República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI 0412251-8 B1**

(22) Data do Depósito: 28/07/2004

(45) Data de Concessão: 25/09/2018

(54) Título: MÉTODO PARA A OXIDAÇÃO DE CONTAMINANTE DE MEIO AMBIENTE ATRAVÉS DE SEU CONTATO COM COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO PERSULFATO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

(51) Int.Cl.: C02F 1/00; C02F 1/72; C02F 11/06; C02F 101/30; C02F 103/06; A62D 3/00; B09B 1/00

(30) Prioridade Unionista: 29/07/2003 US 60/491,007

(73) Titular(es): FMC CORPORATION

(72) Inventor(es): DALBIR S. SETHI; FRANK C. SESSA; LAWRENCE J. KINSMAN; PHILIP A. BLOCK

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/01/2006

"MÉTODO PARA A OXIDAÇÃO DE CONTAMINANTE DE MEIO AMBIENTE ATRAVÉS DE SEU CONTATO COM COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO PERSULFATO E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO".

Esse depósito reivindica o benefício do Depósito Provisório nos EUA nº 60/491.007, arquivado em 29 de julho de 2003.

CAMPO DA INVENÇÃO.

A presente invenção se refere à oxidação de compostos orgânicos *in situ* (em seu local de origem) e *ex situ* (fora do seu local de origem) em solos, lençóis freáticos, águas de processo e águas de esgoto e, especialmente, se refere à oxidação *in situ* de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, pesticidas e outros compostos orgânicos recalcitrantes em solos e lençóis freáticos.

EMBASAMENTO DA INVENÇÃO.

A presença de compostos orgânicos voláteis (VOCs), compostos orgânicos semi-voláteis (SVOCs), pesticidas, bifenilas policloradas (PCBs), hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) e hidrocarbonetos totais de petróleo (TPHs) nas camadas do subsolo e nos lençóis freáticos é um problema extensivo e bem documentado em paises industrializados e em fase de industrialização. Notadamente entre esses compostos estão os compostos orgânicos voláteis ou VOCs que incluem quaisquer dos compostos químicos de carbono levemente solúveis em água, com uma Constante da Lei de Henry maior do que 10^{-7} atm.m^3/mol, que sejam tóxicos ou carcinogênicos, e que sejam capazes de se movimentar através do solo sob a influência da gravidade e sirvam como uma fonte de contaminação de águas pela dissolução na água que passa através do solo contaminado, devido a sua solubilidade, incluindo, mas não se limitando a, solventes clorados tais como tricloro etileno (TCE), cloreto de vinila, tetracloro etileno (PCE), cloreto de metila, 1,2 - dicloro etano, 1,1,1 - tricloro etano (TCA), 1,1 - dicloro etano, 1,1 - dicloro eteno, tetracloreto de carbono, benzeno, clorofórmio, cloro benzenos, e outros compostos tais como dibrometo de etileno e metil tert-butil éter.

Em muitos casos a descarga de VOCs e outros contaminantes nos solos leva à contaminação dos aqüíferos resultando em potenciais impactos na saúde pública e na degradação dos recursos dos lençóis freáticos para utilização futura. O tratamento e a remediação de solos contaminados

com VOCs e outros contaminantes orgânicos têm sido onerosos, necessitam de um tempo considerável e, em muitos casos, são incompletos ou malsucedidos. O tratamento e a remediação de compostos que sejam ou parcialmente ou completamente imiscíveis com a água (isto é, Fases Líquidas Não-Aquosas, ou NAPLs) têm sido particularmente difíceis. Do mesmo modo, também é bastante difícil o tratamento de contaminantes orgânicos altamente solúveis mas biologicamente estáveis, tais como o MTBE e o 1,4–dioxano, com as tecnologias convencionais de remediação. Isso é particularmente verdadeiro se esses compostos não forem significantemente naturalmente degradados, ou quimicamente ou biologicamente, no meio ambiente dos solos. As NAPLs presentes no subsolo podem ser tóxicas aos seres humanos e a outros organismos e podem liberar vagarosamente a fase aquosa ou a fase gasosa dissolvida dos compostos orgânicos voláteis no lençol de água resultando em fontes de contaminação química do subsolo de longa duração (isto é, durante décadas ou por mais tempo). Em muitos casos as plumas de contaminação da água do subsolo podem se estender por centenas ou mesmo milhares de metros a partir da fonte de produtos químicos, resultando em uma contaminação extensiva do subsolo. Esses produtos químicos podem ser então transportados até as fontes de água potável, lagos, rios e mesmo para os porões das casas, através da volatilização da água do subsolo.

A Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (USEPA) estabeleceu um limite máximo de concentração para vários compostos de risco. Foram colocados limites estritos e muito baixos para a água potável, em relação a muitos compostos orgânicos halogenados. Por exemplo, os limites máximos de concentração para solventes tais como o tricloro etileno, tetracloro etileno, e tetracloreto de carbono foram estabelecidos em 5 mµg/l, enquanto que os limites máximos de concentração para cloro benzenos, bifenilas policloradas (PCBs), e dibrometo de etileno foram estabelecidos pela USEPA em 100 mµg/l, 0,5 mµg/l e 0,05 mµg/l, respectivamente. Atingir esses critérios de limpeza é de difícil execução, consome tempo, é oneroso e freqüentemente, é virtualmente impossível de ser conseguido utilizando as

tecnologias atualmente existentes.

Existem muitos métodos para a remediação de solos, lençóis freáticos e águas residuais para se atingirem os ditos padrões de limpeza. Entre os exemplos se incluem "cavar-e-puxar", "bombear-e-tratar", biodegradação, aeração (aspersão) e extração com vapor. Entretanto, freqüentemente, é oneroso se atingirem tais padrões de limpeza estritos, é necessário dispender muito tempo de tratamento e muitas vezes os tratamentos são ineficazes para diversos compostos que são recalcitrantes, isto é, não respondem a tais tratamentos.

A oxidação química, quer seja aplicada *in situ* ou *ex situ* em relação ao subsolo ou à corrente de despejos, é uma aproximação do tratamento de contaminantes com oxidantes químicos fortes, sendo a meta final de completa mineralização ou conversão ao dióxido de carbono e água. Exemplos de oxidantes quem têm sido utilizados para essas finalidades incluem o composto químico de Fenton (peróxido de hidrogênio ativado), permanganato e ozônio. Os persulfatos, e em particular o persulfato de sódio, têm sido sugeridos mais recentemente para utilização na remediação ambiental através da oxidação química.

A utilização do peróxido de hidrogênio e em particular do peróxido de hidrogênio ativado por metal (composto químico de Fenton) foi empregada no campo de aplicação da remediação por oxidação química, durante a década passada. Foram utilizados metais e metais quelados para gerar os radicais hidróxi, que são capazes de destruir uma grande variedade de contaminantes. Entretanto, existe uma demanda significante de peróxido de hidrogênio para compostos orgânicos nascentes do solo ou de lençóis freáticos e de metais reduzidos. Assim, é consumida uma quantidade significante de peróxido de hidrogênio em vias reacionais não-críticas. Adicionalmente, o transporte de ativadores metálicos dentro do meio ambiental é um fator tecnológico chave para o uso eficiente do peróxido de hidrogênio como um oxidante. Do mesmo modo, existem poucos dados demonstrando que o composto químico de Fenton seja realmente eficaz contra contaminantes altamente recalcitrantes.

12

Sumário da Invenção

A presente invenção se refere a um método para o tratamento de solos contaminados, sedimentos, argilas, rochas e similares, contendo contaminantes orgânicos bem como o tratamento de lençol freático, processo de água ou água residual contendo contaminantes orgânicos.

O método da presente invenção utiliza uma combinação de oxidantes solúveis em água, a saber um persulfato e o peróxido de hidrogênio. A combinação é introduzida no solo ou na água em quantidades, sob condições e de um modo que assegure que os compostos oxidantes sejam capazes de entrar em contato e oxidar a maior parte, e preferivelmente substancialmente tudo, dos contaminantes alvos, resultando em contaminantes alvos inofensivos.

Em uma modalidade preferida a composição da presente invenção é introduzida no solo em quantidades suficientes para satisfazer a demanda oxidante do solo e para oxidar os contaminantes alvos e resultar que se tornem inofensivos. Essa metodologia também pode ser utilizada *ex situ* para tratar partes de solo contaminado que tenham sido removidas de um determinado local.

Descrição das modalidades preferidas

De acordo com a presente invenção encontrou-se que uma ampla faixa de contaminantes em um meio ambiente pode ser efetivamente reduzida ou removida pelo tratamento com uma composição compreendendo um persulfato e o peróxido de hidrogênio. Além disso foram encontradas melhorias quando um ativador está incluído na composição.

Os contaminantes que são suscetíveis a tratamento pelas composições da presente invenção incluem: compostos orgânicos voláteis (VOCs); compostos orgânicos semivoláteis (SVOCs); bifenilas policloradas (PCBs); hidrocarbonetos poliaromáticos (PHHs); hidrocarbonetos totais de petróleo (TPHs) incluindo benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno; t-butil éter de metila (MTBE); solventes bromados; 1, 4 - dioxano; e pesticidas (inseticidas, herbicidas, etc.).

De acordo com o método da presente invenção os contaminan-

13

tes são tratados em um meio ambiente. Tal como aqui utilizado, "meio ambiente" se refere a um ambiente onde os contaminantes são encontrados, incluindo, sem limitação, solos, rochas, lençóis freáticos, plumas contaminadas, água de processo, águas residuais e similares.

O processo da presente invenção pode ser realizado *in situ* ou *ex situ*. O tratamento *in situ* é realizado no ambiente físico onde o(s) contaminante(s) é(são) encontrado(s). O tratamento ex situ envolve a remoção do meio contaminado da localização onde ele foi encontrado e o tratamento em uma localização diferente.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, a oxidação de compostos orgânicos voláteis presentes em um local contaminado é realizada pela injeção no solo de uma combinação de um persulfato com o peróxido de hidrogênio.

Em uma forma preferida da invenção, o persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$) é introduzido no solo contaminado juntamente com o peróxido de hidrogênio.

Para o tratamento *in situ* de solo, a taxa de injeção deve ser escolhida baseando-se nas condições hidrogeológicas, ou seja, a capacidade que a solução oxidante possui de se deslocar, misturar e se dispersar com os lençóis freáticos existentes e se mover através do solo. Adicionalmente, as taxas de injeção devem ser suficientes para satisfazer a demanda oxidante do solo e a demanda oxidante química em um período de tempo realista. É vantajoso fazer a limpeza de locais utilizando ambos os critérios de economia de custo e de tempo. É crucial uma avaliação cuidadosa dos parâmetros do local. É bem conhecido que a permeabilidade dos solos pode se alterar rapidamente tanto como uma função da profundidade como das dimensões laterais. Desse modo, as localizações das cavidades de injeção também são específicas para cada local. A aplicação adequada de quaisquer tecnologias de remediação depende do conhecimento das condições do subsolo, tanto químicas quanto físicas, e nesse sentido o processo da presente invenção não é diferente.

Embora o persulfato de sódio seja o composto de persulfato pre-

14

ferido para a oxidação dos contaminantes, podem ser utilizadas outras fases sólidas de compostos de persulfato solúveis em água. Essas fases podem incluir os monopersulfatos e os dipersulfatos. Os dipersulfatos são os preferidos porque são econômicos e se mantêm ativos por longos períodos nos solos saturados por lençóis freáticos sob as condições típicas de solo.

O dipersulfato mais preferido é o persulfato de sódio já que possui a maior solubilidade em água e é o menos oneroso. Além disso, sua redução gera sódio e sulfato, que são ambos relativamente benignos em termos de perspectivas de meio ambiente e saúde. O persulfato de potássio e o persulfato de amônio são exemplos de outros persulfatos que podem ser utilizados. O persulfato de potássio, entretanto, possui uma magnitude menos solúvel do que o persulfato de sódio; e o persulfato de amônio é ainda menos desejável já que pode se decompor em constituintes que são potencialmente preocupantes em relação à saúde.

De acordo com a presente invenção, o persulfato é utilizado em uma combinação com o peróxido de hidrogênio.

O peróxido de hidrogênio pode conter um composto orgânico ou inorgânico tal como o ácido fosfórico, que pode gerar os íons hidrogênio. O peróxido de hidrogênio pode ser introduzido no solo, lençóis freáticos ou águas residuais, ou em combinação com os persulfatos, ou seqüencialmente, ou antes ou depois ou em etapas repetidas seqüenciais em relação à introdução do persulfato. Necessitam ser introduzidas quantidades suficientes do persulfato e do peróxido de hidrogênio de modo a suplantar a demanda oxidante do solo e para reduzir as concentrações dos contaminantes aos níveis desejados.

As quantidades dos oxidantes utilizados não são críticas, exceto pelo fato de que é preferível que estejam presentes em quantidades suficientes para substancialmente satisfazer toda a demanda oxidante do solo e para remover os contaminantes até níveis aceitáveis, ou o mais próximo possível dos mesmos. Assim, podem ser utilizadas quaisquer quantidades dentro de uma razão molar entre o persulfato e o peróxido de hidrogênio variando desde 1:20 até 20:1. Os resultados preferidos são atingidos em uma razão

15

molar entre o persulfato e o peróxido de hidrogênio variando desde 1:10 até 10:1.

As concentrações preferidas são uma função das características do solo, incluindo a demanda específica de oxidante do local. As condições hidrogeológicas governam a taxa de movimentação dos produtos químicos através do solo, e essas condições devem ser consideradas em conjunto com as características químicas do solo para se compreender qual a melhor maneira para se realizar a injeção. As técnicas para se fazerem essas determinações e realizarem as injeções são bem conhecidas na técnica. Por exemplo, as cavidades podem ser perfuradas em vários locais, dentro e ao redor do local com suspeitas de estar contaminado, para se determinar, tão próximo quanto possível, onde a contaminação está realmente localizada. Deverão ser retiradas amostras do núcleo interno que deverão ser bem protegidas da oxidação atmosférica. As amostras deverão ser utilizadas para se determinar a demanda oxidante do solo e a demanda oxidante (isto é, a VOC) dos compostos químicos existentes no subsolo. Deverão também ser determinados com precisão que compostos químicos, e em que concentrações, estão presentes no solo. Deverão ser coletadas amostras dos lençóis freáticos contaminados. Durante os experimentos laboratoriais de tratabilidade os oxidantes deverão ser adicionados às amostras coletadas de lençóis freáticos para se determinar quais compostos são destruídos nesses lençóis freáticos. Deverá então ser determinado se esses mesmos oxidantes serão capazes de destruir aqueles compostos químicos no ambiente do solo.

A meta é para a concentração da solução injetada de modo que seja suficiente para resultar em uma frente reacional que se mova na mesma velocidade que os lençóis freáticos na zona saturada, ou o mais próximo possível disso (A zona saturada do solo é a camada de solo que está acomodada abaixo do nível freático e está completamente saturada. Essa é a região onde existem e fluem os lençóis freáticos). Em certas zonas saturadas onde a velocidade natural dos lençóis freáticos é muito baixa para a realização do tratamento dentro de um determinado período de tempo, a velocidade dos lençóis freáticos pode ser aumentada pelo aumento da taxa de

16

fluxo da solução de persulfato injetada ou pela instalação de cavidades de extração do lençol freático para direcionar o fluxo da solução injetada. Certos solos a serem tratados podem estar em zonas insaturadas e o método de injeção pode ser baseado na infiltração ou no escoamento da solução para dentro da superfície para promover um contato suficiente dos solos com os compostos químicos injetados. Certos solos e condições poderão requerer grandes quantidades de oxidantes para destruir a demanda oxidante do solo, enquanto que outros solos e condições poderão não necessitar. Por exemplo, os solos arenosos possuindo um grande tamanho de grão devem possuir uma área superficial muito pequena, muito poucos compostos oxidáveis e, portanto, uma demanda oxidante de solo muito baixa. Por outro lado, solos sedimentares ou argilosos, que possuem um tamanho de grão muito fino, devem possuir grande área superficial por unidade de volume. Esses solos também devem possuir grandes quantidades de compostos oxidáveis e assim possuírem uma alta demanda oxidante de solo.

Em uma outra modalidade da invenção, ativadores, tais como metais ou complexos de metais quelados, podem ser adicionados ou em combinação, em modo seqüencial ou em múltiplas etapas seqüenciais ou em relação à adição do peróxido de hidrogênio, ou em relação à adição do persulfato, ou em relação à adição conjunta do peróxido de hidrogênio e do persulfato.

Os ativadores que podem ser utilizados para melhorar os efeitos dos persulfato/peróxido de hidrogênio incluem metais de transição divalentes ou trivalentes tais como Fe (II), Fe (III), Cu (II), Mn (II) e Zn (II). O metal pode ser adicionado na forma de um sal ou de um quelato. Os quelantes preferidos que podem ser utilizados incluem os ácido etilenodiamina tetracético (EDTA), ácido cítrico, fosfato, fosfonatos, glicoheptonatos, aminocarboxilatos, poliacrilatos, catecol e ácido nitroacético.

Adicionalmente, o tratamento de solos da presente invenção também é útil para destruir os contaminantes presentes nos lençóis freáticos, águas de processo, águas residuais ou quaisquer outros ambientes nos quais sejam encontrados contaminantes passíveis de oxidação.

De modo a descrever a invenção em mais detalhes, são expostos os seguintes exemplos:

Exemplo 1:

Uma composição foi preparada contendo 300 ml de água desionizada e 150 g de solo "completamente arenoso" obtido da Nimbus Landscaping Materials, Rancho Cordova, CA. Aproximadamente 85% da areia possuíam um tamanho de grão menor do que 30 mesh (600 mícrons). O solo continha 3.700 mg/kg de carbono orgânico total (TOC) e 17.000 mg/kg de ferro. A composição foi colocada em um frasco de vidro âmbar de 500 ml, e foi pontuada com uma alíquota de 500 µl, usando uma microsseringa, de uma solução de armazenamento feita de metanol contendo MTBE, CT, TCA (tricloroetano), TCE e benzeno de tal modo que a concentração inicial de cada composto químico foi de cerca de 20 mg/l. Os frascos foram tampados e colocados sobre uma placa de agitação por três semanas para se equilibrarem.

Foi preparada uma batelada mestre de uma solução aquosa de persulfato de sódio de 200 g/l pela dissolução de 100 g de persulfato de sódio em 500 ml de água desionizada. Uma quantidade suficiente da solução de persulfato de sódio, com água desionizada adicional, caso fosse necessária, foi adicionada às amostras de teste "Somente Persulfato" e "Persulfato/Peróxido" para elevar o volume aquoso total até 350 ml, com uma concentração final de persulfato de 5 g/l. Adicionalmente, foram colocados 50 g/l de uma solução de peróxido de hidrogênio a 17% nas amostras de teste "Persulfato/Peróxido". Os frascos contendo as amostras foram tampados, colocados sobre uma placa de agitação e periodicamente agitados.

Periodicamente, uma amostra de cada grupo de teste foi sacrificada com 200 ml de uma mistura de solo e água, e rapidamente decantada em um tubo de centrífuga de 225 ml. A amostra era então centrifugada a 4.400 rpm por 5 minutos. Uma porção da fase aquosa resultante foi então decantada em vasos VOA conservados em HCl. A análise da concentração dos compostos orgânicos voláteis foi realizada utilizando-se o Método EPA 8260B.

18

Os resultados, em termos de percentual de contaminantes removidos, estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1:

Tempo (dias)	Controle	Persulfato Somente	Persulfato/Peróxido
Benzeno			
1	31,9	57,4	77,7
3	13,8	37,2	93,9
8	42,6	85,1	99,7
24	22,3	98,9	100,0
Tetracloreto de carbono			
1	69,0	19,0	93,3
3	53,4	12,1	94,8
8	77,6	75,9	96,7
24	81,0	37,9	100,0
Tricloroetano			
1	59,3	11,6	81,4
3	44,2	4,7	88,7
8,0	72,1	66,3	93,8
24	68,6	23,3	99,6
Tricloroeteno			
1	47,7	45,3	77,9
3	31,4	29,1	90,9
8	64,0	82,6	99,0
24	46,5	94,9	100,0
MTBE			
1	4,1	-9,6	-9,6
3	4,1	-9,6	11,0
8	4,1	4,1	32,2
24	4,1	11,0	69,9

Exemplo 2:

Utilizando os mesmos procedimentos e materiais que o Examplo 1, foram conduzidos testes em batelada com adição de persulfato de sódio

e/ou H_2O_2, a uma mistura de 75 g de solo e água desionizada que foi pontuada com uma solução metanólica de VOCs. O volume total da solução foi de 175 ml, dando uma razão de solo para líquido de 1:2,3. As condições iniciais são fornecidas na Tabela 2A, abaixo. Os testes de "Controle", "Somente Persulfato", "H_2O_2 Muito Baixo" foram hermeticamente tampados. Os testes "Somente H_2O_2", "H_2O_2 Baixo", e "H_2O_2 Elevado" foram frouxamente tampados nas primeiras 24 horas (para evitar o aumento da pressão devido à decomposição do H_2O_2); as tampas foram apertadas após 24 horas.

Tabela 2A:

Teste	$Na_2S_2O_8$ Inicial	H_2O_2 (%) Inicial	Razão Molar H_2O_2:$Na_2S_2O_8$
Controle	0	0	n.d.
Somente Persulfato	10	0	n.d.
Somente Peróxido	0	2,6	n.d.
Peróxido Muito Baixo	10	0,01	0,1
Peróxido Baixo	10	0,65	5
Peróxido Elevado	10	2,6	20

O percentual removido para cada VOC é dado na Tabela 2B. O percentual removido foi calculado a partir da massa total da fase aquosa e do espaço superior. A concentração do espaço superior foi calculada a partir da concentração da fase aquosa e do volume do espaço superior utilizando-se a lei de Henry.

Tabela 2B:

Tempo (dias)	Controle	Somente Persulfato	Somente Peróxido	Peróxido Muito Baixo	Peróxido Baixo	Peróxido Elevado
Benzeno						
1	9,1	42,9	97,1	63,0	96,3	99,9
3	63,6	67,5	98,9	80,5	99,6	100,0
8	39,0	>99,8	99,4	98,7	100,0	100,0
23	91,6	>99,9	99,9	>99,9	100,0	99,9
Tetracloreto de Carbono						

Tempo (dias)	Controle	Somente Persulfato	Somente Peróxido	Peróxido Muito Baixo	Peróxido Baixo	Peróxido Elevado
1	25,8	4,6	99,4	43,5	97,3	99,8
3	78,8	48,8	99,6	70,0	98,4	99,8
8	55,8	95,2	99,6	78,8	99,8	99,7
23	98,9	96,6	>99,9	99,4	98,9	99,5
1,1,1 - TCA						
1	18,3	0,0	99,2	35,8	94,8	99,7
3	74,2	36,7	99,6	60,8	97,0	99,8
8	48,3	88,3	99,6	65,0	99,6	99,8
23	97,4	56,7	100,0	86,7	97,7	100,0
TCE						
1	14,3	28,6	98,5	55,7	95,4	99,9
3	70,7	55,0	99,2	71,4	99,1	99,9
8	48,6	99,3	99,4	94,1	100,0	99,8
23	95,5	>99,8	99,9	>99,9	99,8	99,9
MTBE						
1	-3,4	-3,4	50,7	6,4	45,8	86,7
3	26,1	-13,3	80,3	6,4	60,6	97,3
8	-3,4	16,3	84,7	-37,9	93,1	98,6
23	36,0	26,1	94,1	66,0	94,1	99,2

Exemplo 3:

Uma composição de solo foi preparada em uma caçamba de aço pela combinação de massas iguais de amostras representativas de solo coletadas de um local no campo. Porções de 100 g da composição foram transferidas para frascos de vidro âmbar de 250 ml vedados com tampas revestidas de Teflon. O tratamento das amostras foi realizado pela mistura de 100 g de amostras de solo com a quantidade de compostos químicos correspondentes a dosagem do tratamento (veja abaixo). 10 ml de água desionizada foram adicionadas a cada amostra para simular a quantidade de líquido adicionado durante uma injeção em larga escala. Após o tratamento, as amostras foram colocadas em repouso na temperatura ambiente com as

tampas dos frascos afrouxadas para permitir a degaseificação da amostra. Após 8 dias, uma porção do componente aquoso foi removida e analisada com relação à quantidade de compostos orgânicos voláteis utilizando o Método EPA 8260B.

Os compostos clorados de interesse foram: cloreto de metila, 1,1,1 – tricloroetano e 1,2 – dicloroetano. Os resultados estão mostrados na Tabela 3.

Tratamento A: Persulfato ativado por ferro. 10 ml de uma solução a 20% de $Na_2S_2O_8$ + 10 ml de uma solução a 20% de $FeSO_4$ (rendendo 2 g de cada composto por 100 g de solo).

Tratamento B: Persulfato ativado por ferro/Peróxido. 10 ml de uma solução a 20% de $Na_2S_2O_8$ + 10 ml de uma solução a 20% de $FeSO_4$ + 10 ml de uma solução a 20% H_2O_2.

Tabela 3:

Contaminantes	Controle µg/kg	Tratamento A		Tratamento B	
		µg/kg	% de redução	µg/kg	% de redução
Cloreto de metileno	80.000	82.000	0	25.000	98
1,1,1- tricloroetano	3.700.000	2.000.000	46	91.000	98
1,1 - dicloroetano	21.000	10.000	52	2.500	98

Exemplo 4:

Utilizando o procedimento descrito no Exemplo 3, foi avaliado um contaminante adicional.

O composto clorado de interesse foi: 1,4 cloro benzeno. Os resultados estão mostrados na Tabela 4.

Tratamento A: Persulfato ativado por ferro. 20% $Na_2S_2O_8$, 20% $FeSO_4$.

Tratamento B: Persulfato ativado por ferro/Peróxido. 20% $Na_2S_2O_8$, 20% $FeSO_4$ e 20% H_2O_2.

Tabela 4:

Contaminante	Controle µg/kg	Tratamento A		Tratamento B	
		µg/kg	% de redução	µg/kg	% de redução
1,4 cloro benzeno	430.000	160.000	63	2.500	99

Exemplo 5:

Decomposição do persulfato de sódio na presença de peróxido de hidrogênio.

Os ânions persulfato são espécies de vida longa e podem sobreviver desde dias, semanas, até mesmo meses, no subsolo. Por outro lado, os radicais sulfato são espécies de vida curta e uma vez que o persulfato seja ativado para formar os radicais sulfato, o tempo de vida da espécie do radical é menor do que 1 segundo. Embora existam diversas vias de decomposição para o persulfato, uma rota primária é a formação dos radicais sulfato, e a terminação subseqüente do radical pela combinação com outros radicais ou espécies orgânicas. Assim, a medição da decomposição do persulfato é uma determinação indireta da extensão da produção de radicais.

Foram adicionadas combinações de persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio a pastas fluidas de solo/água e a decomposição subseqüente do persulfato de sódio foi medida após três dias de tempo de reação. Foram obtidas amostras de solo e combinadas com água a uma razão de 50:50 e colocadas em frascos de vidro. Foram adicionados persulfato de sódio e peróxido de hidrogênio aos frascos variando-se as concentrações de persulfato de sódio, e as razões de peróxido de hidrogênio para persulfato de sódio foram de 1:10, 1:1 e 10:1. Os frascos foram selados e colocados em local escuro. As análises das concentrações de persulfato de sódio foram realizadas no terceiro dia utilizando-se métodos de titulação de persulfato.

Os resultados do estudo estão mostrados na Tabela 5.

23

Tabela 5:

Concentração inicial de persulfato (ppm)	Razão molar inicial de $Na_2S_2O_8$:H_2O_2	Concentração de persulfato no terceiro dia (ppm)	Perda de persulfato (%)
4.000	10:1	3067	23
4.000	1:1	1370	66
4.000	1:10	60	99
11.000	10:1	7206	34
11.000	1:1	1727	84
11.000	1:10	89	99
22.000	10:1	11434	43
22.000	1:1	3335	83
22.000	1:10	119	99
22.000	0	15007	25

Tabela 1: Decomposição do persulfato como a função do nível de peróxido.

Os resultados da Tabela 5 indicaram que a quantidade de peróxido de hidrogênio aumenta, conforme aumenta a decomposição do persulfato de sódio, indicando um aumento da formação dos radicais sulfato com o aumento das concentrações de peróxido. Uma ampla faixa de razões entre persulfato e peróxido de hidrogênio pode ser utilizada na presente invenção.

Exemplo 6:

Utilizando o procedimento descrito no Exemplo 3, foram tratadas amostras adicionais de contaminante.

O termo água ácida se refere a uma solução aquosa de ácido fosfórico a 1%. Quando utilizada, 1 ml dessa solução foi adicionada com o peróxido de hidrogênio.

Os resultados estão mostrados nas seguintes tabelas:

Tabela 6A:

Parâmetros (□g/kg)	Controle não tratado	Persulfato com ferro	H_2O_2 e persulfato com ferro
Tetracloro eteno	1.800.000	750.000	340.000
Tricloro eteno	21.000	12.000	1.800

24

Tabela 6B:

Parâmetros (□g/kg)	Controle não tratado	Persulfato com ferro	H_2O_2 com água ácida	H_2O_2, água ácida e persulfato
1,1,1 - tricloroetano	340.000	57.000	15.000	9.200
1,1 - dicloro eteno	4.500	550	170	63

Tabela 6C:

Parâmetros (µg/l)	Amostra controle	H_2O_2, água ácida e persulfato	H_2O_2 e água ácida
Material orgânico da faixa do diesel	13.000	5.500	7.800

Exemplo 7:

Utilizando o procedimento descrito no Exemplo 3, foram tratadas amostras de contaminantes. Foram utilizados os seguintes tratamentos:

Tratamento A: 25.000 ppm de H_2O_2, 100 ppm de H_3PO_4, 80 ppm de $Na_2S_2O_8$.

Tratamento B: 25.000 ppm de H_2O_2, 100 ppm de H_3PO_4.

Os resultados estão mostrados na Tabela 7. "ND" indica "não detectado" significando que a quantidade estava abaixo do limite de detecção.

Tabela 7:

Contaminante	Controle (ppb)	Tratamento A	Tratamento B
Tricloro eteno	1.200	17	99
cis 1,1 Dicloroetano	6.900	4	370
1,1,1 - Tricloroetano	12.000	810	1.400
1,1 - Dicloroetano	1.100	ND	250
1,1 - Dicloro eteno	2.100	ND	180
Tetracloro eteno	220	ND	124

25

Exemplo 8:

Utilizando o mesmo procedimento que no Exemplo 7, foi avaliada uma amostra adicional. Os resultados estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8:

Contaminante	Controle (ppb)	Tratamento A	Tratamento B
Tricloro eteno	2.800	ND	350

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a oxidação de um contaminante selecionado do grupo consistindo em: solventes clorados; bifenilas policloradas; hidrocarbonetos poliaromáticos; hidrocarbonetos totais de petróleo; metil t-butil éter; solventes bromados; e 1,4 – dioxano, presente em um meio ambiente selecionado de solos, rochas, lençóis freáticos, águas de esgoto, e água de processo, o dito método caracterizado pelo fato de que compreende o contato do contaminante *in situ* com uma composição compreendendo um persulfato e peróxido de hidrogênio na ausência de um ativador metálico ou metálico quelado, em que a razão molar de persulfato para peróxido de hidrogênio é igual a de 1:20 a 20:1.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o persulfato é um mono-persulfato ou um di-persulfato.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o persulfato é à base de sódio, à base de amônio ou à base de potássio.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o persulfato é o persulfato de sódio.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão molar de persulfato para peróxido de hidrogênio é igual a de 1:10 até 10:1.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o persulfato e o peróxido de hidrogênio são aplicados simultaneamente ao meio.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o persulfato e o peróxido de hidrogênio são aplicados sequencialmente ao meio.

8. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o persulfato é aplicado ao meio antes da aplicação do peróxido de hidrogênio.

9. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o peróxido de hidrogênio é aplicado ao meio antes da aplicação

do persulfato.

10. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o persulfato e o peróxido de hidrogênio são aplicados ao meio sequencialmente em aplicações repetidas.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que as adições sequenciais repetidas de persulfato e peróxido de hidrogênio ocorrem continuamente.

12. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que as adições sequenciais repetidas de persulfato e peróxido de hidrogênio são separadas por intervalos de tempo.

13. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o contaminante é um solvente clorado selecionado do grupo consistindo em tricloro etileno, cloreto de vinila, tetracloro etileno, cloreto de metila, 1,2 - dicloro etano, 1,1,1 - tricloro etano, 1,1 - dicloro etano, 1,1 - dicloro eteno, tetracloreto de carbono, clorofórmio e cloro benzenos.

14. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o contaminante é um hidrocarboneto total de petróleo selecionado do grupo consistindo em benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno.

15. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente bromado é dibrometo de etileno.