

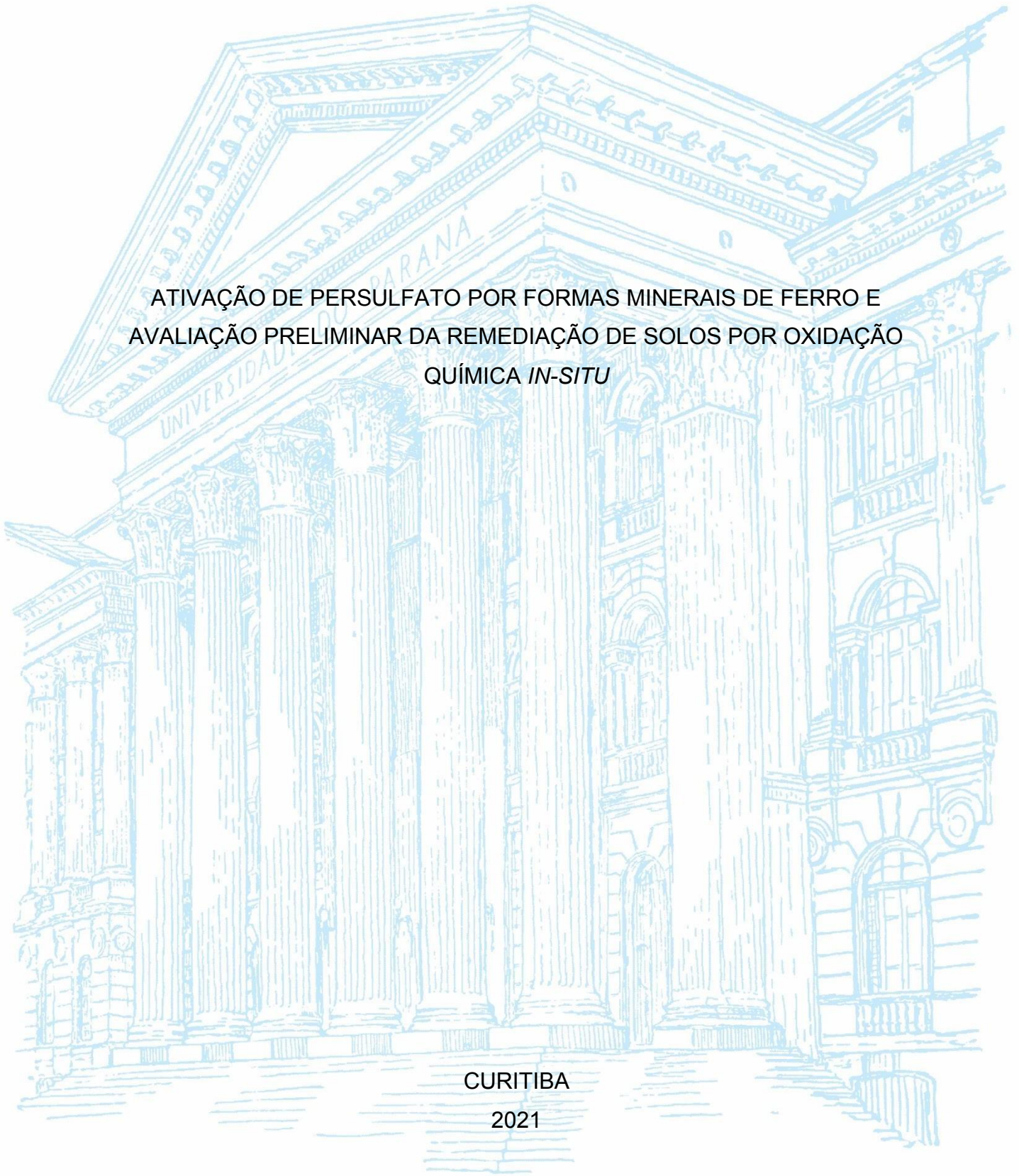
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LETICIA TEIXEIRA BERTAGI

ATIVACÃO DE PERSULFATO POR FORMAS MINERAIS DE FERRO E  
AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR OXIDAÇÃO  
QUÍMICA *IN-SITU*

CURITIBA

2021



LETÍCIA TEIXEIRA BERTAGI

ATIVÇÃO DE PERSULFATO POR FORMAS MINERAIS DE FERRO E  
AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR OXIDAÇÃO  
QUÍMICA *IN-SITU*

Dissertação de mestrado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora.

Coorientador: Prof. Dr. Vander de Freitas Melo.

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B536a Bertagi, Letícia Teixeira  
Ativação de persulfato por formas minerais de ferro e avaliação preliminar da remediação de solos por oxidação química *in-situ* [recurso eletrônico] / Letícia Teixeira Bertagi. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

Orientador: Patricio Guillermo Peralta Zamora.  
Coorientador: Vander de Freitas Melo.

1. Remediação do solo. 2. Atrazina. 3. Persulfatos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zamora, Patricio Guillermo Peralta. III. Melo, Vander de Freitas. IV. Título.

CDD: 628.55

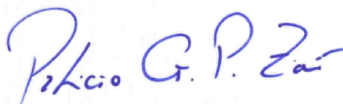
Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **LETÍCIA TEIXEIRA BERTAGI** intitulada: **ATIVÇÃO DE PERSULFATO POR FORMAS MINERAIS DE FERRO E AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA REMEDIAÇÃO DE SOLOS POR Oxidação química *in-situ***, sob orientação do Prof. Dr. PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 23 de Fevereiro de 2021.



PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



CAMILA COSTA DE AMORIM AMARAL

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS)



GILBERTO ABATE

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha mãe, Rosely Bertagi, que sempre me apoiou e lutou muito durante toda sua vida para que pudesse estudar e chegar aonde estou hoje. Agradeço também a toda minha família que sempre esteve ao meu lado e comemorou cada conquista da minha vida.

Ao meu marido Carlos Guilherme, por toda paciência, apoio, companheirismo, amor e compreensão durante essa jornada e em todos os momentos da nossa vida.

Ao meu orientador professor Dr. Patricio Peralta-Zamora pela orientação e pelos ensinamentos nesses anos.

Ao meu coorientador professor Dr. Vander de Freitas Melo, por todo suporte, boa vontade e conhecimentos passados.

Ao professor Dr. Gilberto Abate, pelas contribuições valiosas desde a correção do projeto, qualificação e agora na defesa, sempre contribuindo para a melhoria da pesquisa.

À professora Dra. Camila Costa de Amorim Amaral, que gentilmente aceitou participar da banca de defesa desse trabalho, muito obrigada.

À técnica do laboratório de mineralogia do solo Maria Aparecia, pela sempre disponibilidade, ajuda e companhia nas análises no laboratório.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME – UFPR) e ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR – UFPR).

Ao Prof. Dr. Ronny Ribeiro pelas análises de EPR.

A todos os integrantes dos grupos Tecotrater e GAQQ.

Às minhas amigas Letícia Glugoski, Sandra Albornoz e Sheila de Oliveira, vocês foram anjos que Deus colocou na minha vida para tornar esse caminho mais fácil e divertido, tenho certeza de que a nossa amizade é para vida toda.

À CAPES, pelo fornecimento da bolsa de mestrado e financiamento do projeto.

À Deus pelo dom da vida, pelas oportunidades, pela proteção e pela sabedoria nas minhas escolhas.

De maneira geral agradeço a todos que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Muito Obrigada!

*Acredite no poder da verdade... Não permita que sua mente seja  
aprisionada pelo pensamento da maioria.*

(Patricia Bath)

## RESUMO

A remediação química de solos contaminados representa um desafio de grandes proporções, principalmente em razão das limitações impostas pela sua habitual heterogeneidade e complexidade. Neste trabalho, avalia-se a potencialidade do persulfato na oxidação química *in-situ* de um poluente modelo (atrazina), enfatizando a sua ativação por formas minerais de ferro que são características de solos brasileiros. Na primeira etapa foram sintetizados óxidos de ferro característicos de Argissolos e Latossolos brasileiros (ferrihidrita, goethita e hematita), sendo avaliada a sua atividade em relação à decomposição de persulfato e à degradação de atrazina. Neste estudo, todos os óxidos permitiram eficiente decomposição de persulfato, o que levou à formação de radical hidroxila e, conseqüentemente, à degradação de atrazina. A maior atividade catalítica foi apresentada pela ferrihidrita, óxido amorfo de maior área superficial que promove catálise heterogênea e homogênea, esta última viabilizada pela solubilização de Fe (II). Na segunda etapa foram aplicados métodos químicos que permitiram fracionar as diferentes formas de ferro presentes no solo (ferro associado à matéria orgânica, óxidos amorfos e óxidos cristalinos), a partir de Argissolo vermelho amarelo eutrófico (Karst) e Latossolo vermelho distroférrico (Serra Geral). Nos estudos envolvendo a decomposição de persulfato e a degradação de atrazina, as frações mostraram menor atividade do que os óxidos sintéticos isolados, o que evidenciou as complexidades associadas à remediação de solos, incluindo o relevante efeito negativo da matéria orgânica. Dentre deste contexto se destaca o consumo improdutivo de persulfato, o sequestro de radicais e a interferência na disponibilidade do poluente. Em geral, os resultados sugerem uma boa potencialidade da técnica como alternativa para remediação de solos contaminados. Entretanto, a eficiência de degradação depende de muitos fatores, os quais devem ser considerados na avaliação da relação custo/benefício.

**Palavras-chave:** Ativação de Persulfato, óxidos de ferro, remediação de solos, Atrazina.

## ABSTRACT

The chemical remediation of contaminated soils represents a major challenge, mainly due to the limitations imposed by its heterogeneity and complexity. In this work, the potential of persulfate in the *in-situ* chemical oxidation of a model pollutant (atrazine) is evaluated, emphasizing its activation by mineral iron forms that are characteristic of Brazilian soils. In the first stage, iron oxides characteristic of Brazilian Argisol and Oxisol (ferrihydrite, goethite and hematite) were synthesized, and their activity in relation to persulfate decomposition and atrazine degradation was evaluated. In this study, all oxides allowed efficient persulfate decomposition, which led to the formation of hydroxyl radical and, consequently, to the degradation of atrazine. The greatest catalytic activity was shown by ferrihydrite, an amorphous oxide with a larger surface area that promotes heterogeneous and homogeneous catalysis, the last one made possible by the solubilization of Fe (II). In the second stage, chemical methods were applied that allowed the fractionation of the different forms of iron present in the soil (iron associated with organic matter, amorphous oxides and crystalline oxides), from eutrophic red-yellow Argisol (Karst) and dystrophic red Latosol (Serra Geral). In studies involving persulfate decomposition and atrazine degradation, the fractions showed less activity than isolated synthetic oxides, which evidenced the complexities associated with soil remediation, including the relevant negative effect of organic matter. Among this context, the unproductive consumption of persulfate, the sequestration of radicals and the interference in the availability of the pollutant stand out. In general, the results suggest a good potential of the technique as an alternative for remediation of contaminated soils. However, the efficiency of degradation depends on many factors, which must be considered when assessing the cost / benefit ratio.

Keywords: Persulfate activation. Soil remediation. Atrazine



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- ESTRUTURA QUÍMICA DA ATRAZINA (2-CLORO-4-ETILAMINO-6-ISOPROPILAMINO-S-TRIAZINA) .....	16
FIGURA 2- ESTRUTURAS DA ATRAZINA (ATZ), E SEUS PRINCIPAIS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO DESETILATRAZINA (DEA), DESISOPROPILATRAZINA (DIA).....	16
FIGURA 3- DINÂMICA DOS CONTAMINANTES NO SOLO .....	18
FIGURA 4- DIVISÃO DOS PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO DO SOLO E AS PRINCIPAIS TÉCNICAS ESTUDADAS EM CADA GRUPO .....	20
FIGURA 5- DIFERENTES MÉTODOS DE ATIVAÇÃO DO PERSULFATO NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS. ....	25
FIGURA 6- DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS NA INTERFACE DOS ÓXIDOS DE FERRO PARA ATIVAÇÃO DE PERSULFATO .....	28
FIGURA 7- ESPECTROS UV-VIS DO PRODUTO DA REAÇÃO ENTRE IODETO E PERSULFATO DE POTÁSSIO (A) E CURVA ANALÍTICA DO MÉTODO .....	39
FIGURA 8- REPRESENTAÇÃO DAS REAÇÕES ENVOLVIDAS .....	40
FIGURA 9- CURVAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE Fe <sup>2+</sup> (A) E FERRO TOTAL (B) .....	41
FIGURA 10- CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DE ATRAZINA (A) UTILIZADOS PARA A ELABORAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA (B).....	41
FIGURA 11- MICROGRAFIAS DOS ÓXIDOS HEMATITA (A), GOETHITA (B) E FERRIHIDRITA (C) SINTETIZADOS EM LABORATÓRIO .....	43
FIGURA 12 MICROGRAFIA DA ESTRUTURA CRISTALINA DO MINERAL GOETHITA.....	43
FIGURA 13- DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS ÓXIDOS GOETHITA, HEMATITA E FERRIHIDRITA SINTETIZADOS .....	44
FIGURA 14- ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DE BET PARA (A) FERRIHIDRITA, (B) GOETHITA E (C) HEMATITA.....	45
FIGURA 15- CONCENTRAÇÃO DE PERSULFATO RESIDUAL DURANTE OS ENSAIOS DE ATIVAÇÃO NA PRESENÇA DOS MINERAIS GOETHITA, FERRIHIDRITA E HEMATITA (Conc. S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> : 300 mg L <sup>-1</sup> ; ferrihidrita: 12 mg; hematita: 95 mg; goethita: 45 mg).....	48
FIGURA 16- DIAGRAMA DE PARETO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DOS FATORES ANALISADOS .....	50

FIGURA 17- DIAGRAMA DE PARETO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>3</sup> MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DOS FATORES ANALISADOS .....	52
FIGURA 18- DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA COM PERSULFATO ATIVADO PELOS ÓXIDOS FERRIHDRITA, GOETHITA, HEMATITA (A) E DEGRADAÇÃO NORMALIZADA PELA MASSA DE CATALISADOR (B).....	55
FIGURA 19- SOLUBILIZAÇÃO DE Fe <sup>2+</sup> EM PROCESSOS CATALISADOS POR HEMATITA, GOETHITA E FERRIHDRITA (NORMALIZADO PELA MASSA) .....	58
FIGURA 20- ESTRUTURA DOS ÓXIDOS MINERAIS GOETHITA, FERRIHDRITA E HEMATITA.....	58
FIGURA 21- REAÇÃO ENTRE O CAPTURADOR DMPO E O RADICAL •OH E O SINAL CARACTERÍSTICO DO ADUTO FORMADO.....	60
FIGURA 22- ESPECTRO DE EPR DO ADUTO DMPO-OH NOS ESTUDOS DE ATIVAÇÃO DE PERSULFATO COM FERRIHDRITA (pH 3,5; 30 min) .....	60
FIGURA 23- ESPECTRO DA FORMAÇÃO DE RADICAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA .....	62
FIGURA 24- ETAPAS DE EXTRAÇÃO DAS FRAÇÕES MINERAIS DO SOLO E INDICAÇÃO DA FASE RESIDUAL APÓS CADA EXTRAÇÃO .....	63
FIGURA 25- ASPECTO DOS SOLOS AO FINAL DAS ETAPAS DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL .....	64
FIGURA 26- ESPECTRO DE INFRAVERMELHO MÉDIO DAS FRAÇÕES DO SOLO (A) KARST E (B) SERRA GERAL .....	65
FIGURA 27- DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA NOS SOLOS KARST E SERRA GERAL .....	67
FIGURA 28- DECOMPOSIÇÃO DE PERSULFATO NOS SOLOS TOTAIS (KARST E SERRA GERAL) .....	68
FIGURA 29- DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA NAS FRAÇÕES DOS SOLOS SERRA GERAL (A) E KARST (B).....	69
FIGURA 30- LIBERAÇÃO DE Fe <sup>2+</sup> DURANTE A DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA NAS FRAÇÕES DOS SOLOS KARST E SERRA GERAL .....	71

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – NÍVEIS E VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO .....	35
TABELA 2 – PARÂMETROS OBTIDOS PELA ANÁLISE DE BET .....	46
TABELA 3 – PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SOLOS KARST E SERRA GERAL .....	47
TABELA 4 – RESULTADOS DE REMOÇÃO DE ATRAZINA NO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	49
TABELA 5 – VALORES E ESPÉCIES DE FERRO NO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	53
TABELA 6 – VARIAÇÃO NOS VALORES DE pH NOS SOLOS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA .....	72

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ISCO	- <i>In-situ Chemical Oxidation</i>
BTEX	- Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno, Xileno
HPAs	- Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
UV-VIS	- Espectroscopia Ultravioleta-Visível
IUPAC	- <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LOD	- Limite de Detecção
LOQ	- Limite de Quantificação
MO	- Matéria Orgânica
SG	- Serra Geral
C	- Concentração final
C <sub>0</sub>	- Concentração Inicial
DCB	- Ditionito-Citrato-Bicarbonato
S1	- Extrato do solo após extração sequencial com pirofosfato de sódio
S2	- Extrato do solo após extração sequencial com oxalato de amônio
S3	- Extrato do solo após extração sequencial com DCB

## LISTA DE SÍMBOLOS

$E^0$	- Potencial Padrão de Redução
$\bullet\text{SO}_4^{2-}$	- Radical Sulfato
$\bullet\text{OH}$	- Radical Hidroxila
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	- Ânion Persulfato
$\text{Fe}^{2+}$	- íon Ferroso
$\text{Fe}^{3+}$	- Íon Férrico
$R^2$	- Coeficiente de determinação
$\lambda$	- Comprimento de onda

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
2.1 POLUENTES ORGÂNICOS NO SOLO.....	15
2.1.1 Pesticidas .....	15
2.1.2 Dinâmica dos Poluentes Orgânicos no Solo .....	17
2.2 REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS .....	19
2.2.1 Sistemas fundamentados em oxidação química in-situ (ISCO).....	22
2.3 SISTEMAS FUNDAMENTADOS NO USO DE PERSULFATO .....	24
2.3.1 Ativação de persulfato .....	24
2.3.2 Ativação de persulfato por óxidos minerais de ferro.....	28
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>31</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	31
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	31
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>32</b>
4.1 REAGENTES.....	32
4.2 MÉTODOS.....	32
4.2.1 Síntese e caracterização dos óxidos de ferro.....	32
4.2.2 Fracionamento do solo .....	34
4.2.3 Degradação de atrazina por persulfato de sódio ativado com óxidos minerais de ferro .....	35
4.2.4 Degradação de atrazina por persulfato de sódio na presença das frações dos solos Karst e Serra Geral .....	36
4.3 CONTROLES ANALÍTICOS.....	36
4.3.1 Determinação de Persulfato Residual .....	36
4.3.2 Determinação de Atrazina .....	37
4.3.3 Determinação de Ferro Solúvel.....	37
4.3.4 Monitoramento da Formação de Radicais por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR).....	38
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
5.1 ESTABELECIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS DE CONTROLE.....	39
5.1.1 Determinação espectrofotométrica da concentração de persulfato.....	39

5.1.2	Determinação espectrofotométrica da concentração de ferro solúvel .	40
5.1.3	Determinação de atrazina por cromatografia a líquido .....	41
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MINERAIS DE FERRO .....	42
5.3	DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA POR PERSULFATO COM ÓXIDOS MINERAIS DE FERRO .....	47
5.3.1	Decomposição de persulfato na presença dos óxidos sintetizados ....	47
5.3.2	Estudos preliminares com ferrihidrita .....	49
5.3.3	Estudos de degradação com os óxidos sintetizados .....	53
5.4	MONITORAMENTO DE RADICAIS POR EPR.....	59
5.5	FRACIONAMENTO DO SOLO.....	63
5.6	DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA COM PERSULFATO NA PRESENÇA DAS FRAÇÕES DO SOLO .....	66
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>74</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A remediação ambiental representa um desafio de grande magnitude, não apenas em função da complexidade das matrizes ambientais envolvidas, mas também em decorrência da também complexa interação que se verifica entre contaminantes e matrizes contaminadas. Esta dificuldade se mostra extrema em processos orientados à remediação *in-situ* de solos, basicamente em razão do escasso controle que se tem dos parâmetros operacionais associados a qualquer tipo de tecnologia. Adicionalmente, o tratamento *in-situ* pressupõe a necessidade de sistemas de tratamento mais brandos, de maneira que o processo de remediação não destrua ou altere significativamente as características do meio.

Em função destas peculiaridades, poucas tecnologias se prestam para o tratamento *in-situ* de solos contaminados, particularmente quando a contaminação envolve espécies químicas resistentes às técnicas de bioatenuação disponíveis. Dentro deste contexto merecem destaque os processos fundamentados no uso de persulfato, alternativa de tratamento que ganhou notoriedade nos últimos anos, em razão de ser mais segura que processos tradicionais baseados no uso de peróxido de hidrogênio.

O persulfato de potássio é um agente oxidante enérgico, com capacidade para degradação de muitos contaminantes orgânicos, e devido sua estabilidade físico-química em sistemas como os solos contaminados, pode, inclusive, permanecer nesta matriz por várias semanas. Entretanto, as reações de oxidação mostram uma cinética lenta, o que limita a sua aplicação na remediação ambiental. Por outro lado, o persulfato pode ser ativado de diversas formas, o que permite a geração do fortemente oxidante radical sulfato. Esta característica abre toda uma série de possibilidades para o uso de persulfato na remediação de solos contaminados, particularmente utilizando-se ativação catalisada por formas minerais de ferro que fazem parte da estrutura do solo.

Embora a remediação de solos mediada por persulfato seja estudada desde os anos 2000, observa-se que poucos estudos envolvem o uso de solos característicos do Brasil. Assim, o principal objetivo deste trabalho consiste em avaliar a capacidade de degradação de sistemas envolvendo persulfato e ativação mediada por formas nativas de ferro, visando avaliar a potencial aplicação do processo na remediação de solos contaminados.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLUENTES ORGÂNICOS NO SOLO

A prevenção da poluição ambiental, o estabelecimento de rotinas de monitoramento e a disponibilização de técnicas de remediação, são preocupações de caráter mundial, principalmente em razão da frequência com que o ambiente é afetado pela poluição antrópica e pelos possíveis impactos causados nos ecossistemas e na saúde humana. Dentre as inúmeras espécies químicas que poluem o ambiente, e particularmente o solo, destacam-se um grande número de poluentes orgânicos de origem antrópica (FITZGERALD e WIKOFF, 2014). Dentro deste contexto merecem atenção os hidrocarbonetos e pesticidas, espécies que, além de serem persistentes, apresentam elevada toxicidade

O crescimento populacional e o desenvolvimento tecnológico demandam grande consumo de energia e alimentos. Sendo assim, o uso de derivados de petróleo e a utilização em grande escala de agrotóxicos contribuem significativamente para a poluição dos solos (DELLA-FLORA et al., 2020).

#### 2.1.1 Pesticidas

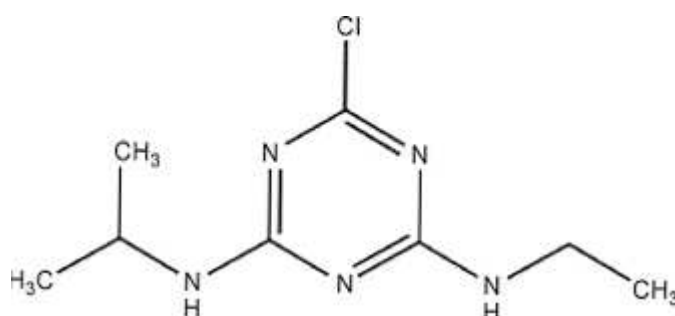
O termo pesticida abrange herbicidas, inseticidas e fungicidas, entre outras classes, aplicados em plantas ou em animais. Esses compostos promovem efeitos positivos para a manutenção das plantações agrícolas quando utilizados corretamente, entretanto o não cumprimento das recomendações de uso podem acarretar em problemas ambientais difíceis de serem tratados (FERNANDES et al., 2020). O Brasil consome em grande escala diversos pesticidas devido às características econômicas do país, que se baseia majoritariamente na agricultura (MARQUES, 2017). Em 2019 o Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) autorizou a comercialização de 42 agrotóxicos, dos quais 17 têm como base princípios ativos cujo uso é proibido em todos os países da União Europeia. Entre esses estão os herbicidas Tebutiuram, Hexazinona, Atrazina e Ametrina (WENZEL, 2019).

A contaminação do solo por pesticidas, particularmente os herbicidas, é um fato bem documentado, que resulta da necessidade do uso de espécies químicas que permitam o controle de pragas e que garantam a produção em grande escala. Dentro desta classe de poluentes pode-se destacar a atrazina, herbicida sintético

utilizado nas culturas de soja, trigo e milho, espécie que, em função de ser pouco biodegradável é classificada como poluente orgânico persistente (CHEN et al., 2018).

A atrazina (FIGURA 3) é um herbicida que afeta a fotossíntese das plantas e atua em sinergia com outros herbicidas (MARQUES, 2017). Devido à sua meia-vida longa, de 41 a 231 dias, baixa adsorção em solos e moderada solubilidade aquosa, a atrazina possui um potencial para contaminar, não apenas os campos agrícolas, mas também as águas subterrâneas e superficiais (SINGH et al., 2018).

FIGURA 1: ESTRUTURA QUÍMICA DA ATRAZINA (2-CLORO-4-ETILAMINO-6-ISOPROPILAMINO-S-TRIAZINA)



FONTE: A AUTORA (2020)

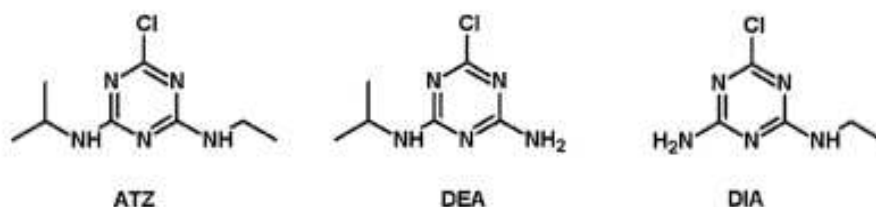
Um grande problema relacionado à atrazina está relacionado ao fato desse herbicida ser uma substância mutagênica, que ameaça a sustentabilidade dos solos agrícolas, devido aos efeitos prejudiciais nas comunidades microbianas do solo (SINGH et al., 2018). Adicionalmente, a atrazina pode danificar os sistemas reprodutivos de muitas classes de animais, sendo considerado um potencial desregulador endócrino e provável carcinógeno para os humanos (JIANG et al., 2020). Outros estudos mostram que a atrazina pode inibir e prejudicar o desenvolvimento de plantas que não sejam alvo de contenção do herbicida. SINGH e colaboradores estimam que o excesso de atrazina no solo afeta o desenvolvimento das produções de milho, acarretando uma perda de aproximadamente 23,90 dólares por acre tratado com o herbicida (SINGH et al., 2018).

Segundo dados de comercialização disponibilizados pelo Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA), entre os anos de 2009 e 2016 o composto esteve na lista dos 10 princípios ativos mais vendidos no país (IBAMA, 2017), mesmo tendo o seu uso proibido em muitos países (WANG et

al., 2020). Atualmente o Limite Máximo de Resíduos de atrazina permitido na água potável na União Europeia é de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , já no Brasil é de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ , portanto um limite 20 vezes maior (MARQUES, 2017). A baixa sorção da atrazina no solo aliado ao uso extensivo e diversificado deste herbicida podem causar a contaminação de águas superficiais e subterrâneas no Brasil (INOUE et al., 2004).

Por ser muito utilizada no Brasil, apesar dos grandes malefícios ao meio ambiente e a saúde humana, existe a necessidade de encontrar formas de tratar o excesso de pesticidas no solo, utilizando processos de remediação que sejam eficientes, de baixo custo e minimamente agressivos a matriz que será tratada. A atrazina é um excelente substrato modelo para avaliar a eficiência das metodologias de tratamento de contaminantes orgânicos pois é um composto com baixa pressão de vapor, solubilidade em água moderada, (DO CARMO et al., 2013), baixa sorção no solo devido ao seu baixo pKa (1,68) (MARTIN-NETO et al., 2001) e com os principais possíveis produtos de degradação conhecidos (FIGURA 2) (ALMEIDA LAGE et al., 2019).

FIGURA 2: ESTRUTURAS DA ATRAZINA (ATZ), E SEUS PRINCIPAIS PRODUTOS DE DEGRADAÇÃO: DESETILATRAZINA (DEA), DEISOPROPILATRAZINA (DIA)



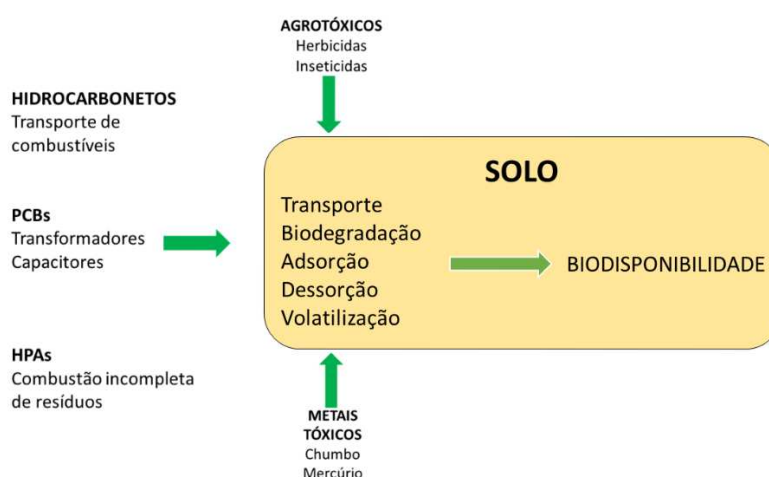
Fonte: Adaptado de ALMEIDA LAGE et al, (2019)

### 2.1.2 Dinâmica dos Poluentes Orgânicos no Solo

No solo, os poluentes mostram uma dinâmica peculiar, a qual depende, não somente das suas principais características físico-químicas, mas também das características do solo. Assim, embora as propriedades do solo sejam relevantes, as propriedades físico-químicas do poluente, como pressão de vapor, densidade, solubilidade, coeficiente de adsorção ( $K_{oc}$ ), coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), podem auxiliar na predição do seu comportamento no ambiente (FELIX et al., 2007). Como exemplo, sabe-se que contaminantes mais densos e de baixa solubilidade em relação à água podem contaminar o solo mais profundamente, tornando assim mais difícil o processo de remediação.

A extensão e as características físico-químicas dos contaminantes são definidas como plumas de contaminação, e o processo de remediação de áreas contaminadas deve-se iniciar reconhecendo e delimitando a área em que se encontra essas plumas de contaminação (CUNHA, 2005). Desta forma, poluentes podem ser degradados, adsorvidos ou transportados, tal como indicado na ilustração apresentada na FIGURA 3.

FIGURA 3: DINÂMICA DOS CONTAMINANTES NO SOLO



FONTE: A AUTORA (2018)

A dinâmica dos contaminantes no solo envolve processos físicos, como por exemplo a difusão, mecanismo no qual as espécies moleculares e iônicas dissolvidas na água se movem devido a um gradiente de concentração, indo das áreas de maior concentração para menor concentração, mesmo na ausência de fluxo de água subterrânea (CUNHA, 2005).

A movimentação da pluma de contaminação do solo pode estar sujeita também a processos químicos como a sorção, que é a sequência de adsorção e dessorção. Na adsorção ocorre a adesão de moléculas ou íons às superfícies de partículas do solo, enquanto na dessorção ocorre a liberação da fase sólida (CUNHA, 2005). No caso da ocorrência da adsorção haverá uma diminuição da concentração de poluentes na fase aquosa, com um retardamento no transporte dos contaminantes. Processos como a dessorção e o transporte desses contaminantes para camadas mais profundas do solo pode acarretar na biodisponibilidade do contaminante no solo, o que geralmente é associado com maior potencial tóxico à microbiota do solo (KHAN et al., 2018).

Existem muitos testes utilizados para avaliar a biodisponibilidade e ecotoxicidade dos poluentes, os quais usualmente são fundamentados em bioensaios que utilizam a própria flora e fauna do solo (TANG et al., 2015), pois cada solo possui uma microbiota específica (REN et al., 2018).

O relatório do *National Research Council* define “processos de biodisponibilidade” como as interações físicas, químicas e biológicas individuais que determinam a exposição de organismos a produtos químicos associados com solos e sedimentos (MORILLO e VILLAVERDE, 2017). Assim, adsorção e dessorção, transporte e absorção por microrganismos são processos que regem a biodisponibilidade. Desses processos, a adsorção e dessorção são fundamentais, pois durante essa etapa é realizado o controle de substrato e a transferência de massa de poluentes para os microrganismos (SONG et al., 2017).

A adsorção dos poluentes orgânicos é afetada principalmente pelo conteúdo e propriedades da matéria orgânica do solo. Entretanto, os minerais do solo também desempenham um papel importante na adsorção destas substâncias, especialmente quando o conteúdo de matéria orgânica é inferior a 1 % (CHENG et al., 2016). Os solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos apresentam um elevado teor de óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro. Esses minerais são bastante reativos no solo e interagem com vários compostos, especialmente aqueles altamente polares (DIAGBOYA et al., 2016).

Tendo em vista que o solo é uma matriz complexa e com características específicas a cada tipo de solo, é necessário compreender como ocorre a dinâmica de remediação dos solos em cada tipo de tratamento (biológico, químico físico) e, principalmente, quais são as características minerais do solo a ser tratado para reduzir, isolar, estabilizar ou eliminar os contaminantes (REN et al., 2018)

## 2.2 REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS

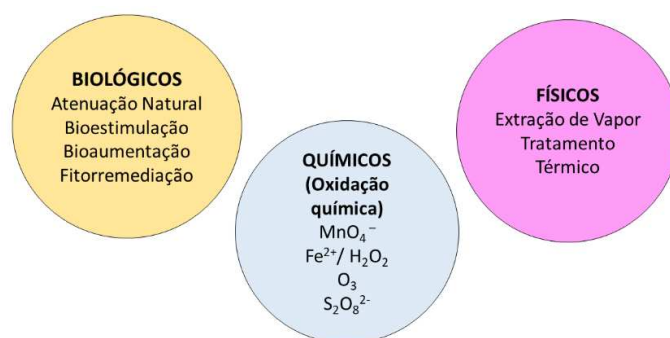
Em razão da frequência com que o solo é afetado por processos de contaminação e do alto risco que isto representa para a saúde humana e a segurança ecológica, uma grande gama de tecnologias tem sido relatada com o objetivo de mineralizar os contaminantes e recuperar da melhor maneira possível a área afetada (MAO et al., 2015). Entretanto, é necessário considerar que, para salvaguardar a saúde pública e o meio ambiente, deve-se encontrar uma ação corretiva de baixo custo, de elevada eficiência e que provoque poucas perturbações

no ambiente, o que aponta para a necessidade de pesquisas contínuas e desenvolvimento de tecnologias inovadoras (BESHA et al., 2018). Desta forma, várias alternativas de tratamento têm sido disponibilizadas nas últimas décadas, para rotinas de tratamento *in-situ* ou *ex-situ*, fundamentadas em processos de caráter físico, químico e biológico.

Os tratamentos do tipo *ex-situ* são realizados fora do local onde ocorreu a contaminação. Portanto, a aplicação desse tipo de tratamento implica a necessidade de escavação e remoção do solo contaminado, assim como o seu transporte para a área onde será realizada a remediação. Ao optar pelo tratamento *ex-situ*, tem-se a vantagem de controlar mais facilmente os parâmetros durante a remediação, o que normalmente redundaria em uma maior eficiência de tratamento. Entretanto, esta opção de tratamento se mostra muito mais onerosa, ao mesmo tempo em que pode introduzir modificações que descaracterizem o solo (ANDRADE et al., 2010).

Por outro lado, os processos *in-situ* têm como prerrogativa realizar a remediação no local contaminado, sendo uma opção mais atrativa do ponto de vista econômico, mas menos eficiente, em razão do menor controle que se tem sobre as condições reacionais (ANDRADE et al., 2010). Na FIGURA 4 se apresentam as principais tecnologias disponíveis para a remediação *in-situ* de solos, destacando os processos físicos, químicos e biológicos.

FIGURA 4: DIVISÃO DOS PROCESSOS DE REMEDIAÇÃO DO SOLO E AS PRINCIPAIS TÉCNICAS ESTUDADAS EM CADA GRUPO



FONTE: A AUTORA (2020)

Dentro do conjunto de tratamentos *in-situ* destacam-se os processos de natureza biológica fundamentados no conceito de bioatenuação natural, processo que envolve a degradação bioquímica dos contaminantes por meio da atividade de

microrganismos presentes no solo (ANDRADE et al., 2010). Os tratamentos biológicos são muito utilizados no Brasil, e a técnica é considerada uma das menos invasivas e de menor custo. Porém, possui cinética muito lenta e necessita de elevados tempos de monitoramento, especialmente quando envolve a remediação de espécies químicas resistentes (PELUFFO et al., 2016).

Uma alternativa para melhorar a capacidade de degradação microbiológica é a bioaugmentação, a qual envolve a inserção de microrganismos selecionados, capazes de degradar os contaminantes mais persistentes (CYCOÑ et al., 2017). As vantagens de ter inserção de microrganismos no processo vai além do fato de acelerar a biodegradação, mas envolve a possibilidade de inserir diferentes tipos de microrganismos capazes de fazer a degradação, abrangendo tanto sistemas aeróbicos quanto anaeróbicos (ANDRADE et al., 2010). Para que a inserção desses microrganismos tenha sucesso é necessário que a microbiota inserida tenha habilidade de degradar a maior parte dos contaminantes, possua estabilidade genética e alto nível de atividade enzimática, capacidade de competir com a população intrínseca do solo, que não sejam patogênicos e não produzam substâncias tóxicas durante o processo de biodegradação (RIZZO, 2006). Todavia, a seleção de microrganismos e a sua inserção no solo pode ser um processo com elevado custo associado.

Uma técnica de origem biológica diferente da biorremediação é a fitorremediação, que consiste no uso de plantas na descontaminação de solos poluídos, principalmente com metais tóxicos e poluentes orgânicos, reduzindo seus teores a níveis seguros à saúde humana. É uma técnica vantajosa visto que, além de contribuir na melhoria das características físicas, químicas e biológicas da área contaminada, provoca mínimas perturbações ao solo (TAVARES, 2013).

Nos sistemas físicos vale destacar o tratamento térmico, que também pode ser aplicado *ex-situ* ou *in-situ*. No primeiro processo o solo é escavado, retirado do local e transportado até uma unidade de tratamento, onde se processa a dessorção térmica dos poluentes a elevadas temperaturas. Após isso, o solo é misturado à fração não contaminada e devolvido ao local de origem (VIDONISH et al., 2016). Por sua vez, sistemas *in-situ* são sistemas com capacidade de penetrar nos horizontes do solo, atingir o local da contaminação e conduzir energia suficiente para elevar a temperatura do solo e provocar a dessorção do contaminante (VIDONISH et al., 2016). O tratamento *in-situ* exige, além de uma fonte de energia

próxima ao local de contaminação, um sistema de coleta dos gases gerados durante o tratamento. Outro ponto importante é que tratamentos térmicos aplicados diretamente no solo apresentam um custo elevado e sacrificam a estrutura natural do solo, devido ao aumento expressivo da temperatura do solo, destruindo a matéria orgânica e os organismos existentes nele (YOO et al., 2017).

Outros sistemas clássicos de tratamento físicos contemplam técnicas como a Extração de Vapor do Solo, processo no qual não há a remoção física dos contaminantes, mas sim dos vapores por eles gerados, utilizada principalmente para remover os compostos orgânicos voláteis, como os BTEX, da zona saturada. O processo envolve a perfuração de poços, através dos quais os vapores são extraídos a vácuo (TAVARES, 2013). Esses tratamentos são muito utilizados, especialmente fora do Brasil, mas como toda técnica possui limitações quanto à aplicação.

Os tratamentos químicos baseiam-se na aplicação de reagentes no solo, com o objetivo de provocar reações químicas capazes de tornar o contaminante biodegradável ou até mesmo promover a sua completa mineralização. Dentro do contexto dos processos químicos destacam-se as tecnologias que permitem a oxidação química *in-situ* (ISCO, do inglês: *In-Situ Chemical Oxidation*), as quais usualmente apresentam favorável relação custo/efetividade na remediação de solos e de águas subterrâneas (PEPINO MINETTI et al., 2017).

Diferentes tipos de oxidantes foram investigados para a remediação de solo contaminado, incluindo peróxido de hidrogênio, reagente de Fenton, persulfato, peroximonossulfato, permanganato e ozônio (LIM et al., 2016). Em geral, estima-se que a ISCO trate rapidamente o solo contaminado, degradando compostos orgânicos tóxicos e biorefratários, permitindo às vezes a sua completa mineralização, ou seja, a transformação desses compostos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (SONG et al., 2017; CHENG et al., 2016).

### 2.2.1 Sistemas fundamentados em oxidação química *in-situ* (ISCO)

As tecnologias de oxidação química *in-situ*, do inglês *In-situ Chemical Oxidation* (ISCO), são processos que envolvem a injeção ou adição de oxidantes à subsuperfície, com a finalidade de remediar solos e águas subterrâneas contaminados. É uma alternativa de remediação que tem recebido atenção considerável durante os últimos anos (FANG et al., 2018), em razão da sua elevada



eficiência.

Processos fundamentados em ISCO envolvem a introdução de substâncias químicas no subsolo, a fim de destruir contaminantes na zona vadosa e na zona saturada e, assim, reduzir o risco potencial à saúde humana e ao meio ambiente, sem contaminar as águas subterrâneas (PEPINO MINETTI et al., 2017). É uma tecnologia de remediação que aproveita o poder e a velocidade das reações químicas para destruir os contaminantes dentro do subsolo (BESHA et al., 2018), podendo transformar quase todos os tipos de contaminantes orgânicos em produtos inofensivos, graças à ação de formas radicalares (ex. radical hidroxila,  $\bullet\text{OH}$ ) de elevado poder oxidante ( $E^0$  2,8 V), (CHENG et al., 2016).

Para que a remediação por ISCO seja bem-sucedida há fatores que devem ser levados em consideração, tais como a natureza e concentração do oxidante, o volume e a forma de injeção (YOO et al., 2017). Usualmente, a técnica requer múltiplas injeções ou injeções muito próximas, pois os radicais formados durante a oxidação apresentam um tempo de meia-vida muito curto.

Apesar do grande número de relatos na literatura, apenas quatro oxidantes tem sido utilizados em processos de remediação de solos (RANC et al., 2016). Um dos mais populares é o peróxido de hidrogênio, que tem potencial para degradar quase todos os contaminantes orgânicos em todas as fases, seja aquosa ou adsorvida. No entanto, é instável no subsolo (PENG et al., 2015). Em contraste, o permanganato é um oxidante relativamente fraco, normalmente aplicado para a oxidação de etilenos clorados, mas geralmente tem efetividade limitada para outros contaminantes orgânicos recalcitrantes. O ozônio é um agente que apresenta reatividade variável, mas apresenta o inconveniente da baixa solubilidade e transferência de massa ineficiente da fase gasosa para a fase aquosa (AHMAD et al., 2008)

Uma das técnicas mais conhecidas e aplicadas em ISCO são os processos Fenton que utilizam a alta reatividade do radical hidroxila, que é gerado pela decomposição do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) catalisado por ferro (USMAN et al., 2016). O reagente de Fenton é altamente reativo frente à maioria dos contaminantes orgânicos recalcitrantes, no entanto, a instabilidade do  $\text{H}_2\text{O}_2$  líquido no subsolo limita a aplicação da reação de Fenton. Assim, uma fonte estável de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e múltiplas injeções de peróxido são requisitos críticos para a degradação

oxidativa de contaminantes orgânicos nos solos (XUE et al., 2018). Mesmo sendo muito eficiente, o impacto ambiental dos processos Fenton provou-se agressivo ao solo, particularmente em populações microbianas, pois pode causar mudanças nas condições físico-químicas do solo, tais como variações nas concentrações de nutrientes e conteúdo de matéria orgânica (LIM et al., 2016; VARJANI et al., 2017).

A fim de contornar os problemas da oxidação química por processos Fenton, esta técnica pode ser combinada com a adição de outros oxidantes. Estudos mostram que o tratamento combinado utilizando os oxidantes peróxido de sódio e persulfato de potássio conseguiu bons resultados na degradação de contaminantes orgânicos (YAN et al., 2015).

Nas últimas duas décadas, o ânion oxidante persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ), tem recebido uma atenção significativa em relação à pesquisa e desenvolvimento de sistemas ISCO. O ânion persulfato pode ser ativado de diversas maneiras, para produzir formas radicalares de maior poder oxidante (IKE et al., 2018). Devido à versatilidade nas formas de ativação, os estudos direcionados a aplicação do persulfato ganharam notoriedade na remediação de solos contaminados, permitindo, ainda, favorável relação custo/benefício (CHEN et al., 2019).

## 2.3 SISTEMAS FUNDAMENTADOS NO USO DE PERSULFATO

### 2.3.1 Ativação de persulfato

Os processos de oxidação química *in-situ* (ISCO) fundamentados no uso do persulfato ganharam visibilidade nos últimos anos, principalmente na remediação de águas subterrâneas e solos contaminados. O persulfato possui elevado potencial de oxidação ( $E^0$  2,01 V) e quando ativado por diferentes métodos catalíticos é capaz de gerar o radical sulfato ( $\bullet SO_4^{2-}$ ), de potencial de oxidação ainda mais elevado ( $E^0$  2,6 V), (YEN et al., 2011). Além disso, quando comparado a oxidantes convencionais como peróxido e ozônio, o persulfato mostra maior estabilidade e facilidade de transporte no solo, o que faz com que alcance facilmente a zona contaminada. Essas características colocaram o persulfato em lugar de destaque nas pesquisas sobre remediação *in-situ* de compartimentos contaminados por poluentes orgânicos (ZHOU et al., 2018).

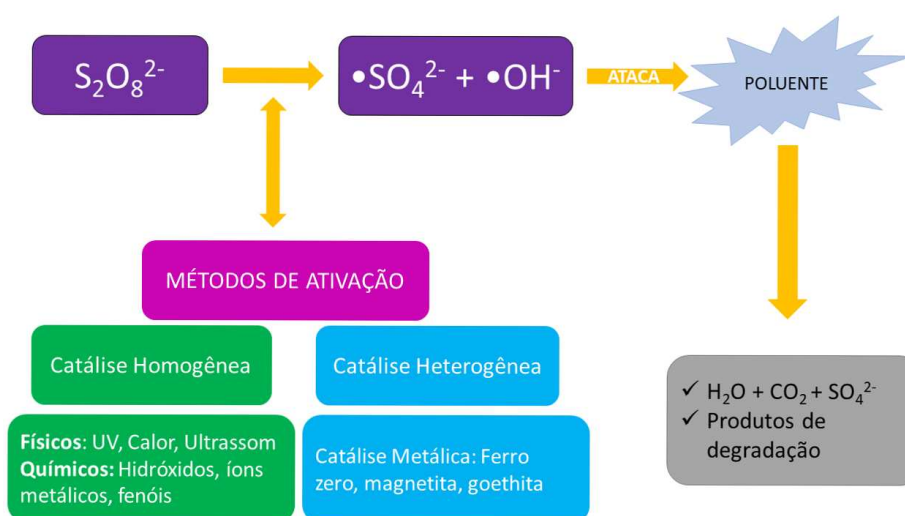
A eficiência dos sistemas fundamentados no uso de persulfato depende da capacidade de formação de radicais  $\bullet SO_4^{2-}$  (LIU et al., 2016), pois, se não ativado,

o ânion persulfato reage com uma limitada gama de compostos orgânicos, alcançando um grau de remoção bastante inferior (MATZEK e CARTER, 2016).

Diversos estudos comparativos entre a eficiência do ânion persulfato sem ativação e ativado são encontrados na literatura. Usman et al. (2012), por exemplo, estudaram a degradação de HPAs em solos, utilizando persulfato de sódio e persulfato ativado com magnetita. Durante a pesquisa foi observado que o persulfato sem ativação não foi capaz de degradar os HPAs em nenhuma das condições aplicadas, enquanto que o sistema ativado com magnetita resultou em uma remoção em torno de 50 a 60 % dos HPAs (USMAN et al., 2016). Portanto, existem indícios que a formação do radical sulfato decorrente do processo de ativação aumenta significativamente a capacidade de degradação dos substratos, visto que os radicais gerados são altamente reativos e não seletivos (ZHU et al., 2021).

As tecnologias aplicadas na ativação do persulfato (FIGURA 5) ocorrem via processos catalíticos homogêneos (calor, radiação ultravioleta, íons metálicos, bases inorgânicas, etc.) e heterogêneos, basicamente minerais a base ferro, manganês, cobalto, etc. (ZHOU et al., 2018). Sabe-se que, independentemente da via escolhida, melhorar a eficácia do persulfato como oxidante inclui a manipulação de métodos tradicionais de ativação e também o desenvolvimento de novas técnicas (MATZEK e CARTER, 2016).

FIGURA 5: DIFERENTES MÉTODOS DE ATIVAÇÃO DO PERSULFATO NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE POLUENTES ORGÂNICOS.

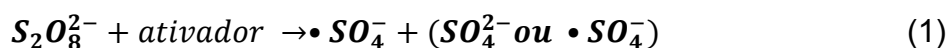


FONTE: ADAPTADO DE JI et al. (2015)

A ativação mediada por calor, radiação ultravioleta e ultrassom corresponde a uma ativação física que ocorre *via* catálise homogênea, com resultados expressivos na ativação do persulfato (ZHOU et al., 2018). De acordo com resultados publicados por CHEN et al. (2019), a ativação térmica do persulfato proporcionou o tratamento do solo contaminado com o agente antimicrobiano Triclosan (TCS, 5- cloro-2- [2,4-dicloro-fenoxi] -fenol), permitindo remoção de 65 % em 6 horas de tratamento a temperaturas de 50 °C. Apesar de efetivas, as técnicas de ativação por métodos físicos possuem limitações quanto ao seu uso para a remediação *in-situ*, principalmente em função do custo associado ao fornecimento de energia e aos efeitos deletérios causados pelo aumento da temperatura em um sistema complexo como o solo (PELUFFO et al., 2016). Uma desvantagem da ativação térmica pode ser associada a manutenção da temperatura de ativação nas camadas mais profundas do solo. Para minimizar esses efeitos pesquisas recentes buscam alternativas para manter e entregar a temperatura adequada para ativar o persulfato em todo o solo de maneira homogênea para garantir a eficiência no tratamento do local (HEAD et al., 2020).

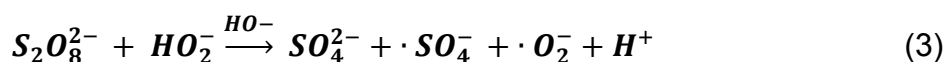
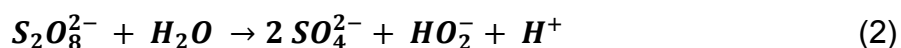
A ativação química é uma alternativa para contornar esses problemas, visto que substâncias químicas naturalmente presentes no solo, como os óxidos de ferro e manganês, podem ativar o persulfato sem agredir ainda mais a área contaminada.

Os métodos químicos de ativação utilizam diferentes substâncias capazes de decompor o ânion persulfato, seguindo a reação geral de decomposição descrita na equação (1), em que o ativador pode corresponder a metais de transição (Mn, Ag, Cu), substâncias básicas (NaOH) e processos eletroquímicos (MATZEK e CARTER, 2016).



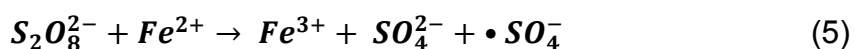
A ativação alcalina de persulfato é uma técnica que resulta em sistemas de grande eficiência na remoção de poluentes orgânicos em águas naturais. Entretanto a aplicação desta técnica em solos é dificultada devido a capacidade tamponante do solo, o que requer a adição de elevadas concentrações de hidróxidos, aumentando com isso o custo e o impacto desta forma de ativação (ZHOU et al., 2019).

A utilização de hidróxidos na catálise de persulfato resulta nas etapas demonstradas nas equações (2) e (3), que mostram a formação do radical sulfato e sua posterior transformação em radical hidroxila, equação (4) (FURMAN et al., 2011). Estudos mostram que quanto maior for o pH na ativação alcalina, mais eficiente será o sistema de degradação (FURMAN et al., 2011), basicamente em razão da elevação do pH favorecer a formação de radical hidroxila, de maior poder oxidante (LOMINCHAR et al., 2018).



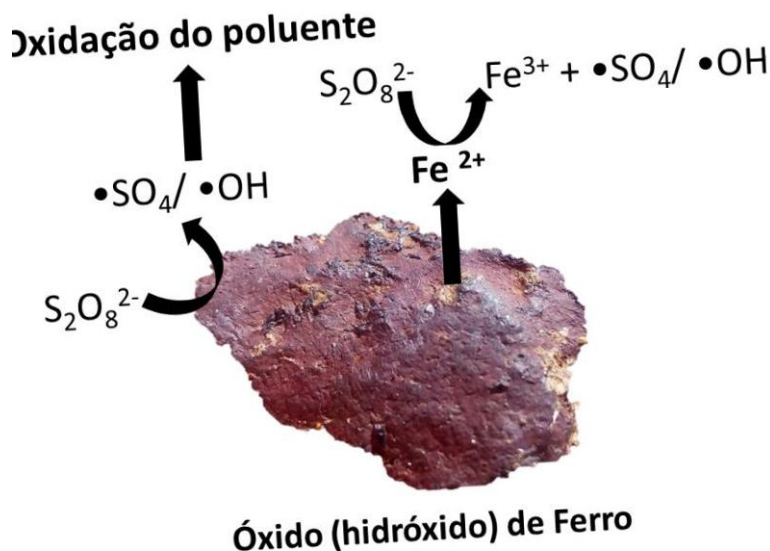
Métodos de ativação fundamentados no uso de ferro merecem destaque, em razão de operar na presença de formas nativas de ferro e em condições físico-químicas naturais do solo. Assim, estudos mostram que a remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos pode acontecer sem a necessidade de adição de ferro solúvel, como é necessário em processos Fenton, em função da presença de óxidos como magnetita ( $Fe_3O_4$ ), goethita ( $Fe-O-OH$ ) e ferrihidrita ( $FeO_8 \cdot 4 H_2O$ ), (YEN et al., 2011). Outros estudos demonstram a eficiência de processos que envolvem a adição de goethita sintética no solo, o que permite, por exemplo, diminuir a concentração de benzeno de 1000 para 750  $\mu mol$  em 32 dias de experimento (LIU et al., 2016).

Pesquisas realizadas foram capazes de demonstrar que óxidos sintéticos de ferro e manganês podem ativar o persulfato para gerar radicais oxidantes (AHMAD et al., 2010). Assim como nos processos Fenton, espécies de ferro atuam como um excelentes catalisadores, ativando o persulfato em ampla faixa de pH de acordo com a equação (6) (MATZEK e CARTER, 2016).



Um esquema de como se processa a ativação de persulfato por formas minerais de ferro é apresentado na FIGURA 6. A este respeito, é aceito que a decomposição de persulfato pode ser viabilizada por catálise heterogênea ou homogênea, esta última implicando na solubilização preliminar de ferro.

FIGURA 6: DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS NA INTERFACE DOS ÓXIDOS DE FERRO PARA ATIVAÇÃO DE PERSULFATO



FONTE: ADAPTADO DE KAUR et al. (2019)

### 2.3.2 Ativação de persulfato por óxidos minerais de ferro

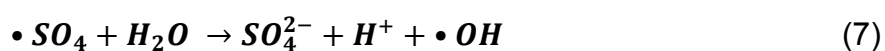
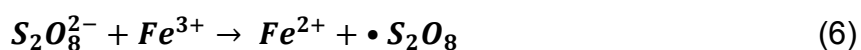
O Brasil possui uma grande diversidade de solos, em razão do seu tamanho continental. Entretanto, estima-se que aproximadamente 60 % dos solos correspondem a latossolos e argissolos, que são solos altamente intemperizados. Nestes solos a fração mineral é constituída de argilominerais, como caulinita, associados a óxidos de alumínio e ferro, sendo estes últimos os responsáveis por determinar a cor e influenciar a estrutura e as reações de troca iônica no solo (MELO et al., 2014).

O sucesso da reação de oxidação *in-situ* utilizando persulfato depende da formação dos radicais sulfato e hidroxila, cuja dinâmica de formação está intrinsecamente ligada à disponibilidade de ferro na estrutura química dos minerais. A goethita ( $\alpha$ -FeOOH), por exemplo, é formada a partir do intemperismo de minerais primários ferromagnesianos (processo de neogênese), presentes em rochas de vários compartimentos do ecossistema global e corresponde ao óxido de ferro mais abundante e termodinamicamente estável, com cristalinidade variada (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Em razão do ferro se localizar no centro da estrutura hexagonal do cristal, envolto por moléculas de oxigênio, o processo de ativação do ânion persulfato ocorre mais lentamente, se comparado ao mecanismo

com o ferro solúvel, por exemplo. A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) possui características similares a goethita. Porém, a estrutura que a envolve a torna ligeiramente mais solúvel que a goethita e assim potencialmente pode ter o ferro de sua estrutura mais acessível ao meio reacional (CORNELL, SCHWERTMANN, 2003). Diferente da hematita e da goethita, a ferrihidrita ( $\text{Fe}_5\text{O}_8\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) é um óxido amorfo de estrutura menos organizada, o que faz com que o ferro esteja mais disponível para catalisar as reações necessárias para a oxidação química *in-situ* (CORNELL, SCHWERTMANN, 2003).

Os três óxidos antes mencionados permitem a ativação do persulfato *via* catálise heterogênea, o que representa uma vantagem em relação aos sistemas que operam com ferro solúvel, em razão da maior faixa operacional de pH proporcionada por esse sistema. Neste último caso as reações devem ser aplicadas em meio ácido, de forma a evitar a precipitação de hidróxidos de ferro. Além de ter aplicabilidade em uma ampla faixa de pH, o uso do ferro mineral como catalisador decompõe mais lentamente o persulfato, proporcionando maior estabilidade, maior alcance do oxidante no solo e a possibilidade de manter a reação de oxidação do contaminante durante longos períodos (KAUR et al., 2019).

Nos sistemas de ativação por minerais, formas solúveis de ferro podem ser geradas. A presença de íons ferrosos permite a geração de radical sulfato, de acordo com a equação geral já apresentada (equação 5), enquanto a presença de íons férricos pode levar à formação de outras formas radicalares (equação 6), as quais podem, subsequentemente, gerar o radical hidroxila (equação 7).



A possibilidade dos óxidos minerais de ferro presentes no solo serem capazes de ativar o persulfato tem implicações econômicas, pois a não adição de ferro solúvel pode reduzir os custos de tratamento, assim como aumentar a facilidade de entrega de persulfato em grandes profundidades do solo (AHMAD et al., 2013). Adicionalmente, estima-se que a reatividade desses minerais com o persulfato possa ser ainda maior do que a observada nos processos Fenton, sem as negativas consequências associadas ao uso de peróxido de hidrogênio.

Estudos com as reações Fenton catalisadas por formas naturais de ferro são bem documentados e estima-se que a reatividade desses minerais com o persulfato possa ser ainda melhor.

Porém, assim como nos processos Fenton e em todas as reações de base radicalar, a presença de espécies sequestrantes de radical pode reduzir significativamente a eficiência do sistema de degradação. No solo, as espécies sequestrantes mais comuns estão representadas pela matéria orgânica e por ânions inorgânicos, como carbonato, bicarbonato e cloreto, espécies estas últimas que também podem inativar a catálise homogênea, em razão da precipitação e complexação de íons metálicos solúveis (LIU et al., 2014; RODRÍGUEZ-CHUECA et al., 2019)

Em razão do grande potencial da ativação natural de persulfato, muitas espécies minerais estão sendo testadas, com resultados promissores. A pirita, por exemplo, mostrou elevada atividade na decomposição de persulfato, o que permitiu excelentes resultados na degradação de atrazina em solos (63 % de degradação em 90 min de tratamento), (WANG et al., 2020).

Em função dos antecedentes aqui comentados, é possível avaliar a hipótese de que os mecanismos de degradação associados à ativação de persulfato, assim como a eficiência global dos processos, sejam uma função das características do solo, incluindo a concentração e a natureza das formas minerais de ferro. Assim, o estudo da ativação de persulfato por óxidos minerais de ferro presentes em solos do estado do Paraná é relevante, na medida em que permite prever a eficiência de processos de remediação fundamentados no seu uso.



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O principal objetivo desta proposta se relaciona com a avaliação da potencialidade de sistemas de oxidação fundamentados no uso de persulfato de potássio, na remediação de solos do estado do Paraná fortificados com o substrato modelo atrazina. O processo de ativação do persulfato de potássio estudado é a ativação mineral utilizando os óxidos minerais de ferro predominantes na composição dos solos avaliados (goethita, hematita e ferrihidrita).

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudo da ativação de persulfato de potássio catalisada por óxidos minerais de ferro. Avaliação da capacidade de degradação do sistema, em relação a concentração de atrazina
- Fracionamento das formas minerais de ferro presentes em solos característicos do Paraná e avaliação da sua capacidade para ativação de persulfato de potássio;
- Avaliação da capacidade de degradação do sistema, em relação a atrazina em solução;
- Estudos preliminares de remediação de solos fortificados com atrazina por processos mediados por persulfato de potássio e ativados por formas minerais de ferro.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

As soluções estoque de persulfato ( $2500 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram preparadas utilizando persulfato de potássio P.A (Merck  $\geq 99,0\%$ ). Na determinação de persulfato foi utilizado uma solução estoque de iodeto de potássio (Merck) na concentração de  $10\%$  (m/v).

Para a síntese dos óxidos minerais de ferro foram utilizados os reagentes cloreto ferroso (Merck), hidróxido de potássio (Vetec), oxalato de amônio (Merck) e ácido oxálico (Vetec).

Sulfato ferroso amoniacal (Merck), hidroquinona (Synth), ácido sulfúrico e orto-fenentrolina (Vetec) foram empregados como reagentes na construção da curva analítica para a determinação de ferro solúvel.

Nas etapas de fracionamento do solo utilizou-se pirofosfato de sódio (Synth), Oxalato de amônio (Synth), citrato de sódio (Sigma-Aldrich), bicarbonato de sódio (Synth) e ditionito de sódio (Vetec). Para a remoção de eletrólitos remanescentes durante as etapas de fracionamento utilizou-se carbonato de sódio (Synth) para lavar os precipitados.

Como substrato modelo utilizou-se o herbicida atrazina, com soluções que foram preparadas a partir de uma solução estoque ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) do padrão analítico de atrazina (Pestanal, Sigma-Aldrich,  $\geq 99,9\%$ ).

Nas análises cromatográficas o solvente utilizado como parte da fase móvel foi a acetonitrila de grau HPLC (J. T. Baker).

No monitoramento de espécies radicalares por EPR foi empregado o capturador de radicais N-óxido-5,5,-dimetil-1-pirrolina (DMPO; Santa Cruz Biotechnology).

Todas as soluções e ensaios de degradação foram preparadas utilizando água ultrapura obtida em sistema de purificação de água Milli-Q (Milli-Q,  $18.2 \Omega \text{ cm}$ , Millipore-Simplicity UV).

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Síntese e caracterização dos óxidos de ferro

Os óxidos minerais de ferro utilizados nos estudos preliminares da ativação de persulfato foram sintetizados utilizando o procedimento descrito por Cornell e Schwertmann (2003). Os minerais selecionados para esse estudo foram os óxidos Goethita, Hematita e Ferrihidrita.

Para realizar a síntese da goethita foram utilizados 50,0 mL do reagente cloreto ferroso ( $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ ) juntamente com 90,0 mL de hidróxido de potássio ( $3,50 \text{ mol L}^{-1}$ ). A mistura desses dois reagentes teve seu volume ajustado para 1,00 L em balão volumétrico, sendo posteriormente transferida para um béquer (volume 1,00 L) e levada para secagem em estufa (Deleo) na temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 48 horas. O precipitado resultante de secagem foi separado por centrifugação. O precipitado foi lavado com água ultrapura repetidas vezes até a neutralidade (pH 6,50 a 7,00), das águas de lavagem. Ao final das lavagens o precipitado foi seco em estufa durante 24 horas a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aproximadamente metade da massa da goethita sintetizada (cerca de 10 g) foi utilizada no preparo da hematita.

O preparo da hematita foi realizado por meio da calcinação de goethita. Cerca de 6,0 g de goethita foram levadas para a mufla em uma cápsula de evaporação de porcelana a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

A ferrihidrita foi sintetizada a partir de 250 mL de uma solução  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto ferroso. À essa solução foi adicionado hidróxido de potássio  $3,0 \text{ mol L}^{-1}$  até que o pH da solução chegasse ao intervalo de 7,0-8,0. A suspensão foi então centrifugada a 4000 rpm durante 10 minutos e lavada para ficar livre de eletrólitos, assim como na síntese da goethita. O precipitado foi então seco em uma placa de Petri, por aproximadamente 24 horas, a temperatura ambiente ( $22 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Caracterizações por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Centro de Microscopia da UFPR (CME), utilizando-se equipamento TESCAN VEGA3 LMU e software AZ Tech (Advanced).

Análises por difração de raios-X foram realizadas em equipamento Panalytical (DSEA/UFPR), com anti-cátodo de cobre,  $K\alpha \lambda 1,5418 \text{ \AA}$ , operando com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram adquiridos no intervalo de  $2\theta$  de 10 a  $60^\circ$ .

Determinações de área superficial pelo método de isotermas de BET, foram realizadas no equipamento NOVA 4000 e Surface & Pore Size Analyzer, utilizando-se software Quanta chrome Nova Win 11.03 no tratamento de dados. As análises

foram realizadas nas seguintes temperaturas: 20 °C para ferrihidrita, 60 °C para a goethita e 400 °C para a hematita.

#### 4.2.2 Fracionamento do solo

Os solos utilizados neste trabalho foram coletados em duas regiões do estado do paraná. O primeiro solo amostrado foi um Argissolo vermelho amarelo eutrófico, correspondente a região do Aquífero Karst na região metropolitana de Curitiba. O segundo solo foi um Latossolo Vermelho distroférico t pico, pertencente   região da Forma o Serra Geral, que se localiza no terceiro planalto paranaense, próximo   cidade de Londrina (SANTOS, 2019). O horizonte coletado de ambos os solos foi o horizonte B (SANTOS, 2019).

Estes solos foram coletados e caracterizados em pesquisas anteriores do grupo Tecotrater. Assim, informa es sobre a amostragem a caracteriza o podem ser encontradas em tese publicada por Santos em 2019. O solo da região do Karst apresenta concentra o de ferro total da ordem de 90 g kg<sup>-1</sup> ( xido predominante: goethita), enquanto o solo Serra Geral possui um teor de aproximadamente 200 g kg<sup>-1</sup> ( xido predominante: hematita), (SANTOS, 2019).

Aproximadamente 250 g de cada solo foi transferido para um béquer e levado a estufa   50 °C durante 24 horas para remo o da umidade e passados em peneira de 0,2 mm. Os solos foram fracionados seguindo as metodologias descritas na literatura (AMONETTE et al., 1994; CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Na primeira etapa, 1,000 g de solo seco e peneirado em peneira de 0,2 mm foi colocado em tubo Falcon de 50,0 mL, recebendo a adi o de 25,0 mL de pirofosfato de sódio 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Após agita o orbital por 16 horas a 120 rpm, o solo foi separado por centrifuga o e seco em estufa durante 24 horas   50 °C (extrato codificado como S1).

Na segunda etapa, o solo resultante da primeira extra o recebeu a adi o de 20,0 mL de oxalato de amônio 0,20 mol L<sup>-1</sup> (pH 3,0). Em seguida as amostras foram agitadas durante 4 horas, nas mesmas condi es da primeira extra o, sendo finalmente secas   50 °C durante 24 horas (extrato codificado como S2).

A última etapa de extra o foi realizada adicionando 40,0 mL de citrato de sódio 0,30 mol L<sup>-1</sup>, 5,0 mL de bicarbonato de sódio 1,0 mol L<sup>-1</sup> e 1,000 g de ditionito

de sódio, exatamente nesta sequência. Os tubos foram agitados e levados ao banho termostático à 70 °C durante 30 min, após o qual as amostras foram centrifugadas e lavadas com carbonato de amônio 0,10 mol L<sup>-1</sup> e água destilada. Todo esse procedimento foi realizado repetidas vezes até que as amostras adquirissem coloração acinzentada (extrato codificado como S3).

Este procedimento de fracionamento foi realizado em triplicata, separando-se cada uma das frações sólidas para caracterização e realização de ensaios de degradação.

#### 4.2.3 Degradação de atrazina por persulfato de sódio ativado com óxidos minerais de ferro

Objetivando-se avaliar o efeito de variáveis operacionais de relevância na eficiência da degradação de atrazina por oxidação química com persulfato ativado por óxidos de ferro, foi realizado um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> com ponto central em triplicata, de acordo com os antecedentes apresentados na TABELA 1. Este estudo foi realizado na presença de ferrihidrita, em razão deste óxido ser mais reativo e de estar presente em ambos os solos estudados. MELO et al. (2008) estudaram classes de solos de diferentes regiões do Brasil, encontrando teores médios de óxido de ferro amorfo (ferrihidrita) de 20 g kg<sup>-1</sup> para os latossolos vermelhos férricos e 23 g kg<sup>-1</sup> para os argissolos vermelhos amarelos.

TABELA 1: NÍVEIS E VARIÁVEIS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

<b>Variáveis</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>
<b>pH</b>	3,5	5,0	6,5
<b>Concentração persulfato (C) (mg L<sup>-1</sup>)</b>	300	500	700
<b>Massa de ferrihidrita (m) (mg)</b>	5,0	8,5	12

FONTE: A AUTORA (2020)

Os ensaios de degradação da atrazina foram realizados em meio aquoso, tendo como base procedimentos descritos na literatura (FANG et al., 2018; AHMAD et al., 2010). Em frascos âmbar com tampa, contendo a solução aquosa de atrazina (2000 µg L<sup>-1</sup>) nos valores indicados de pH, foram adicionadas as massas indicadas de ferrihidrita (balança analítica Mettler Toledo), os volumes (7,50 mL, 8,50 mL e

6,50 mL) de persulfato  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  e água ultrapura até completar um volume final de 10,0 mL.

Em seguida, os frascos foram levados à agitação em incubadora Shaker (Tecnal, TG-420) a 150 rpm, durante 6 horas, a  $25^\circ\text{C}$ . As amostras coletadas foram centrifugadas (Centrífuga Eppendorf – centrifuguer 5702) a 4000 rpm durante 15 minutos, filtradas em membrana de PTFE  $0,22 \mu\text{m}$  e analisadas por LC-DAD (Agilent 1260 Infinity)

#### 4.2.4 Degradação de atrazina por persulfato de potássio na presença das frações dos solos Karst e Serra Geral

Em frascos âmbar com tampa foram pesados 0,5000 g de cada uma das frações de solo obtidas na etapa 4.2.2, sendo adicionada a cada uma 2,50 mL de atrazina, a partir de uma solução estoque de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Em seguida foram adicionados 3,50 mL de persulfato de potássio ( $2000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e água ultrapura, até completar um volume de 10,0 mL, resultando em concentração final de  $700 \text{ mg L}^{-1}$  de persulfato. Os frascos foram levados à agitação em incubadora Shaker (Tecnal, TG-420) a 150 rpm. Amostras foram coletadas em frascos separados para cada tempo, 0, 1, 3, 6 e 24 horas de reação, centrifugadas, filtradas em membranas de PTFE  $0,22 \mu\text{m}$ , e analisadas por LC-DAD.

Todas as análises das frações foram realizadas em triplicata.

### 4.3 CONTROLES ANALÍTICOS

#### 4.3.1 Determinação de Persulfato Residual

O teor de persulfato residual foi determinado por espectroscopia UV-VIS, empregando um método adaptado a partir daquele descrito por LIANG et al. (2008). O método consiste na avaliação espectrofotométrica da formação de iodo, que resulta da reação entre 2,00 mL de solução contendo persulfato, em diferentes concentrações, e KI (1,0 % (m/v), 2,00 mL). Após 20 min de repouso em local escuro, a absorbância foi registrada em 350 nm, utilizando-se equipamento Varian Cary 50 e cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

As curvas analíticas foram elaboradas em triplicata, cobrindo-se a faixa de concentração compreendida entre 5,00 e  $200,0 \text{ mg L}^{-1}$  de persulfato.

As amostras foram analisadas após a centrifugação e filtração em membranas de PTFE 0,22 µm, seguindo os mesmos procedimentos adotados na elaboração da curva analítica.

#### 4.3.2 Determinação de Atrazina

A avaliação da concentração de atrazina durante o processo de degradação foi realizada por Cromatografia a Líquido, utilizando o equipamento LC Agilent 1260 Infinity, equipado com detector por arranjo de diodos. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna C18 (Microsorb-MV 100-5, 250x4,6 mm, 5 µm), utilizando-se pré-coluna C18 de mesma marca. Os dados foram adquiridos através do software Open Lab EZChrom Elite.

A rotina cromatográfica foi estabelecida a partir de procedimentos descritos na literatura (SILVEIRA, 2017), (CHEN et al., 2018). A condição otimizada consistiu em uma eluição por gradiente (acetonitrila:água), com uma composição inicial de 70 % de acetonitrila, aumentando linearmente até 90 % em 4,0 min, mantendo em 90 % durante 2,0 min e retornando às condições iniciais até 8,0 min. O volume de injeção da amostra foi de 50 µL, sob vazão de 1,000 mL min<sup>-1</sup> e uma temperatura de 40 °C. A detecção da atrazina foi realizada através do comprimento de onda de máxima absorção, 223 nm. O método adotado não foi uma eluição isocrática pois a análise por gradiente permite observar a formação de possíveis produtos de degradação.

A curva analítica foi elaborada entre 500 µg L<sup>-1</sup> a 2500 µg L<sup>-1</sup> (n=8), por diluição em água ultrapura de uma solução estoque do padrão analítico de atrazina (100 mg L<sup>-1</sup>), em metanol. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados por meio das equações (8) e (9), seguindo a determinação da ANVISA.

$$LOQ = \frac{10 s_{\text{branco analítico}}}{s} \quad (8)$$

$$LOD = \frac{3 s_{\text{branco analítico}}}{s} \quad (9)$$

#### 4.3.3 Determinação de Ferro Solúvel

A concentração de ferro solúvel foi determinada por espectrofotometria, utilizando-se método padrão (APHA:3500D) fundamentado na reação de ferro (II)

com orto-fenantrolina (Vetec), o que resulta na formação de um complexo alaranjado com absorção máxima em 510 nm.

A determinação de Fe (II), envolveu a reação de 4,00 mL de amostra que em sequência recebeu a adição de 1,00 mL de orto-fenantrolina 0,25 %. Após 30 min de repouso no escuro, a absorbância foi medida em 510 nm em espectrofotômetro Varian e cubeta de quartzo de 1 cm. A curva analítica foi preparada em triplicata, a partir de sulfato ferroso amoniacal (Merck) entre 0,100 e 6,00 mg L<sup>-1</sup>.

A determinação de ferro total foi realizada da mesma forma, mas com a adição de 1,00 mL de hidroquinona (Synth) 1,00 %, enquanto a concentração de Fe (III) foi determinada através da diferença entre as concentrações de Ferro total e Fe (II).

#### 4.3.4 Monitoramento da Formação de Radicais por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR)

A formação de radicais durante a ativação do persulfato foi avaliada por EPR em equipamento Bruker EMX micro, operado como potência de micro-ondas de 5 mW, frequência de 9,759457 GHz; amplitude de modulação de 1,00 G; varredura do campo magnético de 154,7 G, tempo de varredura de 41,94 s e constante de tempo de 2,56 ms, a temperatura ambiente.

As reações foram realizadas em vials de vidro âmbar contendo 150 µL das amostras de degradação obtidas como descrito no item 4.3.2, que foram centrifugadas e filtradas, adicionando 50 µL do capturador N-óxido 5,5-Dimetil-1-pirrolin (DMPO, Santa Cruz Biotechnology). Alíquotas de 3 µL, em micropipeta, foram coletadas, transferidas para um capilar de vidro e inseridas na cavidade do espectrômetro.

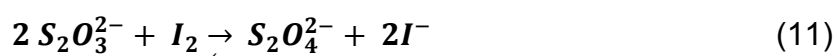
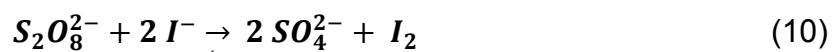


## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ESTABELECIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS DE CONTROLE

#### 5.1.1 Determinação espectrofotométrica da concentração de persulfato

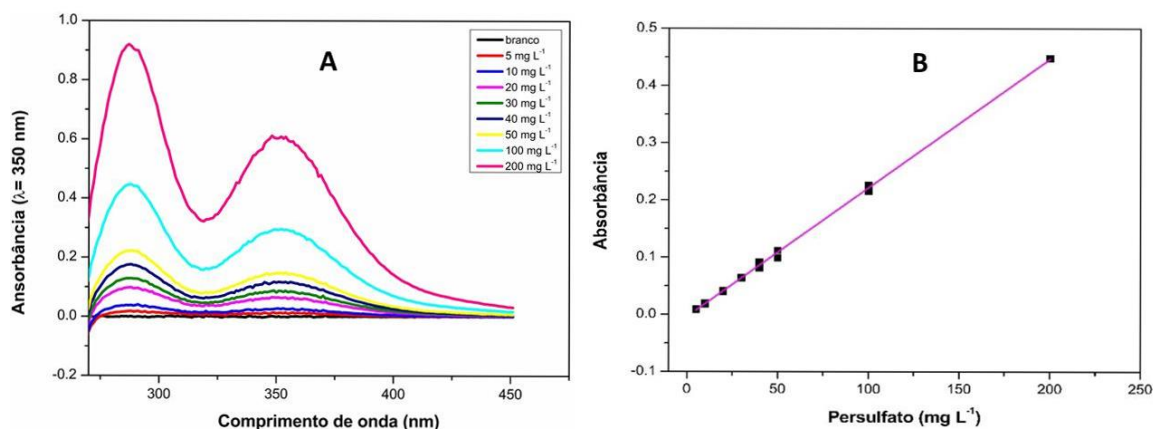
A determinação foi fundamentada no método titulométrico desenvolvido por KOLTHOFF e CARR (1953), que é baseado na reação dos ânions persulfato com o íon iodeto, equação (10) e na posterior titulação do iodo formado com tiosulfato, equação (11).



Este método clássico foi adaptado por LIANG et al. (2008), visando substituir a titulação pela determinação espectrofotométrica do iodo formado. Neste trabalho o método espectrofotométrico foi adotado para as análises de persulfato residual, visto que possibilita medidas analíticas de maneira simples, rápida e com sensibilidade maior quando comparado a titulometria.

A curva analítica (FIGURA 7) foi estabelecida entre 5,000 e 200,0 mg L<sup>-1</sup>, observando-se linearidade ( $R^2 = 0,998$ ) compatível com as exigências da ANVISA ( $R^2 > 0,990$ ). Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados seguindo as recomendações da IUPAC, considerando-se 3 e 10 vezes o desvio padrão das provas em branco analítico, respectivamente. Os valores calculados foram de 1,68 mg L<sup>-1</sup> (LOD) e 4,61 mg L<sup>-1</sup> (LOQ).

FIGURA 7: ESPECTROS UV-VIS DO PRODUTO DA REAÇÃO ENTRE IODETO E PERSULFATO DE POTÁSSIO (A) E CURVA ANALÍTICA DO MÉTODO



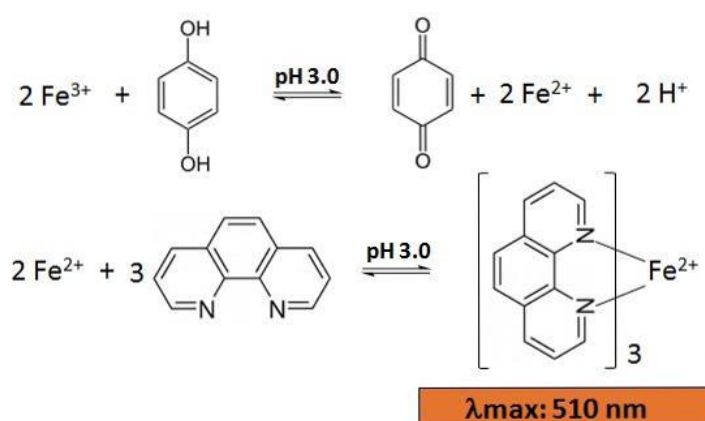
FORNE: A AUTORA (2019)

### 5.1.2 Determinação espectrofotométrica da concentração de ferro solúvel

Por meio da espectroscopia UV-VIS é possível determinar a especiação de ferro utilizando-se procedimento padrão APHA (3500D), fundamentado na reação de  $\text{Fe}^{2+}$  com 1,10-fenantrolina, seguida da reação com hidroquinona.

A reação química do ferro presente nas amostras com a molécula 1,10-fenantrolina permite a determinação da concentração de íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) livres em solução. Quando há adição de hidroquinona é possível determinar o teor de ferro total, reduzindo preliminarmente o Fe (III) com solução de hidroquinona (FIGURA 8). Sendo assim a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  é calculada subtraindo a concentração de íons ferrosos do valor obtido para a concentração de ferro total.

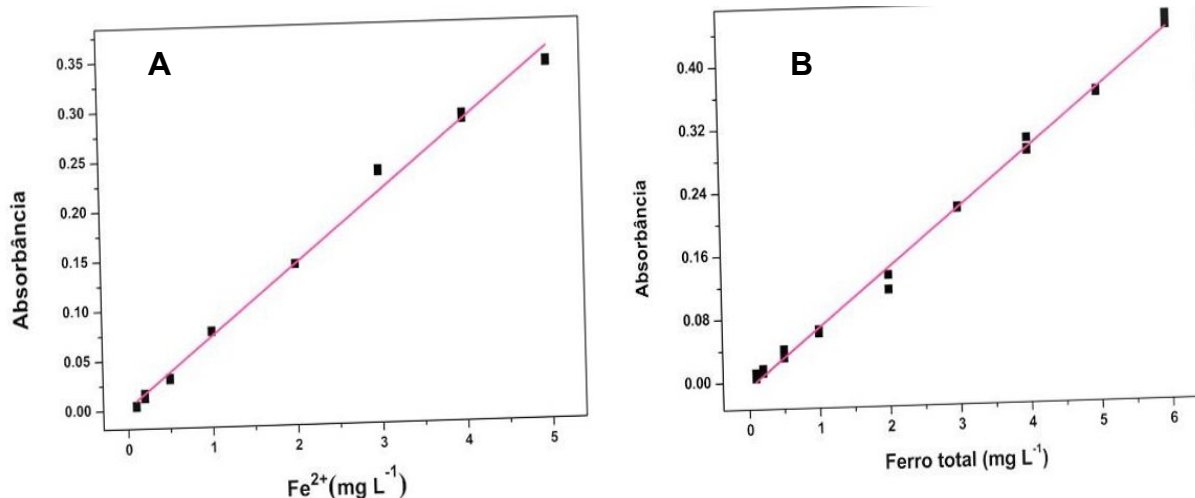
FIGURA 8: REPRESENTAÇÃO DAS REAÇÕES ENVOLVIDAS



FONTE: A AUTORA (2020)

Nesta etapa, duas curvas analíticas foram elaboradas compreendendo a faixa entre 0,50 e 6,00  $\text{mg L}^{-1}$ , uma envolvendo o uso de padrões de sulfato ferroso amoniacal e outra de padrões de Fe (III). Ambas as curvas apresentaram boa linearidade, com coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de 0,997 e 0,998, respectivamente (FIGURA 9). O desvio padrão médio das réplicas foi de 0,04 para o  $\text{Fe}^{2+}$  e de 0,05 para o ferro total. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados segundo recomendação da IUPAC, com resultados de 0,133 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e 0,137 (Ferro total)  $\text{mg L}^{-1}$  e 0,443 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e 0,458 (Ferro total)  $\text{mg L}^{-1}$ , respectivamente.

FIGURA 9: CURVAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE  $\text{Fe}^{2+}$  (A) E FERRO TOTAL (B)



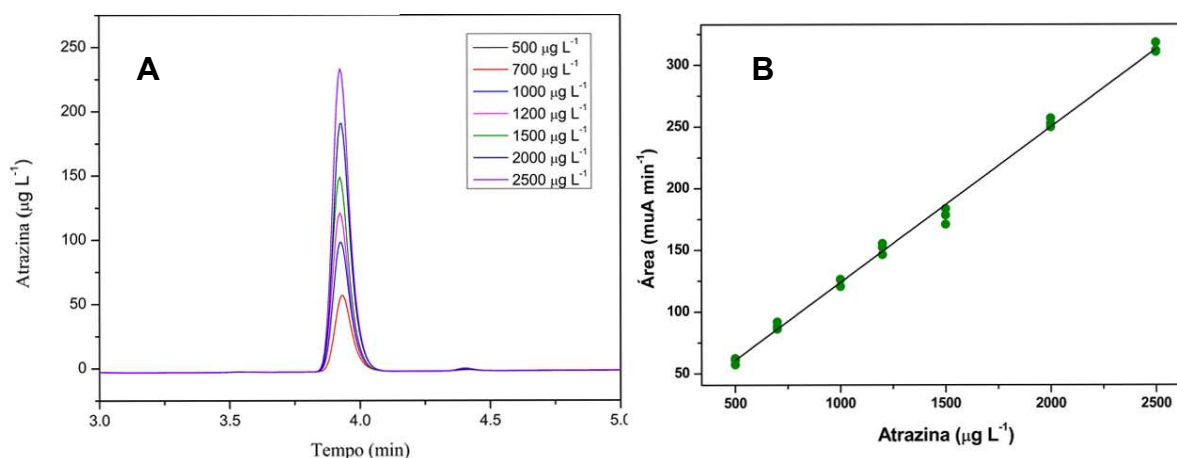
FONTE: A AUTORA (2020)

### 5.1.3 Determinação de atrazina por cromatografia a líquido

A avaliação das concentrações de atrazina foi realizada por cromatografia a líquido com detector de arranjo de diodos (LC-DAD), técnica que permitiu a obtenção de sinais de boa simetria em tempos de corrida da ordem de 8 min (FIGURA 10A).

A curva analítica (FIGURA 10B) foi elaborada em triplicata (desvio médio entre as réplicas de 0,02) utilizando sete níveis de concentração ( $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $2500,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), observando-se uma excelente linearidade ( $R^2 = 0,998$ ). Os valores de LOD e LOQ foram calculados seguindo a norma da ANVISA, sendo  $64,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $213 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente

FIGURA 10: CROMATOGRAMA DOS PADRÕES DE ATRAZINA (A) UTILIZADOS PARA A ELABORAÇÃO DA CURVA ANALÍTICA (B)



FONTE: A AUTORA (2020)

## 5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS MINERAIS DE FERRO

Os óxidos sintetizados estão presentes em proporções definidas em cada um dos solos propostos neste estudo. A goethita é o mineral predominante do Argissolo da região Karst, conferindo a este solo a coloração amarela característica, enquanto a hematita é encontrada em grande proporção no Latossolo Vermelho da região Serra Geral. Por outro lado, a ferrihidrita está presente nestes dois tipos de solo, fazendo parte da fração amorfa dos óxidos de ferro (SANTOS et al., 2018).

Embora o objetivo final deste trabalho corresponda ao estudo da potencialidade do persulfato na remediação de solos contaminados, os estudos foram iniciados com os óxidos sintetizados, de maneira a facilitar a compreensão dos mecanismos que envolvem a ativação de persulfato.

Após a síntese, os óxidos (FIGURA 11) foram caracterizados pelas técnicas instrumentais disponíveis, objetivando avaliar as principais diferenças estruturais que poderiam ser correlacionadas com a ativação de persulfato.

Os estudos de caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) permitiram confirmar a existência de estruturas bem organizadas nos óxidos cristalinos (goethita e hematita), usualmente na forma de agulhas, assim como uma estrutura essencialmente amorfa da ferrihidrita (FIGURA 11).

A maneira como os óxidos de ferro se organizam espacialmente está intrinsecamente relacionada com a forma de catalisar as reações de ativação do persulfato, que pode ocorrer via catálise heterogênea, em sistemas mais cristalinos, ou via catálise homogênea/heterogênea, em sistemas amorfos que viabilizam a lixiviação de formas solúveis de ferro (ZHOU et al., 2018).

Segundo Cornell e Schwertmann (2003), hematita e goethita sintéticas apresentam a tendência de crescimento acicular (agulhado), tal como observado no detalhe apresentado na FIGURA 12. É possível observar nas micrografias uma semelhança da estrutura entre os dois minerais, em razão da hematita ser formada através da calcinação da goethita, a 400 °C, equação (12).

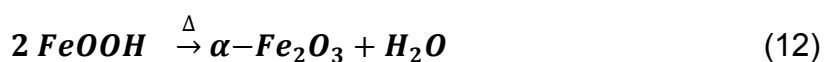
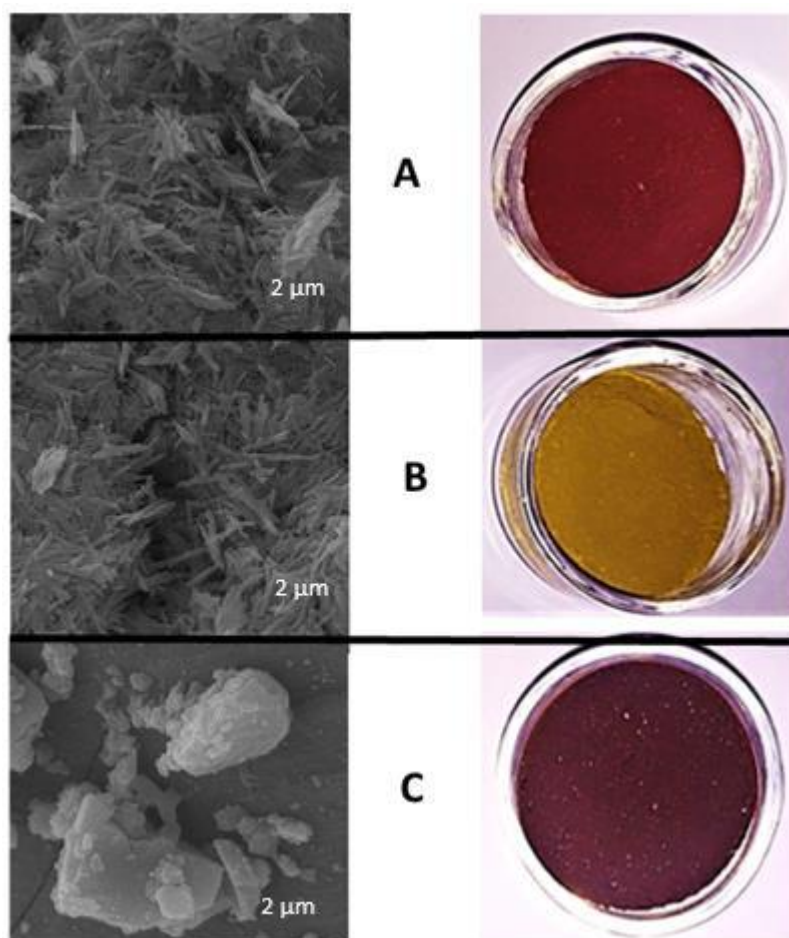
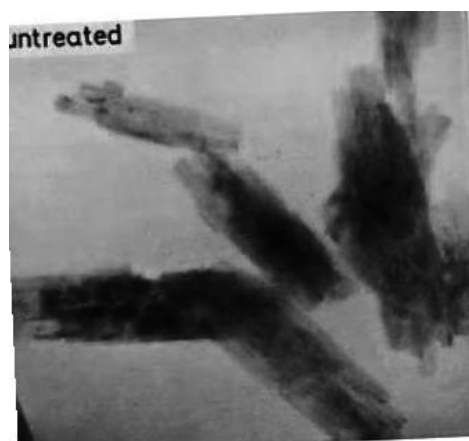


FIGURA 11: MICROGRAFIAS DOS ÓXIDOS\* HEMATITA (A), GOETHITA (B) E FERRIHIDRITA (C) SINTETIZADOS EM LABORATÓRIO



FONTE: A AUTORA (2020)

FIGURA 12: MICROGRAFIA DA ESTRUTURA CRISTALINA DO MINERAL GOETHITA



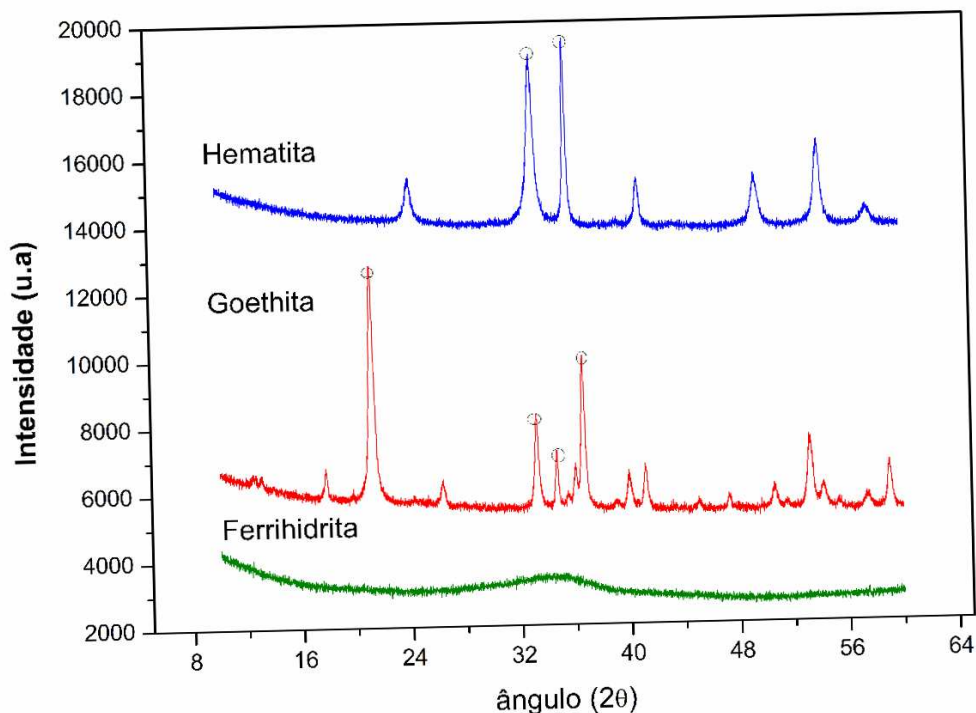
FONTE: CORNELL e SCHWERTMANN, (2003)

A técnica de microscopia fornece excelentes informações sobre a morfologia do material. Porém, propriedades como a cristalinidade só podem ser confirmada através de análises por difração de raios-X (DRX).

De acordo com os difratogramas apresentados na FIGURA 13, tanto a hematita quanto a goethita possuem picos intensos e bem definidos, que correspondem a reflexões características desses óxidos cristalinos. Os picos mais intensos da goethita se localizam em  $2\theta$  de 21,3 e 36,7, que correspondem aos planos 110 e 111, respectivamente, enquanto que no DRX da hematita pode-se destacar os picos em 33,3 e 35,8, associados aos planos 104 e 110, respectivamente (MELO e ALLEONI, 2009).

Diferentemente, o difratograma da ferrihidrita não evidencia picos de difração, mas apenas uma banda larga (halo amorfo) que caracteriza materiais amorfos (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

FIGURA 13: DIFRATOGRAMAS OBTIDOS PARA OS ÓXIDOS GOETHITA, HEMATITA E FERRIHIDRITA SINTETIZADOS



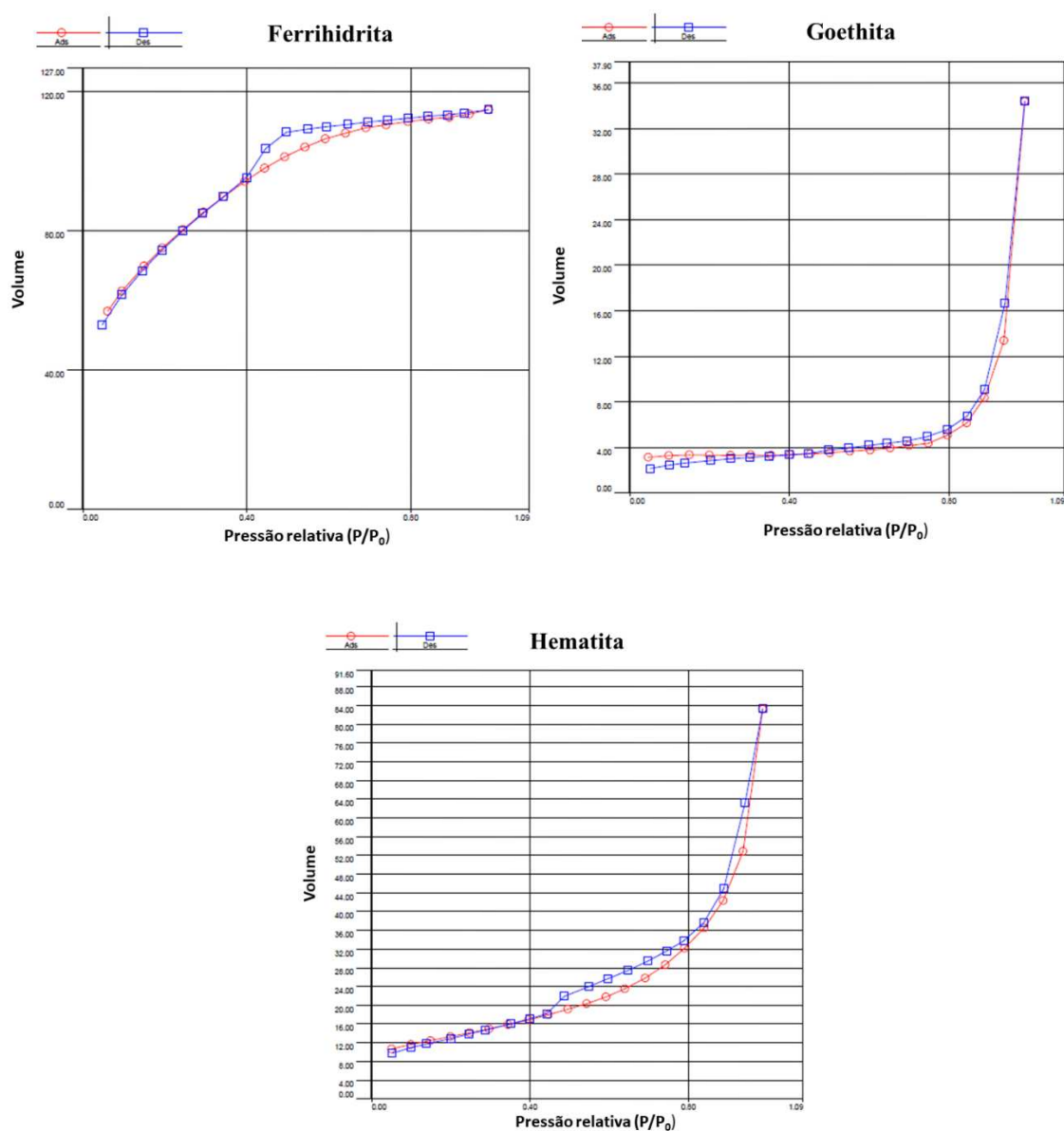
FONTE: A AUTORA (2019)

A área superficial de um material é um importante parâmetro nas reações catalíticas. Neste caso, quanto maior for a área superficial do óxido de ferro, mais

facilitada será a ativação do persulfato e, por consequência, maior será a formação de espécies radicalares.

Além de influenciar diretamente no sistema de catálise, a área superficial comanda outros processos de relevância, como a adsorção do contaminante e dos subprodutos de degradação. A análise por BET fornece como resposta as isotermas de adsorção/dessorção apresentadas na FIGURA 14, que mostram um perfil bastante diferenciado para ferrihidrita.

FIGURA 14: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE BET PARA (A) FERRIHDRITA, (B) GOETHITA E (C) HEMATITA



FONTE: A AUTORA (2019)

A partir das isotermas de adsorção/dessorção são calculados os parâmetros de superfície apresentados na TABELA 2, que confirmam áreas superficiais que decrescem na ordem ferrihidrita > goethita > hematita, o que é coerente com os resultados apresentados por WU et al., (2017), que relatam áreas de 245, 49 e 16 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para ferrihidrita, goethita e hematita sintéticas, respectivamente.

TABELA 2: PARÂMETROS OBTIDOS PELA ANÁLISE DE BET

Óxido	Área superficial média (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume total do poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio do poro (Å)
FERRIHIDRITA	259	0,167	12,8
HEMATITA	16,9	0,0645	85,6
GOETHITA	46,0	0,129	56,4

FONTE: A AUTORA (2019)

A maior área superficial da ferrihidrita sugere uma maior disponibilização de sítios catalíticos, o que pode favorecer a ativação de persulfato por mecanismos heterogêneos. Por outro lado, a natureza amorfa deste óxido facilita a lixiviação de formas solúveis de ferro, o que pode favorecer a ocorrência de mecanismos homogêneos. Trata-se de duas características que fazem com que a ferrihidrita possa desempenhar um importante papel na ativação de persulfato no solo (RANC et al., 2016; WU et al., 2017).

WU et al., (2017) observou uma maior taxa de remoção do contaminante 4-terc-butilfenol, utilizando a ferrihidrita como ativador do persulfato. Entretanto, o autor constatou que, mesmo com área superficial elevada, o contaminante não foi adsorvido significativamente na superfície da ferrihidrita. Todavia, foram encontrados níveis de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> acima do esperado no sistema, indicando que a adição de persulfato poderia ter causado a lixiviação do ferro da estrutura do mineral.

Assim como nos processos Fenton, a disponibilidade de ferro que o óxido pode fornecer para catalisar as reações de ativação, de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>, é determinante para o sucesso dos processos ISCO.



### 5.3 DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA POR PERSULFATO COM ÓXIDOS MINERAIS DE FERRO

#### 5.3.1 Decomposição de persulfato na presença dos óxidos sintetizados

Diversas características dos solos utilizados no estudo foram avaliadas por SANTOS et al., (2018), em trabalhos prévios realizados no grupo de pesquisa. Algumas destas características são apresentadas na TABELA 3, em razão de servirem de base para algumas condições experimentais utilizadas no presente trabalho.

TABELA 3: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS SOLOS KARST E SERRA GERAL

Parâmetro	Karst	Serra Geral
Areia	330 g kg <sup>-1</sup>	60 g kg <sup>-1</sup>
Silte	310 g kg <sup>-1</sup>	180 g kg <sup>-1</sup>
Argila	360 g kg <sup>-1</sup>	760 g kg <sup>-1</sup>
Matéria Orgânica	2,0 %	2,9 %
Ferro Total	94 g kg <sup>-1</sup>	216 g kg <sup>-1</sup>
Ferrihidrita	1,05 g kg <sup>-1</sup>	5,2 g kg <sup>-1</sup>
Hematita	-	47,6 g kg <sup>-1</sup>
Goethita	22,3 g kg <sup>-1</sup>	-

FONTE: SANTOS et al., (2018)

O óxido mineral ferrihidrita é um óxido amorfo que está presente nos dois solos analisados, existindo em maior proporção no solo Serra Geral, este solo também é o que possui maior teor de ferro total e o mineral predominante de sua composição é a hematita, que confere cor avermelhada para esse solo. Já o solo Karst possui em sua composição predominantemente o mineral goethita, por isso a coloração do solo é amarelada, e um teor de ferro total aproximadamente 2,3 vezes menor que o solo Serra Geral.

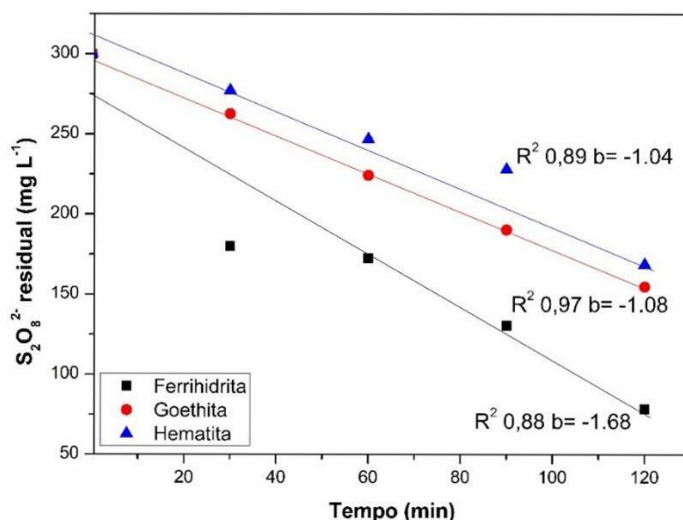
Com base nas características dos solos, os estudos da decomposição de persulfato foram realizados na presença de goethita, hematita e ferrihidrita, utilizando-se massas equivalentes à encontrada em 2,000 g dos solos selecionados para o estudo. Assim, os ensaios foram realizados na presença de 45,0 mg de

goethita, o que equivale a quantidade encontrada desse mineral no Argisolo Karst, 95,0 mg de hematita e 12,0 mg de ferrihidrita, que corresponde às quantidades encontradas no Latossolo Serra Geral (SANTOS et al., 2018).

Os resultados apresentados na FIGURA 15 confirmam a degradação de persulfato em todas as condições avaliadas, o que implica, pelo menos em princípio, a geração de espécies radicalares características. Embora não tenha sido observado o decaimento exponencial que caracteriza cinéticas de pseudo-primeira ordem, as curvas foram submetidas a regressão linear, apenas para a obtenção de um valor que permitisse a comparação entre os ensaios. Assim as taxas de decomposição de persulfato foram calculadas como 1,68 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para ferrihidrita, 1,04 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para hematita e 1,08 mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para goethita. Normalizando estes valores pelas massas utilizadas em cada ensaio, obtém-se uma taxa de decomposição relativa de 0,168 L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para ferrihidrita, 0,011 L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para hematita e 0,024 L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para goethita.

Desta forma, corroborou-se uma maior atividade catalítica da ferrihidrita, o que era esperado, em função da maior área superficial, em decorrência da ausência de sistema cristalino, e da maior acessibilidade de sítios catalíticos apresentados por esta forma mineral. Dentre as formas cristalinas, a goethita apresentou a maior atividade na decomposição do persulfato, quando comparado à hematita, em princípio graças à sua maior área superficial.

FIGURA 15: CONCENTRAÇÃO DE PERSULFATO RESIDUAL DURANTE OS ENSAIOS DE ATIVAÇÃO NA PRESENÇA DOS MINERAIS GOETHITA, FERRIHIDRITA E HEMATITA (C<sub>0</sub> S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>: 300 mg L<sup>-1</sup>; ferrihidrita: 12 mg; hematita: 95 mg; goethita: 45 mg)



FONTE: A AUTORA (2019)

Estes resultados sugerem a existência de uma relação direta entre a área superficial do mineral e a eficiência da decomposição do ânion persulfato, o que explica o crescimento do número de publicações que se fundamentam no uso de nanomateriais. DUAN e colaboradores, por exemplo, testaram diferentes padrões de nanomateriais a base de carbono, com valores de área superficial que chegavam até  $1042 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , resultando em sistemas com elevada eficiência catalítica na decomposição de persulfato (DUAN et al., 2015).

### 5.3.2 Estudos preliminares com ferrihidrita

Inicialmente, a concentração de atrazina foi avaliada por um planejamento fatorial de experimentos, utilizando-se ferrihidrita como catalisador. A ferrihidrita foi selecionada em razão da sua presença em ambos os solos estudados e da sua maior atividade catalítica na decomposição de persulfato.

Inicialmente, a degradação de atrazina foi avaliada por um planejamento fatorial de experimentos, utilizando-se ferrihidrita como catalisador. A ferrihidrita foi selecionada em razão da sua presença em ambos os solos estudados e da sua maior atividade catalítica na decomposição de persulfato.

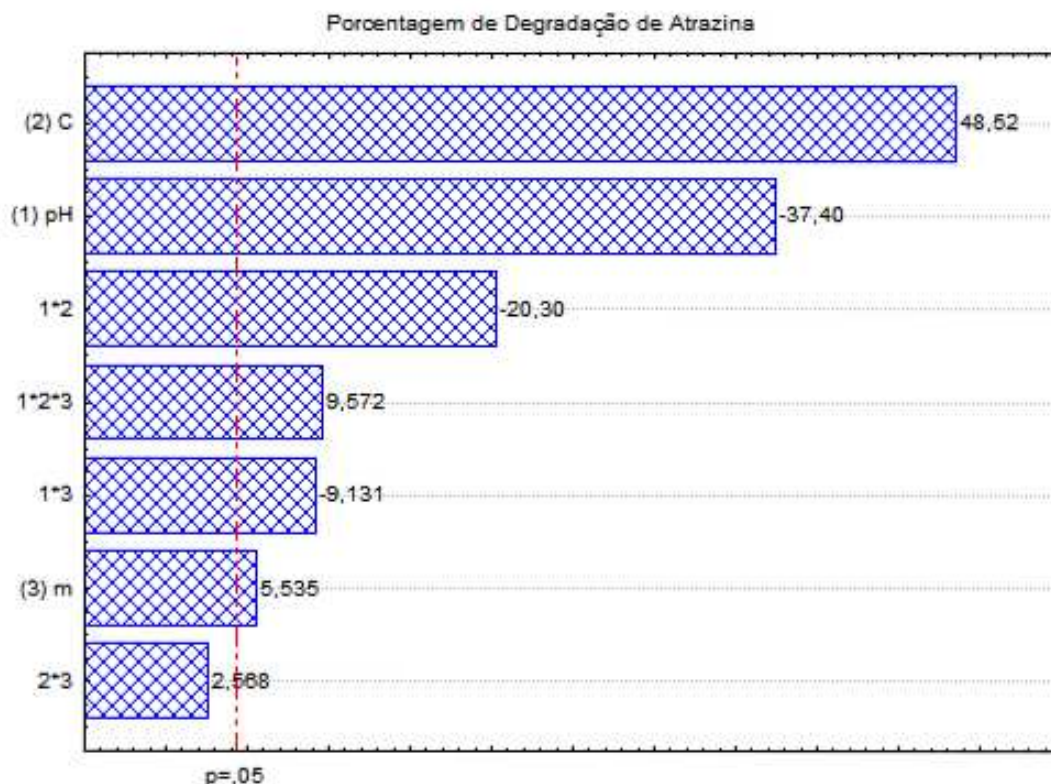
TABELA 4: RESULTADOS DE REMOÇÃO DE ATRAZINA NO PLANEJAMENTO FATORIAL

pH	Concentração de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Massa (mg)	% Remoção de atrazina
3,5	700	5,0	49,8
6,5	700	5,0	28,2
3,5	300	5,0	21,6
6,5	300	5,0	22,2
<b>3,5</b>	<b>700</b>	<b>12</b>	<b>52,7</b>
6,5	700	12	31,4
3,5	300	12	29,7
6,5	300	12	16,4
5,0	500	8,5	32,7
5,0	500	8,5	32,9
5,0	500	8,5	32,9

FONTE: A AUTORA (2020)

Os efeitos, apresentados na forma de um diagrama de Pareto na FIGURA 16, indicam um significativo efeito positivo da concentração de persulfato (C), um efeito negativo do pH, um discreto efeito positivo da massa de catalisador (m) e um efeito de terceira ordem entre as variáveis avaliadas.

FIGURA 16: DIAGRAMA DE PARETO DO PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$  MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DOS FATORES ANALISADOS



\* Sendo (1) a variável pH, (2) a concentração de persulfato (C) e (3) a massa de ferrihidrita (m). Os valores foram calculados com 95% de confiança.

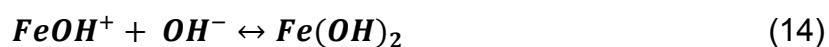
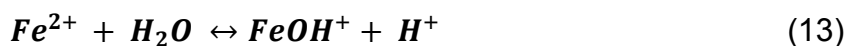
FONTE: A AUTORA (2020)

O efeito positivo da concentração de persulfato era esperado, devido ao fato da geração de radicais depender diretamente da decomposição do precursor. Em geral, em processos deste tipo a eficiência de degradação aumenta com o aumento da concentração dos reagentes, até o limite em que o excesso de algum destes possa exercer um efeito sequestrante de formas radicalares (RANC et al., 2016).

A explicação do efeito positivo da massa de ferrihidrita segue o mesmo raciocínio anterior. Entretanto, o fato deste efeito ser muito menos significativo pode

sugerir um relevante efeito sequestrante por parte das formas solúveis de ferro ou dos próprios sítios ativos do óxido.

O relevante efeito negativo do pH pode indicar a prevalência de processos de catálise homogênea (LIN et al., 2016), que são favorecidos pela solubilização de ferro em meio ácido. Em estudos de ativação mediados por formas solúveis de ferro também se observa uma baixa eficiência de degradação em meio neutro e básico, em função deste meio favorecer a formação de espécies menos reativas, como  $\text{FeOH}^+$  e  $\text{Fe(OH)}_2$  (equações 13 e 14), (CHEN et al., 2018).

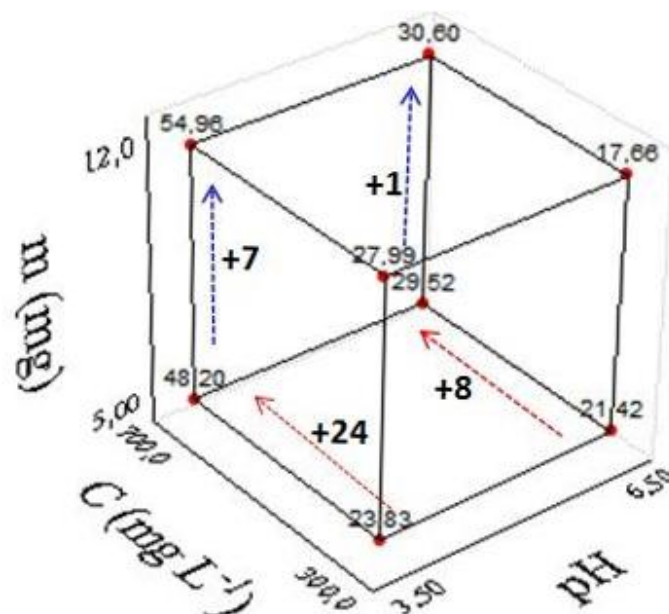


O efeito de interação entre as variáveis é apresentado na forma de uma representação geométrica na FIGURA 17, a qual mostra a existência de um significativo incremento na taxa de degradação da atrazina com o aumento da concentração de persulfato, incremento que, entretanto, é muito mais pronunciado nos processos realizados em pH 3,50 e com a maior massa de ferrihidrita. Desta forma, as melhores condições de degradação correspondem à maior concentração de persulfato e ao menor valor de pH, e com a maior massa de ferrihidrita.

É importante salientar, entretanto, que o favorecimento do processo de degradação em meio ácido também pode estar associado à participação de radical sulfato, que é preferencialmente formado em meio ácido (JIANG et al., 2020).

O efeito de terceira ordem é ilustrado pela representação geométrica da FIGURA 17, que mostra a existência de um significativo incremento na taxa de degradação da atrazina com o aumento da concentração de persulfato, incremento que, entretanto, é muito mais pronunciado nos processos realizados em pH 3,50 e na presença da maior massa de ferrihidrita. Esta dependência, que faz com que o efeito de uma variável esteja vinculado ao nível em que as outras variáveis se encontram, configura um efeito combinado que faz com que as melhores condições de degradação estejam representadas pela maior concentração de persulfato e a maior massa de ferrihidrita, desde que o menor valor de pH seja utilizado.

FIGURA 17: DIAGRAMA DE PARETO DO PLANEJAMENTO FATORIAL  $2^3$  MOSTRANDO A INFLUÊNCIA DOS FATORES ANALISADOS



FONTE: A AUTORA (2020)

Como comentado em vários momentos, a relevância do pH na ativação de persulfato por óxidos de ferro é justificada, principalmente, pelo favorecimento de reações homogêneas, em razão da solubilização de formas iônicas de ferro (WU et al., 2017). Para verificar esta tese, os teores de ferro solúvel foram determinados no final de cada processo associado ao planejamento fatorial realizado com ferrihidrita, encontrando-se os resultados apresentados na TABELA 5.

Levando em consideração os efeitos calculados e o desvio médio observado na triplicata do ponto central (0,1854), observa-se que a solubilização de ferro total é de fato favorecida em menores valores de pH, maior concentração de persulfato e de catalisador, o que faz com que a maior concentração de ferro solúvel seja observada nas condições do experimento 5, que corresponde exatamente à condição de maior eficiência de degradação de atrazina (TABELA 4). A liberação de íons férricos e ferrosos por óxidos de ferro na presença de oxidantes fortes, como persulfato e peróxido de hidrogênio, já foi relatada por WU et al. (2017). Nesse trabalho, salienta-se a relevância do pH, que pode facilitar a lixiviação de formas solúveis ou favorecer a formação de precipitados.

É importante salientar, adicionalmente, que nas condições em que os ensaios foram realizados, o  $\text{Fe}^{2+}$  foi a espécie predominante, espécie esta que apresenta a maior atividade catalítica frente ao persulfato.

TABELA 5: VALORES E ESPÉCIES DE FERRO NO PLANEJAMENTO FATORIAL

	<b>Persulfato</b>	<b>Massa</b>	<b>Fe total</b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>
<b>pH</b>	<b>(mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>(mg)</b>	<b>(mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>(mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>(mg L<sup>-1</sup>)</b>
3,50	300,0	5,0	0,486	<LOQ	<LOQ
6,50	700,0	5,0	0,790	<LOQ	0,627
3,50	300,0	5,0	0,486	<LOQ	<LOQ
6,50	300,0	5,0	<LOQ	<LOQ	<LOQ
<b>3,50</b>	<b>700,0</b>	<b>12</b>	<b>4,081</b>	<LOQ	<b>3,835</b>
6,50	700,0	12	1,398	<LOQ	1,192
3,50	300,0	12	3,031	<LOQ	2,993
6,50	300,0	12	<LOQ	<LOQ	<LOQ
5,00	500,0	8,5	0,943	<LOQ	0,746
5,00	500,0	8,5	0,985	<LOQ	0,855
5,00	500,0	8,5	0,477	<LOQ	<LOQ

Efeitos principais: pH: -2,0; Conc. de persulfato: 1,3; Massa de ferrihidrita: 1,1

FONTE: A AUTORA (2020)

### 5.3.3 Estudos de degradação com os óxidos sintetizados

O significativo efeito negativo do pH é explicado em termos do favorecimento da solubilização de ferro e da ocorrência de processos de catálise homogênea, ao mesmo tempo em que se admite que elevados valores de pH favorecem a formação dos oxi-hidróxidos de ferro, de menor atividade catalítica (XIAO et al., 2020)

Deste ponto de vista, o uso de óxidos pode parecer um contrassenso. Entretanto, é importante considerar que o uso de formas solúveis de ferro faz com que o alcance do processo seja limitado, no tempo e no espaço, em razão do seu rápido consumo. A catálise homogênea com Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>, por exemplo, envolve muitas reações secundárias indesejadas, que tornam o sistema bastante complexo e difícil de controlar (XIAO et al., 2020). Por outro lado, os óxidos de ferro estão disponíveis em vários horizontes do solo, podendo servir como fonte inesgotável de formas solúveis de ferro durante a aplicação do processo de remediação.

Adicionalmente, a ativação do persulfato por óxidos de ferro não só evita perturbações graves no ambiente do solo, causadas pelo calor ou à ativação

alcalina, mas também compensa as deficiências induzidas pela adição de íons de metal de transição, incluindo as condições estritamente ácidas e consumo excessivo de catalisadores (HUANG et al., 2019).

Tendo como base os resultados anteriores, novos estudos de degradação foram realizados em pH 3,50 e com persulfato em concentração de 700,0 mg L<sup>-1</sup>, desta vez utilizando-se todos os óxidos sintetizados.

Os resultados apresentados na FIGURA 18 mostram que os três óxidos permitiram uma eficiente degradação de atrazina, degradação esta que se diferencia bastante da propiciada pelo uso isolado de persulfato. Normalizando-se a degradação observada pela massa de óxido utilizada no estudo (FIGURA 18B), observa-se que ferrihidrita propicia uma degradação mais eficiente da atrazina, em decorrência da sua maior atividade catalítica frente a persulfato. O desvio médio entre as réplicas de cada ponto foi de 0,02.

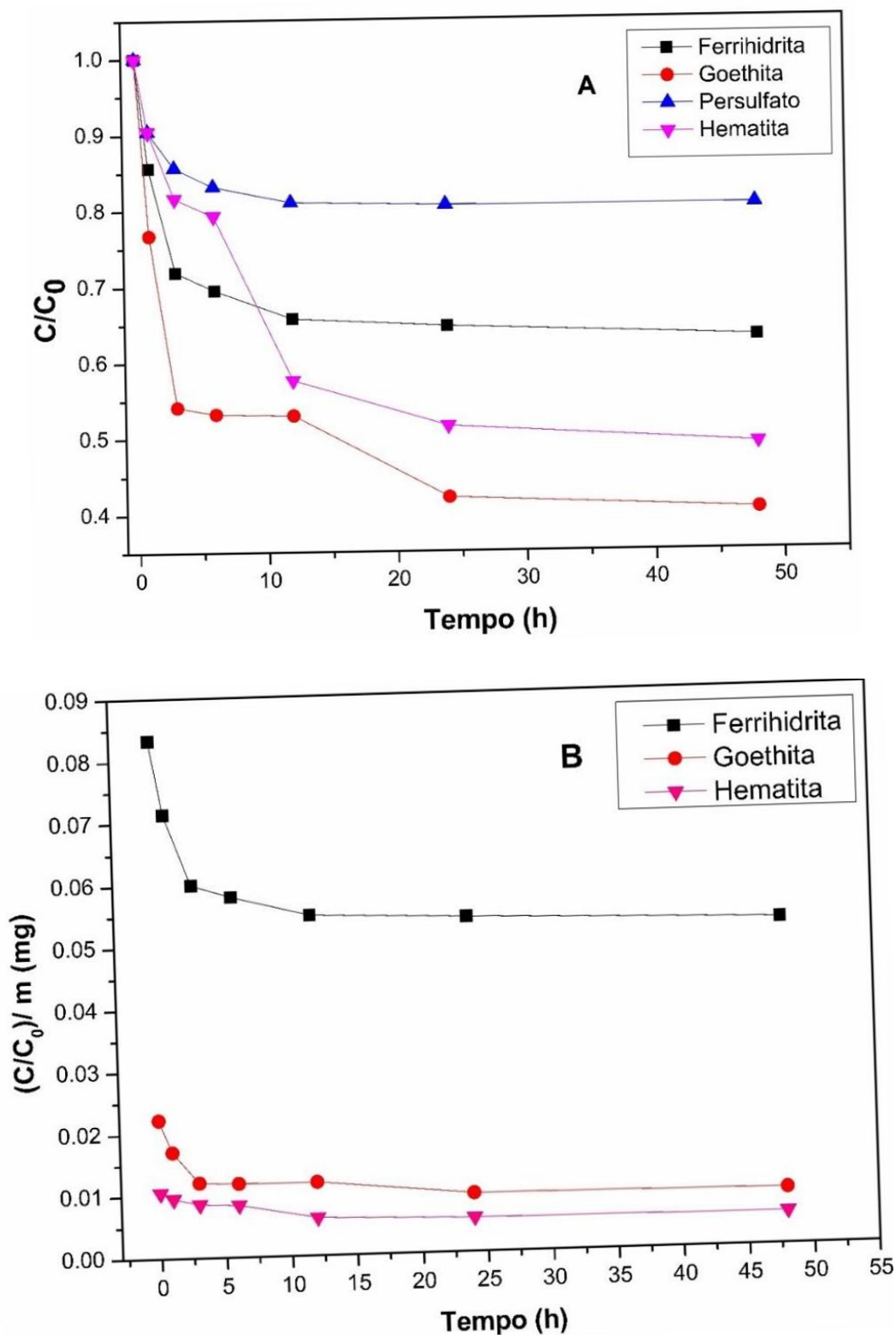
Como comentado anteriormente, essa maior atividade pode ser explicada em termos de maior disponibilidade de sítios catalíticos, o que favorece a catálise heterogênea, e da maior susceptibilidade a lixiviação de formas solúveis de ferro, o que favorece a catálise homogênea.

Outros estudos já associaram a elevada eficiência da ferrihidrita na ativação de persulfato à sua área superficial e à potencial liberação de Fe<sup>2+</sup> no meio reacional, a qual, apesar de lenta, permite eficiente remoção dos contaminantes (HUANG et al., 2019). XIAO e colaboradores relatam a remoção de 60% de 4-terc-butilfenol após 5 horas de reação, utilizando a combinação de 1 g L<sup>-1</sup> de ferrihidrita e 1 mmol de persulfato (XIAO et al., 2020).

Quando comparada a ação de óxidos cristalinos de menor área superficial, a ferrihidrita leva vantagem quanto a porcentagem de remoção e em menor tempo de degradação. De acordo com XIAO e colaboradores, por exemplo, a ativação de persulfato com goethita necessita maiores tempos de reação, o que faz com que degradação da ordem de 25% de benzeno seja observada somente após 32 dias de remediação (XIAO et al., 2020).



FIGURA 18: DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA COM PERSULFATO ATIVADO PELOS ÓXIDOS FERRIHIDRITA, GOETHITA, HEMATITA (A) E DEGRADAÇÃO NORMALIZADA PELA MASSA DE CATALISADOR (B).



\*Sendo C<sub>0</sub> a concentração inicial de atrazina (2000 µg L<sup>-1</sup>) e C a concentração após a degradação e o pH 3,5

FONTE: A AUTORA (2020)

Os óxidos cristalinos proporcionam uma degradação relativa bastante inferior, em razão da ativação de persulfato ser propiciada, em sua grande maioria, por processos de natureza heterogênea. Nestes casos, os sítios ativos que participam da decomposição de persulfato podem agir também como centros sequestrantes de radicais, o que impede a sua migração ao meio reacional e a degradação do contaminante, como observado por AHMAD et al. (2010). Neste contexto é importante ressaltar que diversas pesquisas afirmam que os óxidos de ferro com maiores áreas de superfície específica sempre apresentam mais sítios ativos para a adsorção e transformação de contaminantes orgânicos (HUANG et al., 2019).

Dentre os óxidos cristalinos, a goethita propiciou uma degradação mais eficiente de atrazina (aproximadamente 60 % em tratamentos de 48 h) (FIGURA 18A), o que é coerente com relatos da literatura, que mostram elevada eficiência do sistema goethita/persulfato na degradação de poluentes como nitrobenzeno (AHMAD et al., 2010) e corantes (LIN et al., 2016). De acordo com observações de AHMAD et al. (2010), a goethita é um óxido com capacidade para gerar radicais, tanto em pH ácido quanto em pH básico, em razão da liberação de íons ferro em ambos os meios reacionais.

De acordo com observações de HUANG e colaboradores, a eficiência de ativação dos óxidos de ferro é afetada, não apenas pela área superficial específica, mas também pelo conteúdo de ferro e o seu estado de valência (HUANG et al., 2019). Assim, poderia se imaginar que óxidos contendo Fe (II), como magnetita, pudessem ser mais ativos na decomposição de persulfato. Entretanto, estudos de degradação de 1-naftol mostraram maior eficiência do sistema goethita/persulfato, em relação ao sistema magnetita/persulfato, mesmo apresentando um menor teor de ferro. Trata-se de um resultado que confirma a maior relevância da área superficial disponível para catálise (HUANG et al., 2019).

A hematita é o segundo óxido de ferro mais encontrado na natureza, sendo um dos principais constituintes dos solos no Paraná (MELO et al., 2014). Os ensaios realizados com este óxido mostraram degradações da ordem de 50 %, após 48 h de reação. Diferentemente da ferrihidrita, a hematita permite degradações mais lentas nas primeiras horas de tratamento, as quais, entretanto, se prolongam por mais tempo. Esta observação se mostra coerente com uma

estrutura cristalina que não disponibiliza muitos sítios catalíticos, mas que se modifica com o tempo favorecendo a geração de radicais.

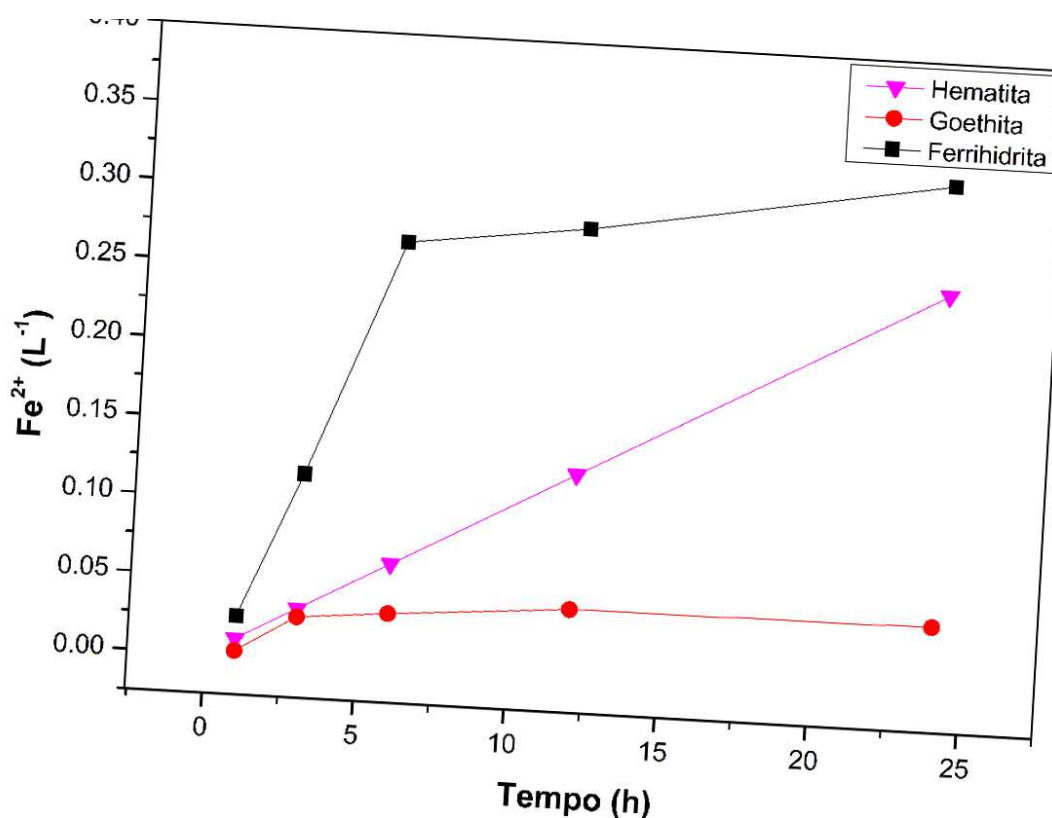
Quando se trata de catálise heterogênea, os tempos de reação são significativamente maiores do que os observados em processos homogêneos fundamentados no uso de reagentes em solução, em razão da baixa disponibilidade de sítios de catálise e da lenta liberação de formas solúveis de ferro. Este fator, junto com a elevada estabilidade do persulfato, faz com que as reações se sustentem por mais tempo, permitindo que as reações de oxidação continuem por longos períodos (WANG et al., 2020).

Para aumentar a velocidade de reação, muitos autores propõem o uso de técnicas combinadas, envolvendo, por exemplo, sistemas eletroquímicos (LIN et al., 2016) e processos assistidos por radiação (KAUR et al., 2019). De fato, a associação de processos melhora a eficiência de degradação, porém, nem todas as associações podem ser utilizadas na remediação de solos, com custos razoáveis.

De acordo com os resultados apresentados na FIGURA 19, a solubilização de ferro dos óxidos cristalinos foi relativamente pequena, particularmente para goethita. Por outro lado, a ferrihidrita em meio ácido (pH 3,50) disponibiliza a maior concentração relativa de formas solúveis de ferro, o que pode viabilizar processos de ativação de natureza homogênea. Isso explica o fato de a hematita, que libera baixas concentrações de ferro no início da reação, apresentar redução significativa de atrazina a partir de 6 horas de reação, enquanto na presença de ferrihidrita a reação se processa rapidamente nas primeiras horas de reação.

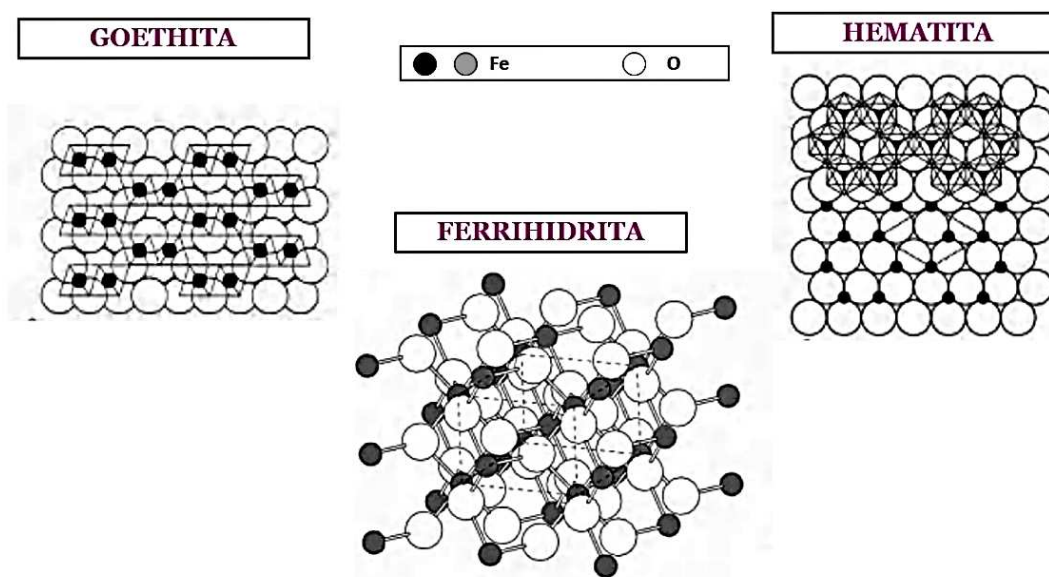
A este respeito, é relevante considerar que hematita e goethita possuem estruturas cristalinas complexas (FIGURA 20), a partir das quais é difícil solubilizar íons de ferro. Nestes casos, o processo deve ser mediado pela catálise heterogênea, usualmente mais lenta e com as reações acontecendo na superfície do mineral (OH et al., 2016; YAN et al., 2017). Por outro lado, a ferrihidrita possui uma estrutura amorfa de grande área superficial, o que pode favorecer a liberação de ferro e a ocorrência de processos de catálise homogênea.

FIGURA 19: SOLUBILIZAÇÃO DE  $\text{Fe}^{2+}$  EM PROCESSOS CATALISADOS POR HEMATITA, GOETHITA E FERRIHIDRITA (NORMALIZADO PELA MASSA)



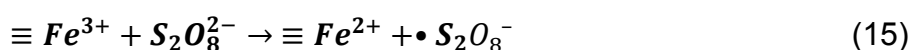
FONTE: A AUTORA (2020)

FIGURA 20: ESTRUTURA DOS ÓXIDOS MINERAIS GOETHITA, FERRIHIDRITA E HEMATITA



FONTE: CORNELL e SCHWERTMANN (2003), adaptado.

Dentre os óxidos cristalinos, a goethita apresentou melhor resultado nos estudos de degradação da atrazina, mesmo gerando as menores concentrações de formas solúveis de ferro. Trata-se de uma observação que evidencia a relevância da catálise heterogênea na ativação do persulfato, a qual é viabilizada pelas formas superficiais de ferro ( $\equiv\text{Fe}^{3+}$ ), como relatado por YAN et al. (2019). Nestes processos heterogêneos se admite uma ativação em duas etapas, tal como representado nas equações (15) e (16), (LU, 2000).



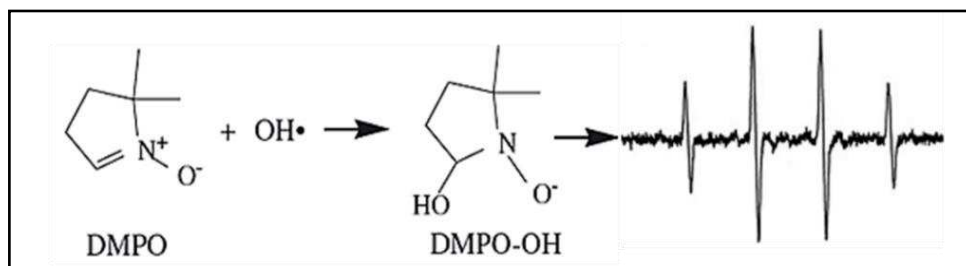
Os processos que ocorrem na superfície do catalisador possuem uma eficiência largamente influenciada pela área superficial específica e pelo teor e valência do ferro. Devido a goethita ter área superficial relevante, a eficiência da goethita como potencial ativador de persulfato pode ser confirmada pela degradação proporcionada por este óxido, como foi observado na FIGURA 18A, fato esse que já foi relatado em outro trabalho, no qual o sistema goethita/persulfato foi o que melhor removeu o contaminante 1-naftol em matriz aquosa (HUANG et al., 2019).

#### 5.4 MONITORAMENTO DE RADICAIS POR EPR

Para complementar os estudos de ativação de persulfato por óxidos de ferro, foi avaliada a formação de radicais durante os ensaios por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Esta técnica é uma ferramenta que permite a identificação e quantificação de uma série de radicais livres, incluindo aqueles gerados por processos oxidativos avançados (FANG et al., 2018).

Esses radicais podem ser identificados na presença de espécies capturadoras, que reagem com os radicais formando adutos mais estáveis que podem ser detectados pela técnica (SONG et al., 2019). Um dos capturadores mais utilizados é o N-óxido-5,5,-dimetil-1-pirrolina (DMPO), que ao reagir com os radicais gera adutos de sinal característico, como o apresentado na FIGURA 21, que mostra a reação entre DMPO e radical hidroxila (ALBERTI et al., 2009).

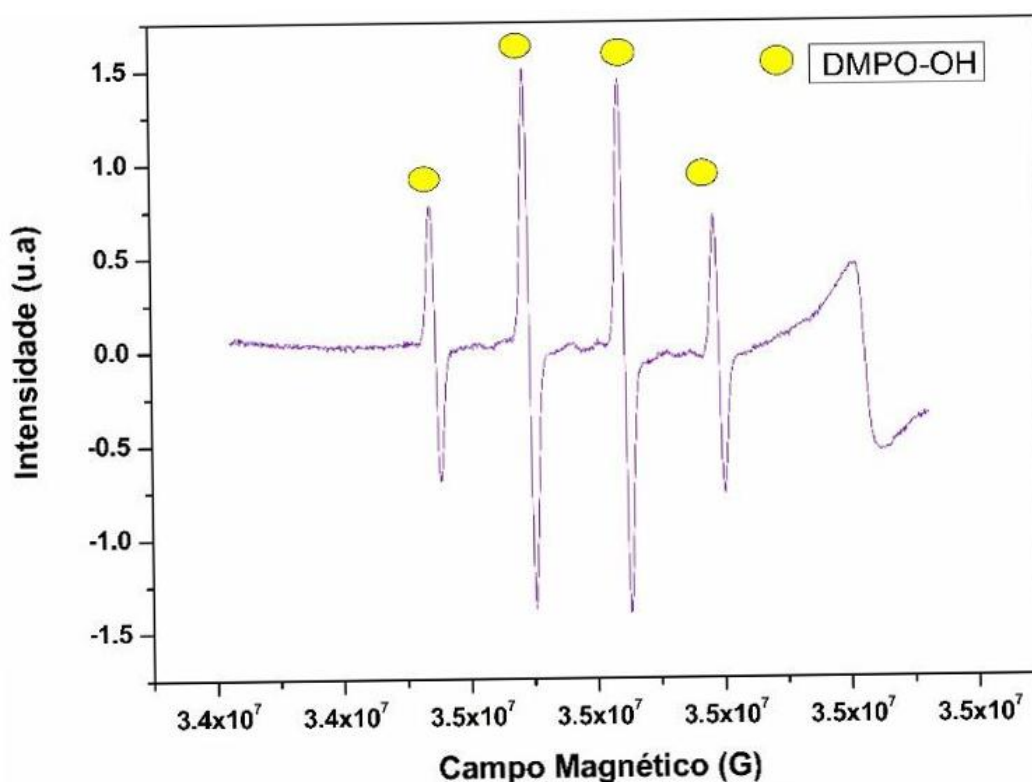
FIGURA 21: REAÇÃO ENTRE O CAPTURADOR DMPO E O RADICAL  $\cdot\text{OH}$  E O SINAL CARACTERÍSTICO DO ADUTO FORMADO



FONTE: ADAPTADO DE ALBERTI et al. (2009)

Os estudos foram realizados em diversas condições de pH, incluindo a melhor condição de degradação (pH próximo de 3) e os valores de pH das soluções de solo (5,13 para o solo Serra Geral e 6,80 para o solo Karst). Entretanto, o sinal característico de radical hidroxila somente foi observado nos estudos envolvendo ferrihidrita em pH 3,00 (FIGURA 22).

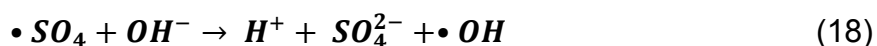
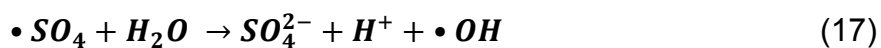
FIGURA 22: ESPECTRO DE EPR DO ADUTO DMPO-OH NOS ESTUDOS DE ATIVAÇÃO DE PERSULFATO COM FERRIHIDRITA (pH 3,5; 30 min)



FONTE: A AUTORA (2019)

Embora se esperasse a geração de outras formas radicalares (ex.  $\bullet\text{SO}_4$  e  $\bullet\text{S}_2\text{O}_8$ ), a geração exclusiva de radical hidroxila é coerente com muitos relatos da literatura. FU et al., 2017), por exemplo, relataram a formação prioritária de radical hidroxila em processos mediados por persulfato orientados à degradação de benzeno. Outros estudos evidenciam que tanto no solo, como na presença de minerais de ferro, o radical hidroxila se forma preferencialmente (FANG et al., 2018).

Outros estudos sugerem que em meio aquoso, o radical sulfato pode reagir com as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ou com os íons  $\text{OH}^-$  e gerar radicais hidroxila, de acordo com as equações (17) e (18), (YAN et al., 2015).

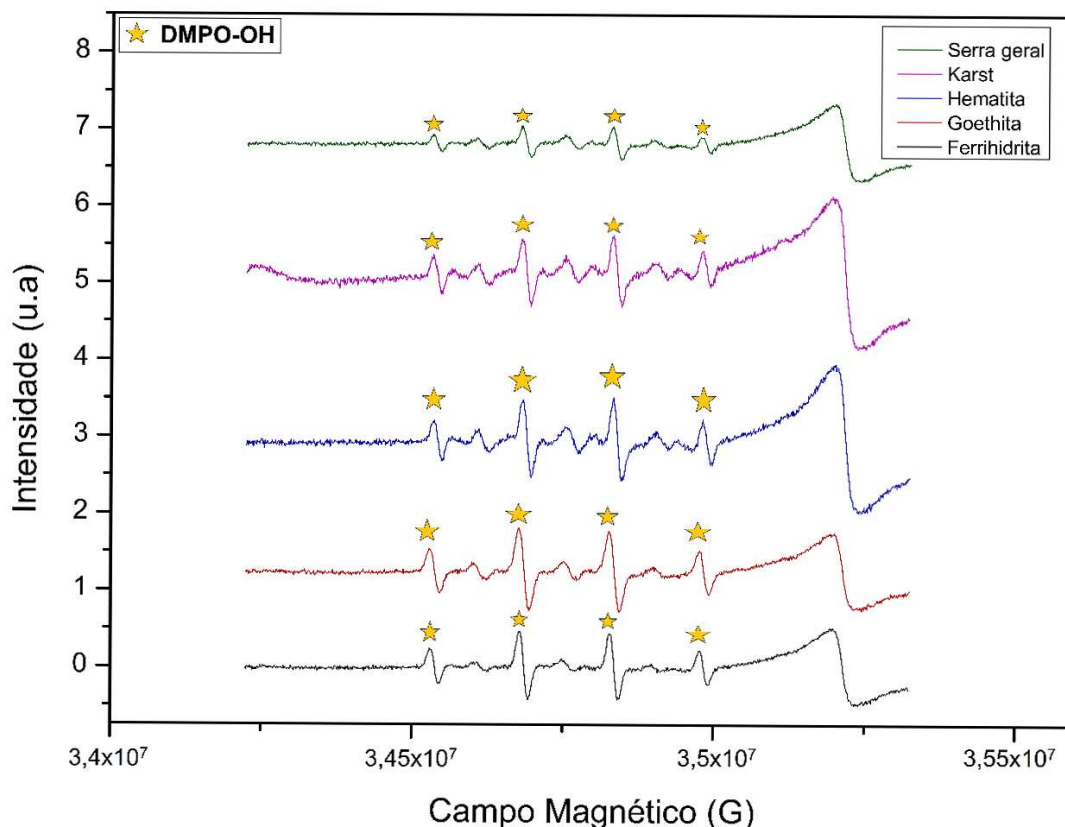


Em função de importante degradação ter sido observada na presença de todos os óxidos, estudos complementares foram realizados por EPR, com pouco sucesso. Em princípio, supunha-se que o contato direto entre os óxidos e o agente capturador de radicais (DMPO) poderia viabilizar a adsorção deste último na superfície do mineral, impedindo que os adutos fossem formados, como reportado por WANG et al., 2020). Por outro lado, alguns relatos indicam que o excesso de sítios ativos na superfície do óxido pode impedir que o radical deixe a sua superfície para reagir com o capturador (KAUR et al., 2019).

Baseado nos experimentos relatados por XIA et al. (2017), LIN et al. (2016) e (YAN et al., 2015), os estudos de EPR foram realizados após 24 h de reação, utilizando-se 50  $\mu\text{L}$  das amostras e 10  $\mu\text{L}$  de uma solução 40  $\text{mmol L}^{-1}$  de DMPO. Nestas condições foi possível observar o sinal característico de radical hidroxila, como ilustrado na FIGURA 23.

Todos os óxidos foram capazes de formar radical  $\bullet\text{OH}^-$ , provavelmente em decorrência de mecanismos homogêneos, que envolvem  $\text{Fe}^{2+}$  lixiviado, e heterogêneos, envolvendo a ação de uma superfície catalítica ( $\equiv\text{Fe}^{3+}$  e  $\equiv\text{Fe}^{2+}$ ), (XIA et al., 2017). A intensidade do sinal do radical hidroxila foi maior nas amostras de goethita e ferrihidrita, o que está de acordo com os resultados de degradação da atrazina.

FIGURA 23: ESPECTRO DA FORMAÇÃO DE RADICAIS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA



FONTE: A AUTORA (2020)

Os dois solos em estudo também evidenciaram a formação de radical hidroxila, porém em menor intensidade, provavelmente em razão da presença de substâncias orgânicas que, adsorvidas nas superfícies minerais, reprimem a ativação heterogênea (HUANG et al., 2019).

Este resultado permite prever que a ativação de persulfato pelos minerais nativos dos solos seja possível, sem a necessidade de agentes auxiliares ou de adição de formas solúveis de ferro. De qualquer forma, estudos específicos devem ser realizados, em razão de características também peculiares de cada solo, dentre as que destacam o pH e a capacidade de tamponamento (ZHAO et al., 2013), a presença de matéria orgânica e de óxidos de manganês e alumínio, que são características que podem alterar a eficiência de degradação do contaminante (CHEN et al., 2018).

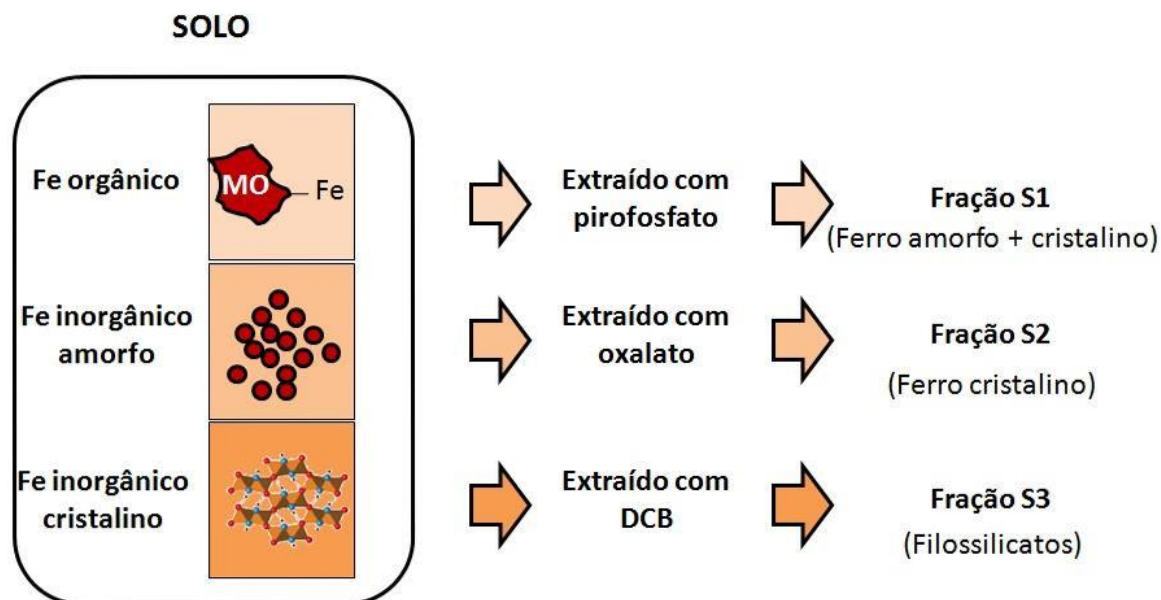


## 5.5 FRACIONAMENTO DO SOLO

Em matrizes complexas como o solo, muitas variáveis podem ter influência na dinâmica e na degradação de um contaminante orgânico. Assim, além das propriedades físico-químicas do poluente, pode-se destacar as características de cada solo, incluindo a presença de substâncias naturais que podem agir como catalisadores do processo de oxidação (FERREIRA et al., 2017) ou como interferentes na geração e atuação dos radicais (AHMAD et al., 2010).

Neste trabalho, os solos em estudo foram submetidos a três extrações sequenciais, de acordo com a representação da FIGURA 24. A primeira extração envolveu o uso de pirofosfato de sódio, que permite a solubilização da matéria orgânica mais lábil e, conseqüentemente, a extração do ferro associado a ela. A segunda etapa de extração foi realizada com oxalato de amônio em meio ácido, que provoca a dissolução dos minerais amorfos, incluindo a ferrihidrita (Fe-amorfo), enquanto a terceira extração foi realizada com mistura ditionito-citrato-bicarbonato, que solubiliza óxidos minerais cristalinos (Fe-cristalino). (HUANG et al., 2012; AMONETTE et al., 1994).

FIGURA 24: ETAPAS DE EXTRAÇÃO DAS FRAÇÕES MINERAIS DO SOLO E INDICAÇÃO DA FASE RESIDUAL APÓS CADA EXTRAÇÃO



FONTE: A AUTORA (2020)

De acordo com o aspecto apresentado por cada uma destas frações (FIGURA 25), os óxidos cristalinos que dão cor ao solo são eficientemente removidos na última etapa de extração, o que leva à obtenção de minerais filossilicatados da fração argila, como caulinita, esmectita e óxidos de alumínio

FIGURA 25: ASPECTO DOS SOLOS AO FINAL DAS ETAPAS DE EXTRAÇÃO SEQUENCIAL



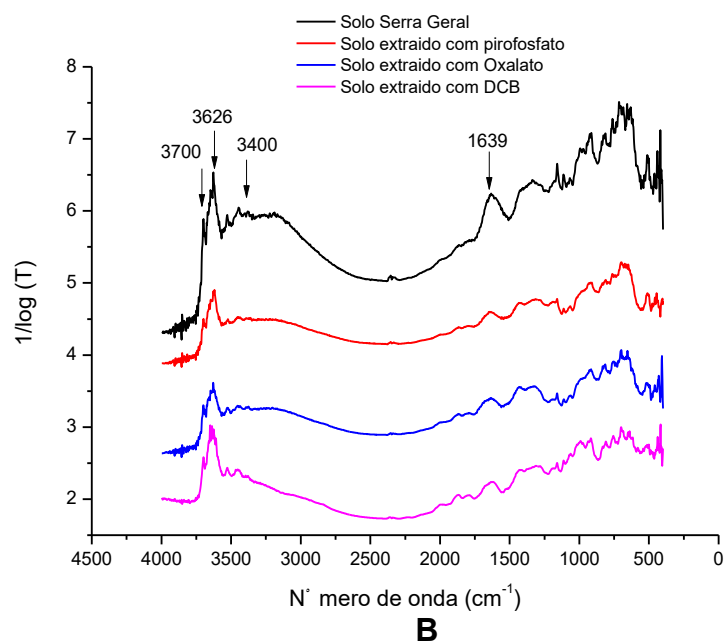
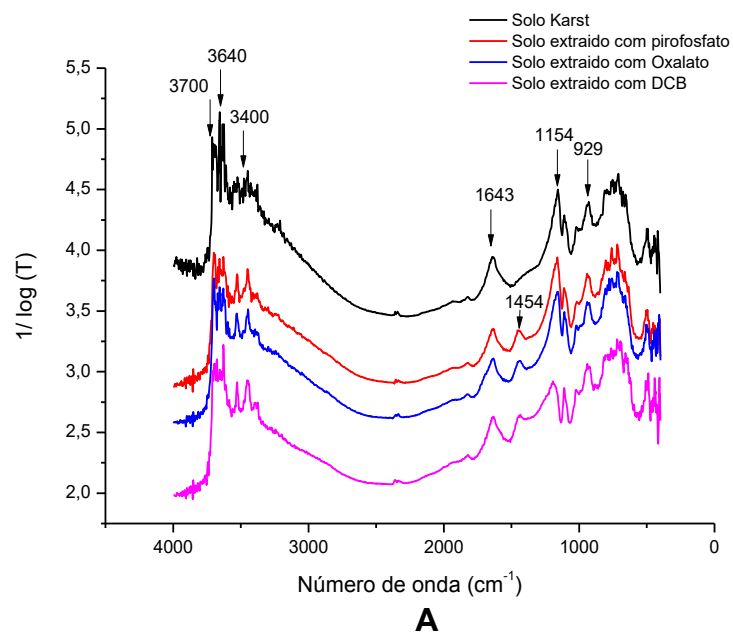
FONTE: A AUTORA (2020)

O solo e cada uma das frações foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (DRIFT), obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 26. Os espectros do solo Karst (FIGURA 26A) não evidenciam sinais característicos da fração orgânica, usualmente representada por bandas na região compreendida entre 2950 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  associadas ao estiramento da ligação C-H de alifáticos. Em compensação, são bastante evidentes as bandas centradas em 3700 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídas aos grupos Al-OH e Si-OH em minerais como caulinita e esmectita. Da mesma forma, a presença de uma banda larga e difusa centrada em 3400  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a grupos hidroxila da água e das diversas formas minerais. Merecem destaque também as bandas centradas em 1154 e 929  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas a grupos superficiais de estruturas minerais, como Si-O.

A banda que corresponde ao estiramento assimétrico da ligação C=O de grupos carboxílicos da matéria orgânica do solo usualmente é evidenciada na

região de  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Neste caso, a presença de uma banda em  $1643\text{ cm}^{-1}$  pode corresponder a um deslocamento desta banda, em razão da interação entre grupos carboxílicos e a fração inorgânica, constituída, por exemplo, de óxidos de ferro ou alumínio (DICK et al., 2003).

FIGURA 26: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO MÉDIO DAS FRAÇÕES DO SOLO (A) KARST E (B) SERRA GERAL



FONTE: A AUTORA (2020)

O processo de extração sequencial não modificou substancialmente o perfil espectral. Entretanto, observa-se uma melhor definição na região compreendida entre 3700 e 3400  $\text{cm}^{-1}$ , para a FIGURA 26A, constatando-se bandas características de minerais como caulinita. Também se observa o surgimento de um sinal centrado em 1454  $\text{cm}^{-1}$ , a intensificação de algumas bandas e a diminuição da intensidade de outras, modificações estas que, entretanto, ainda não puderam ser atribuídas com exatidão.

Os espectros do solo Serra Geral (FIGURA 26B) mostram alguma semelhança com os do solo anterior, porém evidenciando uma composição mineral diferente, provavelmente em decorrência da presença de goethita e de filosilicatos da família da caulinita e esmectita.

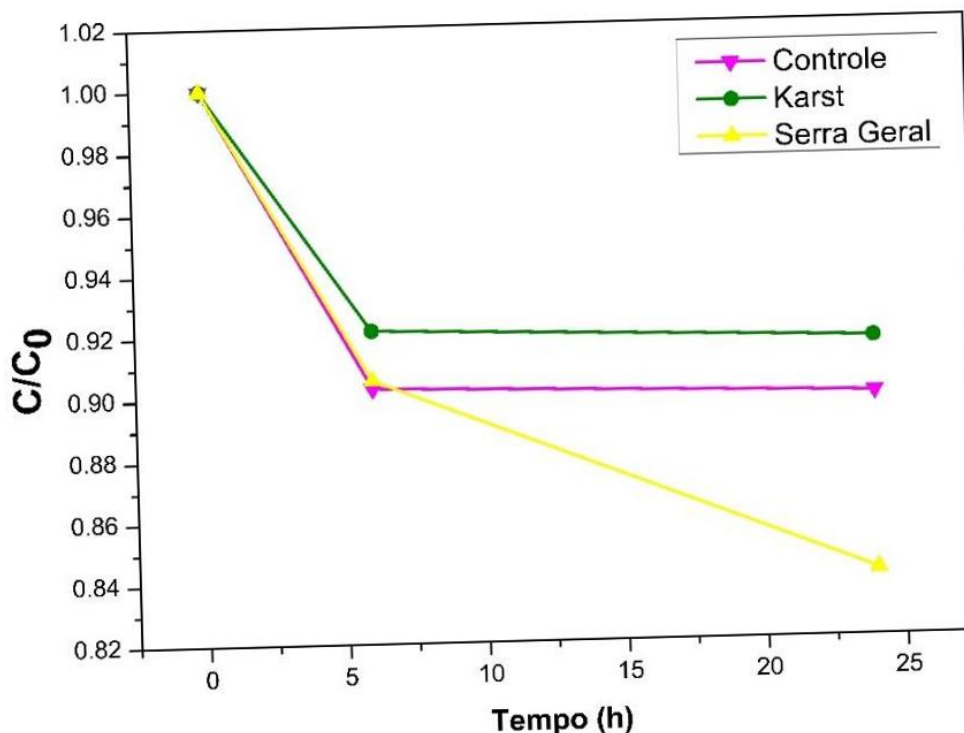
## 5.6 DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA COM PERSULFATO NA PRESENÇA DAS FRAÇÕES DO SOLO

Objetivando avaliar a potencialidade dos solos e das suas diversas frações em relação à ativação de persulfato e à degradação de atrazina, estudos foram realizados na presença de 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de atrazina, 700,0  $\text{mg L}^{-1}$  de persulfato e 0,5000 g de cada fração, em um volume final de 10,0 mL. O controle é apenas persulfato de potássio e água.

Inicialmente foi avaliada a atividade dos solos, obtendo-se os resultados apresentados na FIGURA 27. De acordo com estes resultados, a degradação de atrazina no solo foi discreta, não se diferenciando significativamente da degradação proporcionada pela ação isolada do persulfato (controle), provavelmente em razão do processo ter sido aplicado por apenas 24 h.

De maneira geral, os processos mediados por formas minerais de ferro presentes no solo mostram cinéticas menos favoráveis, em razão da complexidade dos processos heterogêneos e da usual interferência por parte de outros constituintes do solo (ex. matéria orgânica). Desta forma, a remediação de solos contaminados envolve tratamentos que se prolongam por dias, como no caso da degradação de 4-bromo-2-clorofenol (ZHOU et al., 2019; ZHU et al., 2017) e nitrobenzeno (AHMAD et al., 2008), até meses, como no caso de HPAs (ZHAO et al., 2013).

FIGURA 27: DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA NOS SOLOS KARST E SERRA GERAL



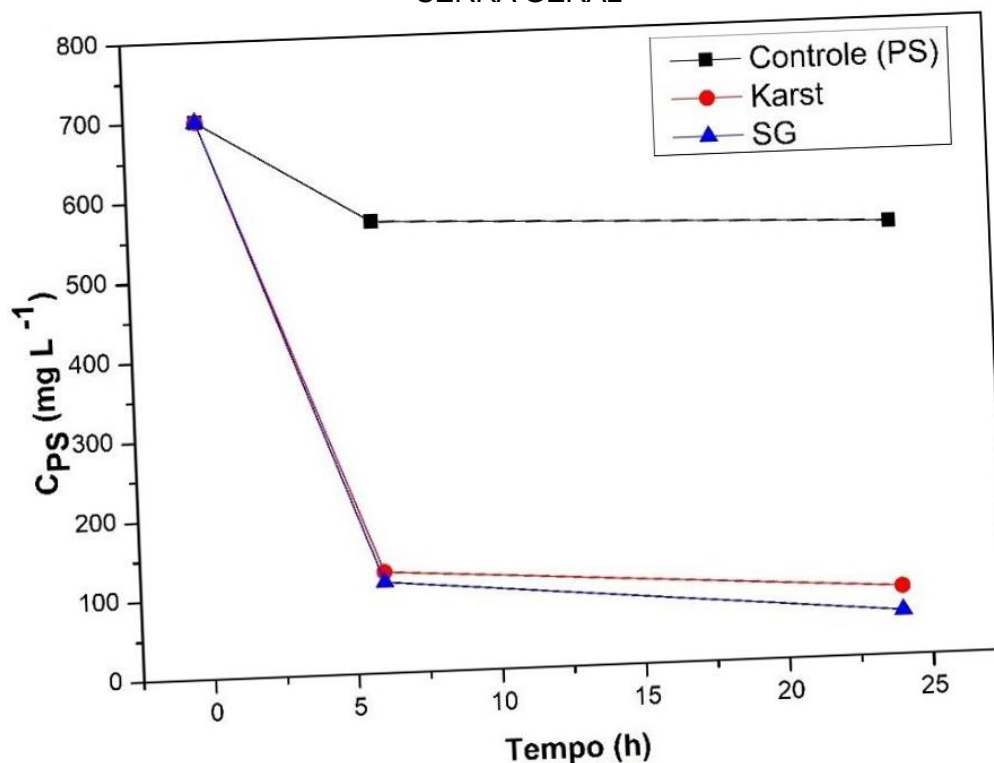
\*Desvio médio entre as concentrações das réplicas foi de 0,04 e o pH 3,5

FONTE: A AUTORA (2020)

Neste processo, a decomposição de persulfato foi bastante significativa nas primeiras 5 horas de tratamento, mantendo-se praticamente constante a partir desse momento (FIGURA 28). A degradação de atrazina também foi mais pronunciada nas primeiras horas de tratamento, mas não foi proporcional à decomposição do persulfato, o que confirma grande interferência por parte de outros constituintes do solo, particularmente a matéria orgânica.

De acordo com observações de FANG et al. (2018), são as interações entre persulfato e a matéria orgânica as que controlam a persistência, distância de transporte e eficiência de remediação das tecnologias ISCO que envolvem o uso de persulfato. De acordo com o mesmo autor, estudos realizados com solos com baixo teor de matéria orgânica mostraram a formação de radicais sulfato e hidroxila mesmo após 21 dias de tratamento, enquanto em solos com maior teor de matéria orgânica a formação de radicais decresceu com o passar do tempo, até cessar completamente em 11 dias de tratamento. Dessa forma, efeito da matéria orgânica não pode ser desconsiderado.

FIGURA 28: DECOMPOSIÇÃO DE PERSULFATO NOS SOLOS TOTAIS (KARST E SERRA GERAL)



\* pH 3,5, controle de  $S_2O_8^{2-}$  700 mg L<sup>-1</sup> e água (10 mL)

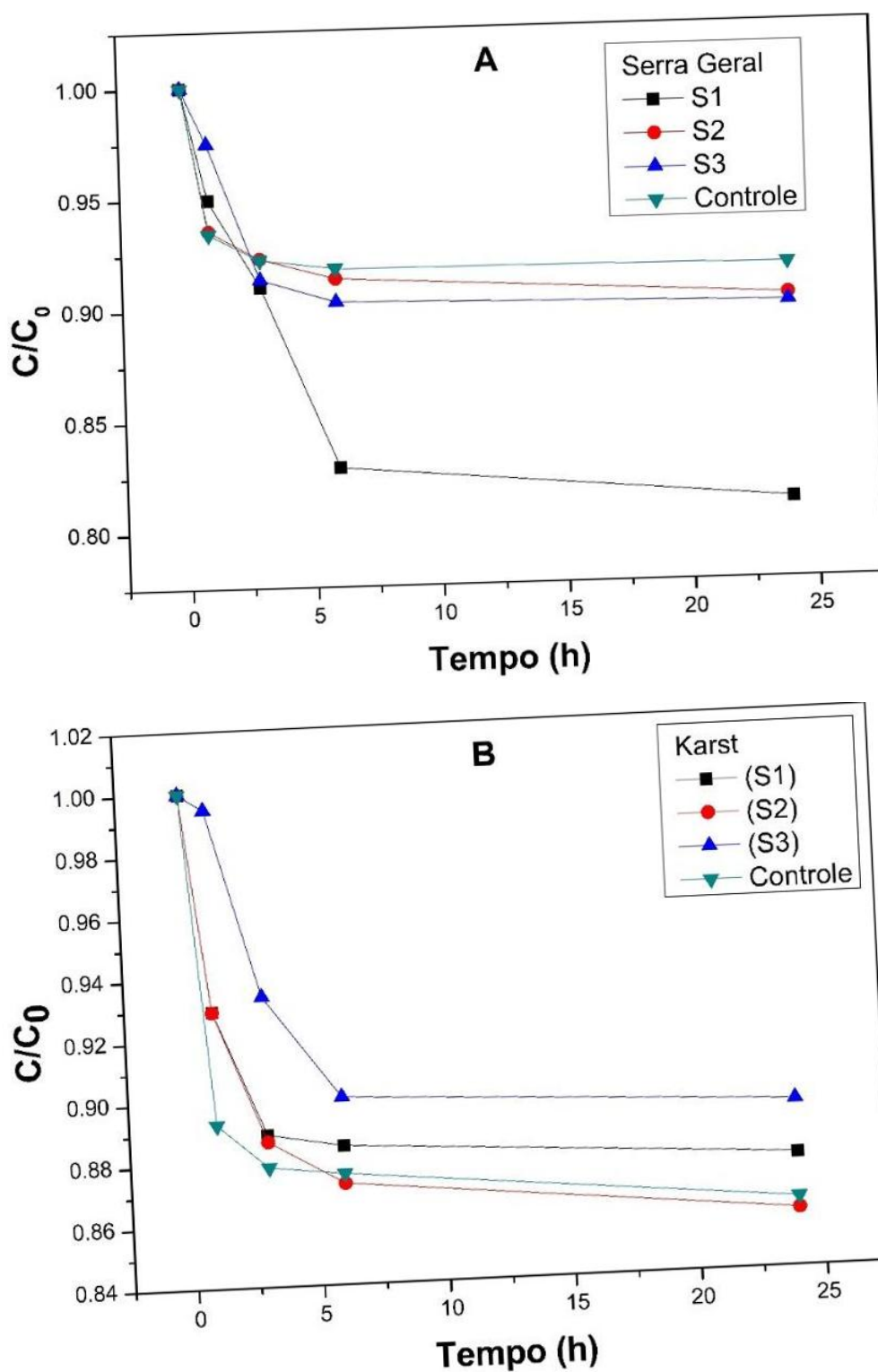
FONTE: A AUTORA

Conforme mostrado pelos estudos realizados por EPR, os solos permitem a ativação de persulfato e a concomitante formação de radicais. Desta forma, a baixa eficiência de degradação observada também pode ser devida a interferência por parte dos constituintes do solo. Muitos experimentos revelaram que a eficiência de oxidação é limitada por vários fatores do solo, como conteúdo de carbonato, matriz geral do solo e disponibilidade dos poluentes (MONFORT et al., 2019), além da já citada matéria orgânica, que possui grande importância no sucesso da remediação por ISCO. Radicais sulfato podem atacar preferencialmente as moléculas orgânicas da MO, como por exemplo os ácidos húmicos, competindo com os poluentes durante a reação de oxidação e afetando a eficiência de remoção dos poluentes alvo (CHEN et al., 2018; ZHOU et al., 2019).

Dentro das limitações dos sistemas de degradação de atrazina nos solos, pode-se observar que o solo Serra Geral propiciou uma degradação mais eficiente do que o solo Karst, embora tenha maior teor de argila e matéria orgânica.

Nos estudos envolvendo as frações do solo foram obtidos os resultados apresentados na FIGURA 29. O desvio médio entre as réplicas foi de 0,04 para o solo Serra Geral e de 0,03 para o solo Karst.

FIGURA 29: DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA NAS FRAÇÕES DOS SOLOS SERRA GERAL (A) E KARST (B)



\*Desvio médio entre as concentrações das réplicas foi de 0,04 e o pH 3,5

FONTE: A AUTORA (2020)

Nos estudos envolvendo o solo Serra Geral (FIGURA 29A), as frações S2 e S3 apresentaram uma eficiência de degradação muito próxima à do controle com persulfato, principalmente levando-se em consideração o desvio típico observado no estudo, que foi da ordem de 15%. O melhor resultado foi apresentado pela fração S1, a qual, embora isenta das formas mais lábeis de ferro, apresenta uma baixa concentração de matéria orgânica, o que pode favorecer o processo de degradação (YAN et al., 2015). Em geral, a presença de matéria orgânica interfere na degradação dos poluentes, consumindo persulfato e espécies radicalares geradas no processo (CHEN et al., 2018). Assim, estudos indicam uma significativa melhora na degradação de poluentes, quando a matéria orgânica é previamente removida do solo (USMAN et al., 2012).

Por outro lado, a eliminação de uma boa parcela da matéria orgânica pode favorecer a degradação do poluente, em razão de minimizar interações (ex. adsorção) que diminuem o acesso dos agentes oxidantes. De acordo com observações de LIAO et al. (2019), as diferentes frações do solo interagem de forma diferenciada com os poluentes, o que pode modificar o mecanismo de oxidação dos contaminantes orgânicos e influenciar a taxa de remoção total desses poluentes no solo.

A baixa eficiência de degradação observada para a fração S2 pode ser explicada em termos da usual lenta velocidade de reação dos processos catalisados por óxidos cristalinos, os quais costumam manifestar um poder catalítico significativo após vários dias de tratamento.

Nos estudos envolvendo o solo Karst (FIGURA 29B), nenhuma das frações mostrou eficiência de degradação superior à do controle, o que é coerente com a baixa eficiência de degradação observada nos estudos envolvendo solo não modificado (FIGURA 27). Esta baixa eficiência pode ser explicada pela menor concentração de ferro mineral neste solo, assim como pelos aspectos cinéticos associados às reações envolvendo óxidos de ferro.

De acordo com os resultados apresentados na FIGURA 29, com exceção da fração S3 do solo Karst, todas as frações de solo permitiram uma eficiente

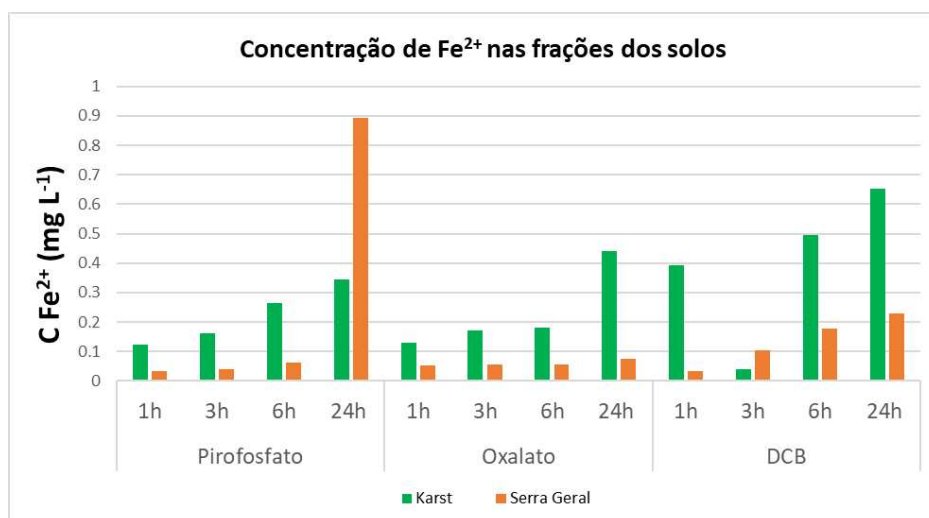


decomposição de persulfato nas primeiras horas de degradação, estabilizando posteriormente. Entretanto, assim como nos estudos envolvendo solos, a degradação de atrazina não foi proporcional, em razão da já comentada influência de outros constituintes do solo.

O estudo foi complementado pela determinação de ferro (II) solubilizado durante a aplicação do processo, observando-se os resultados apresentados na FIGURA 30. Particularmente interessante se mostra a evolução da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na fração S1 do solo Serra Geral, que aumenta significativamente nos últimos tempos monitorados.

De acordo com os resultados apresentados na TABELA 6, o pH se mantém em condições ácidas durante todo o tratamento com esta fração, o que pode disponibilizar ferro solúvel a partir dos óxidos, principalmente a ferrihidrita. Na presença de persulfato, entretanto, o  $\text{Fe}^{2+}$  é oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$ , o que não justificaria o acúmulo de  $\text{Fe}^{2+}$  no decorrer do processo, a menos que a concentração residual de persulfato não seja suficiente para viabilizar esta reação. Como a concentração de persulfato cai abruptamente na primeira hora de reação (FIGURA 29), intervalo em que se observa a maior degradação de atrazina (FIGURA 29), é possível conjecturar que o processo estabiliza rapidamente em razão da falta de persulfato, o que aponta para a necessidade de elevadas concentrações deste agente.

FIGURA 30: LIBERAÇÃO DE  $\text{Fe}^{2+}$  DURANTE A DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA NAS FRAÇÕES DOS SOLOS KARST E SERRA GERAL



FONTE: A AUTORA (2020)

TABELA 6: VARIAÇÃO NOS VALORES DE pH NOS SOLOS DURANTE A DEGRADAÇÃO DE ATRAZINA

Solo	pH natural	pH inicial	pH final
<b>Karst</b>	6,80 ± 0,01	3,50 ± 0,01	3,72 ± 0,01
Fração S1	6,17 ± 0,01	2,80 ± 0,05	2,75 ± 0,01
Fração S2	6,97 ± 0,01	2,93 ± 0,01	2,94 ± 0,01
Fração S3	8,49 ± 0,01	5,40 ± 0,02	5,80 ± 0,03
<b>Serra Geral</b>	5,13 ± 0,01	2,90 ± 0,02	2,96 ± 0,03
Fração S1	6,41 ± 0,01	2,80 ± 0,02	2,68 ± 0,01
Fração S2	6,31 ± 0,01	2,74 ± 0,02	2,71 ± 0,01
Fração S3	8,02 ± 0,01	4,29 ± 0,02	4,23 ± 0,01

FONTE: A AUTORA (2020)

Em geral, os solos brasileiros se mostram bastante apropriados para a remediação fundamentada no uso de persulfato, em razão de conter elevados teores de ferro mineral e de serem levemente ácidos (FERREIRA et al., 2017). Como observado em muitos trabalhos (SONG et al., 2019), o uso de persulfato provoca, ainda, uma significativa diminuição no pH do solo (Tabela 6), o que favorece a solubilização de ferro e viabiliza processos de catálise homogênea. Por outro lado, a decomposição produtiva de persulfato é muito mais lenta em meio ácido, o que diminui significativamente a geração de radicais (AHMAD et al., 2008). Levando em consideração estes antecedentes, é possível assumir que o uso de sistemas de adições contínuas de persulfato seja mais indicado do que o uso de elevadas concentrações deste agente.

É relevante salientar, finalmente, que o uso de persulfato pode provocar a salinização do solo (SONG et al., 2019), em decorrência do acúmulo de persulfato residual (DEVI et al., 2016; XIAO et al., 2020). Adicionalmente, admite-se que o uso de persulfato possa afetar as comunidades microbianas do solo, impactando negativamente a diversidade e os processos enzimáticos que regem a saúde da fauna microbiana (SONG et al., 2019). Por estes motivos, mesmo que o persulfato permita a degradação de contaminantes orgânicos e a geração de produtos de transformação menos tóxicos (CHEN et al., 2018), o seu uso deve ser avaliado com cautela, principalmente levando em consideração a relação custo/benefício.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, os óxidos de ferro mostram uma elevada atividade catalítica frente ao persulfato, o que permite a geração de formas radicalares que promovem a degradação de substratos orgânicos.

Em função da sua natureza amorfa e maior área superficial, a Ferrihidrita se mostra mais eficiente na ativação de persulfato, provavelmente em decorrência de mecanismos heterogêneos e homogêneos. Estes últimos são favorecidos pela solubilização de espécies iônicas de ferro, particularmente Fe (II).

Óxidos cristalinos, como goethita e hematita, favorecem reações de catálise heterogênea, mediadas por grupos superficiais ( $\equiv\text{Fe}^{3+}$ ). Estas reações mostram cinéticas menos favoráveis do que as análogas em meio homogêneo, o que usualmente resulta na necessidade de longos tempos de tratamento.

É importante salientar que, embora o processo de ativação de persulfato necessariamente implique a formação de radical sulfato, somente o radical hidroxila foi detectado por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, provavelmente em razão da favorável hidrólise de radical sulfato e do aduto DMPO-SO<sub>4</sub><sup>-</sup> em solução aquosa.

O fracionamento do solo viabilizou a eliminação sequencial das diversas formas de ferro presentes no solo, o que permitiu uma avaliação um pouco mais detalhada sobre a participação de cada uma na ativação de persulfato. Os estudos confirmaram a maior atividade da ferrihidrita, o relevante efeito negativo da matéria orgânica e o desfavorecimento cinéticos dos processos envolvendo os óxidos cristalinos.

Em função destes antecedentes, admite-se que persulfato apresente um bom potencial de aplicação na remediação *in-situ* de solos contaminados, recorrendo à ativação mediada por formas minerais de ferro. Entretanto, é necessário considerar que existem muitos fatores que podem interferir na formação de radicais e na sua capacidade de degradação, com destaque para a presença de espécies que favorecem a decomposição improdutiva de persulfato ou que sequestram os radicais formados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, M.; OF, M.; IN, S.; ENGINEERING, E. Persulfate Activation By Major Soil Minerals, 46 f. **Thesis**, (Master of Science in Environmental Engineering), Washington State University, Washington, December, 2008.

AHMAD, M.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Persulfate activation by subsurface minerals. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 115, n. 1–4, p. 34–45, 2010.

AHMAD, M.; TEEL, A. L.; WATTS, R. J. Mechanism of persulfate activation by phenols. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n.11, p. 5864-5871, 2013.

ALBERTI, A.; AMORATI, R.; CAMPREDON, M.; et al. Antioxidant activity of some simple phenols present in olive oil. **Acta Alimentaria**, v. 38, n. 4, p. 427–436, 2009.

ALMEIDA LAGE, A. L.; RIBEIRO, J. M.; DE SOUZA-FAGUNDES, E. M.; BRUGNERA, M. F.; MARTINS, D. C. DA S. Efficient atrazine degradation catalyzed by manganese porphyrins: Determination of atrazine degradation products and their toxicity evaluation by human blood cells test models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 378, p. 120748, 2019.

AMONETTE, J. E.; ZELAZNY, L. W.; DAHLGREN, R. A. Quantification of Allophane and Imogolite. **Quantitative Methods in Soil Mineralogy**, Soil Science Society of America, February, 1994.

ANDRADE, J. DE A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, v. 35, n. 3, p. 17–43, 2010.

APHA, Method 3500-Fe B- Iron phenanthroline method, In: Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., p. 3-6, 2003.

BESHA, A. T.; BEKELE, D. N.; NAIDU, R.; CHADALAVADA, S. Recent advances in surfactant-enhanced In-Situ Chemical Oxidation for the remediation of non-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers. **Environmental Technology and Innovation**, v. 9, p. 303–322, 2018.

CHEN, L.; HU, X.; CAI, T.; et al. Degradation of Triclosan in soils by thermally activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation (ISCO). **Chemical Engineering Journal**, p. 344–352, 2019. Elsevier B.V.

CHEN, L.; HU, X.; YANG, Y.; et al. Degradation of atrazine and structurally related s-triazine herbicides in soils by ferrous-activated persulfate: Kinetics, mechanisms and soil-types effects. **Chemical Engineering Journal**, v. 351, p. 523–531, 2018.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses: second ed.** WILEY-VCH ed. 2003.

CUNHA; LUIZ FERNANDO JORGE. **Mapeamento da pluma de contaminação**

**em depósitos de resíduos da indústria de couro, através de métodos geofísicos- dois casos em mato grosso.**, 2005. Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT).

CYCONÍ, M.; MROZIK, A.; PIOTROWSKA-SEGET, Z. Bioaugmentation as a strategy for the remediation of pesticide-polluted soil: A review. **Chemosphere**, v. 172, p. 52–71, 2017.

DELLA-FLORA, I. K.; DUPONT, G. K.; CLERICI, N. J.; et al. Uma revisão das tecnologias de bioestimulação orgânica de solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 72256–72269, 2020.

DEVI, P.; DAS, U.; DALAI, A. K. In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems. **Science of the Total Environment**, 2016.

DIAGBOYA, P. N.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Distribution and interactions of pentachlorophenol in soils: The roles of soil iron oxides and organic matter. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 191, p. 99–106, 2016.

DICK, D. P.; SANTOS, J. H. Z.; FERRANTI, E. M. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern brazilian soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p. 29–39, 2003.

DO CARMO, D. A.; DO CARMO, A. P. B.; PIRES, J. M. B.; OLIVEIRA, J. L. M. Comportamento ambiental e toxicidade dos herbicidas atrazina e simazina. **Revista Ambiente e Agua**, v. 8, n. 1, p. 133–143, 2013.

DUAN, X.; SUN, H.; KANG, J.; et al. Insights into Heterogeneous Catalysis of Persulfate Activation on Dimensional-Structured Nanocarbons. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 8, p. 4629–4636, 2015.

FANG, G.; CHEN, X.; WU, W.; et al. Mechanisms of Interaction between Persulfate and Soil Constituents: Activation, Free Radical Formation, Conversion, and Identification. **Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 24, p. 14352–14361, 2018.

FELIX, F. F.; NAVICKIENE, S.; DÓREA, H. S. Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) como Indicadores da Qualidade dos Solos. **Revista da Fapese**, v. 3, n. 2, p. 39–62, 2007.

FERNANDES, A. F. T.; WANG, P.; STALEY, C.; et al. Impact of Atrazine Exposure on the Microbial Community Structure in a Brazilian Tropical Latosol Soil. **Microbes and Environments**, v. 35, n. 2, p. n/a, 2020

FERREIRA, I. D.; PRIETO, T.; FREITAS, J. G.; et al. Natural Persulfate Activation for Anthracene Remediation in Tropical Environments. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 228, n. 4, 2017.

FITZGERALD, L.; WIKOFF, D. S. Persistent Organic Pollutants. **Encyclopedia of Toxicology: Third Edition**. p.820–825, 2014.

FU, X.; GU, X.; LU, S.; et al. Benzene oxidation by Fe(III)-activated percarbonate:

matrix-constituent effects and degradation pathways. **Chemical Engineering Journal**, v. 309, p. 22–29, 2017.

FURMAN, O. S.; TEEL, A. L.; AHMAD, M.; MERKER, M. C.; WATTS, R. J. Effect of basicity on persulfate reactivity. **Journal of Environmental Engineering**, v. 137, n. 4, p.241-247, 2011.

HUANG, P.M; LI, Y.; SUMNER, M.E. Handbook of soil sciences: properties and processes. **Choice Reviews Online**, v. 49, n. 10, p. 49-5685-49–5685, 2012. American Library Association.

HEAD, N. A.; GERHARD, J. I.; INGLIS, A. M.; et al. Field test of electrokinetically-delivered thermally activated persulfate for remediation of chlorinated solvents in clay. **Water Research**, v.183, p.116061, 2020.

HUANG, D.; WANG, T.; ZHU, K.; et al. Low-molecular-weight organic acids impede the degradation of naphthol in iron oxides/persulfate systems: Implications for research experiments in pure conditions. **Chemosphere**, v. 225, p. 1–8, 2019.

IBAMA. Portal de dados abertos sobre agrotóxicos. Disponível em: <<https://www.ibama.gov.br/agrotoxicos>> Acesso em: 18 de junho de 2019.

IKE, I. A.; LINDEN, K. G.; ORBELL, J. D.; DUKE, M. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 338, p. 651-669, 2018.

INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER (INCA), **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – HPA**, Ministério da Saúde, 2018. Disponível em <<https://www.inca.gov.br/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/poluentes/hidrocarbonetos-policiclicos-aromaticos-hpa>>

JI, Y.; DONG, C.; KONG, D.; LU, J.; ZHOU, Q. Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 45–54, 2015.

JIANG, C.; YANG, Y.; ZHANG, L.; et al. Degradation of Atrazine, Simazine and Ametryn in an arable soil using thermal-activated persulfate oxidation process: Optimization, kinetics, and degradation pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123201, 2020.

JIANG, C.; YANG, Y.; ZHANG, L.; et al. Degradation of Atrazine, Simazine and Ametryn in an arable soil using thermal-activated persulfate oxidation process: Optimization, kinetics, and degradation pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, p. 123201, 2020.

KAPP, R. W. Toxic Substances Control Act. **Encyclopedia of Toxicology: Third Edition**. p.766–769, 2014.

KAUR, B.; KUNTUS, L.; TIKKER, P.; et al. Photo-induced oxidation of ceftriaxone by persulfate in the presence of iron oxides. **Science of the Total Environment**, v. 676, p. 165–175, 2019.

KHAN, M. A. I.; BISWAS, B.; SMITH, E.; NAIDU, R.; MEGHARAJ, M. Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil—a review. **Chemosphere**, v. 212, p. 755–767, 2018.

KOLTHOFF, I. M.; CARR, E. M. Volumetric Determination of Persulfate in the Presence of Organic Substances. **Analytical Chemistry**, v. 25, n. 2, p. 298–301, 1953.

KUPPUSAMY, S.; THAVAMANI, P.; VENKATESWARLU, K.; et al. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. **Chemosphere**, v. 168, p. 944–968, 2017.

LIANG, C.; HUANG, C. F.; MOHANTY, N.; KURAKALVA, R. M. A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in ISCO. **Chemosphere**, v.73, p.1540-1543, 2008.

LIAO, X.; LIU, Q.; LI, Y.; GONG, X.; CAO, H. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from different soil fractions by persulfate oxidation. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 78, p. 239–246, 2019.

LIM, M. W.; LAU, E. VON; POH, P. E. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil — Present works and future directions. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, n. 1, p. 14–45, 2016.

LIN, H.; LI, Y.; MAO, X.; ZHANG, H. Electro-enhanced goethite activation of peroxydisulfate for the decolorization of Orange II at neutral pH: Efficiency, stability and mechanism. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 390–398, 2016.

LIU, H.; BRUTON, T. A.; DOYLE, F. M.; SEDLAK, D. L. In situ chemical oxidation of contaminated groundwater by persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides and aquifer materials. **Environmental Science and Technology**, v.48, n.17, p. 10330-10336, 2014.

LIU, H.; BRUTON, T. A.; LI, W.; et al. Oxidation of Benzene by Persulfate in the Presence of Fe(III)- and Mn(IV)-Containing Oxides: Stoichiometric Efficiency and Transformation Products. **Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 890–898, 2016.

LOMINCHAR, M. A.; SANTOS, A.; DE MIGUEL, E.; ROMERO, A. Remediation of aged diesel contaminated soil by alkaline activated persulfate. **Science of the Total Environment**, v. 622–623, p. 41–48, 2018.

LU, M. C. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. **Chemosphere**, v. 40, n. 2, p. 125–130, 2000.

MARQUES, L, Atlas de Envenenamento no Brasil, 2017, Disponível em: <https://www.unicamp.br/unicamp/ju/artigos/luiz-marques/atlas-do-envenenamento-alimentar-no-brasil>, Acesso em 18 de julho de 2020.

MAO, X.; JIANG, R.; XIAO, W.; YU, J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 419–435, 2015.

MATZEK, L. W.; CARTER, K. E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review. **Chemosphere**, v. 151, p. 178–188, 2016.

MEIRE, R.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecologia. Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 188-201, 2007.

MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. Química e mineralogia do solo. **Química e mineralogia do solo**, 1° ed., Viçosa-MG, SBCS, 2009.

MELO, V. F.; FONTES, M. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 1, p. 19–32, 2014.

MELO, V. DE F.; TOLEDO, F. H.; MOURA, R. DE; LIMA, V. C.; GHIDIN, A. A. Caracterização química e mineralógica de agregados de diferentes classes de tamanho de Latossolos Bruno e Vermelho localizados no estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 67–83, 2008.

MONFORT, O.; USMAN, M.; SOUTREL, I.; HANNA, K. Ferrate(VI) based chemical oxidation for the remediation of aged PCB contaminated soil: Comparison with conventional oxidants and study of limiting factors. **Chemical Engineering Journal**, , n. 355, p. 109–117, 2019.

MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Advanced technologies for the remediation of pesticide-contaminated soils. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 576–597, 2017.

OH, W. DA; DONG, Z.; LIM, T. T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.194, p. 169-201 2016.

PELUFFO, M.; PARDO, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Use of different kinds of persulfate activation with iron for the remediation of a PAH-contaminated soil. **Science of the Total Environment**, v. 563–564, p. 649–656, 2016.

PENG, L.; DENG, D.; GUAN, M.; FANG, X.; ZHU, Q. Remediation HCHs POPs-contaminated soil by activated persulfate technologies: Feasibility, impact of activation methods and mechanistic implications. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 215–222, 2015.

PEPINO MINETTI, R. C.; MACAÑO, H. R.; BRITCH, J.; ALLENDE, M. C. In situ chemical oxidation of BTEX and MTBE by ferrate: pH dependence and stability. **Journal of Hazardous Materials**, v. 324, p. 448–456, 2017.

RANC, B.; FAURE, P.; CROZE, V.; SIMONNOT, M. O. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 312, p. 280–297, 2016.

REN, X.; ZENG, G.; TANG, L.; et al. Sorption, transport and biodegradation – An insight into bioavailability of persistent organic pollutants in soil. **Science of the Total Environment**, v. 610–611, p. 1154–1163, 2018.



RIZZO, A. C. de L. **Biorremediação de solos contaminados por petróleo: ênfase no uso de biorreatores**, Rio de Janeiro, 2006, p. 76. Disponível em <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/332/1/sta-37.pdf>

RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; GUERRA-RODRÍGUEZ, S.; RAEZ, J. M.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; RODRÍGUEZ, E. Assessment of different iron species as activators of  $S_2O_8^{2-}$  and  $HSO_5^-$  for inactivation of wild bacteria strains. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 54-61, 2019.

SANTOS, A.; FIRAK, D. S.; EMMEL, A.; et al. Evaluation of the Fenton process effectiveness in the remediation of soils contaminated by gasoline: Effect of soil physicochemical properties. **Chemosphere**, v. 207, p. 154-161, 2018.

SANTOS, A. DOS. Remediação de solos por processos Fenton: Investigação da formação de radicais, de subprodutos formados e dos impactos causados. 153f. **Tese** (Doutorado em Química)- Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

SECRETARIA DO ESTADO DE SAUDE DE GOIAS (SESA-GO). **Contaminação do solo – Projeto Benzeno**. Goiânia, 2019. Disponível em: <https://www.saude.go.gov.br/aceso-a-informacao/2-institucional/6998-contaminacao-do-solo-projeto-benzeno>, Acesso em 10 de setembro de 2020.

SILVEIRA, P. L. DA. Avaliação de técnicas de extração em fase líquida na determinação de micropoluentes em matrizes ambientais. 105f. **Dissertação** (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

SINGH, S.; KUMAR, V.; CHAUHAN, A.; et al. Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine. **Environmental Chemistry Letters**, v.16, p. 211-237, 2018.

SONG, B.; ZENG, G.; GONG, J.; et al. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. **Environment International**, v. 105, n. January, p. 43–55, 2017.

SONG, Y.; FANG, G.; ZHU, C.; et al. Zero-valent iron activated persulfate remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soils: An in situ pilot-scale study. **Chemical Engineering Journal**, v. 105, p. 43–55 2019.

TANG, X.; HASHMI, M. Z.; ZENG, B.; YANG, J.; SHEN, C. Application of iron-activated persulfate oxidation for the degradation of PCBs in soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 673–680, 2015.

TAVARES, S. R. de L. Técnicas de Remediação. In: TAVARES, S. R. de L. **Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos**. Joinville: Clube de Autores, 2013. cap. 2, p. 61-90.

USMAN, M.; FAURE, P.; RUBY, C.; HANNA, K. Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils. **Chemosphere**, v. 87, n. 3, p. 234–240, 2012.

USMAN, M.; HANNA, K.; HADERLEIN, S. Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 179–190, 2016.

VARJANI, S. J.; GNANSOUNOU, E.; PANDEY, A. Comprehensive review on toxicity of persistent organic pollutants from petroleum refinery waste and their degradation by microorganisms. **Chemosphere**, v. 188, p. 280–291, 2017. E

VIDONISH, J. E.; ZYGOURAKIS, K.; MASIELLO, C. A.; SABADELL, G.; ALVAREZ, P. J. J. Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation. **Engineering**, v. 2, n. 4, p. 426–437, 2016.

WANG, X.; WANG, Y.; CHEN, N.; SHI, Y.; ZHANG, L. Pyrite enables persulfate activation for efficient atrazine degradation. **Chemosphere**, v. 244, p. 1–9, 2020.

WENZEL, F, Governo autoriza 42 novos agrotóxicos e chega a 239 registros no ano, Disponível em <<https://www.oeco.org.br/noticias/governo-autoriza-42-novos-agrotoxicos-e-somando-239-registros-no-ano/>>, Acesso em 18 de julho de 2020.

WU, Y.; PRULHO, R.; BRIGANTE, M.; et al. Activation of persulfate by Fe(III) species: Implications for 4-tert-butylphenol degradation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 380–386, 2017.

XIA, D.; YIN, R.; SUN, J.; et al. Natural magnetic pyrrhotite as a high-Efficient persulfate activator for micropollutants degradation: Radicals identification and toxicity evaluation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 340, p. 435–444, 2017.

XIAO, S.; CHENG, M.; ZHONG, H.; et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 384, p. 123265, 2020.

XUE, Y.; LU, S.; FU, X.; et al. Simultaneous removal of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) by CaO<sub>2</sub> based Fenton system: Enhanced degradation by chelating agents. **Chemical Engineering Journal**, v. 331, p. 255–264, 2018.

YAN, J.; CHEN, Y.; QIAN, L.; et al. Heterogeneously catalyzed persulfate with a CuMgFe layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 372–380, 2017.

YAN, N.; LIU, F.; XUE, Q.; et al. Degradation of trichloroethene by siderite-catalyzed hydrogen peroxide and persulfate: Investigation of reaction mechanisms and degradation products. **Chemical Engineering Journal**, v. 274, p.61-68, 2015.

YAN, S.; ZHANG, X.; ZHANG, H. Persulfate activation by Fe(III) with bioelectricity at acidic and near-neutral pH regimes: Homogeneous versus heterogeneous mechanism. **Journal of Hazardous Materials**, v. 374, p. 92–100, 2019.

YEN, C. H.; CHEN, K. F.; KAO, C. M.; LIANG, S. H.; CHEN, T. Y. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 2097–2102, 2011.

YOO, J. C.; LEE, C.; LEE, J. S.; BAEK, K. Simultaneous application of chemical oxidation and extraction processes is effective at remediating soil Co-contaminated with petroleum and heavy metals. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 314–319, 2017.

ZHAO, D.; LIAO, X.; YAN, X.; et al. Effect and mechanism of persulfate activated by different methods for PAHs removal in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 254–255, n. 1, p. 228–235, 2013.

ZHOU, Y.; XIANG, Y.; HE, Y.; et al. Applications and factors influencing of the persulfate-based advanced oxidation processes for the remediation of groundwater and soil contaminated with organic compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 359, n. July, p. 396–407, 2018.

ZHOU, Z.; LIU, X.; SUN, K.; et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 396–407, 2019.

ZHU, C.; WANG, D.; ZHU, F.; et al. Rapid DDTs degradation by thermally activated persulfate in soil under aerobic and anaerobic conditions: Reductive radicals vs. oxidative radicals. **Journal of Hazardous Materials**, v.402, p. 123557, 2021.

ZHU, C.; ZHU, F.; WANG, F.; et al. Comparison of Persulfate Activation and Fenton Reaction in Remediating an Organophosphorus Pesticides-Polluted Soil. **Pedosphere**, v. 27, n. 3, p. 465–474, 2017.