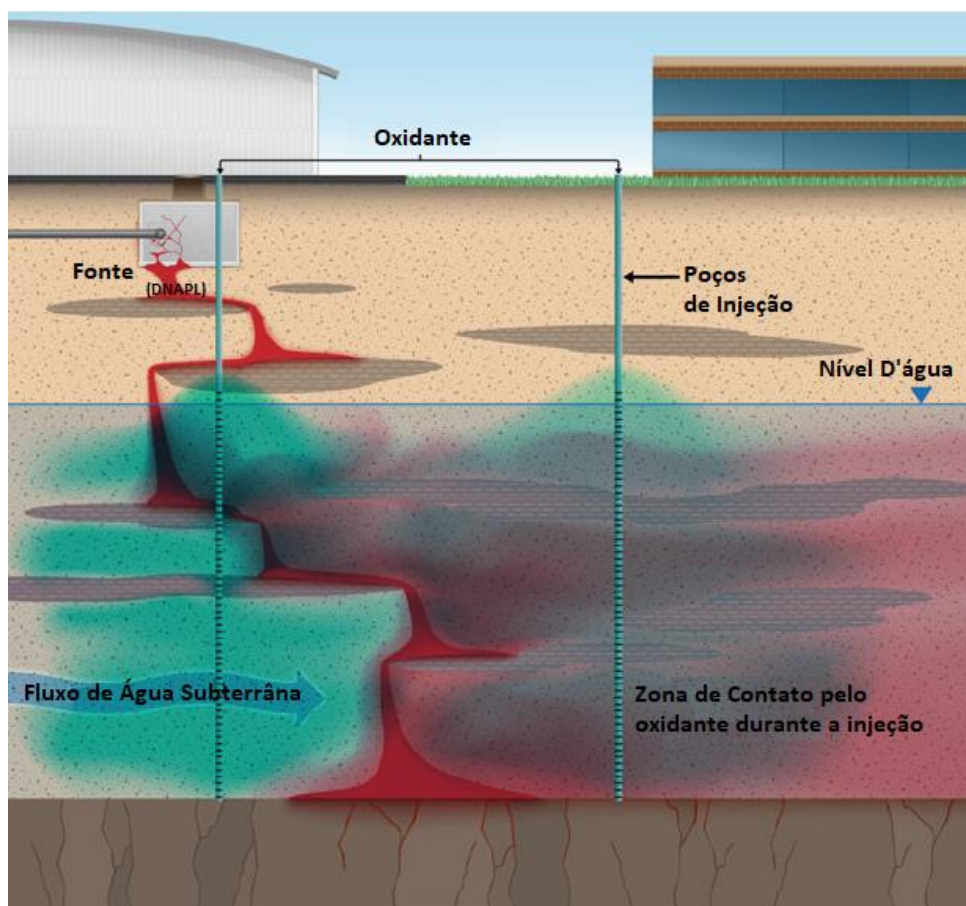
O esquema da forma de aplicação do agente oxidante geralmente ocorre por poços de injeção ou por aplicação direta (Figura 7). O desenvolvimento do sistema de injeção deve considerar as características hidrogeológicas do meio, o fluxo de massa do contaminante assim como os raios de influência gerado na malha de injeção (Figura 8) (SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011).

O tipo e a forma física do oxidante indicam os requisitos gerais de manuseio e injeção de materiais. A persistência do oxidante na subsuperfície é importante, uma vez que afeta o tempo de contato para o transporte advectivo e difusivo e, finalmente, a entrega de oxidante às zonas-alvo na subsuperfície (ITRC, 2020).

As tecnologias de tratamento químico e biológico são eficazes quando o aditivo é injetado com sucesso em contato com a massa contaminante (ITRC, 2020). A falha em caracterizar adequadamente o local e contabilizar o armazenamento em massa de contaminantes em zonas de baixa permeabilidade são as principais causas da ineficácia dessas tecnologias de remediação. A distribuição espacial da massa de contaminante deve ser totalmente caracterizada e entendida na extensão necessária para um design de um sistema de remediação *in situ* eficaz (ITRC, 2020).

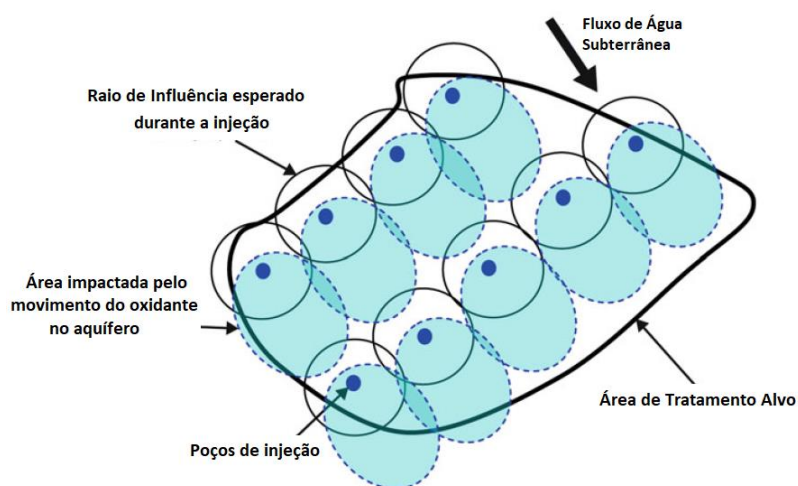
A massa de contaminante alvo da ISCO inclui espécies aquosas ou sólidas em meios porosos, rocha fraturada ou armazenados em estratos de baixa permeabilidade. As áreas de armazenamento contribuem com contaminantes por meio de retrodifusão de áreas com baixa permeabilidade, fluxo poroso e fluxo de fratura (ITRC, 2020).

**Figura 7** – Seção transversal esquemática de aplicações de poços de injeção.



Fonte: Adaptado de SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011.

**Figura 8** – Disposição da malha de pontos de injeção para aplicação *in situ*.



Fonte: Adaptado de SIEGRIST, CRIMI, SIMPKIN, 2011.



## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

A presente pesquisa se deu de forma teórica, a partir de um levantamento bibliográfico, consistindo em uma revisão da literatura técnica e científica a respeito dos principais estudos sobre a aplicação da técnica de oxidação química *in situ* utilizando persulfato de sódio para remediação de aquíferos contaminados por compostos orgânicos.

A referente pesquisa seguiu todo o percurso desde a escolha do tema, o seu desenvolvimento e considerações finais. A fim de compor um referencial teórico que pudesse resumir as principais características da técnica, do agente oxidante e dos compostos degradados, foram consultadas as plataformas na *internet* como *ScienceDirect*, *Google Scholar* e o acervo digital das bibliotecas da USP. Para tanto, foram utilizados diversos materiais de idiomas distintos, tanto em português quanto em inglês. Buscou-se selecionar trabalhos atuais relacionados ao tema, possibilitando um levantamento de dados recentes.

Para buscas das inovações atinentes a oxidação química *in situ* utilizando o persulfato de sódio com agente oxidante para remediação de compostos orgânicos em aquíferos utilizou-se a plataforma *ScienceDirect*, compreendendo o período de janeiro de 2019 a agosto de 2021. Adotou-se a referida plataforma para pesquisa em função da possibilidade de avaliar métricas como o fator de impacto do periódico pesquisado, assim como as métricas de citação. A plataforma permite filtrar por subáreas do conhecimento, sendo possível traçar características dos trabalhos publicados no referido período.

O *ScienceDirect* é uma ferramenta de pesquisa editada pela editora Elsevier que oferece informações para pesquisadores, professores, estudantes, profissionais de saúde e profissionais da informação. Com publicações científicas, técnicas e de saúde, o recurso contém funcionalidades que permitem a atualização em diversos campos de atuação.

As palavras-chaves utilizadas para busca dos conteúdos em português foram remediação ambiental, oxidação química *in situ*, persulfato de sódio, persulfato ativado, processo oxidativo avançado, compostos orgânicos e água subterrânea. Enquanto as palavras-chaves em inglês foram *environmental remediation*, *activated persulfate*, *in situ chemical oxidation*, *persulfate sodium*, *advanced oxidation process*, *groundwater* e *organics compounds*. Tendo sido excluído o termo *Fenton* das buscas da pesquisa, com o objetivo de reduzir os resultados que utilizem peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

Foram considerados para elaboração do referencial teórico livros, artigos de pesquisa, artigos de revisão, teses de mestrado, que tratassem o persulfato de sódio como agente de remediação, para tratamento *in situ* com enfoque na remediação ambiental, bem como aqueles

que trataram a avaliação da tratabilidade e da aplicação do agente oxidante no meio ambiente subterrâneo.

Para avaliação das inovações referentes a tecnologia ISCO, foram considerados os artigos de pesquisa levantados na plataforma *ScienceDirect*, no referido triênio, adotando-se critérios de seleção e de exclusão.

Foram considerados como critérios de seleção artigos de pesquisa que tratassem do persulfato de sódio como agente de remediação em uma metodologia ISCO, artigos que focassem em aplicações em ensaios de tratabilidade ou piloto que utilizassem o persulfato ativado como agente remediador.

Como critérios de exclusão adotados foram retirados os artigos que não utilizaram como agente remediador o persulfato de sódio, ou artigos cuja aplicação não era voltada para o tratamento ISCO, assim como artigos de revisão e capítulos de livros que se enquadrem nos critérios de exclusão anteriores.

Após o levantamento bibliográfico foi realizada uma avaliação crítica dos artigos levantados sob a ótica do objetivo deste trabalho, com foco na avaliação do atual estado da arte.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram levantados 60 trabalhos, no triênio de 2019 a 2021, nas buscas realizadas pelo *ScienceDirect*. Sendo 27 publicações para o ano de 2021, 25 para 2020 e 8 para o ano de 2019. Dentre as áreas temáticas classificadas pela plataforma, foram observadas as seguintes ao longo do levantamento das publicações: Ciência Ambiental, Engenharia Química, Ciência de Materiais, Ciências da Terra e Planetárias, Química, Energia, Ciências Agrárias e Biológicas e Engenharia.

A partir desse levantamento foi possível avaliar o Fator de Impacto das publicações e a métrica de citação usada pela plataforma, a *CiteScore*. O Fator de Impacto (FI) mede o número médio de citações recebidas em um determinado ano por artigos publicados na revista durante os dois anos anteriores (Elsevier, 2021), enquanto o *CiteScore* (CS) mede a média de citações recebidas por documento revisado por pares publicado em um dado periódico. Os valores de CS são baseados em contagens de citações em um intervalo de quatro anos para documentos revisados por pares (artigos de pesquisa, artigos de revisão, documentos de conferências e documentos de dados) publicados nos mesmos quatro anos, divididos pelo número desses documentos nos mesmos quatro anos (Elsevier, 2021).

Foram observados FI variando entre 4,40 e 39,58, enquanto a métrica CS ficaram entre 4,5 e 61,7. A média do FI das publicações levantadas foi de 9,45, enquanto o CS médio verificado foi de 13,13. Os FI e CS levantados de cada publicação encontra-se na Tabela 3.

A plataforma *ScienceDirect* define 24 categorias diferentes de publicações definidas sob patente da editora Elsevier (Tabela 5). Foram verificados 25 títulos diferentes, entre revistas e livros, onde foram publicados os 60 trabalhos levantados nesta pesquisa.

Dos 25 títulos levantados, 19 eram revistas acadêmicas (Tabela 3) e 6 destes eram livros, sendo esses: *Biopolymer-Based Metal Nanoparticle Chemistry for Sustainable Applications* (2021), *Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications* (2020), *Handbook of Polymer Nanocomposites for Industrial Applications* (2021), *Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic Pollution Control* (2019), *Natural Water Remediation* (2020) e *Sustainable Remediation of Contaminated Soil and Groundwater* (2020). Destes, 4 foram destinados capítulos abordando temas como aplicações ambientais de materiais à base de biopolímero (nano), otimização do processo de remediação e benefícios de sustentabilidade, materiais nanohíbridos magnéticos para remoção de poluentes na água e tecnologias de remediação.

**Tabela 3** – Fator de impacto e *CiteScore* das publicações levantadas na plataforma *ScienceDirect*.

<b>Títulos</b>	<b>Quantidade</b>	<b>CiteScore</b>	<b>Fator de Impacto</b>
<b>Chemical Engineering Journal</b>	12	17,2	13,273
<b>Chemosphere</b>	12	10,1	7,086
<b>Chinese Chemical Letters</b>	1	7,4	6,779
<b>Current Opinion in Electrochemistry</b>	1	10,3	7,271
<b>Environment International</b>	1	11,6	9,621
<b>Environmental Pollution</b>	1	10,8	8,071
<b>Environmental Research</b>	1	7,9	6,498
<b>Environmental Technology &amp; Innovation</b>	2	4,5	5,263
<b>Journal of Colloid and Interface Science</b>	1	13,6	8,128
<b>Journal of Environmental Chemical Engineering</b>	1	7,5	5,909
<b>Journal of Hazardous Materials</b>	7	13,4	10,588
<b>Journal of Hydrology</b>	1	7,8	5,722
<b>Journal of Membrane Science</b>	1	13,5	8,742
<b>Polymer</b>	1	7,2	4,430
<b>Process Safety and Environmental Protection</b>	1	8,9	6,158
<b>Progress in Materials Science</b>	1	61,7	39,580
<b>Science of The Total Environment</b>	3	10,5	7,963
<b>Separation and Purification Technology</b>	1	9,9	7,312
<b>Water Research</b>	3	15,6	11,236

Fonte: Próprio autor, 2022

Foram verificados 13 artigos de revisão, 37 artigos de pesquisa, 4 capítulos de livros, 2 resumos de conferências, 1 editorial, 1 comunicações curtas e 2 outras publicações não classificadas ficando descritas como “outros”. Estes resultados são apresentados na Tabela 4. A plataforma disponibiliza uma gama diversa de artigos para pesquisa científica, classificando em 24 categorias de publicações, conforme Tabela 5.

**Tabela 4** – Categorias das publicações levantadas no período de 2019 a 2021.

<b>Categorias das publicações</b>	<b>Quantidade</b>
<b>Artigos de revisão</b>	13
<b>Artigos de pesquisa</b>	37
<b>Capítulos de livros</b>	4
<b>Resumos de conferências</b>	2
<b>Editoriais</b>	1
<b>Comunicações curtas</b>	1
<b>Outros</b>	2

Fonte: Próprio autor, 2022

**Tabela 5** - Categorias das publicações definidas pela plataforma *ScienceDirect*.

<b>Tipos de artigo</b>	<b>Classificação da plataforma</b>
<b>Artigos de revisão</b>	Visão geral substancial da pesquisa original, geralmente com uma lista de referências abrangente. Nota: Não é uma resenha de livro.
<b>Artigos de pesquisa</b>	Relatório completo de pesquisa original.
<b>Enciclopédia</b>	Principais obras de referência da Elsevier.
<b>Capítulos de livros</b>	Capítulo individual de um livro.
<b>Resumos de conferências</b>	Resumo de um artigo ou apresentação oral ou pôster normalmente apresentado em anais de conferências.
<b>Resenhas de livros</b>	Uma coleção de resenhas de livros.
<b>Relatos de caso</b>	Um relatório sucinto dos sintomas, sinais, diagnóstico, tratamento e acompanhamento de um dado paciente individual.
<b>Informação da conferência</b>	Informações sobre uma conferência.
<b>Correspondência</b>	Carta ao editor ou resposta à carta.
<b>Artigos de dados</b>	Item de publicação que descreve os dados.
<b>Discussão</b>	Comunicação argumentativa, como artigos em uma discussão, mas também perspectivas, comentários, entre outros.
<b>Editoriais</b>	Do editor da publicação.
<b>Errata</b>	Artigo em que são relatados erros cometidos em publicação anterior do mesmo periódico.
<b>Exames</b>	Exame ou teste, com perguntas e respostas.
<b>Mini críticas</b>	Uma breve revisão muito parecida com um pequeno artigo completo.
<b>Notícia</b>	Novos itens.
<b>Relatórios de patentes</b>	Um relatório sobre patentes recentemente desenvolvidas.
<b>Diretrizes de prática</b>	Um relatório que descreve as diretrizes para um diagnóstico ou tratamento eficaz de uma condição médica.
<b>Revisão de produtos</b>	Uma revisão de um produto (por exemplo, uma revisão de <i>software</i> , <i>hardware</i> , produtos médicos etc.).
<b>Estudos de replicação</b>	Uma replicação de um estudo científico.
<b>Comunicações curtas</b>	Um breve relatório ou anúncio de pesquisa, geralmente reivindicando certos resultados. Aparecem sob muitos nomes, como papéis de carta, notas preliminares, notas, entre outros.
<b>Publicações de <i>software</i></b>	Um item de publicação que contém <i>software</i> ou uma descrição do <i>software</i> .
<b>Artigos de vídeo</b>	Um item de publicação cujo conteúdo principal é um vídeo acompanhado por uma descrição desse vídeo.
<b>De outros</b>	Todos os outros tipos não mencionados acima.

Fonte: Plataforma *ScienceDirect*, Elsevier, 2021. Acesso em 12/11/2021.

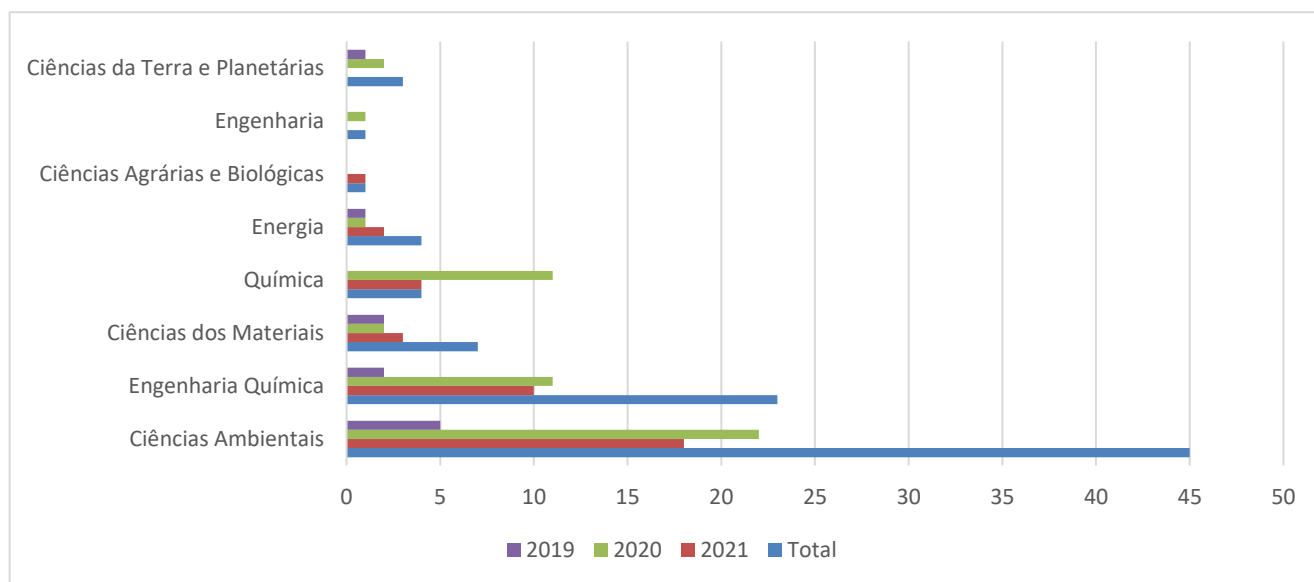
## 6.1 Análise das métricas relacionadas aos trabalhos levantados

A partir das áreas temáticas das publicações (Figura 9), foi possível observarmos uma tendência de desenvolvimento relacionadas as áreas “Ciências Ambientais” e “Engenharia Química”, em cada ano levantado, em detrimento de áreas como “Ciências Agrárias e Biológicas” e “Engenharia”. Pode-se supor que, em virtude de um maior conhecimento da tecnologia a mesma pode ser extrapolada para um maior número de problemas ambientais.

As demais categorias (Ciência de Materiais, Ciências da Terra e Planetárias, Química, Energia) são destaques no período, pela mesma justificativa, sendo relacionadas as inovações tanto no desenvolvimento de ativadores como no uso do persulfato. As pesquisas de novos ativadores, como nanoativadores de carbono (XIAO et al., 2018), ou ao uso de formas menos aplicadas como o uso persulfato de amônio para tratamento de arsênio (As) em aquíferos (XU et al, 2021) são exemplos dessas aplicações.

Sendo assim, é possível deduzir que há um maior conhecimento adquirido sobre a tecnologia ISCO, justamente por apresentar áreas temáticas tão diversas e com uma significativa representatividade na área de Ciências Ambientais. Quanto maior o conhecimento adquirido sobre uma tecnologia, maior será a diversidade em seus campos de aplicação.

**Figura 9** – Áreas temáticas observadas entre 2019 e 2021 relacionadas as publicações.

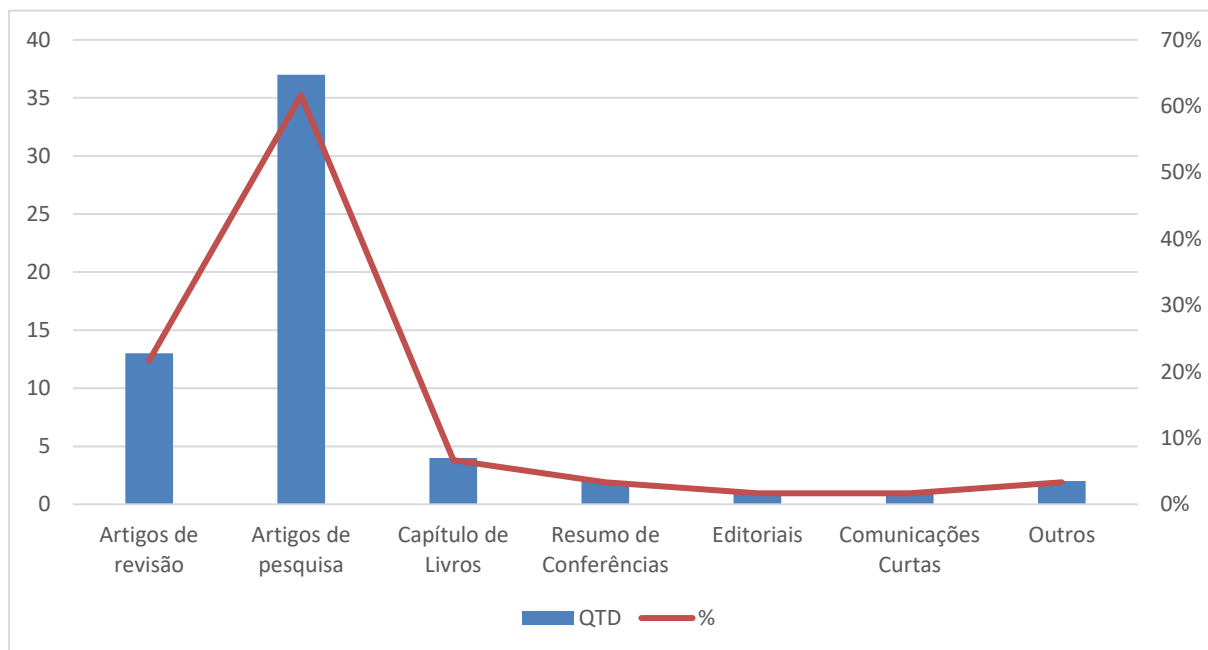


Fonte: Próprio autor, 2022.

Dentre as categorias das publicações levantadas, 62% (37) eram artigos de pesquisa, em detrimento a 22% (13) de artigos de revisão (Figura 10). Essa informação corrobora com a ideia de que a tecnologia ISCO apresenta continuado desenvolvimento, tendo sido revisada e

revalidada, com aplicações em diversos campos. A inclusão do conceito da sustentabilidade como fator de projetos de remediação é um reflexo dessa tendência. Uma evidência é o próprio capítulo destinado a tecnologias de remediação verdes e sustentáveis do *Sustainable Remediation of Contaminated Soil and Groundwater* (2020).

**Figura 10** – Tipos de publicações observadas entre os anos de 2019 e 2021.



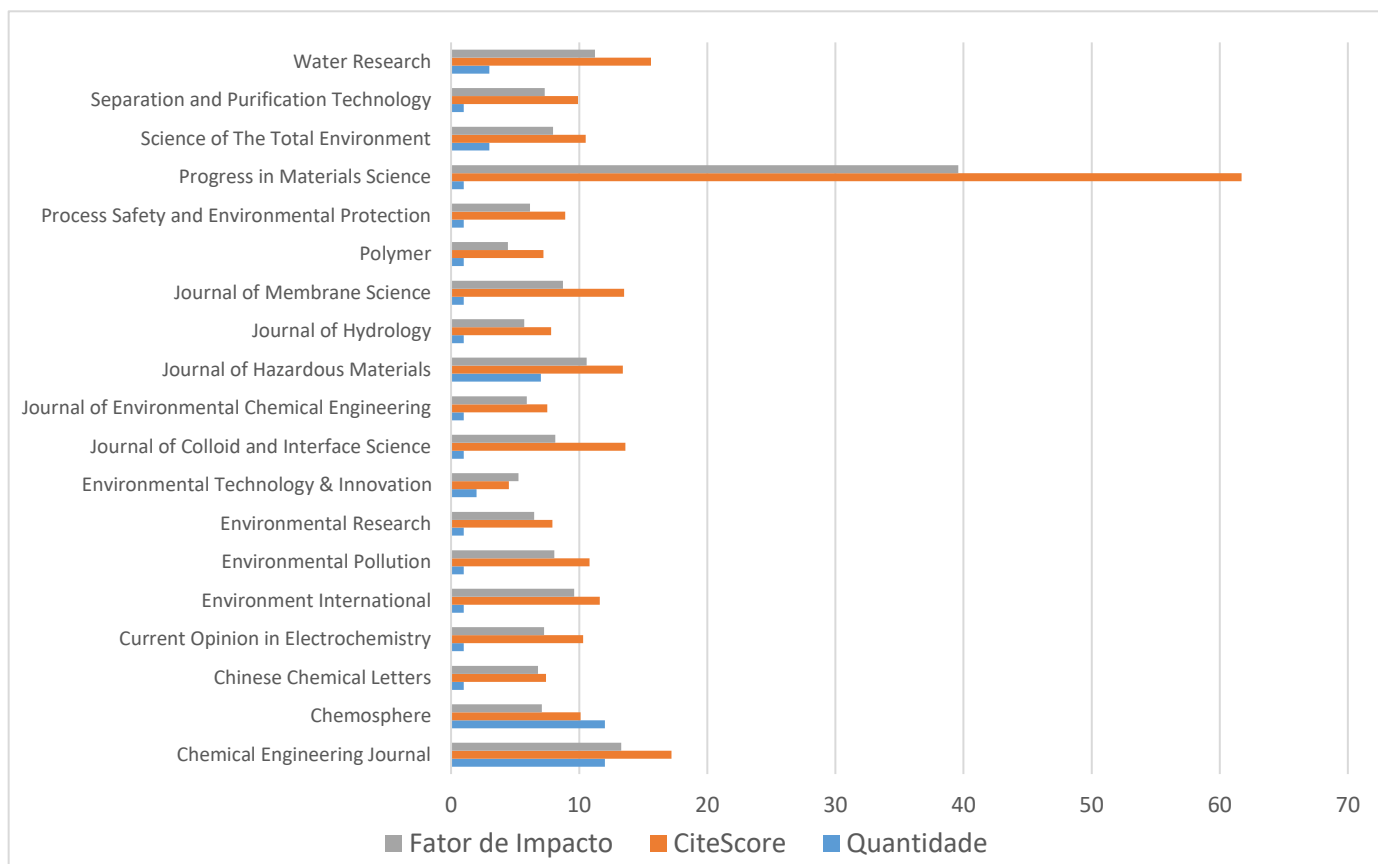
Fonte: Próprio autor, 2022.

A relevância das publicações levantadas é significativa. Embora deva-se tomar cuidado ao se analisar o FI como indicativo entre disciplinas diferentes, já que cada área tem tamanho distinto e diferentes comportamentos de citação. Algumas áreas podem ter mais citações do que outras. O número de periódicos é muito diferente de área para área, assim como sua respectiva relevância.

Em algumas áreas temáticas com maior número de periódicos, os artigos publicados podem ter probabilidade maior de serem citados do que em áreas com menor número de periódicos. Algumas áreas podem ter números médios de referências de artigo muito menor do que outras (PINTO; ANDRADE, 1999).

Contudo, o FI e CS (Figura 11) são métricas que indicam como a tecnologia ISCO com persulfato tem apresentado desenvolvimento reconhecido, difundido e com criticidade, permitindo que a comunidade científica possa desenvolver e avaliar os trabalhos nessa área, visto que o campo de aplicação tem se desenvolvido.

**Figura 11** – Fator de impacto e *CiteScore* das publicações levantadas.



Fonte: Próprio autor, 2022.

A partir dos dados levantados verificou-se quais países publicaram na plataforma e quais tipos de publicação categorizados dentro da plataforma, usando o amostral levantado. Países como Estados Unidos, Rússia, Brasil, China, Índia, Malásia, Coreia, Alemanha, Espanha, Itália, Holanda, França, Irã, Canadá e Estônia publicaram no *ScienceDirect*, no referido triênio estudado para aplicação da ISCO (Figura 12). A China liderou as publicações, com o maior número publicações em artigos de pesquisa e de revisão, assim como capítulos de livros, seguidos dos Estados Unidos, Coreia e Brasil conforme apresentado na Tabela 6.

É sugestivo inferir que graças ao crescimento econômico associado à degradação ambiental e a elevação dos custos relacionados a problemas de cunho ambiental tenham promovido mudanças nas políticas públicas chinesas, e consequente estímulo a pesquisas acadêmicas com enfoque ambiental. Lyrio (2010) e Zhang (2011) acreditam que a melhor solução percebida pelo governo chinês tenha sido a prevenção e a recuperação de danos ambientais por meio do desenvolvimento e execução de políticas públicas (LYRIO, 2010; ZHANG, 2011).

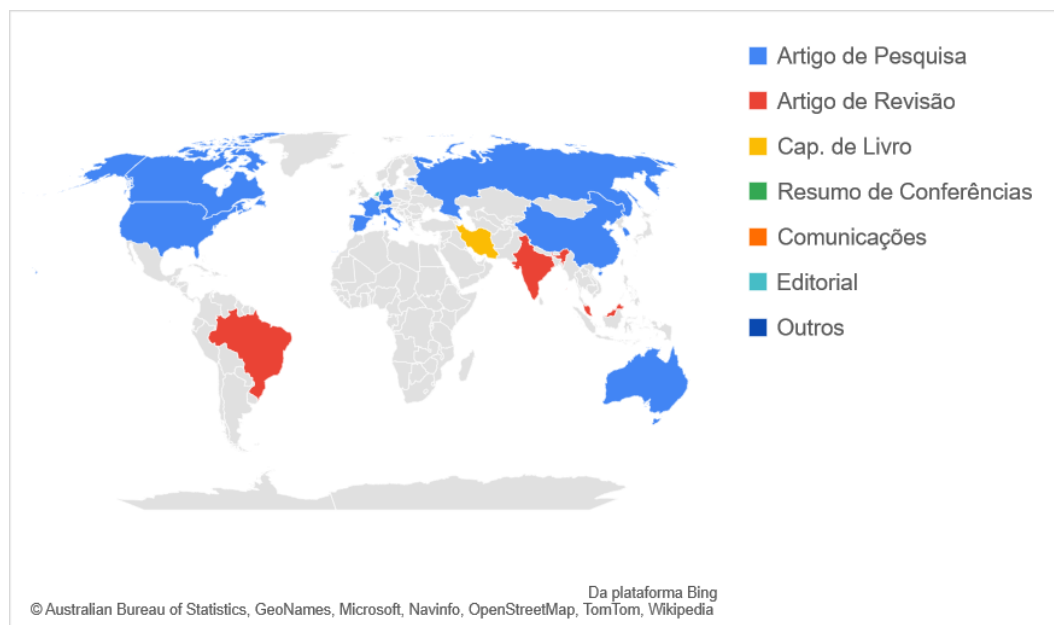


**Tabela 6** - Publicações feitas por países na plataforma *ScienceDirect* entre 2019-2021.

Países	Artigo de Pesquisa	Artigo de Revisão	Capítulo de Livros	Editorial	Comunicações	Resumos de conferências	Outros
EUA	4	1	1	0	0	2	1
China	20	6	3	0	1	0	0
Coréia	2	0	0	0	0	0	0
Alemanha	1	0	0	0	0	0	0
Malásia	0	1	0	0	0	0	0
Índia	1	3	0	0	0	0	0
Austrália	1	0	0	0	0	0	0
Brasil	0	2	0	0	0	0	0
Espanha	1	0	0	0	0	0	0
Itália	1	1	0	0	0	0	0
Holanda	0	0	0	1	0	0	0
França	1	0	0	0	0	0	0
Rússia	1	0	0	0	0	0	0
Irã	0	0	0	0	0	0	1
Canadá	1	1	0	0	0	0	0
Estônia	1	0	0	0	0	0	0

Fonte: Próprio autor, 2022.

**Figura 12** – Distribuição das publicações do *ScienceDirect* por país.



Fonte: Próprio autor, 2022.

## **6.2 Análise dos avanços recentes nos processos de oxidação química relacionados ao persulfato**

Ao se analisar os diversos trabalhos levantados, é possível identificar alguns avanços relacionados as formas de abordagem sobre a ótica da remediação sustentável, o desenvolvimento e otimização de ativadores já reconhecidos e na inovação nos processos relacionados à sinergia de mecanismos de ativação. Alguns destaques podem ser feitos dentre as pesquisas levantadas (Tabela 7), eles representam um significativo avanço nos processos de oxidação utilizando persulfato.

No Anexo I são apresentados todos os 60 trabalhos levantados. Após leitura, destes foram selecionados 13 artigos de pesquisa (Tabela 7) de acordo com critérios de seleção e de exclusão. A partir desse grupo amostral foi possível avaliar as inovações e o atual estado da arte.

Embora os trabalhos em sua maioria sejam em escala de bancada e não sejam especificamente aplicados na técnica ISCO, podem ter implementação futura em projetos de remediação, em escala real. Para essa análise foram considerados trabalhos de pesquisa. Diversos foram os compostos analisados com novas formas de ativação do persulfato, tais como sulfametoxazol, atrazina, ácido tereftálico, ácido perfluorooctanóico (PFOA), tricloroetileno (TCE), fenantreno, tetraciclina (KHAN et al., 2021; REZAEI et al., 2021; SÜHNHOLZ et al., 2021; TRAN et al., 2021; XU et al., 2021; TAO et al., 2021; PETER et al. 2020; CASHMAN et al., 2019; DIKDIM et al., 2019).

Sobre formas de ativação, alguns trabalhos se destacam. O uso de liberação continuada de persulfato, através de pellets feitos de materiais inorgânicos, como zeólita, diatomita e farinha de sílica para degradação de TCE foi analisada (Figura 13) (PETER et al., 2020). A degradação do TCE foi possível de ser demonstrada, a partir de diferentes formas de fabricação dos pellets, sendo destacada a fabricação pela adição de sol-gel como aglutinante ao material da matriz e persulfato de potássio.

Os pellets de diferentes materiais de suporte inorgânicos com uma variedade de opções foram desenvolvidos para sustentar a liberação de reagentes para a remediação de solução aquosa, usando persulfato como reagente de referência. Os pellets do tipo fabricado com farinha de sílica mostraram uma liberação total de 90% em um período de 25 h.

Os pellets fabricados com zeólitas (diâmetro: 13 mm; espessura: 2,5–2,7 mm; massa: 0,5 g) apresentam liberação de persulfato maior que 25 horas, suponha-se que pellets com diâmetros maiores tenham liberação por tempo mais longo (PETER et al., 2020).

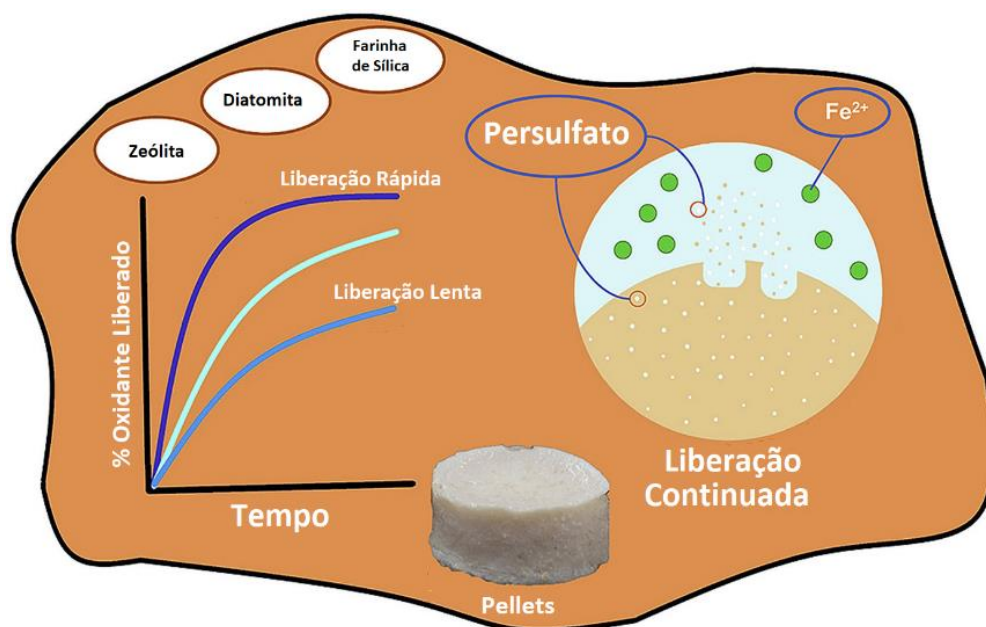
Os materiais de suporte testados são considerados ambientalmente seguros e baratos. Os resultados mostram que as pastilhas à base de zeólita têm a capacidade de degradar com sucesso 99% de TCE (PETER et al., 2020).

A liberação de persulfato foi caracterizada medindo sua respectiva concentração ao longo do tempo. Para esses métodos, o persulfato de potássio foi misturado com pó moído das matrizes de sílica selecionadas antes da prensagem na forma de pellet, estes foram imersos em água deionizada (PETER et al., 2020).

O frasco foi então selado com parafilme para minimizar a evaporação. A difusão através da superfície e dos lados do pellet é mais provável, pois uma face do pellet está em contato direto com o fundo da vidraria. A concentração do ânion persulfato foi determinada usando uma modificação do espectroscópico I/I<sub>2</sub> (PETER et al., 2020).

A farinha de sílica apresentou liberação mais rápida quando comparada aos pellets fabricados à base de zeólita. mostraram uma liberação total de 90% em um período de 25 h. De fato, os pellets de farinha de sílica demonstraram liberação rápida de persulfato de até 60% nas horas iniciais, seguida por uma liberação mais lenta no tempo restante, enquanto à base de zeólita, aproximadamente, 24 h de tempo de liberação foram observados

**Figura 13** – Liberação continuada por persulfato, através de pellets feitos de materiais inorgânicos.



Fonte: Adaptado de PETER et al. 2020.

**Tabela 7 – Formas inovadoras de ativação do persulfato verificadas nos trabalhos levantados.**

Autor	Contaminante	Ativador	Inovação no estado da arte
Sun et al. 2020	Sulfametoxazol	Oxigênio Singlet Radicais carbonato	<p>* Pesquisa aborda degradação do sulfametoxazol (SMX) utilizando o peroximonossulfato (PMS) sem ativador, co-ativado por carbonato.</p> <p>* Os resultados mostram que o SMX pode ser degradado <i>in situ</i>, e as principais espécies reativas de oxigênio são o oxigênio singlete e os radicais carbonato.</p> <p>* Os radicais carbonato podem aumentar a oxidabilidade dos antibióticos sulfonamidas nos sistemas avançados de oxidação baseados em PMS.</p>
Peter et al. 2020	TCE	Zeólita, diatomita e farinha de sílica	<p>* Liberação continuada por persulfato, através de pellets feitos de materiais inorgânicos, como zeólita, diatomita e farinha de sílica.</p> <p>* A eficácia do método depende da preservação do reagente sem diminuir o potencial de tratamento que de outra forma ocorreria com matrizes orgânicas.</p> <p>* Concentrações de TCE apresentaram degradação de 99% e os pellets permaneceram intactos depois.</p>
Cashman et al. 2019	1,4-dioxano	Peroxona (trioxidano)	<p>* O 1,4-dioxano é degradado pelo persulfato ativado por peroxona (Trioxidano).</p> <p>* Os dados apresentados indicam que a combinação de peróxido de hidrogênio e ozônio dissolvido na presença de persulfato resulta na co-ocorrência de radicais hidroxila e sulfato e possivelmente radicais superóxido/hidroperoxila.</p>
Dikdim et al. 2019	Atrazina	Compósitos de carvão ativado/nitreto de carbono grafítico Luz	<p>* A degradação fotocatalítica da atrazina por compósitos de carvão ativado/nitreto de carbono grafítico com peroximonossulfato (PMS) foi investigada sob irradiação de luz visível. Mais significativamente, a eficiência de degradação da atrazina mostrou uma melhoria notável com a adição de PMS sob irradiação de luz visível.</p>
CHEN et al. 2020	Ácido tereftálico	Calor + Ativação Alcalina	<p>* Um processo de oxidação avançado baseado em persulfato como <math>\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8</math> foi proposto para degradar o ácido tereftálico (AT).</p> <p>* O resultado mostrou que a temperatura mais alta foi propícia à degradação do AT, devido ao melhor efeito de ativação térmica, fazendo com que mais radicais fossem gerados, e a taxa de remoção do TA atingiu um alto nível de 95,2% a 80° C.</p> <p>* A eficiência de remoção de AT (máximo de 97,4%) em condições alcalinas foi melhor do que em ambas as condições ácidas (cerca de 94%) e neutras (85%) a 80°C.</p>
Kang et al. 2020	Fenol	Óxido de Grafeno	<p>* A simples adsorção de íons de Fe ao óxido de grafeno (GO) pode aumentar a ativação do persulfato (PS) para degradar poluentes orgânicos.</p> <p>* O GO-Fe(II) e o GO-Fe(III) foram sintetizados pela adsorção direta de sais de ferro (Fe(II) e Fe(III), respectivamente) ao GO. Comparado ao GO e GO-Fe(II), o GO-Fe(III) apresentou maior degradação do fenol (97,3%, 600 min) pela ativação do PS.</p> <p>* Um estudo abrangente utilizando caracterização de partículas e teste de lixiviação de Fe revelou que PS reagiu com os íons de Fe(II) gerados e grupos funcionais contendo oxigênio na superfície de GO-Fe(III).</p> <p>* Por fim, o PS/GO-Fe(III) foi aplicado para remediar uma água subterrânea enriquecida com fenol, água de rio e águas residuais para possíveis aplicações práticas.</p>
Zhang et al. 2020	4-nirofenol	Casca do ovo + Nanopartículas de sulfeto de cobre (CuS)	<p>* Um novo fotocatalisador usando casca de ovo como modelo e suporte. Uma taxa de degradação de 98% pode ser completada em 15 min, superior àquela na ausência de irradiação de luz infravermelha (NIR).</p> <p>* A capacidade de inativação bacteriana também está intimamente relacionada com as concentrações de fotocatalisadores e poder NIR.</p> <p>* Os resultados indicaram que resíduos de casca de ovo não só podem ser usados como um suporte eficiente para imobilizar nanopartículas, mas também podem atuar como recurso de reação para fornecer radicais carbonatos ativos (<math>\text{CO}_3^-</math>), que desempenham um papel importante na degradação de moléculas alvo.</p>

Autor	Contaminante	Ativador	Inovação no estado da arte
Sühnholz et al. 2021	PFOA	Sulfato de ferro	<p>*O sistema FeS/peroxidissulfato degrada o PFOA na água sob várias condições.</p> <p>*O enriquecimento da superfície ajuda a degradar o PFOA mesmo sob condições desfavoráveis. O PFOA foi degradado com sucesso em suspensões de água e sedimentos do local real.</p> <p>* Sistema FeS/peroxidissulfato proposto como ferramenta para degradação <i>in situ</i> de PFOA.</p> <p>*O presente estudo investigou a ativação heterogênea de persulfato assistida por FeS para a degradação de PFOA em matrizes aquosas. O PFOA também é degradado na presença de matéria orgânica natural (até 100 mg L<sup>-1</sup>), Cl<sup>-</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (até 100mM).</p>
Khan et la. 2021	Fenol	Óxido de manganês	<p>*Neste estudo, a ativação catalítica de persulfato (PS) via óxidos metálicos foi investigada, e o nanocatalisador AMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a maior eficiência entre outros ativadores de PS para a degradação de contaminantes orgânicos.</p> <p>*O oxigênio singlete ( <math>^1O_2</math> ) foi determinado como o principal ROS gerado a partir da ativação do PS. Um estudo de mecanismo plausível foi proposto, que envolveu interações da esfera interna.</p> <p>*Uma transferência eletrônica das espécies de Mn facilitou a decomposição de PS para gerar radicais <math>HO_2 \bullet / O_2 \bullet -</math>, que foram utilizados como precursor para <math>^1O_2</math> geração via oxidação direta ou recombinação de <math>HO_2 \bullet / O_2 \bullet -</math></p>
Xu et al. 2021.	Benz[a]antraceno, Benzo[a]pireno e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPHs).	Calor alcalino modificado	<p>*Um novo modelo de remediação integrada de sítio de solo e águas subterrâneas foi proposto.</p> <p>*O calor alcalino modificado/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> foi utilizado para restaurar o local por transferência de oxidação.</p> <p>* Neste estudo, água corrente (RW) foi projetada para modificar calor alcalino/persulfato (MAH/PS) para remediação integrada de um local real contaminado por compostos orgânicos.</p> <p>*A eficiência de degradação atingiu principalmente 60% e 99% para Benz[a]antraceno, Benzo[a]pireno e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPHs). Foi fornecida uma abordagem de redução de custos para remediação do local.</p>
Tran et al. 2021	PFOA	Sulfeto de ferro (Fes) + Ausência oxigênio + Luz	<p>*Um novo método foi desenvolvido para quebrar o PFOA à temperatura ambiente.</p> <p>*Fe<sup>2+</sup> foi usado como um ativador para a oxidação do persulfato para quebrar o PFOA.</p> <p>*As condições anóxicas iluminadas tiveram a maior taxa de degradação com 64% de perda de PFOA. O método pode ser um tratamento de baixo custo de energia e ecologicamente correto.</p> <p>* Foi investigada a eficácia da degradação do PFOA pela oxidação de persulfato ativado por ferro ferroso (IAPO) sob várias condições geoquímicas aquosas.</p> <p>*Aproximadamente 64% do PFOA (concentração inicial = 1,64 μmol.L<sup>-1</sup>) foi degradado após 4 h sob iluminação e condições anóxicas à temperatura ambiente.</p>
Tao et al. 2021	Fenantreno	Luz UVB + Peróxido de Hidrogênio	<p>*Neste trabalho, a decomposição de fenantreno (PHE) em efluentes mímicos e reais de lavagem do solo (RS) foi investigada usando a luz UVB de ativação assistida de processos de oxidação de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e peroxidissulfato (PDS - Persulfato).</p> <p>*A influência do HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> na eliminação do PHE foi insignificante no processo UVB/PDS, enquanto um efeito inibitório foi observado no sistema UVB/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.</p>
Rezaei et al. 2021	Tetraciclina	Compósitos de TiO <sub>2</sub> + UV+	<p>*Um mecanismo de reação abrangente foi proposto para ativar PS por TFOC e UV.</p> <p>*O TFOC mostrou uma excelente capacidade de decompor PS em acoplamento com luz UV.</p> <p>*Um efeito sinérgico significativo foi obtido para a integração de TFOC e UV com PS. 96% de TC e 72,1% de TOC foram removidos pelo sistema TFOC/PS/UV em 60 min. O compósito TFOC apresentou alta atividade catalítica e excelente potencial de recuperação e seu acoplamento com luz UV e PS pode ser introduzido como uma estratégia promissora para a destruição eficiente do antibiótico TC.</p>

Fonte: Elaborado pelo próprio autor, 2022.

Uma característica de relevância dos pellets, comparativamente aos sistemas de liberação controlada baseados em matriz orgânica, como a cera de parafina, é que as matrizes inorgânicas não reagem com o reagente persulfato (PETER et al., 2020). A partir desta forma de ativação, foi possível tratar soluções de  $15 \text{ mgL}^{-1}$  de TCE alcançando 99% de degradação, mantendo a integridade dos pellets após reação (Peter et al., 2020).

Alguns trabalhos para tratamento do PFOA usando formas de ativação inovadoras foram realizados, como o uso de  $\text{Fe}^{2+}$  como ativador para a oxidação do persulfato para degradar o PFOA sob várias condições geoquímicas aquosas (SÜHNHOLZ et al., 2021), e o emprego do sulfeto de ferro (FeS) como adsorvedor e ativador do persulfato (TRAN et al., 2021).

Os resultados revelaram que o PFOA pode ser decomposto por oxidação de persulfato ativado por ferro ferroso à temperatura ambiente, sob condição anóxica iluminada. Foi observado que 64% do PFOA foi degradado após um período de 4h sob condição anóxica iluminada. Contudo, algumas incertezas já foram levantadas neste trabalho, como a desaceleração da degradação do PFOA durante o andamento da reação ou o esclarecimento final de lacunas no balanço de massa (SÜHNHOLZ et al., 2021).

Sühnholz et. al. (2021) falta de abordagens para a remediação de águas subterrâneas contaminadas com ácidos sulfônicos perfluorados, para a qual a abordagem apresentada infelizmente falha.

A ativação heterogênea de persulfato assistida por FeS para a degradação de PFOA em matrizes aquosas foi estudada (TRAN et al., 2021). Embora a ativação proposta seja falha para remediação de águas subterrâneas contaminadas com PFOA, em virtude da ausência de luz e controle do oxigênio que são interferentes no processo, foi observada significativa degradação do PFOA nos experimentos em lote com águas e sedimentos reais do local, mesmo em presença de cloretos, o que abre uma perspectiva otimista para a implantação *in situ* do sistema de remediação apresentado (TRAN et al., 2021).

Estudos utilizando diferentes nanocompósitos como ativadores foram verificados nos seguintes trabalhos: Khan et al. (2021); Rezaei et al. (2021); Kang et al. (2020); Zhang et al. (2020). Foram pesquisados o uso de casca de ovo como suporte para o revestimento de nanopartículas de sulfeto de cobre (CuS) em formas de hastes, com objetivo de desenvolver um fotocatalizador de uso simples e econômico (ZHANG et al., 2020).

A partir do revestimento da casca porosa do ovo, nanocompósitos de  $\text{CaCO}_3/\text{CuS}$  foram gerados, e sob irradiação de luz infravermelha, o nanocompósito apresenta alta atividade

catalítica para redução de 4-nitrofenol (4-NP) e forte comportamento de ablação fototérmica contra bactérias (ZHANG et al., 2020).

O uso da casca do ovo teve importante papel na imobilização de nanopartículas de CuS, o componente da casca do ovo ( $\text{CaCO}_3$ ) fornece uma considerável quantidade de carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) em solução aquosa, que são os recursos essenciais de espécies de radicais altamente reativas  $\bullet\text{CO}_3^-$  nas reações antibactericidas e catalíticas (ZHANG et al., 2020).

Uma pesquisa utilizando óxidos de grafeno (GO) demonstrou que adsorção de íons de Fe ao compósito pode aumentar a ativação do persulfato para degradar poluentes orgânicos, sendo sintetizados por adsorção direta de sais de ferro Fe(II) e Fe(III), sendo o primeiro relato de melhoria de ativação do persulfato por GO sem o uso de composto tóxicos ou condições extremas de pressão e temperatura, apenas com adição de Fe(III) (KANG et al., 2020).

Ao comparar diferentes ativadores para variadas adsorções de sais de ferro (GO, GO-Fe(II) e GO-Fe(III)), para avaliar a eficiência de ativação do persulfato, foi observada uma maior eficiência do GO-Fe(III), permitindo degradar o fenol com 97,3% de remoção em uma duração de 600min (KANG et al., 2020). Esse mecanismo é descrito na Figura 14.

A caracterização de partículas e teste de lixiviação de Fe revelou que o persulfato reagiu com os íons de Fe(II) gerados e grupos funcionais contendo oxigênio na superfície de GO-Fe(III). Também foram avaliados os efeitos do pH inicial, sem efeito tampão, e foi verificado que a faixa de 2-8 de pH há uma taxa de degradação superior a 97%, enquanto para o pH inicial 10 há uma redução na taxa de degradação do fenol, atingindo 92,3% (KANG et al., 2020).

Observou-se que a eficiência de degradação do contaminante pode ser comprometida em função da presença de inibidores, como  $\text{HCO}_3^-$ , revelando que a ativação por GO-Fe(III) do ambiente aquático é viável em baixas concentrações de  $\text{HCO}_3^-$  (KANG et al., 2020).

**Figura 14** – Mecanismo de ativação do persulfato a partir de óxidos de grafeno adsorvidos com sais de ferro.



Fonte: Adaptado de Kang et al. 2020.

Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dispostas em óxidos de ferro férricos acoplado com carvão ativado (TFOC), como catalisador magnético heterogêneo, foi sintetizado e sua capacidade fotocatalítica foi avaliada em ligação com luz UV para ativação de peroxidissulfato (PS), com o objetivo de degradar tetraciclina (TC) (REZAEI et al., 2021).

Notou-se que a capacidade fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  foi acelerada de forma eficaz por meio de revestimento de óxidos de ferro férricos acoplados com carvão ativado, demonstrando uma excelente capacidade em decompor o PS em seus radicais ativos, alcançando 96% de remoção da tetraciclina e 72,1% de carbono orgânico total (COT) (REZAEI et al., 2021).

Neste cenário, a taxa de descontaminação é acelerada via adsorção do poluente nas superfícies do compósito, causando um aumento na relação superfície/volume do fotocatalisador e uma perda significativa na aglomeração e, posteriormente, aumentando a atividade catalítica (REZAEI et al., 2021).

Uma das vantagens dessa aplicação é que os poluentes alvo e adsorção de oxidantes ocorrem simultaneamente no TFOC com uma extensa área de superfície e aumentando a eficiência de remoção. Uma boa intensidade de absorção em todas as faixas da região UV-vis estudada para TFOC prova que a propriedade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  foi melhorada favoravelmente após a combinação com carvão ativado magnético.

Rezaei et al. (2021) não apenas ilustraram uma necessidade importante para o aprimoramento efetivo da atividade fotocatalítica de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  puro, mas também apresentaram um sistema híbrido promissor e bem-sucedido para degradação eficiente de antibióticos.

A ativação catalítica de PS por meio de óxidos metálicos foi investigada, e o nanocatalisador A- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  apresentou a maior eficiência entre outros ativadores de PS para a degradação de contaminantes orgânicos (KHAN et al., 2021). O catalizador A- $\text{Mn}_2\text{O}_3$  exibiu notável eficiência para degradação do fenol, isso foi atribuído às ligações mais longas entre  $\text{MnO}_6$  de compartilhamento de borda octaedros, a estrutura única, os grupos  $-\text{OH}$  de superfície de alto conteúdo e os estados de oxidação médios (KHAN et al., 2021).

O oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) foi considerado como a principal espécie reativa de oxigênio gerado a partir da ativação do PS. Um estudo de mecanismo plausível foi proposto, o que envolveu interações da esfera interna. Os radicais  $\text{HO}_2$  e  $\text{O}_2^-$  poderiam atuar como precursores para geração de espécies de oxigênio singlete, vários testes sugeriram que o poluente foi degradado por  $^1\text{O}_2$  no sistema A- $\text{Mn}_2\text{O}_3$ /OS (KHAN et al., 2021).



Como pode ser observado, diversas foram as inovações associadas aos ativadores do persulfato, nanocompósitos utilizando diversos sais para maximizar a ativação como FeS, CuS,  $Mn_2O_3$  e óxidos de grafeno. Isto corrobora com os dados levantados que apresentaram o avanço no desenvolvimento de compósitos que podem otimizar a ISCO no futuro.

Xu et al. (2021) apresentaram um novo modelo integrado de site para remediação de solo e água subterrânea. Neste modelo, água subterrânea e solo foram considerados como uma matriz única, para que sejam recuperados juntos. Desta forma, o objetivo era implementar e conectar o processo de reação de uma fase estacionária (solo e reagente oxidante) à fase fluida (água subterrânea).

O site localiza-se na província de Jiangsu, na China, e fazia fronteira com uma área extremamente sensível, o rio Yangtze. As unidades de purificação de óleos usados, com uma área de 6980 m<sup>2</sup> começaram suas atividades em 1998. Os contaminantes no local foram liberados principalmente por vazamento e ventilação durante o processo de purificação de óleos usados (XU et al., 2021). O site apresentou risco à saúde humana para compostos Benzene, Benz[a]antraceno, Benzo[b]fluoranteno, 7,12-Dimetilbenz[a] antraceno, Benzo[a]pireno, 1,2:5,6-Benzantraceno, Benzo[ghi]perileno, e 1,2-Dicloroetano (XU et al., 2021).

Desse modo, foi projetado a adição de água corrente para infiltrar lentamente no local para remediar o solo e as águas subterrâneas, de maneira integrada, transferindo o processo de oxidação baseado na agitação *in situ* de persulfato de sódio ( $Na_2S_2O_8$ ) e óxido de cálcio (CaO), usando a reação lenta entre água corrente e CaO, para irradiar e fornecer calor e alcalinidade, de modo que o persulfato fosse continuamente ativado, sendo abreviado de MAH/PS (XU et al., 2021).

O novo método de remediação consiste em misturar  $Na_2S_2O_8$  e CaO no solo, a uma profundidade de 0-1,5 m por agitação, em seguida a água corrente foi forçada a infiltrar-se lentamente no solo uma taxa de fluxo ligeiramente maior do que a condutividade hidráulica do solo, utilizando poros e tubos de água finos (10:  $\phi 35$  mm x 60m) para cobrir todo o local. A operação durou mais de 15 dias (XU et al., 2021).

Concomitante a isso, a reação de ativação do  $Na_2S_2O_8$  trouxe muita  $SO_4^{2-}$ , que foi enriquecido em águas subterrâneas onde as bactérias redutoras de sulfato podem utilizar sulfato como um aceptor de elétrons de matéria orgânica para transformar  $SO_4^{2-}$  em  $H_2S$  em condições anaeróbicas. Vinte poços de monitoramento foram construídos para fornecer oxigênio para evitar a geração de  $H_2S$ , bem como para amostragem e monitoramento de águas subterrâneas (XU et al., 2021).

Esse procedimento foi aplicado em um site real, e foram obtidos resultados significativos. A eficiência de degradação atingiu principalmente 60%–99% para Benz[a]antraceno, Benzo[a]pireno e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPHs). Para verificar se existia risco ambiental após a remediação durante o processo de transferência de oxidação química por MAH/PS, as variações nos índices de águas subterrâneas foram monitoradas por dois meses após a remediação (XU et al., 2021).

Verificou-se que as concentrações de poluentes, profundidades do solo, dosagens de agentes oxidantes e diferentes migrações podem afetar a remediação do local (Xu et al., 2021). Concluiu-se que após a remediação pela metodologia MAH/PS não se observou alcalinização do solo, sendo possível inclusive evitar a salinização (XU et al., 2021).

Após o levantamento dos trabalhos de destaque no que se refere ao avanço da metodologia de ativação do persulfato, é perceptível que a ciência de remediação por ISCO evoluiu no desenvolvimento de ativadores, seja para otimizar os que já existem como também para gerar novos ativadores, em especial nanocompósitos, a partir de diferentes sais. Com isso é possível avaliar o atual estado da arte e que caminhos a remediação por ISCO utilizando persulfato de sódio pode alcançar.

### 6.3 Avaliação do atual estado da arte baseado nos dados levantados

Foi possível verificar que a literatura revisada por pares sobre o uso do persulfato em processos de oxidação química são extensas. O progresso dos campos de atuação tende a seguir no desenvolvimento de nanocompósitos para ativação, a otimização de processos tradicionais pela integração de métodos e múltiplas formas de ativação, e estudos que tendem a tornar a remediação ISCO mais sustentável e economicamente viável.

Dentre os trabalhos pesquisados e estudados, apenas um tratou a remediação química *in situ* em um site real (XU et al., 2021), não se limitando apenas a ensaios nas escalas de bancada. Essa tendência já havia sido identificada por Tsitonaki et al. (2010). Aplicações práticas, em escalas de campo e com aplicações em sites reais, nas áreas das ciências ambientais e na engenharia química tendem a ser mais desenvolvidos, conforme comentado no capítulo 6.1 referente às análises das métricas relacionadas aos trabalhos levantados.

No âmbito do estado da arte, a recente revisão sistemática de Giannakis, Samoilis e Rodríguez-Chueca (2021) trouxeram a perspectiva atualizada da ISCO utilizando persulfato de sódio e a reações Fenton. Neste trabalho, por meio de um modelo de processamento de linguagem natural e um estudo bibliométrico, foi realizada uma metanálise da produção científica do século 21 sobre Fenton e processos de ativação de persulfato. Giannakis, Samoilis e Rodríguez-Chueca (2021) indicaram que a massa crítica de *know-how* foi alcançada e, após a identificação das questões ambientais críticas, uma parte significativa dos estudos deve se tornar aplicações reais de processos oxidativos avançados.

Giannakis, Samoilis e Rodríguez-Chueca (2021) também demonstraram que houve uma mudança no foco das pesquisas, em direção a casos mais concretos e específicos, como na aplicação ambiental dessa técnica. Outra conclusão significativa foi que as pesquisas que estudam processos oxidativos avançados com aplicação do persulfato de sódio eram voltadas exclusivamente em seus princípios fundamentais, enquanto os processos de Fenton estão à frente da curva nesse aspecto em um período maior. Giannakis, Samoilis e Rodríguez-Chueca (2021) preveem uma integração de novas disciplinas científicas nos estudos relacionados ao persulfato de sódio.

Giannakis, Samoilis e Rodríguez-Chueca (2021) e Tsitonaki et al. (2010) tiveram a mesma percepção tanto quanto a aplicação *in situ* da técnica, como da criação de novas disciplinas científicas integradas as pesquisas utilizando persulfato para remediação. Esta percepção corrobora com os resultados desta pesquisa. A literatura revisada por pares de estudos aplicados em campo e ao longo do tratamento é essencial para o avanço e

desenvolvimento da tecnologia ISCO, assim diferentes cenários poderão ser estudados e aplicados.

Uma questão muito pouco discutida que necessita de mais atenção são os aspectos regulatórios que envolvem a aplicação em campo da tecnologia ISCO, no caso os agentes oxidantes e catalizadores, quase nenhum trabalho mencionou esse tema. Podemos citar no Brasil a CONAMA nº 463 de 2014 que dispõe sobre o controle ambiental de produtos destinados à remediação, definindo que a produção, importação, exportação, comercialização e utilização de produtos remediadores devem ser feitas mediante registro no Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), e seu registro não exige a comunicação aos órgãos ambientais.

Para maior avanço no desenvolvimento da tecnologia de persulfato ISCO, é imprescindível uma melhor comunicação dos parâmetros de projetos específicos para sistemas de remediação por ISCO e resultados verificados para aplicações de campo. O design nos projetos de remediação ISCO que considerem não apenas os aspectos para viabilidade técnico-econômica da metodologia, mas que também foquem no processo de remediação, visando diminuir os efeitos secundários negativos da técnica, são de extrema importância.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como já mencionado, essa pesquisa teve como foco principal a realização de uma revisão bibliográfica sobre a aplicação da técnica de ISCO utilizando persulfato de sódio para remediação de aquíferos contaminados por compostos orgânicos, bem como verificar o atual estado da arte sobre a técnica e quais são as inovações existentes nas ativações do persulfato.

Neste contexto, foi possível verificar o avanço no desenvolvimento da tecnologia ISCO, de uma maneira geral, e em especial com o uso do persulfato de sódio como agente oxidante para tratamento das concentrações de compostos orgânicos em aquíferos. Um maior conhecimento sobre a tecnologia permitiu a utilização em novos campos de atuação.

Verificou-se o desenvolvimento relacionado às áreas de ciências ambientais e engenharia química, a partir das publicações levantadas. Assim como o grau de relevância das revistas que publicaram os trabalhos selecionados.

Embora o uso do persulfato seja predominantemente destinado ao tratamento de efluentes *in situ*, sua aplicação pode ser destinada para auxiliar a técnica de bombeamento e tratamento, no que se refere ao tratamento. Desse modo, aplicação do persulfato pode ser associado a outras técnicas.

Diversas foram as formas inovadoras de ativação do persulfato ativado, utilizando materiais nanocompósitos ou a concatenação de diferentes formas de ativação, com materiais mais sustentáveis e novos métodos de remediação integrada.

Esse estudo revelou que há um avanço significativo no estado da arte da oxidação química *in situ* utilizando persulfato, com uma vasta literatura revisada por pares. Contudo, poucos foram os trabalhos de campo em aplicações reais com foco na remediação. Sugere-se que mais pesquisas sejam desenvolvidas para aplicações reais da metodologia, com uma melhor comunicação dos parâmetros de projetos e que os resultados verificados visem aplicações de campo.

## REFERÊNCIAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15495-1: Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares – Parte 1: Projeto e Construção**. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15495-2: Poços de Monitoramento de Águas Subterrâneas em Aquíferos Granulares – Parte 2: Desenvolvimento**. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-1: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 1: Avaliação preliminar**. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-2: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 2: Investigação confirmatória**. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15515-2: Passivo ambiental em solo e água subterrânea - Parte 2: Investigação detalhada**. Rio de Janeiro: ABNT, 2013a.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 15847: Amostragem de água subterrânea em poços de monitoramento — Métodos de purga**. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.15p.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16209: Avaliação de risco a saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas**. Rio de Janeiro: ABNT, 2013b.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16210: Modelo conceitual no gerenciamento de áreas contaminadas — Procedimento**. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16784-1: Reabilitação de áreas contaminadas — Plano de intervenção Parte 1: Procedimento de elaboração**. Rio de Janeiro: ABNT, 2020a.
- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16901: Gerenciamento de áreas contaminadas — Plano de desativação de empreendimentos com potencial de contaminação — Procedimento**. Rio de Janeiro: ABNT, 2020b.14p.
- AHMAD, Mushtaque; TEEL, Amy L.; WATTS, Richard J.. **Persulfate activation by subsurface minerals**. Journal of Contaminant Hydrology. Volume 115. Issues 1–4. 2010. Pg 34-45. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.04.002> . Acessado em 28 de ago de 2021.
- AHMED, Moussa Mahdi, CHIRON, Serge. **Solar photo-Fenton like using persulphate for carbamazepine removal from domestic wastewater**, Water Research, Volume 48, 2014, Pages 229-236, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.09.033> Acessado em 26 de out de 2021.
- ALMEIDA FILHO, Saulo Afonso de. **Processos oxidativos com hidróperóxidos, persulfatos ou perácidos, catalisados por espécies de cobre e de ferro com potencial aplicação em química ambiental**. 2015. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. <https://doi.org/10.11606/T.46.2015.tde-29072015-111500> . Acessado em: 8 de setembro de 2021.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420 de 28 de dezembro 2009. - “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/CONAMA/REA0420-281209.PDF>

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. nº 463 de 29 de julho de 2014. Resolução CONAMA Nº 463/2014 - “Dispõe sobre o controle ambiental de produtos destinados à remediação.” Disponível em: [http://www.ibama.gov.br/phocadownload/remediadores/conama\\_463.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/remediadores/conama_463.pdf)

BLOCK, P.A.; BROWN, R.A.; ROBINSON, D. **Novas Tecnologias de Ativação para Oxidação Química In Situ Com Persulfato de Sódio. Conferência Internacional de Remediação de Compostos Clorados e Recalcitrantes**, 2004. <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/download/22094/14466/79641> Acessado em 27 de ago de 2021.

BLOCK P.A. 2006. **Peroxygen Talk.** FMC Corporation. <http://www.envsolutions.fmc.com/Klozur/ResourceCenter.aspx>.

CASHMAN, Michaela A.; KIRSCHENBAUM, Louis; HOLOWACHUK, Justin; BOVING, Thomas B. **Identification of hydroxyl and sulfate free radicals involved in the reaction of 1,4-dioxane with peroxone activated persulfate oxidant**, Journal of Hazardous Materials. Volume 380. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120875> Acessado em 12 de out de 2021.

CERRETTI, Henrique. **Técnica combinada de oxidação química in situ utilizando persulfato de sódio para remediação de fase dissolvida de solventes clorados: estudo de caso**. Dissertação de Mestrado em Processos Industriais. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. São Paulo. 2018. [http://cassiopea.ipt.br/teses/2018\\_PI\\_Henrique\\_Cerretti.pdf](http://cassiopea.ipt.br/teses/2018_PI_Henrique_Cerretti.pdf) Acessado em 19 de out de 2021.

CHEN, J., QIAN, Y., LIU, H. et al. **Oxidative degradation of diclofenac by thermally activated persulfate: implication for ISCO**. Environ Sci Pollut Res 23, 3824–3833 (2016). <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5630-0> Acessado em 29 set 2021.

CHEN, Wei; CHEN ,Chu-sheng ; BOUWMEESTER, Henny J.M. ; NIJMEIJER, Arian; WINNUBST, Louis. **Oxygen-selective membranes integrated with oxy-fuel combustion**. Journal of Membrane Science, Volume 463. 2014. Pages 166-172, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.03.063> Acessado em 11 de out de 2021.

CHEN, Xi; HUANG, Zhi-Hui; JI, Zhi-Yong; GUO, Xiao-Fu; ZHAO, Li-Ming; YUAN, Jun-Sheng. **Efficient treatment of pure terephthalic acid wastewater with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> based on thermal activation**. Environmental Technology & Innovation. Volume 19. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100897> : Acessado em: 22 de out de 2021.

CORREA, T.P. **Avaliação do Gerenciamento de Áreas Contaminadas por Hidrocarbonetos Derivados de Petróleo em Postos Revendedores de Combustíveis no Estado do Rio Grande do Sul**. 2017. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/165270> . Acessado em: 8 de setembro de 2021.

CÔRTEZ, P. L.; ALVES FILHO, A. P.; RUIZ, M. S.; TEIXEIRA, C. E. **A deposição de resíduos industriais organoclorados no litoral do Estado de São Paulo: um estudo de caso.** RAI: Revista de Administração e Inovação, v. 8, n. 2, p. 132-163, 2011. Disponível em: <<https://www.revistas.usp.br/rai/article/view/79217>>. Acessado em: 31 de agosto de 2021.

DIKDIM, Jean Marie Dangwang ; GONG ,Yan; NOUMI, Guy Bertrand ; SIELIECHI, Joseph Marie ; ZHAO ,Xu ; MA ,Ning ; YANG ,Min ; TCHATCHUENG, Jean Bosco. **Peroxymonosulfate improved photocatalytic degradation of atrazine by activated carbon/graphitic carbon nitride composite under visible light irradiation.** Chemosphere. Volume 217. 2019. Pages 833-842. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.177> . Acessado em: 6 de out de 2021.

Elsevier Ltda., 2021. Disponível em: [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) . Acesso em: 28 ago. 2021.

FANG, Guo-Dong; DIONYSIOU, Dionysios D. ; AL-ABED, Souhail R. ; ZHOU, Dong-Mei . **Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs,** Applied Catalysis B: Environmental, Volume 129, 2013, Pages 325-332. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.042> Acessado em 12 de ago de 2021.

FAVERO, M. **Impacto da oxidação química por persulfato em solo tropical: avaliação em sistemas de transporte 1-D.**2017.160p. Dissertação de Mestrado em Ciências. Análise Ambiental Integrada. Universidade Federal de São Paulo. Diadema, 2017. Disponível em: <https://repositorio.unifesp.br/handle/11600/49996> . Acessado em: 8 de setembro de 2021.

FERNANDES, Hermano Gomes. **Aplicação do Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Ferro na Remediação de solos (Latossolo e Areia Distrófica) contaminados com Diesel.** Dissertação de mestrado. UFRN. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. 2014. <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/19536> Acessado em 22 de out de 2021.

FIESP, 2014. Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. Departamento de Meio Ambiente. **Informações básicas sobre áreas contaminadas** /Federação das Indústrias do Estado de São Paulo. – São Paulo: FIESP, 2014. 32 p: <https://sitefiespstorage.blob.core.windows.net/uploads/2011/07/Informa%C3%A7%C3%B5es-b%C3%A1sicas-sobre-%C3%A1reas-contaminadas1.pdf> . Acessado em: 18 de agosto de 2021.

FORDHAM, J.W.L. and WILLIAMS, H. L. **The Persulfate-Iron(II) Initiator System for Free Radical Polymerizations.** Journal of American Chemical Society. 1951. Volume 73. Issue 10. Pages 4855-4859. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01154a114> .

GIANNAKIS, S.; SAMOILI, S.; RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; **A meta-analysis of the scientific literature on (photo)Fenton and persulfate advanced oxidation processes: Where do we stand and where are we heading to?,** Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, Volume 29, 2021, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100456> Acessado em: 10 de setembro de 2021.

GUO, D.; ,S. YOU, , F. LI, Y. LIU. 2021. **Engineering carbon nanocatalysts towards efficient degradation of emerging organic contaminants via persulfate activation: A review.** Chinese Chemical Letters. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.06.027> Acessado em 7 de ago de 2021.



HAO, Feifei; GUO, Weilin; WANG, Anqi; LENG, Yanqiu; LI, Helian. **Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant.** *Ultrasonics Sonochemistry*. Volume 21. Issue 2. 2014. Pg 554-558. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.09.016> Acessado em 21 de set de 2021.

HUANG, Kun-Chang; ZHAO, Zhiqiang; HOAG, George E. ; DAHMANI, Amine Dahmani; BLOCK, Philip A.. **Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation.** *Chemosphere*. Volume 61. Issue 4. 2005. Pg 551-560. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.032> Acessado em 21 de set de 2021.

HULING, S.G., PIVETZ, B.E. 2006. **In-situ chemical oxidation.** Engineering Issue. EPA/600/R-06/072. Cincinnati, Ohio: United States Environmental Protection Agency.

Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC). 2020. **Optimizing Injection Strategies and In situ Remediation Performance.** OIS-ISRP-1. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council. OIS-ISRP Team. Disponível em: <https://ois-isrp-1.itrcweb.org> . Acessado em: 29 de set de 2021.

IPT, 2014. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas** / organizadores Sandra Lúcia de Moraes, Cláudia Echevengua Teixeira, Alexandre Magno de Sousa Maximiano. - 1.ed. rev. -- São Paulo : IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo : BNDES, 2014.

KANG, Yu-Gyeong; VU, Huong Chi; CHANG, Yoon-Young; CHANG, Yoon-Seok. **Fe(III) adsorption on graphene oxide: A low-cost and simple modification method for persulfate activation,** *Chemical Engineering Journal*. Volume 387. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124012> Acesso em 16 de out de 2021.

Khan, Aimal ; Zhang, Kaikai ; Sun, Peng ; Pan, Honghui ; Cheng, Yong ; Zhang, Yanrong . **High performance of the A-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst for persulfate activation: Degradation process of organic contaminants via singlet oxygen,** *Journal of Colloid and Interface Science*. Volume 584. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.021> Acessado em: 8 de ago de 2021.

LIANG, Chen Ju; BRUELL, Clifford J. ; MARLEY, Michael C. Marley & SPERRY, Kenneth L. . **Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-Trichloroethane (TCA) in Aqueous Systems and Soil Slurries.** *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 2003. Volume 12. Issue 2. Pages 207-228. 207-228. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/713610970> . Acessado em: 21 de set de 2021.

LIANG ,Chen Ju; LIN ,Ya-Ting; and SHIH, Wu-Hang. **Treatment of Trichloroethylene by Adsorption and Persulfate Oxidation in Batch Studies.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. Volume 48. Issue 18. 8373-8380. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie900841k> Acessado em: 29 de set de 2021.

LIANG, S.H.; KAO,C.M.; KUO, Y.C.; CHEN, K.F. .**Application of persulfate-releasing barrier to remediate MTBE and benzene contaminated groundwater,** *Journal of Hazardous Materials*. Volume 185. Issues 2–3. 2011.Pages 1162-1168, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.027> Acesso em: 4 de set. de 2021.

LIN, Chia-Chang; WU, Min-Shan. **UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> process for degrading polyvinyl alcohol in aqueous solutions.** *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Volume 85.

2014.Pages 209-215. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.08.012> Acessado em 26 de out de 2021.

LYRIO, M. C. **A ascensão da China como potência: fundamentos políticos internos.** Brasília: Funag, 2010. Disponível em [http://funag.gov.br/loja/index.php?route=product/product&path=71&product\\_id=146](http://funag.gov.br/loja/index.php?route=product/product&path=71&product_id=146) Acessado em 13 out de 2021.

MAGALHÃES, Vivian M A; MENDES, Gabriela Paupitz; ARAUJO, R. G. P; *et al.* **Aplicação de oxidação química na remediação de solo contaminado com naftaleno usando persulfato de sódio ativado por argila modificada com íons de ferro.** *Blucher Chemical Engineering Proceedings*[S.l: s.n.], 2018.Disponível em: DOI: 10.5151/cobeq2018-PT.0153.Acessado em: 5 de setembro de 2021.

MATZEK, Laura W.; CARTER, Kimberly E., **Activated persulfate for organic chemical degradation: A review**, *Chemosphere*, Volume 151, 2016, Pages 178-188, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.055> , Acessado em 4 de setembro de 2021.

MMA, 2020. **Programa nacional de recuperação de áreas contaminadas: agenda nacional de qualidade ambiental urbana: eixo :áreas contaminadas** / [coordenação André Luiz Felisberto França, Luiz Gustavo Gallo Vilela]. --Brasília, DF : Ministério do Meio Ambiente, 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/agendaambientalurbana/recuperacao-de-areas-contaminadas>> Acessado em: 18 de agosto de 2021.

O'CONNOR, David; HOU,Deyi ; SIK OK, Yong; SONG,Yinan; SARMAH, Ajit K.; LI, Xuanru; TACK, Filip M.G.; **Sustainable in situ remediation of recalcitrant organic pollutants in groundwater with controlled release materials: A review**, *Journal of Controlled Release*, Volume 283, 2018,Pages 200-213, <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2018.06.007> . Acesso em: 4 de set. de 2021.

OLIVEIRA, F. C. **Avaliação da Interação entre o Persulfato de Potássio com Solos Brasileiros para a Utilização da Tecnologia de Remediação por Oxidação Química In Situ.** 2015. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: <<https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-07072016-113012/pt-br.php>> Acesso em: 18 de ago. de 2021.

PANG, Ya; YU, Jiangfang, Lin TANG, Guangming ZENG, Chao ZHU, Xue WEI, **Chapter 1 - Magnetic Nanohybrid Materials for Water-Pollutant Removal.** Editor(s): Lin Tang. Yaocheng Deng. Jingjing Wang. Jiajia Wang. Guangming Zeng. In *Micro and Nano Technologies. Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic Pollution Control.* Elsevier.2019. Pages 1-30. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814154-0.00001-3> Acessado em 21 de out de 2021.

PAUL, J.; NAIK, D.B.; BAHARDWAJ, Y.K.; VARSHNEY, L.. 2014. **Studies on oxidative radiolysis of ibuprofen in presence of potassium persulfate**,*Radiation Physics and Chemistry.* Volume 100. 2014 .Pages 38-44. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.03.016> . Acessado em 18 de ago de 2021.

PETER T. Pham; FEDERICO-PEREZ, R. A.; FINE, Kevin L., MATZEK, L. W.; CARTER, Kimberly E.; PALOMINO, A. M.; XUE, Zi-Ling. **Sustained release of persulfate from inert inorganic materials for groundwater remediation.** *Chemosphere.* Volume 259. 2020.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127508>. Acessado em 12 de out de 2021.

PINTO, Angelo C. e ANDRADE, Jailson B. de ; **Fator de impacto de revistas científicas: qual o significado deste parâmetro?**. Química Nova [online]. 1999, v. 22, n. 3, pp. 448-453. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000300026>. Acesso em: 21 de nov. de 2021.

PUGAS, Marisa Santiago. **Efeitos secundários resultantes da aplicação de métodos oxidativos para degradação de contaminantes orgânicos em solos**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: < <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44138/tde-27082015-113137/>> . Acesso em: 18 de ago. de 2021.

QI, Chengdu; LIU, Xitao; LIN, Chunye; ZHANG, Xiaohui; MA, Jun; TAN, Haobo; YE, Wan; **Degradation of sulfamethoxazole by microwave-activated persulfate: Kinetics, mechanism and acute toxicity**, Chemical Engineering Journal, Volume 249, 2014, Pg 6-14, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.086> . Acessado em 7 de set de 2021

RASTOGI, A., AL-ABED, S.R., DIONYSIOU, D.D.. **Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols**. Water Resarch. 43, pg 684e694. 2009. [http://refhub.elsevier.com/S0045-6535\(16\)30207-7/sref78](http://refhub.elsevier.com/S0045-6535(16)30207-7/sref78) Acessado em 19 de ago de 2021.

REZAEI, Seydeh Sakineh ; KAKAVANDI, Babak ; NOORISEPEHR, Mohammad ; ISARI, Ali Akbar ; ZABIH, Shirin ; BASHARDOUST, Parnia. **Photocatalytic oxidation of tetracycline by magnetic carbon-supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles catalyzed peroxydisulfate: Performance, synergy and reaction mechanism studies**. Separation and Purification Technology. Volume 258. Part 1. 2021, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117936> Acessado em: 22 de agosto de 2021.

RODRIGUEZ, Carlos Paulino; OLIVEIRA, Sonia Maria Barros de; NASCIMENTO, Cláudio Augusto Oller do. **A influência das características dos solos na remediação de locais contaminados através de processos oxidativos avançados com persulfato e reagente de Fenton**. Águas subterrâneas : (São Paulo), São Paulo, v. 26, n. 1, p. 131-141, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.14295/ras.v26i1.21458>> DOI: 10.14295/ras.v26i1.21458. Acesso em: 6 de set. de 2021.

RODRIGUEZ, S., SANTOS, A., ROMERO, A., VICENTE, F., 2012. **Kinetic of oxidation and mineralization of priority and emerging pollutants by activated persulfate**. Chemical Engineering Journal. 213, 225e234. [http://refhub.elsevier.com/S0045-6535\(16\)30207-7/sref79](http://refhub.elsevier.com/S0045-6535(16)30207-7/sref79) Acessado em 21 de ago de 2021.

SETHI, Rajandrea. DI MOLFETTA, Antonio. **Groundwater Engineering, A Technical Approach to Hydrogeology, Contaminant Transport and Groundwater Remediation**. Springer Tracts in Civil Engineering. 439p 2019. Springer Nature Switzerland AG. Cham, Switzerland. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-20516-4>.

SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; SIMPKIN, T. J. **In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation**. New York, USA: Springer Science+Business Media, 2011.

SILVA, Celyna Káritas Oliveira da. **Método inovador de ativação de oxidantes no tratamento de poluentes prioritários e emergentes**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-19032018-081406/pt-br.php>> Acesso em: 10 de set. de 2021.

SPILBORGHS, Maria Cristina Frascá. **Biorremediação de aquífero contaminado por hidrocarboneto**. 1997. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997. <https://doi.org/10.11606/D.44.1997.tde-06102015-112549> . Acesso em: 9 de set. de 2021.

SÜHNHOLZ, Sarah; GAWEL, Alina; KOPINKE, Frank-Dieter; MACKENZIE, Katrin. **Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator**. Chemical Engineering Journal. Volume 423. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130102> . Acessado em 28 de ago de 2021.

SUN, Yanlong; XIE, Hongbin; ZHOU, Chengzhi; WU, Yuandong; PU, Mengjie; NIU, Junfeng. **The role of carbonate in sulfamethoxazole degradation by peroxymonosulfate without catalyst and the generation of carbonate radical**. Journal of Hazardous Materials. Volume 398. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122827> .Acessado em 16 de out de 2021.

SZARFISKI NETO, Adam. **Remediação de Solos contaminados por derivados de petróleo por oxidação com reagente tipo Feton ou persulfato de sódio**. p153. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. . Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial. 2017. Disponível em: < <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/54883>> . Acessado em 22 out de 2021.

TEEL ,Amy L. ; AHMAD, Mushtaque ; WATTS, Richard J. **Persulfate activation by naturally occurring trace minerals**, Journal of Hazardous Materials, Volume 196, 2011, Pages 153-159. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.09.011> Acessado em 11 de set de 2021.

THOMPSON, S., RIGGENBACH, J., BROWN, R.A., HINES, J., e HASELOW, J. **Catalyzed persulfate remediation of chlorinated and recalcitrant compounds in soil**. In: *Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Monterey, CA. Columbus, Ohio: Battelle Press. 2006. <https://www.redox-tech.com/wp-content/uploads/2017/06/Lexington-NC-persulfate-case-study.pdf> Acessado em 18 de agosto de 2021.

TRAN, Thien; ABRELL, Leif; BRUSSEAU, Mark L.; CHOROVER, Jon. **Iron-activated persulfate oxidation degrades aqueous Perfluorooctanoic acid (PFOA) at ambient temperature**. Chemosphere. Volume 281. 2021. Disponível em : <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130824> Acessado em: 21 de ago de 2021.

TSITONAKI A.. **Treatment Trains for the Remediation of Aquifers Polluted with MTBE and other Xenobiotic Compounds**. PhD Dissertation, Technical University of Denmark, Department of Environmental Engineering. Copenhagen, Denmark. 2008. < <https://orbit.dtu.dk/files/4993943/ENV2008-087.pdf>> Acessado em 9 de set de 2021.

TSITONAKI, AIKATERINI & Petri, Benjamin & CRIMI, Michelle & MOSBÆK, Hans & SIEGRIST, ROBERT & Bjerg, Poul. (2010). **In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review**. Critical Reviews in Environmental

Science and Technology - CRIT REV ENVIRON SCI TECHNOL. 40. 55-91.  
<https://doi.org/10.1080/10643380802039303> . Acesso em: 9 de set. de 2021.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. **Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants.** Chemical Engineering Journal. Volume 334. 2018. Pages 1502-1517.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059> Acessado em 9 de ago de 2021.

WANG, Shizong; WANG, Jianlong; SUN; Yuliang. **Degradation of chlorinated paraben by integrated irradiation and biological treatment process.** Journal of Environmental Management. Volume 189. 2017. Pages 29-35. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.11.067> Acesso em 9 de set de 2021.

XIAO, Ruiyang; LUO, Zonghao; WEI, Zongsu; LUO, Shuang; SPINNEY, Richard, YANG, Weichun, DIONYSIOU, Dionysios D.. **Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies,** Current Opinion in Chemical Engineering, Volume 19, 2018 ,Pg 51-58.  
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2017.12.005> . Acesso em: 21 de set. de 2021.

XU, Qihui ; SHI ,Feng ; YOU ,Hong ; WANG ,Shutao. **Integrated remediation for organic-contaminated site by forcing running-water to modify alkali-heat/persulfate via oxidation process transfer.** Chemosphere. Volume 262. 2021. Disponível em:  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128352> Acessado em: 28 de ago de 2021.

YANG, Jingling; ZHU Mingshan; DIONYSIOU, Dionysios D.; **What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment?** Water Research. Volume 189. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020> . Acessado em 21 de set de 2021.

YUAN Songhu; LIAO, Peng; and ALSHAWABKEH, Akram N.. **Electrolytic Manipulation of Persulfate Reactivity by Iron Electrodes for Trichloroethylene Degradation in Groundwater.** Environmental Science & Technology. 2014. Volume 48. Issue 1. Pages 656-663. <https://doi.org/10.1021/es404535q> Acessado em 9 de out de 2021.

ZHANG, Z. X. **Energy and Environmental Policy in China. Towards a Low-carbon Economy.** New horizons in environmental economics. Cheltenham, UK / Northampton, MA: Edward Elgar, 2011.

Zhang, Xiaohui; Liu, Minghuan; Kang, Zewen; Wang, Bingqing; Wang, Bo; Jiang, Fuyi; Wang, Xiansong; Yang, Da-Peng; Luque, Rafael. **NIR-triggered photocatalytic/photothermal/photodynamic water remediation using eggshell-derived CaCO<sub>3</sub>/CuS nanocomposites.** Chemical Engineering Journal. Volume 388. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124304> . Acessado em: 28 de ago de 2021.

ZHAO, Jinying; ZHANG, Yaobin; QUAN, Xie; CHEN, Shuo. **Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature.** Separation and Purification Technology .Volume 71. Issue 3. 2010. Pages 302-307. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.010> Acessado em 19 de set de 2021.

ZHAO, Xulei; ZHANG, Teng; LU, Junhe; ZHOU, Lei; CHOVELON, Jean-Marc; JI, Yuefei. **Formation of chloronitrophenols upon sulfate radical-based oxidation of 2-chlorophenol**

**in the presence of nitrite**, Environmental Pollution. Volume 261. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114242> . Acessado em: 16 de out de 2021.

ZHOU, Yang; JIANG, Jin; GAO, Yuan; MA ,Jun; PANG, Su-Yan , LI, Juan; LU, Xue-Ting; and YUAN, Li-Peng. **Activation of Peroxymonosulfate by Benzoquinone: A Novel Nonradical Oxidation Process**. 2015 . Environmental Science & Technology . Volume 49. Issue 21. pages 12941-12950. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03595> Acessado em: 21 de set de 2021.

ZOU, Xiaoli; ZHOU, Tao; MAO, Juan; WU, Xiaohui. **Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe<sup>0</sup>/persulfate Fenton-like system**. Chemical Engineering Journal. Volume 257. 2014. Pages 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.048> Acessado em 13 set de 2021.

## **ANEXO I**

**Tabela com as publicações levantadas referente ao triênio 2019-2021**

Autor	País	tipo	Publicação	Título	Citação
Michaela A.Cashmana Louis Kirschenbaumb Justin Holowachukb Thomas B. Bovingac	USA	Artigo de Pesquisa	Journal of Hazardous Materials	Identification of hydroxyl and sulfate free radicals involved in the reaction of 1,4-dioxane with peroxone activated persulfate oxidant	<a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120875">https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120875</a>
Yujiao Sun, Juanjuan Zhao, Bo-Tao Zhang, Jie Li, Yongbin Shi, Yang Zhang,	China	Artigo de Pesquisa	Chemical Engineering Journal	Oxidative degradation of chloroxylenol in aqueous solution by thermally activated persulfate: Kinetics, mechanisms and toxicities.	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.208">https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.208</a>
Yi Xie, Changlun Chen, Xuemei Ren, Xiangxue Wang, Haiyan Wang, Xiangke Wang,	China	Artigo de Revisão	Progress in Materials Science	Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation	<a href="https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.005">https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.005</a>
Ya Pang, Jiangfang Yu, Lin Tang, Guangming Zeng, Chao Zhu, Xue Wei,	China	Capítulo de Livro	Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic Pollution Control	Chapter 1 - Magnetic Nanohybrid Materials for Water-Pollutant Removal	<a href="https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814154-0.00001-3">https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814154-0.00001-3</a>
Jean Marie Dangwang Dikdim, Yan Gong, Guy Bertrand Nouni, Joseph Marie Sieliechi, Xu Zhao, Ning Ma, Min Yang, Jean Bosco Tchatchueng	China	Artigo de Pesquisa	Chemosphere	Peroxymonosulfate improved photocatalytic degradation of atrazine by activated carbon/graphitic carbon nitride composite under visible light irradiation	<a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.177">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.177</a>
Cheng Liu, Dan-wen Chen, Yuan-yuan Ren, Wei Chen	China	Artigo de Pesquisa	Chemosphere	Nonradical oxidation in persulfate activation by graphene-like nanosheets (GNS): Differentiating the contributions of singlet oxygen (1O2) and sorption-dependent electron transfer	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124725">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124725</a>
Michaela A. Cashman, Louis Kirschenbaum, Justin Holowachuk, Thomas B. Boving	USA	Artigo de Pesquisa	Journal of Hazardous Materials	Identification of hydroxyl and sulfate free radicals involved in the reaction of 1,4-dioxane with peroxone activated persulfate oxidant.	<a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120875">https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120875</a>
Wajahat Abbas, Shujaat Abbas, Mohsin Nawaz, Mudassar Azam, Jae-Min Oh, Asif Shahzad	Korea	Artigo de Pesquisa	Journal of Hazardous Materials	Development of polystyrene coated persulfate slow-release beads for the oxidation of targeted PAHs: Effects of sulfate and chloride ions	<a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125879">https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125879</a>
Aimal Khan, Kaikai Zhang, Peng Sun, Honghui Pan, Yong Cheng, Yanrong Zhang	China	Artigo de Pesquisa	Journal of Colloid and Interface Science	High performance of the A-Mn2O3 nanocatalyst for persulfate activation: Degradation process of organic contaminants via singlet oxygen	<a href="https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.021">https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.10.021</a>
Yu-Gyeong Kang, Huong Chi Vu, Yoon-Young Chang, Yoon-Seok Chang	Korea	Artigo de Pesquisa	Chemical Engineering Journal	Fe(III) adsorption on graphene oxide: A low-cost and simple modification method for persulfate activation	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124012">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124012</a>
Yongting Qiu, Yunlong Luo, Tianxiang Zhang, Xing Du, Zhihong Wang, Feng Liu, Heng Liang	China	Artigo de Pesquisa	Environmental Research	Comparison between permanganate pre-oxidation and persulfate/iron(II) enhanced coagulation as pretreatment for ceramic membrane ultrafiltration of surface water contaminated with manganese and algae	<a href="https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110942">https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110942</a>
Sarah Sühnholz, Alina Gawel, Frank-Dieter Kopinke, Katrin Mackenzie	Germany	Artigo de Pesquisa	Chemical Engineering Journal	Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130102">https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130102</a>
Jia Wang, Min Shen, Qing Gong, Xianghui Wang, Jiayi Cai, Songlin Wang, Zhuqi Chen	China	Artigo de Pesquisa	Science of The Total Environment	One-step preparation of ZVI-sludge derived biochar without external source of iron and its application on persulfate activation	<a href="https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136728">https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136728</a>
Yujiao Sun, Juanjuan Zhao, Bo-Tao Zhang, Jie Li, Yongbin Shi, Yang Zhang,	China	Artigo de Pesquisa	Chemical Engineering Journal	Oxidative degradation of chloroxylenol in aqueous solution by thermally activated persulfate: Kinetics, mechanisms and toxicities	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.208">https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.208</a>
Lie Yang, Liuyang He, Jianming Xue, Yongfei Ma, Zhiyong Xie, Li Wu, Min Huang, Zulin Zhang	China	Artigo de Revisão	Journal of Hazardous Materials	Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective	<a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122405">https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122405</a>
Yunjiao Liu, Lingli Wang, Yongxia Dong, Wenya Peng, Yu Fu, Qingchao Li, Qingya Fan, Yifan Wang, Zhaohui Wang	China	Artigo de Revisão	Chemical Engineering Journal	Current analytical methods for the determination of persulfate in aqueous solutions: A historical review	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129143">https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129143</a>



Author	País	tipo	Publicação	Título	Citação
Bo Shen, Yunguo Liu, Shaobo Liu, Xiaofei Tan, Peng Zhang, Li Du, Jun Wen	China	Artigo de Pesquisa	Process Safety and Environmental Protection	Catalytic degradation of sulfamethoxazole by persulfate activated with magnetic graphitized biochar: Multiple mechanisms and variables effects	<a href="https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.06.041">https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.06.041</a>
Hongyi Wan, Md Saiful Islam, Nicolas J. Briot, Matthew Schnobrich, Lucy Pacholik, Lindell Ormsbee, Dibakar Bhattacharyya	USA	Artigo de Pesquisa	Journal of Membrane Science	Pd/Fe nanoparticle integrated PMAA-PVDF membranes for chloro-organic remediation from synthetic and site groundwater	<a href="https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117454">https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117454</a>
Xi Chen, Zhi-Hui Huang, Zhi-Yong Ji, Xiao-Fu Guo, Li-Ming Zhao, Jun-Sheng Yuan	China	Artigo de Pesquisa	Environmental Technology & Innovation	Efficient treatment of pure terephthalic acid wastewater with Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> based on thermal activation	<a href="https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100897">https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100897</a>
Zhe Li, Yuqing Sun, Yang Yang, Yitong Han, Tongshuai Wang, Jiawei Chen, Daniel C.W. Tsang	China	Artigo de Pesquisa	Journal of Hazardous Materials	Biochar-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient catalyst for organic degradation in groundwater	<a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121240">https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121240</a>
Innocent Chukwunonso Ossai, Aziz Ahmed, Auwalu Hassan, Fauziah Shahul Hamid	Malásia	Artigo de Revisão	Environmental Technology & Innovation	Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review	<a href="https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526">https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100526</a>
Xulei Zhao, Teng Zhang, Junhe Lu, Lei Zhou, Jean-Marc Chovelon, Yuefei Ji	China	Artigo de Pesquisa	Environmental Pollution	Formation of chloronitrophenols upon sulfate radical-based oxidation of 2-chlorophenol in the presence of nitrite	<a href="https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114242">https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114242</a>
Bhamini Pandey, Poonam Singh, Vinod Kumar	India	Artigo de Revisão	Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management	Photocatalytic-sorption processes for the removal of pollutants from wastewater using polymer metal oxide nanocomposites and associated environmental risks	<a href="https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100596">https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100596</a>
Nanthi Bolan, Binoy Sarkar, Meththika Vithanage, Gurwinder Singh, Daniel C.W. Tsang, Raj Mukhopadhyay, Kavitha Ramadass, Ajayan Vinu,	Australia	Artigo de Pesquisa	Environment International	Distribution, behaviour, bioavailability and remediation of poly- and per-fluoroalkyl substances (PFAS) in solid biowastes and biowaste-treated soil	<a href="https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106600">https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106600</a>
Fengjiang Chen, Fan Yang, Hongchen Liu, Sai Che, Ge Zhang, Chong Xu, Yongfeng Li	China	Artigo de Pesquisa	Chemical Engineering Journal	One-pot preparation of surface vulcanization Co-Fe bimetallic aerogel for efficient sulfadiazine degradation	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132904">https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132904</a>
Ali El-Naggar, Naveed Ahmed, Ahmed Mosa, Nabeel Khan Niazi, Balal Yousaf, Anket Sharma, Binoy Sarkar, Yanjiang Cai, Scott X. Chang	China	Artigo de Pesquisa	Journal of Hazardous Materials	Nickel in soil and water: Sources, biogeochemistry, and remediation using biochar	<a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126421">https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126421</a>
Aniqa Ashraf, Guijian Liu, Balal Yousaf, Muhammad Arif, Rafay Ahmed, Samina Irshad, Ayesha Imtiyaz Cheema, Audil Rashid, Humaira	China	Artigo de Revisão	Science of The Total Environment	Recent trends in advanced oxidation process-based degradation of erythromycin: Pollution status, eco-toxicity and degradation mechanism in aquatic ecosystems	<a href="https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145389">https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145389</a>
Ke Jing, Deyang Kong, Junhe Lu	China	Artigo de Pesquisa	Artigo de Pesquisa	Change of disinfection byproducts formation potential of natural organic matter after exposure to persulphate and bicarbonate,	<a href="https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115970">https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115970</a>
Tao Luo, Jing Xu, Jinjun Li, Feng Wu, Danna Zhou	China	Artigo de Pesquisa	Chemosphere	Strengthening arsenite oxidation in water using metal-free ultrasonic activation of sulfite	<a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130860">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130860</a>
João Miller de Melo Henrique, Pablo Cañizares, Cristina Saez, Elisama Vieira dos Santos, Manuel Andrés Rodrigo	Brasil	Artigo de Revisão	Current Opinion in Electrochemistry	Relevance of gaseous flows in electrochemically assisted soil thermal sremediation	<a href="https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100698">https://doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100698</a>
Long Chen, Yunfei Xue, Tao Luo, Feng Wu, Akram N. Alshawabkeh	USA	Artigo de Pesquisa	Chemical Engineering Journal	Electrolysis-assisted UV/sulfite oxidation for water treatment with automatic adjustments of solution pH and dissolved oxygen	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126278">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126278</a>
Yi Xie, Changlun Chen, Xuemei Ren, Xiangxue Wang, Haiyan Wang, Xiangke Wang,	China	Artigo de Revisão	Progress in Materials Science	Emerging natural and tailored materials for uranium-contaminated water treatment and environmental remediation	<a href="https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.005">https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.005</a>

Autor	País	tipo	Publicação	Título	Citação
James G. Speight	USA	Capítulo de Livro	Natural Water Remediation	8 - Remediation technologies	<a href="https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803810-9.00008-5">https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803810-9.00008-5</a>
Chun Cai, Shuping Kang, Xianjun Xie, Chanyuan Liao	China	Artigo de Pesquisa	Journal of Hazardous Materials	Ultrasound-assisted heterogeneous peroxymonosulfate activation with Co/SBA-15 for the efficient degradation of organic contaminant in water	<a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121519">https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121519</a>
Honghong Lyu, Qianru Zhang, Boxiong Shen	China	Artigo de Pesquisa	Chemosphere	Application of biochar and its composites in catalysis	<a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124842">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124842</a>
David Lorenzo, Raul García-Cervilla, Arturo Romero, Aurora Santos	Spain	Artigo de Pesquisa	Chemosphere	Partitioning of chlorinated organic compounds from dense non-aqueous phase liquids and contaminated soils from lindane production wastes to the aqueous phase	<a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124798">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124798</a>
Seydeh Sakineh Rezaei, Babak Kakavandi, Mohammad Noorisepehr, Ali Akbar Isari, Shirin Zabih, Parnia Bashardoust	Italy	Artigo de Pesquisa	Separation and Purification Technology	Photocatalytic oxidation of tetracycline by magnetic carbon-supported TiO <sub>2</sub> nanoparticles catalyzed peroxydisulfate: Performance, synergy and reaction mechanism studies	<a href="https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117936">https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117936</a>
Jim Leu, Deyi Hou	China	Capítulo de Livro	Sustainable Remediation of Contaminated Soil and Groundwater	Sustainable Remediation of Contaminated Soil and Groundwater	<a href="https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817982-6.00011-2">https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817982-6.00011-2</a>
Yanlong Sun, Hongbin Xie, Chengzhi Zhou, Yuandong Wu, Mengjie Pu, Junfeng Niu	China	Artigo de Pesquisa	Journal of Hazardous Materials	The role of carbonate in sulfamethoxazole degradation by peroxymonosulfate without catalyst and the generation of carbonate radical	<a href="https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122827">https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122827</a>
Fan Li, Jun Duan, Shuting Tian, Haodong Ji, Yangmo Zhu, Zongsu Wei, Dongye Zhao	USA	Artigo de Revisão	Chemical Engineering Journal	Short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122506">https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122506</a>
Shaukat Ali Mazari, Esfandiyar Ali, Rashid Abro, Fahad Saleem Ahmed Khan, Israr Ahmed, Mushtaq Ahmed, Sabzoi Nizamuddin, Tahir Veeriah Jegatheesan, Li Shu, Eldon R. Rene, Tsair-Fuh Lin	India	Artigo de Revisão	Journal of Environmental Chemical Engineering	Nanomaterials: Applications, waste-handling, environmental toxicities, and future challenges – A review	<a href="https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105028">https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105028</a>
	Holanda	Editorial	Chemosphere	Challenges in environmental science/engineering and innovations in pollution prevention and resource recovery for a sustainable future	<a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130148">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130148</a>
Jonathan C. Espíndola, Vítor J.P. Vilar	Brasil	Artigo de Revisão	Chemical Engineering Journal	Innovative light-driven chemical/catalytic reactors towards contaminants of emerging concern mitigation: A review	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124865">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124865</a>
Yufang Tao, Olivier Monfort, Marcello Brigante, Hui Zhang, Gilles Mailhot	France	Artigo de Pesquisa	Chemosphere	Phenanthrene decomposition in soil washing effluents using UVB activation of hydrogen peroxide and peroxydisulfate	<a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127996">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127996</a>
Xiaohui Zhang, Minghuan Liu, Zewen Kang, Bingqing Wang, Bo Wang, Fuyi Jiang, Xiansong Wang, Da-Peng Yang, Rafael Luque	Russia	Artigo de Pesquisa	Chemical Engineering Journal	NIR-triggered photocatalytic/photothermal/photodynamic water remediation using eggshell-derived CaCO <sub>3</sub> /CuS nanocomposites	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124304">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124304</a>
Ya Pang, Jiangfang Yu, Lin Tang, Guangming Zeng, Chao Zhu, Xue Wei,	China	Capítulo de Livro	Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic P. C.	Chapter 1 - Magnetic Nanohybrid Materials for Water-Pollutant Removal	<a href="https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814154-0.00001-3">https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814154-0.00001-3</a>
Surbhi Sharma, Soumen Basu, Nagaraj P. Shetti, Mallikarjuna N. Nadagouda, Tejraj M. Aminabhavi	India	Artigo de Pesquisa	Chemical Engineering Journal	Microplastics in the environment: Occurrence, perils, and eradication	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127317">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127317</a>
Mohaddeseh Sajjadi, Mahmoud Nasrollahzadeh, Zahra Nezafat	Iran	Capítulo de Livro	Biopolymer-Based Metal Nanoparticle Chemistry for S. A.	Chapter 8 - Environmental applications of biopolymer-based (nano)materials	<a href="https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89970-3.00008-1">https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89970-3.00008-1</a>

Autor	País	tipo	Publicação	Título	Citação
YingYing Liu, Carol J. Ptacek, Rachel J. Baldwin, Janice M. Cooper, David W. Blowes	Canada	Artigo de Pesquisa	Science of The Total Environment	Application of zero-valent iron coupled with biochar for removal of perfluoroalkyl carboxylic and sulfonic acids from water under ambient environmental conditions	<a href="https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137372">https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137372</a>
Akbar Samadi, Ming Xie, Jingliang Li, Hokyong Shon, Chunmiao Zheng, Shuaifei Zhao	China	Artigo de Revisão	Chemical Engineering Journal	Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129425">https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129425</a>
Jean Marie Dangwang Dikdim, Yan Gong, Guy Bertrand Noumi, Joseph Marie Sieliechi, Xu Zhao, Ning Ma, Min Yang, Jean Bosco Tchatchueng	China	Artigo de Pesquisa	Chemosphere	Peroxymonosulfate improved photocatalytic degradation of atrazine by activated carbon/graphitic carbon nitride composite under visible light irradiation,	<a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.177">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.177</a>
Xiaowan Li, Xitao Liu, Xiaokai Huang, Chunye Lin, Mengchang He, Wei Ouyang	China	Artigo de Pesquisa	Chemical Engineering Journal	Activation of peroxymonosulfate by WTRs-based iron-carbon composites for atrazine removal: Performance evaluation, mechanism insight and byproduct analysis	<a href="https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127811">https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127811</a>
Fuhar Dixit, Rahul Dutta, Benoit Barbeau, Pierre Berube, Madjid Mohseni	Canada	Artigo de Revisão	Chemosphere	PFAS removal by ion exchange resins: A review	<a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129777</a>
Erica Gagliano, Massimiliano Sgroi, Pietro P. Falciglia, Federico G.A. Vagliasindi, Paolo Rocco	Italy	Artigo de Revisão	Water Research	Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration	<a href="https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115381">https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115381</a>
Cheng Liu, Dan-wen Chen, Yuan-yuan Ren, Wei Chen	China	Artigo de Pesquisa	Chemosphere	Removal efficiency and mechanism of phycocyanin in water by zero-valent iron	<a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.101">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.101</a>
Momina, Kafeel Ahmad	India	Artigo de Revisão	Polymer	Study of different polymer nanocomposites and their pollutant removal efficiency: Review	<a href="https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123453">https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123453</a>
Johannes Vind, Kadriann Tamm	Estonia	Artigo de Pesquisa	Minerals Engineering Volume 174, 1 December 2021, 107271	Review of the extraction of key metallic values from black shales in relation to their geological and mineralogical properties	<a href="https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107271">https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107271</a>
Fei Li, Ning Yang, Zhimin Yang, Wei Cao, Zhenming Zhou, Xiaobin Liao, Wenjie Sun, Baoling Yuan	USA	Artigo de Pesquisa	Chemosphere	Biomimetic degradability of linear perfluorooctanesulfonate (L-PFOS): Degradation products and pathways,	<a href="https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127502">https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127502</a>
Index	USA	Outros	Handbook of Polymer Nanocomposites for Industrial Applications	Index, In Micro and Nano Technologies, Handbook of Polymer Nanocomposites for Industrial Applications	<a href="https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821497-8.00031-9">https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821497-8.00031-9</a>