

FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO DO PERCARBONATO DE SÓDIO PARA REMEDIAÇÃO DE SOLOS E ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR OXIDAÇÃO QUÍMICA

Rafael Gobeti Faquim PEREIRA

Juliana Gardenalli de FREITAS

RESUMO

O percarbonato de sódio (PCS) é um oxidante com aplicação recente para a remediação de solos e água subterrâneas. Por ser um composto à base de peróxido de hidrogênio, o PCS possui potencial para degradar uma grande variedade de contaminantes, mas ainda é relativamente pouco conhecido e estudado. Esse trabalho apresenta uma revisão das suas principais propriedades, reações e fatores que interferem na sua aplicação na remediação ambiental. Os estudos de diversos autores foram compilados para levantar informações sobre reações com diferentes tipos de contaminantes, dosagens, uso de ativadores e quelantes. O PCS apresenta capacidade de degradar de forma eficiente alguns hidrocarbonetos aromáticos, incluindo benzeno, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e solventes clorados, entre outros. Verificou-se que o uso de ativadores propiciou a geração do radical hidroxila com maior velocidade e intensidade. Outras espécies reativas de oxigênio, como os radicais hidroperoxila e o ânion superóxido, também são formadas e auxiliam na degradação dos contaminantes, apesar de não possuírem o mesmo potencial de oxidação do radical hidroxila. Diferentes ativadores são citados na literatura como eficientes, como Fe(II) e Fe(III). O uso de agentes quelantes também resulta em maior eficiência, principalmente o ácido cítrico, ácido oxálico e EDDS (ácido etilenodiamino-N,N'-dissuccínico – C₁₀H₁₆N₂O₈). No entanto, a análise dos estudos publicados torna evidente que as condições para obtenção de bons resultados são extremamente dependentes das condições específicas da área, como íons dissolvidos, presença de matéria orgânica e interações com diferentes minerais. Além disso, existe um número reduzido de informações sobre a interação do PCS com diferentes minerais e solos.

Palavras-chave: Percarbonato; Remediação; Oxidação; Solo; Água subterrânea.

ABSTRACT

PRINCIPLES AND APPLICATION OF SODIUM PERCARBONATE IN SOIL AND GROUNDWATER REMEDIATION BY IN SITU CHEMICAL OXIDATION. Sodium percarbonate (SPC) is an oxidizing agent that has been recently applied in soil and groundwater remediation. Even if it is a hydrogen peroxide-based compound with the potential to degrade a wide variety of contaminants, SPC is still relatively little known and studied. This study presents a review of SPC main properties, chemical reactions and factors that interfere in its application in environmental remediation. Several studies were compiled to gather information about reactions with different types of contaminants, dosages, use of activators and chelating agents. SPC is capable of efficiently degrading some aromatic hydrocarbons, including benzene, polycyclic aromatic hydrocarbons, and chlorinated solvents, among others. The use of activators enables a faster and more intense generation of hydroxyl radicals. Other reactive oxygen species, such as hydroperoxyl radicals and the superoxide anion, are also formed and aid the degradation of contaminants, despite not having the same oxidation potential of the hydroxyl radical. Different activators are mentioned in the literature, such as Fe(II) and Fe(III). The use of chelating agents, mainly citric acid, oxalic acid

and EDDS (ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid – C₁₀H₁₆N₂O₈), also improves the oxidation efficiency. However, the analysis of the published data makes it evident that the conditions for obtaining good results are extremely dependent on specific site conditions, such as dissolved ions, presence of organic matter and interactions with different minerals. Moreover, there is a limited amount of information about the interaction of PCS with different minerals and soils.

Keywords: Percarbonate; Remediation; Oxidation; Soil; Groundwater.

1 INTRODUÇÃO

O percarbonato de sódio (PCS) é um sólido branco e cristalino, muito utilizado nas indústrias como um agente clareador e alvejante, sendo também encontrado na composição do sabão em pó (SOLVAY 2013). Recentemente, seu uso vem sendo estudado para aplicação como agente oxidante na técnica de remediação por oxidação química in situ (ISCO), com o objetivo de tratar solos e águas subterrâneas contaminados por contaminantes orgânicos, transformando-os em produtos de menor toxicidade (RIVAS *et al.* 2010, DE LA CALLE *et al.* 2012, SINDELAR *et al.* 2014, VIISIMAA & GOI 2014).

Em solução aquosa, o PCS dissocia-se em íons carbonato (CO₃²⁻), bicarbonato (HCO₃⁻) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), sendo que em sua composição contém aproximadamente 27,5% H₂O₂ (YUE-HUA *et al.* 2011). Os íons formados promovem uma série de reações gerando radicais hidroxila (HO•) e outras espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroperoxila (HO₂•) e o radical ânion superóxido (O₂⁻) (SIEGRIST *et al.* 2011; VIISIMAA & GOI 2014; MIAO *et al.* 2015a, b; FU *et al.* 2016a, b; YAN *et al.* 2018, MA *et al.* 2018).

Uma das vantagens da aplicação do PCS para a remediação de solos e águas subterrâneas é que as espécies geradas na sua dissolução, como os carbonatos (CO₃²⁻) e bicarbonatos (HCO₃⁻), são comumente encontrados nestes meios, e não representam um risco de contaminação. Além disso, a técnica não necessita de correção do pH para ser efetiva, ao contrário da aplicação do reagente de Fenton (H₂O₂+Fe(II)), que necessita de um pré-tratamento a fim de deixar o pH entre 3 e 5 para que a reação seja processada (SIEGRIST *et al.* 2011, SILVA *et al.* 2011, DE LA CALLE *et al.* 2012, FU *et al.* 2016a, YAN *et al.* 2018). Além disso, as reações geradas promovem um aumento de oxigênio dissolvido que pode favorecer o crescimento da população de microrganismos aeróbios capazes de metabolizar e degradar alguns poluentes orgâ-

nicos. Desta forma, a ISCO, utilizando como oxidante o PCS, também tem potencial para anteceder a biorremediação (VIISIMAA & GOI 2014, PAN *et al.* 2018).

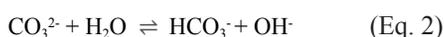
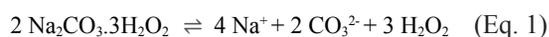
O PCS pode ser aplicado junto com ativadores, compostos que diminuam a energia necessária para iniciar a reação de formação do radical hidroxila, tornando a reação mais rápida. Um dos ativadores utilizado com mais frequência é o Fe(II) (LEMAIRE *et al.* 2011, MIAO *et al.* 2015a, YAN *et al.* 2018), no entanto, o uso do Fe(III) como ativador também vem ganhando destaque (FU *et al.* 2017a). Além dos ativadores, a aplicação do PCS também pode ser associada a agentes quelantes, como os ácidos orgânicos citrato (CIT), ácido oxálico (OA) e ácido etilenodiamina-N, N'-dissuccínico (EDDS), com o objetivo de minimizar a precipitação do ferro na forma de hidróxido de Fe(III), que ocorre de forma mais significativa em condições alcalinas (pH ~8), como as observadas quando do uso de PCS (MIAO *et al.* 2015b, c; DANISH *et al.* 2016a, 2017a, b; FU *et al.* 2016b). Com isso, procura-se manter os íons de ferro em maior tempo em solução, promovendo a formação do radical hidroxila e maior tempo de contato com o contaminante (MIAO *et al.* 2015b; FU *et al.* 2016a, b, 2017b; DANISH *et al.* 2016a, b, 2017a, b).

Considerando que o PCS é um dos oxidantes com uso mais recente para a remediação ambiental e ainda pouco conhecido, mas com um grande potencial de aplicações, esse trabalho busca apresentar uma revisão bibliográfica sistemática das suas propriedades físico-químicas, das principais reações envolvidas na sua aplicação e dos fatores que interferem na sua efetividade em sistemas de remediação por oxidação química. Além disso, busca-se identificar quais são as principais incertezas relacionadas ao seu funcionamento e aplicação, contribuindo assim para futuras aplicações eficientes desse composto na remediação de solos e águas subterrâneas.

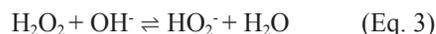
2 PRINCÍPIOS QUÍMICOS

2.1 Propriedades físico-químicas

As principais propriedades físico-químicas do PCS são apresentadas na tabela 1. O PCS é pouco volátil e apresenta grande solubilidade em água, pois quando dissociado libera íons carbonato e peróxido de hidrogênio (Equação 1), que são espécies muito solúveis (MCKILLOP & SANDERSON 1995, NORTHUP & CASSIDY 2008, RIVAS *et al.* 2010, JAWAD *et al.* 2016). O íon carbonato leva a produção de íons hidroxila e íon bicarbonato (Equação 2), contribuindo com um meio alcalino (RIVAS *et al.* 2010; VISIIMAA & GOI 2014; MIAO *et al.* 2015a, b; FU *et al.* 2015, 2016a, b; MA *et al.* 2018, 2020).



O peróxido de hidrogênio em solução, ao reagir com o ânion hidroxila, produz o íon hidroperoxila (HO_2^-) (Equação 3) (MCKILLOP & SANDERSON 1995, NORTHUP & CASSIDY 2008). O íon hidroperoxila ao reagir com o peróxido de hidrogênio é capaz de produzir íons hidroxila e oxigênio dissolvido (Equação 4) (MCKILLOP & SANDERSON 1995, YAO & RICHARDSON 2000, REGINO & RICHARDSON 2007, RIVAS *et al.* 2010, VISIIMAA & GOI 2014, MA *et al.* 2018).



2.2 Formação do radical hidroxila e outras espécies reativas

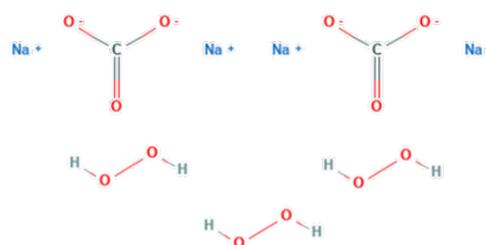
Diversos radicais livres podem ser produzidos pela aplicação de PCS, destacando-se o radical hidroxila, com alto potencial padrão de oxirredução (E^0). A tabela 2 apresenta o potencial de oxirredução das principais espécies geradas durante o processo oxidativo com o PCS.

TABELA 2 – Principais espécies de oxigênio e potenciais padrão de redução.

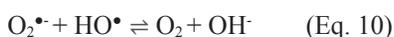
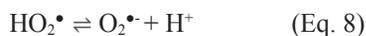
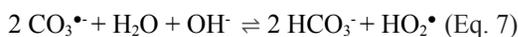
Espécie	E^0 (V)
Radical Hidroxila (HO^\bullet)	+2,80
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	+1,77
Radical Carbonato (CO_3^\bullet)	+1,78
Íon peroximonocarbonato (HCO_4^-)	+1,80
Radical Hidroperoxila (HO_2^\bullet)	+1,70
Oxigênio (O_2)	+1,23
Ânion Hidroperoxila (HO_2^-)	-0,88
Radical Superóxido (O_2^\bullet)	-2,40

Adaptado de YAO & RICHARDSON (2000), REGINO & RICHARDSON (2007), SIEGRIST *et al.* (2011), JAWAD *et al.* (2016).

TABELA 1 – Propriedades físico-químicas do percarbonato de sódio.

Propriedade	Valor	Referência
Fórmula Molecular	$2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$	PUBCHEM (2019)
Nº CAS	15630-89-4	PUBCHEM (2019)
Estrutura Molecular		PUBCHEM (2019)
Massa Molecular (g mol^{-1})	314,06	PUBCHEM (2019)
Densidade (g cm^{-3})	2,14	ILO (2019)
Solubilidade em água (g L^{-1})	120 a 20°C	ILO (2019)
Pressão de vapor (mmHg)	insignificante	ILO (2019)

Segundo VIISIMAA & GOI (2014) e MA *et al.* (2018), a formação do radical hidroxila inicia-se com a reação do carbonato com o peróxido de hidrogênio e pela homólise do O-O, produzindo o íon peroximonocarbonato (HCO_4^-) (Equação 5). De acordo com YAO & RICHARDSON (2000) e REGINO & RICHARDSON (2007), o íon peroximonocarbonato apresenta um potencial de oxirredução estimado de +1,8 V, podendo ser cerca de 100 a 500 vezes mais reativo que o peróxido de hidrogênio para degradação de compostos orgânicos sulfuretados. Após a formação do íon peroximonocarbonato, tem início uma série de reações sequenciais, envolvendo diversas espécies ativas, entre elas os radicais perhidroxila, superóxido e o radical carbonato (Equações 6 a 10) (MCKILLOP & SANDERSON 1995; YAO & RICHARDSON 2000; REGINO & RICHARDSON 2007; NORTHUP & CASSIDY 2008; RIVAS *et al.* 2010; DE LA CALLE *et al.* 2012; VISIIMAA & GOI 2014; JAWAD *et al.* 2016; MA *et al.* 2018, 2020). O radical carbonato também pode causar a oxidação de espécies orgânicas, mas apresenta um potencial de oxidação menor que o radical hidroxila (Tabela 2) (SIEGRIST *et al.* 2011, JAWAD *et al.* 2016).



3 ATIVAÇÃO DO PCS POR FERRO

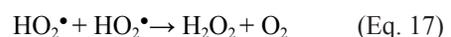
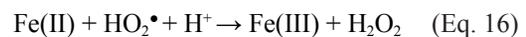
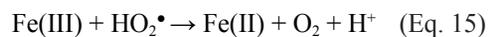
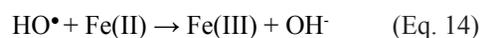
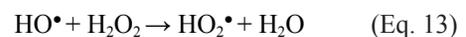
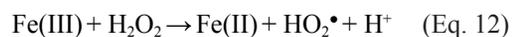
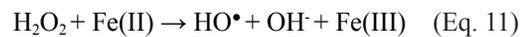
O objetivo principal do uso de catalisadores em testes com PCS é promover a formação do radical hidroxila em concentração maior e em um tempo relativamente menor. No entanto, radicais hidroxila são altamente reativos, sendo degradados quase instantaneamente no ambiente. Assim, para a aplicação em ISCO, o principal desafio do uso de ativadores não se restringe em apenas gerar os radicais hidroxila, mas também propiciar a sua geração por um período longo de tempo, promovendo assim, maior contato com o contaminante e, conseqüentemente, maiores taxas de degradação. O principal composto usado para a ativação do PCS é o

ferro, na forma bi ou trivalente. O ferro (II) é o mais comum em testes de degradação de contaminantes orgânicos, porém, o uso do ferro (III) vem ganhando um destaque em alguns estudos (MIAO *et al.* 2015c; FU *et al.* 2016a, b, 2017a; CUI *et al.* 2017).

Uma dificuldade para a ativação do PCS com ferro é a formação de um precipitado na forma de hidróxido de ferro (III). Essa reação pode interferir na geração do radical hidroxila (NORTHUP & CASSIDY 2008, JAWAD *et al.* 2016), além do precipitado alterar potencialmente a condutividade hidráulica do meio e a distribuição do oxidante (YAN *et al.* 2018). Para aumentar a estabilidade do ferro em solução, podem ser usados alguns agentes quelantes (DE LA CALLE *et al.* 2012, VISIIMAA & GOI 2014, MIAO *et al.* 2015b).

3.1 Ativação por ferro (II)

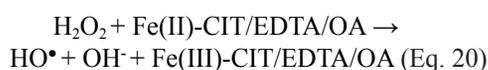
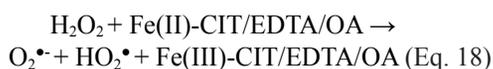
A ativação por Fe(II) consiste na aplicação de sais de ferro (II) em solução que reagem com o peróxido de hidrogênio proveniente da dissociação do PCS, formando o radical hidroxila (Equação 11). Além disso, essa reação dá início a uma série de reações que produzirão mais espécies reativas de oxigênio, como o radical hidroperoxila (Equações 12 a 17) (PIGNATELLO *et al.* 2006).



As equações 11 e 12 mostram que o ferro é transformado de Fe(II) a Fe(III) e depois novamente a Fe(II). No entanto, a reação 12 ocorre com uma velocidade muito menor ($0,01 \sim 0,02 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) que a reação 11 ($76 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Deste modo, pode-se considerar que a reação 12 pode limitar a taxa de degradação no sistema oxidativo. Isso se deve ao fato de que a reação entre o Fe(II) e H_2O_2 se processa de uma forma muito rápida, promovendo a geração do radical hidroxila (HO^{\bullet}), e simultaneamente ocorrendo a reação de oxidação de Fe(II) para Fe(III). Dessa forma, após um dado momento, as espécies de Fe(III) se tornam predominantes em

solução. O Fe(III) reage muito lentamente com o peróxido de hidrogênio (evidenciado pela equação 12) e leva à geração de outras espécies reativas de oxigênio de menor potencial de oxidação como os radicais hidroperoxila (HO_2^\bullet) e o ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Além disso, o aumento do pH ($\text{pH} > 6$) causado pelo PCS promove a precipitação dos íons de ferro na forma de hidróxido ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), inibindo a geração de Fe(II) e consequentemente a eficiência no sistema oxidativo (SIEGRIST *et al.* 2011, MIAO *et al.* 2015a, YAN *et al.* 2018).

Agentes quelantes podem ser usados no sistema PCS/Fe(II) para reduzir a precipitação do Fe(III), promovendo maior disponibilidade de Fe(II) em solução e, portanto, maior presença de radicais hidroxila durante o processo (YAN *et al.* 2018). Alguns agentes quelantes utilizados com esse propósito foram, por exemplo, o ácido oxálico (AO), citrato (CIT) e EDTA (MIAO *et al.* 2015a, b). Com base nas reações de ativação do peróxido de hidrogênio na presença de Fe(II), descritas por FU *et al.* (2016a), a reação com os quelantes poderiam ser processadas da seguinte forma, conforme as equações 18 a 20.

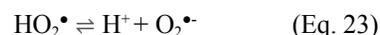
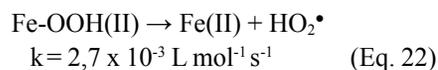
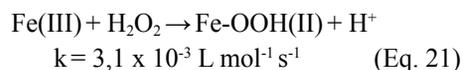


Esses quelantes (AO, CIT, EDTA) demonstraram capacidade em manter as capacidades catalíticas do Fe(II) em pH variando de 5 a 7 (MIAO *et al.* 2015b, c; DANISH *et al.* 2016b; FU *et al.* 2018). No entanto, uma porção dos agentes quelantes pode competir pelo radical hidroxila, afetando diretamente o processo oxidativo e as taxas de degradação do contaminante. Desta forma, o uso do Fe(II) como catalisador vem sendo confrontado com a aplicação do Fe(III) sem a adição de quelantes (FU *et al.* 2017a).

3.2 Ativação por ferro (III)

O uso do Fe(III) como catalisador do PCS em testes de degradação vem ganhando destaque pela facilidade de aplicação e eficiência na degradação de contaminantes orgânicos, sem necessitar de agentes quelantes em alguns casos (FU *et al.* 2017a). De acordo com MIAO *et al.* (2015c) e FU *et al.* (2017a), inicialmente, a reação entre

o Fe(III) e o H_2O_2 formará alguns complexos de Fe(III)-peroxila (Equação 21) (FU *et al.* 2017a), que então produzirá os radicais hidroperoxila e o ânion superóxido (Equações 22 e 23) (JHO *et al.* 2010, MIAO *et al.* 2015c, FU *et al.* 2017a). As constantes de velocidade das reações (k_i) são indicadas nas equações 21 a 22.



A principal diferença entre o sistema catalisado por Fe(III) para o Fe(II) está no tempo de reação e de geração dos radicais hidroxila. O Fe(III) reage muito lentamente com o H_2O_2 e, enquanto isso, outras espécies reativas de oxigênio são geradas como produtos intermediários, como o radical hidroperoxila e o ânion superóxido. Já o Fe(II), quando está em solução, é capaz de reagir rapidamente com o H_2O_2 , levando a formação do radical hidroxila num curto período, que tem baixa permanência no ambiente. Como a velocidade de reação entre o Fe(III) e o H_2O_2 é menor, pode-se supor que existirá a presença do radical hidroxila em solução por um maior período, pois a reação com ferro não será tão rápida, permitindo a geração do radical por um intervalo maior de tempo. A formação de alguns complexos e recirculação do ferro entre Fe(II) e Fe(III) também pode minimizar a precipitação de hidróxido férrico. Desta forma, a eficiência do sistema oxidativo poderá ser mantida (MIAO *et al.* 2015b, FU *et al.* 2017a). No entanto, altas concentrações de peróxido de hidrogênio ($> 20 \text{ mmol L}^{-1}$) podem promover um auto-consumo do radical hidroxila (Equação 24) (SILVA *et al.* 2011) e consumo do radical hidroxila por reação com o peróxido de hidrogênio, produzindo o radical hidroperoxila (Equação 25) (MIAO *et al.* 2015c). A tabela 3 sumariza algumas das vantagens e desvantagens do uso dos sistemas catalisados por Fe(II) e Fe(III).

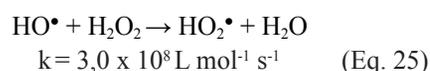
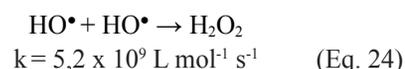


TABELA 3 – Vantagens e desvantagens do Fe(II) e Fe(III) na catalisação do PCS.

<i>Catalisação PCS</i>	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
PCS/Fe(II)	<ul style="list-style-type: none"> • Geração dos radicais hidroxila em um tempo menor; • Os agentes quelantes aplicados garantem um tempo maior dos radicais hidroxila em solução. 	<ul style="list-style-type: none"> • A reação de formação dos radicais hidroxila processa-se de forma muito rápida, consumindo quase todo o Fe(II); • Precipitação de Fe(III) na forma de hidróxido férrico (Fe(OH)₃); • Os agentes quelantes podem competir com o radical hidroxila e consumi-lo, diminuindo a eficiência do processo oxidativo.
PCS/Fe(III)	<ul style="list-style-type: none"> • Não é necessária uma alta dosagem de Fe(III), pois a reação de formação do radical hidroxila ocorre lentamente; • Radical hidroxila permanece em um tempo maior em solução, sendo efetivo no ataque ao contaminante alvo. 	<ul style="list-style-type: none"> • Geração de outras espécies reativas de oxigênio, com potencial de oxidação menor, podendo afetar diretamente a eficiência do processo oxidativo.

4 INTERAÇÕES DO PCS EM SUBSUPERFÍCIE

4.1 Solos

Em subsuperfície, o PCS tende a percolar por todo o perfil de solo, reagindo com a matriz do solo e a matéria orgânica natural (MON) (DE LA CALLE *et al.* 2012, CAJAL-MARIÑOSA *et al.* 2012, LEMAIRE *et al.* 2013, VIISIMAA & GOI 2014, APUL *et al.* 2016, SILVA, 2016). Em um estudo em uma coluna de solo arenoso com 2,5% de carbono orgânico total (COT), contaminada por creosoto, CAJAL-MARIÑOSA *et al.* (2012) indicaram que a oxidação pode promover a mobilização dos contaminantes, mas esse efeito foi menos pronunciado com a aplicação de PCS que do reagente Fenton. Os autores também ressaltaram uma grande heterogeneidade na distribuição dos oxidantes, impactando na eficiência da técnica. A reação do PCS com a matéria orgânica, especificamente com os ácidos fúlvicos (HF), húmicos (HA) e humina, também limitaram a geração e predomínio de radicais hidroxila em solução. Com isso, a efetividade do sistema oxidativo pode ser reduzida. Similarmente, LEMAIRE *et al.* (2013) também observaram a influência da matéria orgânica no processo oxidativo em um solo predominante arenoso (62,9% areia) contendo uma expressiva quantidade de carbono orgânico (71,5 g kg⁻¹), que reagiu com uma parte do oxidante, inclusive com os radicais hidroxila e carbonato. Após a interação do solo com o PCS, observaram que a fração dissolvida da matéria orgânica foi removida por estes radicais em um pH alcalino. Assim, consideraram o PCS não efetivo para solos com alto teor de ma-

téria orgânica, podendo, inclusive, prejudicar um projeto de biorremediação.

Para VIISIMAA & GOI (2014), a aplicação do PCS em um solo com características areno-siltosas (52% silte, 45,5% areia) e baixo conteúdo de carbono orgânico (460 mg kg⁻¹), demonstraram que a participação das espécies naturais do solo, tais como os sulfatos e bicarbonatos, auxiliaram na produção do íon peroxímonocarbonato (HCO₄⁻), o qual promove a geração de radical hidroxila e outras espécies reativas de oxigênio. A interferência da matéria orgânica também foi observada.

Da mesma forma, APUL *et al.* (2016) observaram a interação do PCS com dois tipos de solos: o primeiro com uma granulometria predominante arenosa e o segundo silto-argiloso, com maior presença de carbono orgânico. Com isso, observaram que a matéria orgânica pode interferir no processo oxidativo, embora mais estudos sejam necessários para melhor compreensão dessa interação. Além disso, observaram que em condições alcalinas (pH = 9 ~ 11), o PCS poderia atuar como um fertilizante.

Considerando isso, SILVA (2016) realizou alguns testes de aplicação do PCS em três tipos de solos tropicais comumente encontrados no Estado de São Paulo: Latossolo Vermelho (LV), Latossolo Vermelho-Amarelo (LVA) e Neossolo Quartzarênico (RQ). O LV apresentava alta porcentagem de argila (68,5%) e maior fração de carbono orgânico (f_{oc}) (1,67%), o LVA, 23,4% de argila, e o RQ era um solo arenoso, com somente 8,7% de argila e menor f_{oc} (0,147%). Os testes foram conduzidos em batelada comparando duas concentrações de PCS, 14 g L⁻¹ e 50 g L⁻¹. Observou-se um consumo do PCS em contato com os três so-

los, com maior taxa de reação na presença do LV. Com esse solo, foi observada uma queda de 82% na concentração de PCS após 2 h nos testes com concentração inicial de 14 g L⁻¹. A maior queda na presença do LV foi atribuído pela autora à maior quantidade de ferro e à sua maior área superficial, considerando que os minerais de ferro possam ter atuado como ativadores, promovendo a geração do radical hidroxila.

4.2 Matéria orgânica natural

A matéria orgânica natural (MON) pode ser um fator limitante no processo oxidativo com o PCS. Isso ocorre pois o radical hidroxila gerado consegue degradar a matéria orgânica presente no solo, levando a um consumo extra do oxidante (LEMAIRE *et al.* 2013, FU *et al.* 2015). Alguns estudos demonstraram que a matéria orgânica teve efeito inibitório na degradação do contaminante alvo devido a esse consumo das espécies reativas (FU *et al.* 2015, CUI *et al.* 2017, ZANG *et al.* 2017), mas em alguns testes o efeito não foi significativo (FU *et al.* 2016a).

Por outro lado, estudos conduzidos por FU *et al.* (2017a) indicaram que, durante a ativação com Fe(III), a MON pode apresentar propriedades quelantes, disponibilizando o ferro para a ativação do peróxido de hidrogênio. Isso poderia justificar porque o efeito inibitório da MON não é proporcional a sua concentração (CUI *et al.* 2017). Outro potencial efeito positivo da MON é que os radicais intermediários gerados pelo AH e AF em solução reagem com o radical hidroxila e favorecem a redução de Fe(III) para Fe(II) (FU *et al.* 2017a). A adição de PCS também pode resultar em extração alcalina da matéria orgânica do solo, causando um aumento da matéria orgânica em solução (LEMAIRE *et al.* 2013).

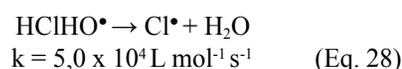
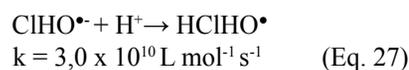
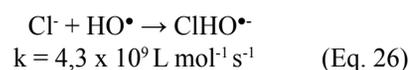
4.3 Íons dissolvidos na água subterrânea

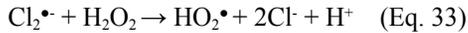
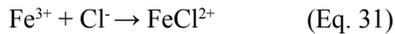
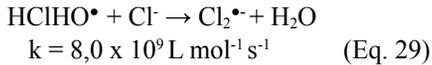
Os íons inorgânicos presentes na água subterrânea poderão auxiliar ou inibir o processo oxidativo promovido pelo PCS. Nas águas subterrâneas alguns íons inorgânicos ocorrem naturalmente, entre eles, destacam-se o cloreto (Cl⁻), carbonatos (CO₃²⁻), bicarbonatos (HCO₃⁻), sulfatos (SO₄²⁻) e nitratos (NO₃⁻). Os nitratos e sulfatos não exercem influência significativa no processo oxidativo com PCS (MIAO *et al.* 2015b; FU *et al.* 2016a, b, 2017b; MA *et al.* 2020). Apesar do nitrato reagir rapidamente com elétrons livres, não interferiram na degradação

dos poluentes (TEEL & WATTS 2002, MIAO *et al.* 2015b).

O bicarbonato e carbonato são originados da dissolução do ácido carbônico (proveniente da chuva que se infiltra nos solos), bem como da decomposição da matéria orgânica e da ciclagem dos nutrientes no solo, além de estarem presentes, com maior predomínio, em ambientes cársticos (FEITOSA *et al.* 2008). O sistema CO₃²⁻/HCO₃⁻ pode interferir no sistema oxidativo, conforme descrito no item 2.2. No entanto, ressalta-se que a aplicação de PCS implica numa adição de carbonatos, na maioria das vezes em concentrações muito superiores às encontradas em ambientes naturais. Segundo LEMAIRES *et al.* (2011), o uso do PCS ativado com Fe(II) em um ambiente cárstico contaminado por BTEX não foi eficiente, uma vez que o radical hidroxila foi removido pelo radical carbonato. Além disso, a presença do mineral siderita nestes ambientes teve um impacto na eficiência do processo, pois libera carbonatos e bicarbonatos, que também podem reagir com o ferro.

No ambiente natural das águas subterrâneas, em geral, é difícil encontrar altas concentrações de cloreto, mas aumentos na sua concentração podem ser causados pela própria degradação de contaminantes orgânicos clorados (MA *et al.* 2018). Os íons cloreto podem inibir o processo oxidativo catalisado com ferro quando se encontram em concentrações de 10 a 500 mM (DANISH *et al.* 2017a, b; MA *et al.* 2018). Segundo ZANG *et al.* (2017), a interferência inicia-se a partir de 10 mM e vai se intensificando até chegar em 100 mM, acima desse valor há uma queda significativa da degradação, sendo que próximo de 500 mM a degradação cai quase pela metade. O cloreto associa-se ao radical hidroxila formando o radical Cl₂^{•-} (Equações 26 a 29), com potencial de oxidação inferior (2,13 V) (BENNEDSEN *et al.* 2012, DANISH *et al.* 2017b). Com isso, formará complexos com os íons de Fe(II) e Fe(III), diminuindo a disponibilidade de Fe(II) para promover a formação do radical hidroxila (Equações 30 a 32) (FU *et al.* 2017a). Além disso, favorece a formação de outros radicais menos potentes, como o hidroperoxila (Equação 33) (FU *et al.* 2017a).





4.4 O efeito na microbiota do solo

PAN *et al.* (2018) analisaram o efeito do PCS no ambiente e nas principais comunidades microbianas do solo. O estudo foi conduzido avaliando diferentes tipos de dosagem do PCS (11,2, 22,4 e 33,6 $\mu\text{mol PCS g}^{-1}$) em sedimentos contaminados de uma área industrial. O estudo mostrou aumento nas concentrações em solução de sulfato, carbonato e carbono orgânico dissolvido (COD) após a adição do PCS, o que pode propiciar um maior metabolismo dos microrganismos. A dosagem que apresentou resultados mais satisfatórios, avaliados pela ativação de bactérias capazes de degradar compostos orgânicos, foram as doses de 22,4 e 33,6 $\mu\text{mol PCS g}^{-1}$. Entre os grupos de bactérias que apresentaram maior atividade metabólica, destacaram-se o grupo das *Petrimonas*, que produzem hidrogênio, as *Proteiniclasticum*, presentes em sistemas de desnitrificação, e as *Brevundimonas*, que são capazes de degradar o óleo diesel (PAN *et al.* 2018). Além disso, atribuiu-se o uso do PCS como um possível fornecedor de aceptores/doadores de elétrons para tais bactérias, por conta das espécies geradas durante sua dissociação, como os carbonatos. Desta forma, o uso do PCS nestas condições de dosagem favoreceu o metabolismo e a ativação de bactérias capazes de degradar contaminantes orgânicos. No entanto, dosagens média e alta do PCS (22,4 e 33,6 $\mu\text{mol PCS g}^{-1}$, respectivamente) atuaram como inibidoras do metabolismo de algumas bactérias, como as *Acidobacteria*, *Caldisericia* e a *Holophagae*, que também são capazes de degradar contaminantes aromáticos.

5 EXEMPLOS DE APLICAÇÃO DO PCS PARA DEGRADAÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS

Sendo um oxidante de uso relativamente recente, as publicações disponíveis sobre a aplicação de PCS na degradação de contaminantes orgânicos é limitada e restrita principalmente a etenos

clorados e BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). Alguns estudos abordaram a degradação de outros compostos clorados, Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e agentes de guerra química (AGQ). A tabela 4 sumariza alguns resultados encontrados nesses estudos. Observou-se uma grande predominância de testes de batelada, sendo somente os estudos de DE LA CALLE *et al.* (2012) e CAJAL-MARIÑOSA *et al.* (2012) efetuados em testes de coluna. Além disso, a maior parte dos testes ocorreu sem a presença de solo. Alguns aspectos da degradação de compostos orgânicos pelo PCS são discutidos em mais detalhes na sequência.

5.1 Hidrocarbonetos de petróleo

5.1.1 Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX)

De forma geral, observa-se que o uso de PCS para a remoção de BTEX é promissor (Tabela 4), principalmente quando é feita a ativação com ferro (nos estados de oxidação 2+ ou 3+). Visando comparar a eficiência do PCS em um aquífero cárstico contaminado por BTEX, LEMAIRE *et al.* (2011) realizaram um teste de batelada utilizando o PCS ativado por Fe(II) em diferentes razões molares [oxidante]/[Fe²⁺]/[BTEX], sendo elas: 10/10/1, 50/50/1, 25/100/1 e 10/100/1. Os testes foram conduzidos usando água subterrânea do aquífero contaminada por BTEX, constituída por cerca de 85% de xilenos e outros 15% por toluenos e etilbenzenos, sem benzenos. Segundo os autores, somente a razão molar de 25/100/1 alcançou resultados expressivos de degradação dos BTEX em menos de 1 h, com a maior parcela da massa sendo oxidada em 10 min. No entanto, este resultado foi alcançado pois foram usadas altas concentrações de PCS e de Fe(II), cerca de quatro vezes o necessário para degradar os xilenos, por exemplo. No entanto, em testes realizados com água subterrânea misturada ao material aquífero (calcário) não foi observada degradação significativa. A baixa eficiência foi atribuída ao consumo dos radicais hidroxilas pelas altas concentrações de carbonato e à precipitação do ferro (II) como siderita (FeCO₃). Isso mostra como os sólidos podem ter um impacto na eficiência da remediação, resultando em custos elevados ou o não cumprimento de metas.

FU *et al.* (2015) analisaram a degradação do benzeno com PCS/Fe(II) em diversas razões molares, assim como a influência de outros íons dis-

TABELA 4 – Sumário dos estudos da aplicação de PCS para degradação de compostos orgânicos.

Contaminante	Ativação	Quelante/outros	PCS:Cont	Tempo (min)	Remoção	Referência
Tetracloroetileno (PCE)	-	-	8:1	5	0%	MIAO <i>et al.</i> (2015a)
	-	-	8:1	5	100%	MIAO <i>et al.</i> (2015a)
	Fe(II)	-	4:1	5	71,9%	MIAO <i>et al.</i> (2015b)
		CIT	4:1	5	92,6%	MIAO <i>et al.</i> (2015b)
	Fe(III)	-	1:1	20	74,6%	MIAO <i>et al.</i> (2015c)
		CIT	1:1	20	99,9%	MIAO <i>et al.</i> (2015c)
Tricloroetileno (TCE)	-	-	4:1	60	50 a 60%	YUE-HUA <i>et al.</i> (2011)
	Fe(II)	-	5:1	90	33,0%	ZANG <i>et al.</i> (2017)
		CIT	5:1	90	98,0%	ZANG <i>et al.</i> (2017)
	-	-	83:1	180	2,5%	DANISH <i>et al.</i> (2017a)
	Z-nZVI-Ni	-	83:1	180	95,0%	DANISH <i>et al.</i> (2017a)
		Fe(II)	EDDS-HA	5:3:1	120	92-100%
	-	-	1:100	180	3,0%	DANISH <i>et al.</i> (2016a)
	Z-nZVI	-	1:100	180	39,7%	DANISH <i>et al.</i> (2016a)
		OA	1:100	180	99,8%	DANISH <i>et al.</i> (2016b)
	1,1,1-Tricloroetano (1,1,1-TCA)	-	-	1:100	180	3,0%
Z-nZVI-Ni		-	1:100	180	49,6%	DANISH <i>et al.</i> (2017a)
		OA	1:100	180	100,0%	DANISH <i>et al.</i> (2017a)
Z-nZVI		-	100:1	180	49,5%	DANISH <i>et al.</i> (2017b)
		HA	100:1	180	95,0%	DANISH <i>et al.</i> (2017b)
1,4-diclorobenzeno, p-cloro-m-cresol e p-clorotimol	-	-	1:1	1440	52,0%*	VIISIMAA & Goi (2014)
	Fe(II)	-	1:1	1440	80,0%*	VIISIMAA & Goi (2014)
Benzeno	Fe(II)	-	10:1	20	100,0%	FU <i>et al.</i> (2015)
	-	-	4:1	20	< 5%	FU <i>et al.</i> (2015)
	Fe(II)	-	2:1	20	61,5%	FU <i>et al.</i> (2016a)
		CIT	2:1	20	99,9%	FU <i>et al.</i> (2016a)
	Fe(III)	-	4:1	40	100,0%	FU <i>et al.</i> (2017a)
Etilbenzeno	-	-	4:1	180	24,6%	CUI <i>et al.</i> (2017)
	Fe(III)	EDDS	4:1	180	86,1%	CUI <i>et al.</i> (2017)
Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos	Fe(II)	-	10:1	120	80,0%	LEMAIRE <i>et al.</i> (2011)
		-	100:1	2880	0,0%*	LEMAIRE <i>et al.</i> (2011)
Acenafteno	-	-	-	~100	98,0%*	DE LA CALLE <i>et al.</i> (2012)
Fenantreno	-	-	-	~100	50,0%*	DE LA CALLE <i>et al.</i> (2012)
Antraceno	-	-	-	~100	67,0%*	DE LA CALLE <i>et al.</i> (2012)
Fluoranteno	T (60°C)	-	-	~100	17,0%*	DE LA CALLE <i>et al.</i> (2012)
Criseno		-	-	960	72,0%*	CAJAL-MARIÑOSA <i>et al.</i> (2012)
Fenantreno	-	-	-	960	53,0%*	CAJAL-MARIÑOSA <i>et al.</i> (2012)
Antraceno	-	-	-	960	50,0%*	CAJAL-MARIÑOSA <i>et al.</i> (2012)
16 HPAs	Fe(II)	-	7.5	540	20 a 30%*	LEMAIRE <i>et al.</i> (2013)
Hidrocarbonetos Totais de Petróleo	-	-	1:1	50	10-87%*	APUL <i>et al.</i> (2016)
gás mostarda (HD)	-	-	1:1	30	90,0%	QI <i>et al.</i> (2013)
	EDTA	-	1:1	30	98,2%	QI <i>et al.</i> (2013)

* testes executados com solo; HA: hidroxilamina (agente redutor); Z-nZVI: nano ferro zero valente em zeólita; OA: ácido oxálico; CIT: ácido cítrico; EDDS: ácido etilenodiamina-N, N'-dissuccínico; HPAs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

solvidos tais como o cloreto, bicarbonato, sulfatos e nitratos, além da influência da matéria orgânica natural (MON). O benzeno foi completamente oxidado (100%) sob as razões molares de 10/10/1 de PCS/Fe(II)/Benzeno. Os principais radicais pre-

sentes no sistema foram o radical hidroxila e superóxido; os íons bicarbonato e cloreto apresentaram uma influência negativa durante o teste por se ligarem ao radical hidroxila diminuindo sua presença. A matéria orgânica natural (MON) apresen-

tou um poder quelante de algumas espécies orgânicas sobre o PCS, interferindo no sistema oxidativo. De forma similar, FU *et al.* (2016b) analisaram a degradação do benzeno junto ao agente quelante glutamato (Glu), e perceberam que a degradação do benzeno foi aprimorada com o uso do quelante nas razões molares Glu/PCS/Fe(II)/Benzeno, 20/10/10/1. A degradação foi de 99,99% em 20 min, deixando a concentração final de benzeno em 0,006 mg L⁻¹, evidenciando que o uso do quelante aumentou a disponibilidade de ferro em solução. Comparando outros quelantes, FU *et al.* (2016a) avaliaram o uso de citrato (CIT) e ácido oxálico (AO) ativados por Fe(II), que resultaram em aproximadamente 95,72% e 99,85% de remoção para o CIT e AO, respectivamente. O uso dos quelantes também reduziu o efeito dos íons bicarbonatos, favorecendo a disponibilidade dos radicais hidroxila e outras espécies oxidativas, semelhante ao que foi descrito nos estudos anteriores.

Em estudo conduzido por FU *et al.* (2017a) sobre a interação do PCS com o benzeno, atingiu-se uma remoção de 100% utilizando o PCS ativado com Fe(III) após 3 h, sob uma razão molar PCS/Fe(III)/benzeno de 4/6/1. De acordo com os autores, a degradação do benzeno ocorreu em dois estágios. No primeiro ocorreu uma taxa de degradação menor, devido à formação lenta do Fe(II) e, conseqüentemente, um tempo maior para a formação do radical hidroxila (HO[•]). Apesar de lenta, a reação foi eficaz, pois propiciou maior tempo de contato com o contaminante, com aproximadamente 30% do benzeno degradado. No segundo estágio identificou-se o efeito da matéria orgânica natural e dos radicais orgânicos formados (R[•]), os quais propiciaram a redução do Fe(III) para Fe(II). Assim, a aplicação do Fe(III) foi considerada eficiente, pois não houve um consumo muito rápido do Fe(II) pelo H₂O₂, sendo liberado aos poucos. Da mesma forma, a geração do radical hidroxila ao longo de um maior tempo permitiu mais contato com o contaminante, propiciando a mineralização completa do benzeno.

Nesse mesmo estudo, duas vias distintas de mineralização do benzeno foram identificadas. A primeira via caracterizou-se pela produção do fenol, por meio da formação e oxidação do radical ciclohexadienil pelo radical perhidroxila (HO₂[•]), seguido da transformação do fenol em hidroquinona, resorcinol, catecol, benzoquinona e 1,2-dihidroxibenzeno. Estes compostos aromáticos foram oxidados até se transformarem em compostos alifáticos de cadeia aberta, os quais geraram espécies

como o ácido oxálico, ácido fórmico e o ácido málico, sendo enfim, transformados em CO₂ e H₂O. Já a segunda via configurou-se pelo ataque do radical hidroxila ao anel benzênico, abrindo-o e transformando-o em 1,3-ciclohexadieno, que então se transformou nos mesmos compostos alifáticos descritos na primeira parte até chegar em CO₂ e H₂O (FU *et al.* 2017a).

De forma similar, CUI *et al.* (2017) também identificaram duas vias para a degradação de etilbenzeno pela oxidação usando PCS ativado com Fe(II). A primeira via refere-se ao ataque do radical hidroxila ao anel benzênico, formando as espécies intermediárias acetofenona, β-feniletanol, o-etilfenol, m-etilfenol e p-etilfenol, que, ao reagir com o radical hidroxila, produziram outras espécies que foram mineralizadas. A segunda via refere-se ao ataque do radical hidroxila ao grupamento etil, gerando a espécie β-feniletanol e acetofenona, que então, foram oxidados nas outras espécies descritas na primeira via até serem mineralizados. Os testes indicaram remoção de até 86% do etilbenzeno com o agente quelante EDDS (ácido etilenodiamina-N, N'-dissuccínico), considerado um agente quelante promissor junto com o sistema Fe(III), se comparado com o EDTA, pois não competiu pelo radical hidroxila. Os radicais hidroxila e hidroperoxila foram considerados as espécies predominantes durante todo o processo. Alguns inibidores naturais do processo oxidativo do benzeno e etilbenzeno foram os íons carbonato, bicarbonato, cloreto e a matéria orgânica natural (FU *et al.* 2017a, CUI *et al.* 2017).

5.1.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os dados da literatura sobre a degradação dos HPAs pelo PCS indicam uma maior variabilidade na remoção atingida, associada com as diferentes propriedades dos HPAs. A maior persistência desses compostos indica que o processo oxidativo necessita ser otimizado para que seja atingida uma remoção mais eficiente (Tabela 4).

DE LA CALLE *et al.* (2012) avaliaram o uso do PCS para remoção de HPAs em solos em experimentos de coluna com temperaturas variando de 60 a 100°C. Os resultados indicaram que os compostos apresentaram diferentes valores de degradação/remoção, sendo: acenafteno (98%), fenantraceno (50%), antraceno (67%) e fluoranteno (17%). O acenafteno é o mais solúvel do grupo dos HPAs, fator importante por apresentar uma degradação quase completa. Já o fluoranteno foi o que

apresentou menor valor de remoção, provavelmente por ser um dos HPAs menos solúvel. Além da remoção pelos radicais hidroxila, os autores também associaram a oxidação dos HPAs às espécies intermediárias produzidas, entre elas, os radicais hidroperoxila e carbonato, os quais conseguem agir de forma eficiente sob os contaminantes. No entanto, constataram também que após a realização dos testes em coluna havia sais de carbonato precipitados. O pH durante todo o teste se manteve em torno de 10, o que pode ter favorecido a precipitação do carbonato com outros metais presentes em solução. Os autores também observaram que em condições de baixa temperatura (<60 °C), a remoção de acenafeno e do antraceno foram maiores quando comparado a altas temperaturas. De forma semelhante, CAJAL-MARINOSA *et al.* (2012) também avaliaram a degradação de HPAs em colunas de solo arenoso contaminado com creosoto, em temperaturas variando de 40 a 80 °C. O melhor valor de degradação obtida com o PCS foi de 53%, sob uma temperatura de 40 °C, confirmando que o PCS atinge maiores eficiências em temperaturas inferiores a 60 °C. Os compostos fluoranteno e pireno foram os que apresentaram os menores valores de degradação, enquanto o criseno foi o que apresentou a maior remoção pelo PCS.

LEMAIRE *et al.* (2013) realizaram um teste de batelada em reatores contendo um solo predominantemente arenoso (62,9%) com cerca de 71 g kg⁻¹ de carbono orgânico, contaminado com os 16 HPAs listados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) como prioritários. Foram testadas três razões molares [PCS]/[PAH], 7,5/1, 15/1 e 30/1. A degradação foi de 15 a 30%, sendo o processo limitado pela reação do PCS com a MON. De acordo com os autores, o radical hidroxila reagiu com a matéria orgânica dissolvida do solo em condições alcalinas (pH >8), o que foi constatado pela cor marrom na solução. Além disso, observaram que o radical carbonato também reagiu com a MON, inibindo ainda mais a interação contaminante-oxidante. Considerando as diversas reações do PCS com a MON, a dosagem de PCS foi considerada um fator preponderante para a remoção dos HPAs.

5.1.3 Hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH Total)

APUL *et al.* (2016) avaliaram a degradação de TPH Total nas frações gasolina (C₅-C₁₂), diesel (C₁₂-C₂₂) e óleo (C₁₂-C₄₀), além de compostos aromáticos alifáticos (C₁₀-C₃₅) em dois tipos de solos.

Foram utilizados o PCS e outros oxidantes, entre eles o PCS com um surfactante (vendido comercialmente), denominado de OxiClean®. O primeiro solo (BM1) foi coletado de um campo de petróleo desativado, apresentando uma predominância granulométrica areno-siltosa e carbono orgânico total de 30,3 mg kg⁻¹. Já o segundo tipo de solo (BM2) contaminado, coletado de uma refinaria, apresentava uma granulometria predominante silto-argilosa e carbono orgânico total de 41,2 mg kg⁻¹. A remoção utilizando o PCS foi de 50-60%, não sendo observada relação com o tamanho da cadeia do composto. Em geral, a remoção foi maior no BM1 que no BM2, podendo ser associada a uma melhor atuação em uma matriz areno-siltosa que silto-argilosa e à menor concentração de carbono orgânico. Além de avaliar o efeito do PCS no solos contaminados por TPH, o estudo também analisou a qualidade dos sobrenadantes gerados após a oxidação. Em todos os tratamentos foi observado um sobrenadante de cor marrom, indicando a remoção da parte orgânica dos solos. As análises identificaram que o tratamento com PCS resultou em sobrenadantes mais deteriorados se comparado aos outros oxidantes utilizados (peróxido de hidrogênio, persulfato e ozônio), possivelmente por não ter sido atingida a mineralização completa dos contaminantes. De forma geral, o uso do PCS isoladamente foi mais efetivo que o produto comercial (OxiClean) para a remoção de TPHs nos solos estudados. Os resultados foram considerados pelos autores como muito promissores para o tratamento de TPH Totais.

5.2 Solventes clorados

5.2.1 Percloroetileno (PCE)

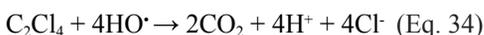
A degradação de PCE (ou tetracloroetileno, C₂Cl₄) é descrita na literatura em diferentes condições: sem ativação, ativado com Fe(II) e Fe(III), com e sem quelante (Tabela 4). De forma geral, observa-se que a ativação é importante para se atingir valores maiores de remoção, que foram superiores a 99% em diferentes condições.

MIAO *et al.* (2015a) avaliaram o sistema PCS/Fe(II) na degradação do PCE em diferentes razões molares Fe(II)/PCS/PCE, sendo os melhores resultados obtidos para as razões 6/6/1 e 8/8/1, as quais atingiram resultados de 87,4% e 100%, respectivamente. Não foi usado nenhum tipo de quelante, o que pode ser observado pela rápida reação, processada em 5 min. De acordo com os au-

tores, deve ter ocorrido o consumo de todo Fe(II) e a produção de Fe(III) na forma precipitada de hidróxido. O pH exerceu uma influência na produção dos radicais hidroxila e outros, visto que nos primeiros minutos de reação, com pH entre 3,5 e 5,0, houve uma degradação mais rápida e eficaz do PCE, enquanto nos minutos finais, o pH chegou próximo a 8, diminuindo a geração do radical hidroxila e predominando o radical superóxido.

O efeito de diferentes quelantes, como EDTA, ácido oxálico (OA), ácido cítrico monohidratado (CIT), ácido L-ascórbico (ASC), citrato trissódico 2-hidratado (CIT-NA₃), foi avaliado por MIAO *et al.* (2015b). As condições com maior remoção de PCE foram com o OA e CIT, em razão molar OA/Fe(II)/PCS/PCE e CIT/Fe(II)/PCS/PCE de 2/4/4/1. A redução de pH causada por esses agentes foi apontada como uma das principais razões para a maior eficiência. O EDTA, CIT-NA₃ e o ASC apresentaram características inibidoras do processo oxidativo, justificada pela capacidade de se ligarem ao radical hidroxila. A razão molar (mM) PCS/Fe(II)/PCE encontrada para uma eficiente remoção do PCE foi de 8/8/1. O PCE residual observado para os agentes quelantes OA, CIT e sem a presença dos agentes quelantes foram, respectivamente, 14,8%, 5,4% e 28,1% após 5 min de reação. No entanto, após esse período os agentes quelantes apresentaram limitações por conta da ação dos radicais hidroperóxido e do radical superóxido, enquanto o processo sem quelantes continuou sendo degradado pelo radical hidroxila.

O principal radical responsável pela degradação do PCE foi o radical hidroxila, mas nos sistemas com agentes quelantes AO e CIT, cerca de 10% da degradação foi atribuída ao radical superóxido (com uma velocidade de reação aproximadamente oito ordens de grandeza inferior). A mineralização do PCE consistiu na descloração, em que os íons cloreto foram liberados em solução conforme a degradação do contaminante ocorria, com uma relação 4 mols de PCE para 1 mol de cloreto (Equação 34). Esta reação acontece em uma taxa relativamente menor que a degradação do PCE, pois outros produtos intermediários são gerados, que ao se formarem reagem rapidamente com o radical hidroxila (MIAO *et al.* 2015a).



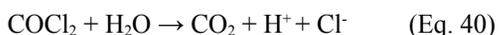
Estudo similar foi realizado por MIAO *et al.* (2015c), substituindo a ativação por Fe(II) pela ativação com Fe(III). Foi atingida 100% de degradação do PCE em 60 min. A razão molar utiliza-

da para o sistema PCS/Fe(III) foi de 5/5, enquanto as razões molares nos testes com agentes quelantes (EDTA, CIT e OA) foram de 1/1/1/1 (quelante/Fe(III)/PCS/PCE). A degradação observada sem os agentes quelantes nos primeiros 30 min foi de 74,6%. Com os agentes quelantes CIT, OA e Glu a remoção foi, respectivamente, de 99,9%, 86,9% e 99,0%, indicando que estes aumentaram a estabilidade do Fe(III) em solução. De acordo com os autores, o EDTA não se mostrou efetivo na degradação do PCE devido a três fatores. O primeiro é que o EDTA liga-se mais fortemente ao Fe(III) que aos outros quelantes testados, resultando num processo de oxidação lento. O segundo fator é que o EDTA reage muito rapidamente com o radical hidroxila ($k = 4,0 \times 10^8 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), causando a sua perda no processo. Por último, observou-se que o EDTA foi parcialmente oxidado pelo peróxido de hidrogênio e radical hidroxila.

Assim como no sistema PCS/Fe(II), constatou-se que o radical hidroxila é quem mais participou das reações oxidativas de degradação do PCE, seguido do ânion superóxido. A principal diferença observada entre os dois sistemas foi a duração da ocorrência do radical hidroxila, que no sistema com Fe(III) foi maior, permanecendo por mais tempo em contato com o PCE. Por isso, no sistema PCS/Fe(II) não houve uma completa degradação do PCE, pois o Fe(II) foi completamente consumido antes do tempo final, mesmo com a ajuda dos agentes quelantes (MIAO *et al.* 2015b).

5.2.2 Tricloroetileno (TCE) e 1,1,1-Tricloroetano (1,1,1-TCA)

YUE-HUA *et al.* (2011) realizaram testes de batelada de degradação do TCE por PCS sem ativação. A duração foi de 60 min em valores de pH de 5,0 a 9,0. A degradação de TCE variou de 50 a 60% para uma razão molar PCS:TCE de 4:1. Os autores observaram que o aumento do pH não influenciou a oxidação do TCE, apesar da concentração de espécies oxidativas intermediárias ter sido alterada. As espécies reativas de oxigênio intermediárias reagiram com o radical hidroxila, inibindo a ação do mesmo. Além disso, os íons cloreto também podem ter influenciado na taxa de degradação. A via de degradação do TCE pode ser compreendida pelas reações abaixo, de acordo com FU *et al.* (2018) (Equações 35 a 41). O ataque do radical hidroxila ao TCE formará o radical clorohidrina (Equação 35), que após eliminar o HCl, forma radicais de carbono central (Equação 36), ocasionando uma série de reações em série (Equações 37-41):



Um estudo utilizando ativação com Fe(II) e um quelante (ácido cítrico - AC) foi conduzido por ZANG *et al.* (2017). Com a razão molar PCS/Fe(II)/TCE de 5/3/1 chegaram a uma degradação de 98% em 90 min. Nos testes com AC junto com sais de Fe(II) verificou-se uma queda na concentração de Fe(II) após 15 min, de 25,5 para 1,25 mg L⁻¹, indicativo do consumo pelo peróxido de hidrogênio para a geração do radical hidroxila. Além disso, foi quantificada a interferência dos íons cloreto, bicarbonato e dos ácidos húmicos. Os íons bicarbonato acima de 100 mM reduziram para 59% a degradação do TCE, enquanto os íons cloreto acima de 500 mM reduziram para 61%. Já os ácidos húmicos, quando acima de 1,0 mg L⁻¹, reduziram para 28%. Assim, tanto os íons cloreto quanto o bicarbonato causaram uma inibição no sistema oxidativo e os ácidos húmicos tiveram um efeito negativo ainda maior devido ao consumo das moléculas orgânicas pelo PCS.

FU *et al.* (2017b, 2018) avaliaram a degradação de TCE com ativação por Fe(II), com agentes quelantes (EDDS e ácido cítrico) e com um agente redutor, hidroxilamina (HA), para promover a redução de Fe(III) para Fe(II). Foram testados três diferentes cenários, usando concentrações de: [PCS]=0,75 mM, [Fe²⁺]= 0,45 mM, [EDDS]= 0,4 mM e [HA]= 2,25 mM. No sistema com PCS/Fe(II), o TCE foi degradado em 33%, no segundo sistema, PCS/Fe(II)-EDDS, a degradação chegou em 83% e no terceiro, PCS/Fe(II)-EDDS-HA, em 81% (FU *et al.* 2018). No primeiro sistema, a reação se processou de forma muito rápida com a liberação do peróxido de hidrogênio reagindo com o Fe(II) no primeiro minuto, o que levou ao consumo total dos íons de ferro na solução, limitando o processo oxidativo. Já no segundo e terceiro sistemas, a diferença foi explicada por meio da geração dos radicais hidroxila e superóxido. No segundo sistema, PCS/Fe(II)-EDDS, verificou-se o predomínio de 51% de radicais hidroxila, contra 6% do radi-

cal superóxido e o restante composto por radicais formados pelos íons cloreto e bicarbonato. No terceiro sistema, o balanço era de 38% radical hidroxila, contra 44% do radical superóxido, seguidos por outros radicais de cloreto e bicarbonato (FU *et al.* 2018). Com isso, sugere-se que o radical principal na degradação do TCE foi o radical hidroxila, seguido pelo radical superóxido (FU *et al.* 2018). O HA se mostrou mais eficiente para a remoção do TCE em concentrações de 2,25 mM, chegando em resultados expressivos de 99,6% de degradação do contaminante (FU *et al.* 2017b). Desta forma, o uso do HAH contribuiu com o aumento do Fe(II) disponível em solução, produzindo mais radicais hidroxila. Concentrações maiores de HA resultaram em menores valores de remoção, pois o próprio quelante pode se ligar as espécies oxidativas (FU *et al.* 2017b, 2018). Os efeitos de sequestro dos radicais gerados pelos íons cloreto e bicarbonato também foram observados (FU *et al.* 2018).

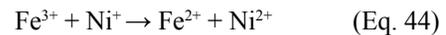
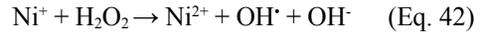
DANISH *et al.* (2016a, 2017b), visando avaliar a eficiência de nanopartículas de ferro zero valente associado ao mineral natural zeólita (Z-nZVI) como catalisador junto ao PCS, realizaram estudos com dois contaminantes clorados, TCE e 1,1,1-TCA, em conjunto com o agente redutor hidroxilamina (HA). A escolha pelo Z-nZVI foi devido à alta superfície específica do mineral zeólita (0,6018 m² g⁻¹), garantindo maior área reativa para os íons de ferro. A razão molar de PCS/HA/Contaminante que alcançou os maiores valores de degradação do TCE e 1,1,1-TCA foi aproximadamente 20/7/1, com 50 mg L⁻¹ do Z-nZVI. Similar ao observado em FU *et al.* (2018), obteve-se uma melhora quando usado o HA. Sem o uso da HA, as degradações do 1,1,1-TCA e TCE, foram, respectivamente, de 49,6% e 39,7%, e com o uso da HA, foram de 83% e 99% após 180 min, indicando uma boa resposta com o uso do agente redutor. As maiores concentrações de radicais hidroxila observadas foram em meio ácido (pH 3,5-5), enquanto para o radical superóxido, em condições mais alcalinas (pH 8-11). O uso do agente redutor HA contribuiu para a formação de íons nitrato, nitrito e óxidos de nitrogênio, os quais não interferiram no processo oxidativo. Observou-se que o processo de mineralização foi completo, evidenciado pelo aumento de íons cloreto em solução, sem a identificação de outros produtos clorados e a formação dos ácidos fórmico, dicloroacético, oxálico e glicólicos, para assim chegar ao dióxido de carbono.

Em um estudo semelhante, DANISH *et al.* (2016b) avaliaram os mesmos contaminantes,

1,1,1-TCA e TCE junto ao catalisador de Z-nZVI com o uso dos quelantes ácido oxálico (AO), ácido cítrico monoidratado (ACM), ácido glutâmico (AG), ácido etileno-diaminotetraacético (EDTA) e ácido L-ascórbico (ASC). Os resultados indicaram que os melhores quelantes foram AO, ACM e AG, pois chegaram à quase completa oxidação de ambos os contaminantes. A razão molar PCS/Contaminante foi de 100:1, com uma concentração do catalisador de 100 mg L⁻¹. Para os agentes quelantes foram usadas cinco dosagens: 1, 2, 7, 10 e 25 mM. A concentração de 1,0 mM para os quelantes AO, ACM e AG resultou nas maiores degradações, de 99,98%, 95,74% e 96,53% para o 1,1,1-TCA e 99,75%, 94,09% e 88,08% para o TCE. Já o uso do EDTA e do ASC mostraram-se inibidores do radical hidroxila, impedindo que o mesmo permanecesse em solução e em contato com os contaminantes. Essa inibição pode ser relacionada a forte e rápida ligação do EDTA com os íons de Fe(II) e Fe(III), em pH 4,0 ($k = 4,0 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e pH 9,0 ($k = 2,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Diante disso, o uso de quelantes no sistema Z-nZVI-PCS-Fe(II)-AO/ACM/GA/HAH mostrou resultados promissores.

Na maior parte das condições estudadas as principais espécies oxidativas identificadas foram o radical hidroxila e o ânion superóxido (DANISH *et al.* 2016a, b; FU *et al.* 2017b, 2018). O pH em meio ácido a próximo de neutro (3-5) associa-se a uma produção mais intensa de radicais hidroxila, enquanto em pH mais alcalino, a uma geração maior do radical ânion superóxido (DANISH *et al.* 2016b).

Buscando a melhoria da ativação do PCS com o aumento da superfície específica e dos locais ativos para ligações dos íons de ferro, proporcionando maior interação com o TCE, DANISH *et al.* (2017a) avaliaram o uso do Z-nZVI associado a nanopartículas bimetálicas de ferro e níquel (Z-nZVI-Ni). Observou-se que o níquel também contribuiu para geração do radical hidroxila e para a redução de Fe(III) para Fe(II), conforme equações 42 a 44 (DANISH *et al.* 2017a). A superfície específica do mineral zeólita passou de 0,601 para 120 m² g⁻¹ com as partículas de ferro-níquel. Isso proporcionou maior adsorção de TCE, passando de 18,7% para 28,7%. Os testes mostraram uma quase completa mineralização do TCE em razões PCS:TCE de 70:1, na qual foram identificados como produtos intermediários e finais, ácido dicloroacético, cloreto de vinila, ácido oxálico, íons cloreto e dióxido de carbono.



5.2.3 Outras aplicações em solventes clorados

VIISIMAA & GOI (2014) analisaram o efeito do PCS/Fe(II) em solos contaminados por clorobenzenos, clorotimols e clorocresols. Esses contaminantes são provenientes, em sua maioria, de indústrias farmacêuticas, automotivas e também do setor agrícola, gerados durante a fabricação de pesticidas. Foi utilizado um solo contendo p-clorobenzeno, p-cloro-m-cresol e p-clorotimol contendo, aproximadamente, 0,046% de carbono orgânico e 2 mg kg⁻¹ de Fe(II). Os testes foram conduzidos comparando tratamento com e sem Fe(II), visando analisar a ativação natural pelos íons de ferro presentes no solo. Constataram que, em todas as razões mássicas solo/H₂O₂ testadas, de 1/0,0004, 1/0,002, 1/0,004, 1/0,006 e 1/0,008, a degradação com PCS apresentou valores superiores, quando comparado ao peróxido de hidrogênio líquido, sendo atingidas remoções de 36% para o p-clorotimol e 18% para o p-diclorobenzenos na razão mássica de 1/0,008. A ativação pelo Fe(II) resultou em maior degradação somente para as maiores dosagens de PCS. Com uma dosagem de Contaminante/H₂O₂/Fe(II) de 1/1/0.3 resultou numa remoção de aproximadamente 80%.

5.2.4 Tratamento de agentes de armas químicas (AGQs)

QI *et al.* (2013) utilizaram o PCS com EDTA para tratar agentes de guerra química (AGQ), o gás mostarda (HD), soman (GD) e o VX (etil S-2-diisopropilaminoetilmetilfosfonotiolato), compostos altamente tóxicos e utilizados na composição de algumas armas químicas. Com a razão molar PCS/EDTA de 2/1 foi obtida degradação superior à 99% dos AGQ, sendo necessárias razões molares de oxigênio/AGQ de pelo menos 3, 2 e 10 para GD, HD e VX, respectivamente. Uma faixa de pH ótima foi determinada para o HD de 7.5-9.0 e para o VX, de 8.5-9.5. Para o GD, maiores taxas de remoção foram obtidas com maiores valores de pH. Constatou-se que em temperaturas mais baixas (0 e 10 °C) as remoções dos contaminantes foram menores. Verificou-se a formação de alguns subprodutos da degradação, cujas concentrações diminuíram significativamente no período de um dia.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que diante das características e exemplos de aplicação do PCS, o seu uso para a remediação de áreas contaminadas é promissor. O PCS é uma fonte de H_2O_2 , capaz de gerar radicais hidroxila, os quais são eficientes na degradação de contaminantes orgânicos. Além disso, outras espécies reativas de oxigênio são formadas e também podem exercer um papel na oxidação, como os radicais hidroperoxila e superóxido.

A velocidade de reação e formação do radical hidroxila pode ser mais rápida quando ativado com Fe(II), porém, isso pode afetar o processo oxidativo por meio do rápido consumo do Fe(II) e geração de Fe(III), levando a precipitação destes íons na forma de hidróxido de ferro. A utilização dos sais de Fe(III) pode ser mais promissora, por propiciar a geração do radical hidroxila por um período mais longo, aumentando o tempo de contato com o contaminante. A utilização de agentes quelantes também pode aumentar a eficiência do processo, pois mantém o Fe(III) estável em meio aquoso. Por outro lado, concentrações elevadas do agente quelante podem levar a uma inibição da degradação, devido à competição pelo radical hidroxila. Uma vez que a melhoria da eficiência do processo pela ativação do PCS com Fe(II) e Fe(III) foi demonstrada, existe um potencial grande para a aplicação em solos com altos teores de óxidos de ferro, principalmente Fe(III), podendo causar a ativação natural do PCS.

A aplicabilidade do PCS para a degradação de uma grande variedade de contaminantes foi demonstrada, como o benzeno, alguns HPAs (acenafaleno, antraceno e fenantreno) e solventes clorados (PCE, TCE e 1,1,1-TCA). No entanto, é fundamental determinar as condições ideais para a degradação, como a dose de PCS, de ferro e do agente quelante. Além disso, a eficiência do PCS poderá variar de acordo com as espécies dissolvidas e sólidos presentes no ambiente, como carbonato e bicarbonato, cloreto e matéria orgânica. Os carbonatos e bicarbonatos podem ter um efeito positivo na geração dos radicais hidroxila, assim como a matéria orgânica que pode atuar como quelante. No entanto, os íons carbonato, bicarbonato e cloreto também podem ter um impacto negativo, uma vez que podem competir pelo radical hidroxila. O mesmo pode ocorrer com a matéria orgânica, pois uma parte dela pode ser degradada pelo PCS. Tudo isso pode implicar em um uso maior do PCS durante a remediação. A associação a processos de bior-

remediação também deve ser dependente das condições específicas do local, uma vez que algumas comunidades microbianas apresentaram uma resposta positiva à aplicação do PCS, mas outras tiveram sua atividade reduzida.

Assim, muitos estudos foram realizados nos últimos anos permitindo um melhor entendimento da atuação e aplicabilidade do PCS para a degradação de contaminantes. No entanto, a interação do oxidante com diferentes tipos de minerais e solos ainda é pouco conhecida; os poucos estudos realizados indicam que o solo pode ter um impacto muito grande nos resultados de degradação. Além disso, ainda não há dados sobre a capacidade de degradação de alguns tipos de contaminantes, como pesticidas, PCBs (bifenilas policloradas), compostos fenólicos, além de outros solventes clorados (dicloroetano, cloreto de vinila, tetracloroetano) e hidrocarbonetos (tolueno, etilbenzeno e xilenos). Considerando que o PCS propicia a formação de uma série de espécies reativas com possibilidade de degradar diferentes compostos, existe potencial para a sua aplicação na oxidação *in situ*, embora existam muitas variáveis que interferem na sua eficiência (dosagem, ativadores, quelantes, interação com o meio). Assim, recomenda-se a realização de estudos de tratabilidade para definição das melhores condições antes da aplicação em campo.

7 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido pelo processo nº 2011/12158-2, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), e aos comentários de dois revisores anônimos da Revista do IG que contribuíram para a melhoria do artigo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APUL, G.O.; DAHLEN, P.; DELGADO, A.G.; SHARIF, F.; WESTERHOFF, P. 2016. Treatment of Heavy, Long-Chain Petroleum-Hydrocarbon impacted soils using chemical oxidation. *Journal of Environmental Engineering*, 142(12): 04016065-1. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0001139](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0001139)
- BENNEDSEN, L.R.; MUFF, J.; SØGAARD, E.G. 2012. Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate.

- Chemosphere*, 86(11): 1092-1097. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.011>
- CAJAL-MARIÑOSA, P.; DE LA CALLE, R.; RIVAS, F.J.; TUHKANEN, T. 2012. Impacts of changing operational parameters of in situ chemical oxidation (ISCO) on removal of aged PAHs from soil. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 15(2): 429-436. <https://doi.org/10.1515/jaots-2012-0223>
- CUI, H; GU, X; LU, S; FU, X; ZHANG, X; FU, G.Y; QIU, Z; SUI, Q. 2017. Degradation of ethylbenzene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with EDDS-Fe(III) complex. *Chemical Engineering Journal*, 309: 80-88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.029>
- DANISH, M.; GU, X.; LU, S.; NAQVI, M. 2016a. Degradation of chlorinated organic solvents in aqueous percarbonate system using zeolite supported nano zero valent iron (Z-nZVI) composite. *Environmental Science and Pollution Research*, 23: 13298-13307. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6488-5>
- DANISH, M.; GU, X.; LU, S.; ZHANG, X.; FU, X.; XUE, Y.; MIAO, Z.; AHMAD, A.; NAQVI, M.; QURESHI, A.S. 2016b. The effect of chelating agents on enhancement of 1,1,1-trichloroethane and trichloroethylene degradation by Z-nZVI-catalyzed percarbonate process. *Water, Air, and Soil Pollution*, 227(9), 1-14. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3005-x>
- DANISH, M.; GU, X.; LU, S.; BRUSSEAU, M.L.; AHMAD, A.; NAQVI, M.; FAROOQ, U., ZAMAN, W.Q., FU, X., MIAO, Z. 2017a. An efficient catalytic degradation of trichloroethene in a percarbonate system catalyzed by ultra-fine heterogeneous zeolite supported zero valent iron-nickel bimetallic composite. *Applied Catalysis A: General*, 531(5): 177-186. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.001>
- DANISH, M.; GU, X.; LU, S.; FAROOQ, U.; AHMAD, A.; NAQVI, M.; ZHANG, X.; FU, X.; XUE, Y. 2017b. Effect of solution matrix and pH in Z-nZVI-catalyzed percarbonate system on the generation of reactive oxygen species and degradation of 1,1,1-trichloroethane. *Water Supply*, 17(6): 1568-1578. <https://doi.org/10.2166/ws.2017.060>
- DE LA CALLE, R.G.; GIMENO, O.; RIVAS, J. 2012. Percarbonate as a hydrogen peroxide carrier in soil remediation processes. *Environmental Engineering Science*, 29(10): 951-955. <https://doi.org/10.1089/ees.2011.0237>
- FEITOSA, F.A.C; MANOEL FILHO, J.; FEITOSA, E.C; DEMETRIO, J.G.A. 2008. *Hidrogeologia: conceitos e aplicações*. CPRM, Rio de Janeiro, 3^a ed., 812 p.
- FU, X.; GU, X.; LU, S.; MIAO, Z.; XU, M.; ZHANG, X.; QIU, Z; SUI, Q. 2015. Benzene depletion by Fe²⁺-catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 267(1): 25-33. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.104>
- FU, X.; GU, X.; LU, S.; XU, M.; MIAO, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, Y.; XUE, Y.; QIU, Z.; SUI, Q. 2016a. Enhanced degradation of benzene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with chelated-Fe(II). *Chemical Engineering Journal*, 285: 180-188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.112>
- FU, X.; GU, X.; LU, S.; MIAO, Z.; XU, M.; ZHANG, X.; DANISH, M.; CUI, H.; FAROOQ, U.; QIU, Z.; SUI, Q. 2016b. Enhanced degradation of benzene by percarbonate activated with Fe(II)-glutamate complex. *Environmental Science and Pollution Research*, 23: 6758-66. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5908-2>
- FU, X.; GU, X.; LU, S.; SHARMA, V.K.; BRUSSEAU, M.L.; XUE, Y.; DANISH, M.; FU, G.Y.; QIU, Z.; SUI, Q. 2017a. Benzene oxidation by Fe(III)-activated percarbonate: matrix-constituent effects and degradation pathways. *Chemical Engineering Journal*, 309: 22-29. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.006>
- FU, X.; BRUSSEAU, M.L.; ZANG, X.; LU, S.; ZHANG, X.; FAROOQ, U.; QIU, Z.; SUI, Q. 2017b. Enhanced effect of HAH on citric acid-chelated Fe(II)-catalyzed percarbonate for trichloroethene degradation. *Environmental Science and Pollution*

- Research*, 24: 24318-24326. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0070-7>
- FU, X.; DIONYSIOS, D.D.; BRUSSEAU, M.L.; ZAMAN, W.Q.; ZANG, X.; LU, S.; QIU, Z.; QIAN, S.; QIU, Z.; SUI, Q. 2018. Enhanced effect of EDDS and hydroxylamine on Fe(II)-catalyzed SPC system for trichloroethylene degradation. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 15733-15742. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1708-9>
- ILO – INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION. 2019. *Sodium Percarbonate*. Disponível em https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=1744&p_version=2. Acessado em 10 nov. 2019.
- JAWAD, A.; CHEN, Z.; YIN, G. 2016. Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: a new emerging technology for wastewater treatment. *Chinese Journal of Catalysis*, 37(6): 810-825. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)61100-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)61100-7)
- JHO, E.H.; SINGHAL, N.; TURNER, S. 2010. Fenton degradation of tetrachloroethene and hexachloroethane in Fe(II) catalyzed systems. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1-3): 234-240. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.027>
- LEMAIRE, J.; CROZE, V.; MAIER, J.; SIMONNOT, M.-O. 2011. Is it possible to remediate a BTEX contaminated chalky aquifer by in situ chemical oxidation?. *Chemosphere*, 84(9): 1181-1187. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.052>
- LEMAIRE, J.; BUÈS, M.; KABECHE, T.; HANNA, K.; SIMONNOT, M.-O. 2013. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4): 1261-1268. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.018>
- MA, J.; XIA, X.; MA, Y.; LUO, Y.; ZHONG, Y. 2018. Stability of dissolved percarbonate and its implications for groundwater remediation. *Chemosphere*, 205: 41-44. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.084>
- MA, J.; YANG, X.; JIANG, X.; WEN, J.; LI, J.; ZHONG, Y.; CHI, L.; WANG, Y. 2020. Percarbonate persistence under different water chemistry conditions. *Chemical Engineering Journal*, 389: 123422. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123422>
- MCKILLOP, A.; SANDERSON, W.R. 1995. Sodium perborate and sodium percarbonate: cheap, safe and versatile oxidizing agents for organic synthesis. *Tetrahedron*, 51(22): 6145-6166. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(95\)00304-Q](https://doi.org/10.1016/0040-4020(95)00304-Q)
- MIAO, Z.; GU, X.; LU, S.; ZANG, X.; WU, X.; XU, M.; NDONG, L.B.B.; QIU, Z.; SUI, Q.; FU, G.Y. 2015a. Perchloroethylene (PCE) oxidation by percarbonate in Fe²⁺-catalyzed aqueous solution: PCE performance and its removal mechanism. *Chemosphere*, 119: 1120-1125. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.065>
- MIAO, Z.; GU, X.; LU, S.; DIONYSIOS, D.D.; AL-ABED, S.R.; ZANG, S.; WU, X.; QIU, Z.; SUI, Q.; DANISH, M. 2015b. Mechanism of PCE oxidation by percarbonate in a chelated Fe(II)-based catalyzed system. *Chemical Engineering Journal*, 275: 53-62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.014>
- MIAO, Z.; GU, X.; LU, S.; BRUSSEAU, M.L.; ZHANG, X.; FU, X.; DANISH, M.; QIU, Z.; SUI, Q. 2015c. Enhancement effects of chelating agents on the degradation of tetrachloroethene in Fe(III) catalyzed percarbonate system. *Chemical Engineering Journal*, 281: 286-294. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.076>
- NORTHUP, A.; CASSIDY, D. 2008. Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials*, 152(3): 1164-1170. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.096>
- PAN, H.; YANG, X.; ZHONG, Y.; XU, M.; SUN, G. 2018. Response of environmental variables and microbial community to sodium percarbonate addition to contaminated sediment. *Chemosphere*, 211: 500-509. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.120>

- PIGNATELLO, J.J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36: 1-84. <https://doi.org/10.1080/10643380500326564>
- PUBCHEM. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information. 2019. *PubChem Compound Summary for CID 159762, Sodium percarbonate*. Disponível em <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-percarbonate>. Acessado em 10 nov. 2019.
- QI, L.; ZUO, G.; CHENG, Z.; WANG, L.; ZHOU, C. 2013. Treatment of chemical warfare agents by combined sodium percarbonate with tetraacetythylenediamine solution. *Chemical Engineering Journal*, 229: 197-205. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.108>
- REGINO, C.A.S.; RICHARDSON, D.E. 2007. Bicarbonate-catalyzed hydrogen peroxide oxidation of cysteine and related thiols. *Inorganica Chimica Acta*, 360(14): 3971-3977. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.05.020>
- RIVAS, F.J.; GIMENO, O.; BORRALHO, T.; CARBAJO, M. 2010. UV-C radiation-based methods for aqueous metoprolol elimination. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 357-362. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.013>
- SIEGRIST, R.L.; CRIMI, M.; BROWN, R.A. 2011. *In situ chemical oxidation: technology description and status*. In: R.L. Siegrist, M. Crimi & T.J. Simpkin (eds.) *In situ chemical oxidation for groundwater remediation*, New York, Springer, p. 8-22.
- SILVA, D.F.S.; MOTTA SOBRINHO, M.A.; LOUREIRO, M.A.; CAVALCANTI, J.V.F.L.; NASCIMENTO, C.W.A. 2011. Degradação da matéria orgânica por oxidação avançada via percarbonato de sódio em solo contaminado por derivados de petróleo. In: ABPG, CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 6, Florianópolis, *Anais*.
- SILVA, T.A. 2016. *Análise da interação dos oxidantes percarbonato de sódio e peróxido de hidrogênio com solos brasileiros*. Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, 99 p.
- SINDELAR, H.R.; BROWN, M.T.; BOYER, T.H. 2014. Evaluating UV/H₂O₂, UV/percarbonate, and UV/perborate for natural organic matter reduction from alternative water sources. *Chemosphere*, 105: 112-118. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.040>
- SOLVAY. 2013. *Product Safety Summary: Sodium Percarbonate*. Disponível em <https://www.solvay.us/en/binaries/PSS-Sodium-Percarbonate-164361.pdf>. Acessado em 10 nov. 2019.
- TEEL, A.L.; WATTS, R.J. 2002. Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, B94: 179-189. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00068-7)
- VIIISIMAA, M.; GOI, A. 2014. Use of hydrogen peroxide and percarbonate to treat chlorinated aromatic hydrocarbon-contaminated soil. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, 22(1): 30-39. <https://doi.org/10.3846/16486897.2013.804827>
- YAN, P.; SUI, Q.; LYU, S.; HAO, H.; SCHRODER, H.F.; GEBHARDT, W. 2018. Elucidation of the oxidation mechanisms and pathways of sulfamethoxazole degradation under Fe(II) activated percarbonate treatment. *Science of the Total Environment*, 640-641: 973-980. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.315>
- YAO, H.; RICHARDSON, D.E. 2000. Epoxidation of alkenes with bicarbonate-activated hydrogen peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, 122(13): 3220-3221. <https://doi.org/10.1021/ja993935s>
- YUE-HUA, Z.; CHUN-MEI, X.; CHANG-HONG, G. 2011. Application sodium percarbonate to oxidative degradation trichloroethylene contamination in groundwater. *Procedia*

Environmental Sciences, 10(B): 1668-1673.
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2011.09.262>

ZANG, X.; GU, X.; LU, S.; MIAO, Z.; ZHANG,
X.; FU, X.; FU, G.Y.; QIU, Z.; SUI, Q. 2017.

Enhanced degradation of trichloroethene by
sodium percarbonate activated with Fe(II)
in the presence of citric acid. *Water Supply*,
17(3): 665-673. [https://doi.org/10.2166/
ws.2016.117](https://doi.org/10.2166/ws.2016.117)

Endereço dos autores:

Rafael Gobeti Faquim Pereira e Juliana Gardenalli de Freitas – Departamento de Ciências Ambientais,
Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP, Campus Diadema, Rua São Nicolau, 210, CEP 09913-
030, Diadema, SP, Brasil. *E-mails:* rg.faquim@gmail.com, jgfreitas@unifesp.br

Artigo recebido em 28 de julho de 2020, aceito em 30 de agosto de 2020.