

Estado da publicação: O preprint não foi publicado em outro meio.

# Remediação Completa e Ultrarrápida de Área Contaminada Através do Método Fenton Heterogêneo

Ubiratan Hack, Lucas Hansen

<https://doi.org/10.1590/SciELOPreprints.13657>

Submetido em: 2025-10-03

Postado em: 2025-10-06 (versão 1)

(AAAA-MM-DD)

# Remediação Completa e Ultrarrápida de Área Contaminada Através do Método Fenton Heterogêneo

## *Complete and Ultra-Rapid Remediation of a Contaminated Site Using the Heterogeneous Fenton Method*

Ubiratan Hack<sup>1</sup>, Lucas Hansen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Hack Soluções Ambientais ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-1607-5969>, <sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4857-0972>

### *Resumo*

A remediação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos é um dos maiores desafios da engenharia ambiental, exigindo soluções eficazes, rápidas e de baixo custo. Este trabalho apresenta o desenvolvimento racional e a aplicação em campo do método Fenton Heterogêneo para a degradação de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) em solo contaminado. O processo utiliza ferro zero-valente ( $Fe^0$ ) como catalisador heterogêneo e peróxido de hidrogênio como oxidante, promovendo a geração sustentada de radicais hidroxila e a remoção eficiente de contaminantes, mesmo em matrizes complexas. Através de planejamento experimental (DoE), foram otimizadas as condições de aplicação, resultando em eficiência superior a 90% para remoção de TPH e 85% para mistura complexa não resolvida (UCM) em apenas cinco dias de reação. O método demonstrou ser 20 a 30 vezes mais rápido que tecnologias convencionais, além de apresentar custo aproximadamente 50% menor em relação a outros processos de oxidação avançada. O estudo de caso em campo comprova que a aplicação planejada do Fenton Heterogêneo pode promover a remediação completa de áreas contaminadas em tempo recorde, liberando rapidamente áreas para uso seguro e sustentável, com impactos ambientais reduzidos. Os resultados evidenciam o potencial do processo para redefinir padrões de eficiência e custo-benefício na remediação ambiental de solos contaminados.

*Palavras-chave: Remediação de solos; Fenton heterogêneo; Hidrocarbonetos de petróleo (TPH); Ferro zero-valente ( $Fe^0$ ); Mistura complexa não resolvida (UCM)*

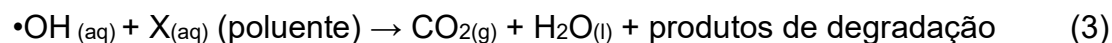
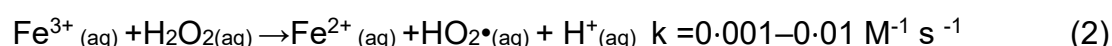
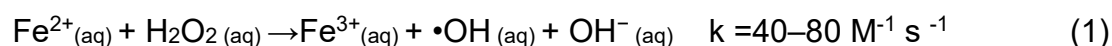
## *Abstract*

Remediation of areas contaminated by hydrocarbons is one of the greatest challenges in environmental engineering, demanding effective, rapid, and low-cost solutions. This work presents the rational development and field application of the Heterogeneous Fenton method for the degradation of total petroleum hydrocarbons (TPH) in contaminated soil. The process uses zero-valent iron ( $Fe^0$ ) as a heterogeneous catalyst and hydrogen peroxide as the oxidant, promoting sustained generation of hydroxyl radicals and efficient removal of contaminants, even in complex matrices. Through experimental design (DoE), application conditions were optimized, resulting in efficiencies greater than 90% for TPH removal and 85% for unresolved complex mixture (UCM) in just five days of reaction. The method proved to be 20 to 30 times faster than conventional technologies and approximately 50% less expensive compared to other advanced oxidation processes. The field case study confirms that the planned application of the Heterogeneous Fenton process can achieve complete remediation of contaminated areas in record time, quickly releasing sites for safe and sustainable use with reduced environmental impacts. The results highlight the potential of this process to redefine standards of efficiency and cost-effectiveness in the environmental remediation of contaminated soils.

*Keywords: Soil remediation; Heterogeneous Fenton; Petroleum hydrocarbons (TPH); Zero-valent iron ( $Fe^0$ ); Unresolved complex mixture (UCM)*

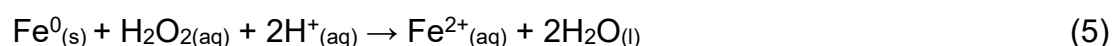
## *Introdução*

Áreas contaminadas representam um problema altamente relevante e difícil no contexto do desenvolvimento sustentável global, por trazerem riscos elevados ao meio-ambiente e à saúde humana (GAO, XUE e GNANACHANDRASAMY, 2024). Tais riscos implicam na necessidade de remediação dessas áreas para mitigação dos seus efeitos adversos. Diversas são as técnicas de remediação disponíveis para o gerenciamento de áreas contaminadas, as quais devem ser escolhidas de acordo com a natureza do poluente (inorgânico, como por exemplo metais, ou orgânicos, como TPH, BTEX, entre outros) e com as especificidades do *site*. Dentre estas técnicas, a reação de Fenton destaca-se como uma alternativa altamente eficiente para uma ampla gama de contaminantes orgânicos (HULING E PIVETZ, 2006; ITRC, 2005). A reação de Fenton em meio aquoso, também chamada de reação de Fenton Homogênea, é representada pela seguinte sequência de reações:

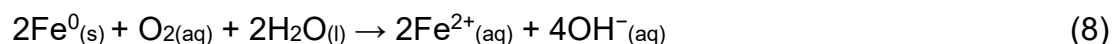
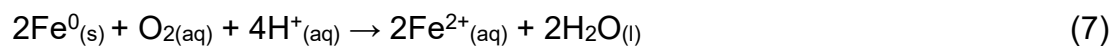
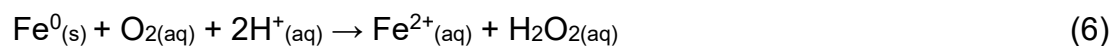


A reação (1) mostra a formação da espécie oxidante ativa na reação de Fenton, o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}_{(\text{aq})}$ ), cujo potencial de redução de +2,80 V faz dele um dos oxidantes mais poderosos conhecidos. A reação (2) mostra a regeneração do ferro bivalente em solução aquosa ( $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ ), que é o catalisador da reação. A reação de regeneração do ferro bivalente é até 80 mil vezes mais lenta do que a de formação da espécie oxidante ativa, e representa a principal limitação da reação Fenton Homogênea: a lenta regeneração do catalisador, e por consequência a diminuição da velocidade de reação à medida que o catalisador é consumido muito rapidamente na reação (1) e muito lentamente regenerado na reação (2). A reação de Fenton Homogênea também necessita de pH em torno de 2,8 a 3,0 constantemente durante todo o percurso da reação para oxidação eficiente de contaminantes orgânicos, o que representa uma dificuldade adicional pelo fato de haver aumento de pH pela geração rápida de hidroxilas (reação (1)) e lenta geração de  $\text{H}^{+}$  (reação (2)).

A reação de Fenton Heterogênea, por outro lado, não sofre das limitações da reação de Fenton Homogênea. Na reação Fenton Heterogênea, o catalisador utilizado é o ferro zero-valente ( $\text{Fe}^0$ ), um sólido metálico utilizado em fase distinta daquela do poluente e oxidante; daí o nome Fenton Heterogêneo em oposição ao sistema Fenton Homogêneo, no qual catalisador e contaminantes, bem como o oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), estão todos em fase aquosa. Na reação Fenton Heterogênea, é também utilizado  $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$  como oxidante, bem como condições iniciais ácidas, sendo que ambos os fatores levam à formação inicial do catalisador,  $\text{Fe}^{2+}$ , de acordo com as reações abaixo:



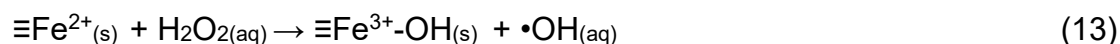
Na presença de oxigênio dissolvido, o ferro bivalente também é formado pelas seguintes reações:



Peróxido de hidrogênio aquoso ( $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ ), espécie geradora do oxidante na reação de Fenton, também é gerado adicionalmente *in situ* conforme mostra a reação (6), o que representa mais uma vantagem do sistema Fenton Heterogêneo em relação ao sistema Fenton Homogêneo. Parte do ferro bivalente em solução precipita como óxidos de ferro (LITTER E SLODOWICZ, 2017), porém existe um caminho adicional de regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  na superfície das partículas de ferro zero-valente (LITTER E SLODOWICZ, 2017; BREMNER ET AL., 2006), que constitui na principal vantagem do sistema Fenton Heterogêneo sobre o Homogêneo, conforme mostra a reação abaixo:



Assim, o catalisador é regenerado pela corrosão da superfície das partículas de ferro zero-valente (metálico), garantindo que a reação de geração de radicais hidroxila (reação (1)) ocorra de forma sustentada, acelerando o processo de maneira geral. Na reação de Fenton Heterogênea existe também um mecanismo de geração de radicais hidroxila puramente heterogêneo (LIN E GUROL, 1998; THOMAS, DYONISIOU E PILLAI, 2021), que aumenta ainda mais a eficiência do processo:



Nas reações acima,  $(\text{H}_2\text{O}_2)_s$  representa peróxido de hidrogênio sorvido na superfície oxidada das partículas de ferro zero-valente, representada por  $\equiv\text{Fe}^{3+}\text{-OH}_{(s)}$  e  $\equiv\text{Fe}^{2+}_{(s)}$ , espécies catiônicas de ferro ligadas à superfície do ferro metálico. O mecanismo acima foi proposto por Lin e Gurol (LIN E GUROL, 1998)

para a formação de radicais hidroxila a partir de peróxido de hidrogênio no mineral goethita, mas pode ser usado para representar a formação de radicais hidroxila na superfície oxidada de partículas de ferro zero-valente (metálico).

Após a geração heterogênea de radicais hidroxila mostrada na reação (13), a degradação de poluentes orgânicos procede conforme a reação (3). A reação de geração de radicais hidroxila em meio aquoso (reação (1)) é sustentada pela regeneração do ferro bivalente conforme mostram as reações (6) a (9), que repõem íons  $\text{Fe}^{2+}$  em meio aquoso até o limite em que toda a massa de ferro metálico esteja oxidada. Assim, pela combinação da regeneração mais eficiente de ferro bivalente, geração *in situ* de oxidante (reação (6)) e processo de geração adicional de radicais hidroxila, a espécie oxidante ativa nas reações de Fenton, o processo Fenton Heterogêneo pode ser mais eficiente do que o processo Homogêneo na remoção de contaminantes orgânicos.

O processo Fenton Heterogêneo para degradação de contaminantes orgânicos em si já é conhecido e extensivamente estudado, porém sua aplicação em campo tem sido limitada por dificuldades no controle da reação e degradação incompleta de contaminantes por decomposição do oxidante e limitações na regeneração do catalisador. Para contornar esses problemas, é de crucial importância o planejamento racional do processo para aplicação em campo, uma vez que o processo Fenton Heterogêneo consiste em um conjunto de reações complexas nas quais existem processos competitivos de geração e consumo tanto de catalisador como de oxidante, o que pode afetar de maneira negativa o desempenho da oxidação ou mesmo causar baixa eficiência do processo. Dessa maneira, no presente trabalho é apresentado, de maneira sucinta, o desenvolvimento racional de um processo Fenton Heterogêneo, bem como um estudo de caso de sua aplicação com grande sucesso em um ambiente de campo. O processo Fenton Heterogêneo desenvolvido apresentou mais de 90% de eficiência na remoção de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPH) em apenas 5 dias corridos de reação. Houve também 85% de eficiência na remoção de mistura complexa não-resolvida (UCM, do inglês *Unresolved Complex Mixture*), uma classe de substâncias derivadas de TPHs de difícil remoção, em apenas 5 dias de reação.

### *Desenvolvimento do Processo*

O processo foi desenvolvido em escala de bancada através de reações em soluções saturadas de gasolina, onde foi medida a remoção de Tolueno e o-Xileno em 5 dias de reação, que foram utilizados como hidrocarbonetos representativos para a determinação da razão ótima catalisador:oxidante na oxidação dessa classe de compostos. Tal razão foi determinada através de planejamento experimental (DoE ou *Design of Experiments*)  $3^2$  (três níveis, dois fatores), em um total de nove experimentos onde -1 = nível baixo, 0 = nível

central e +1 = nível alto. A tabela abaixo mostra a matriz experimental do planejamento experimental

**Tabela 1.** Matriz experimental do planejamento experimental

Experimento	Variáveis/Níveis		Ponto na Superfície de Resposta
	x <sub>1</sub> = ferro zero valente	x <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
1	-1	-1	(-1,-1)
2	-1	0	(-1,0)
3	-1	+1	(-1,+1)
4	0	-1	(0,-1)
5	0	0	(0,0) (Central)
6	0	+1	(0,+1)
7	+1	-1	(+1,-1)
8	+1	0	(+1,0)
9	+1	+1	(+1,+1)

Os resultados dos experimentos por sua vez foram ajustados a uma equação da forma:

$$R = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + f_1x_1x_2 \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde:

R = remoção percentual de Tolueno e o-Xileno em 5 dias de reação

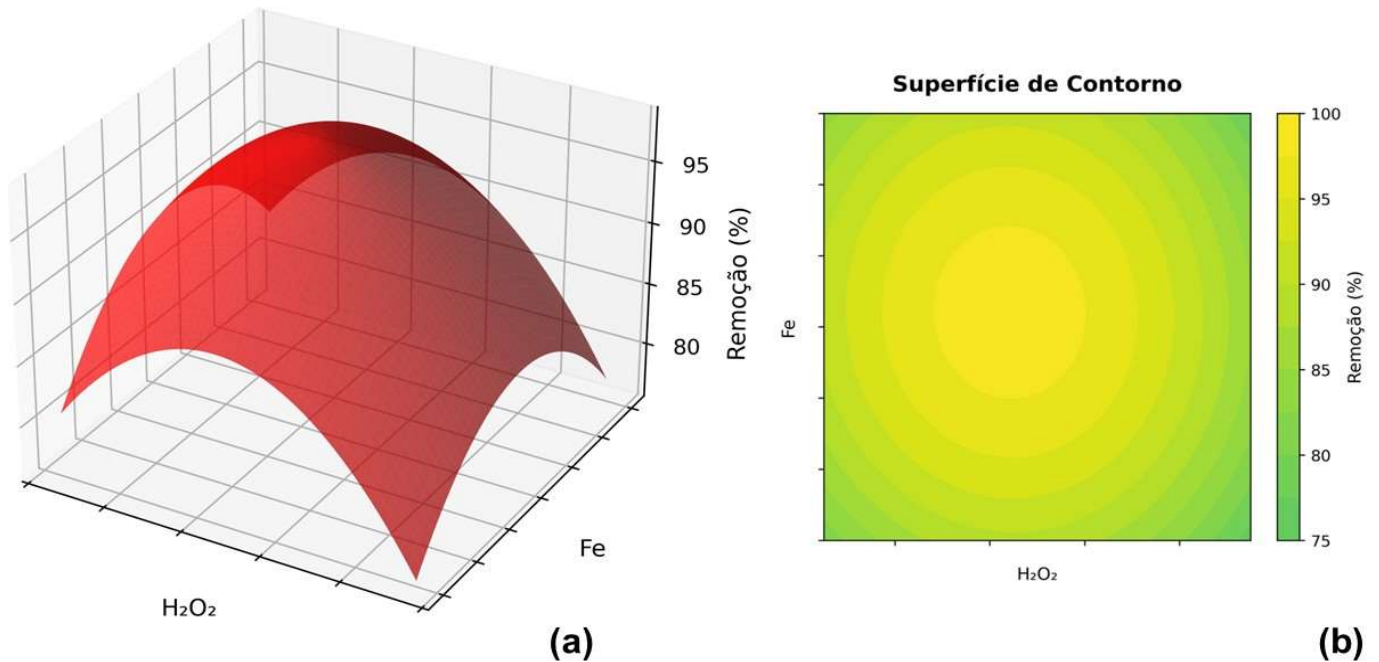
x<sub>1</sub> = massa de ferro zero-valente

x<sub>2</sub> = volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

a, b, c, d, e, f = coeficientes da equação

Foi obtida uma superfície de resposta com R<sup>2</sup> = 0,9633 e erro quadrático médio = 2,324%. A figura 1 mostra a superfície obtida, bem como a sua superfície de contorno correspondente:

## Superfície de Resposta



**Figura 1.** (a) Superfície de resposta resultante da otimização do processo; (b) superfície de contorno correspondente. Fonte: Autores, 2025

Para a determinação da razão ótima catalisador:oxidante a partir da equação (1), foi resolvido o seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\frac{\partial R}{\partial x_1} = b + 2dx_1 + fx_2 = 0 \quad \text{Eq. (2)}$$

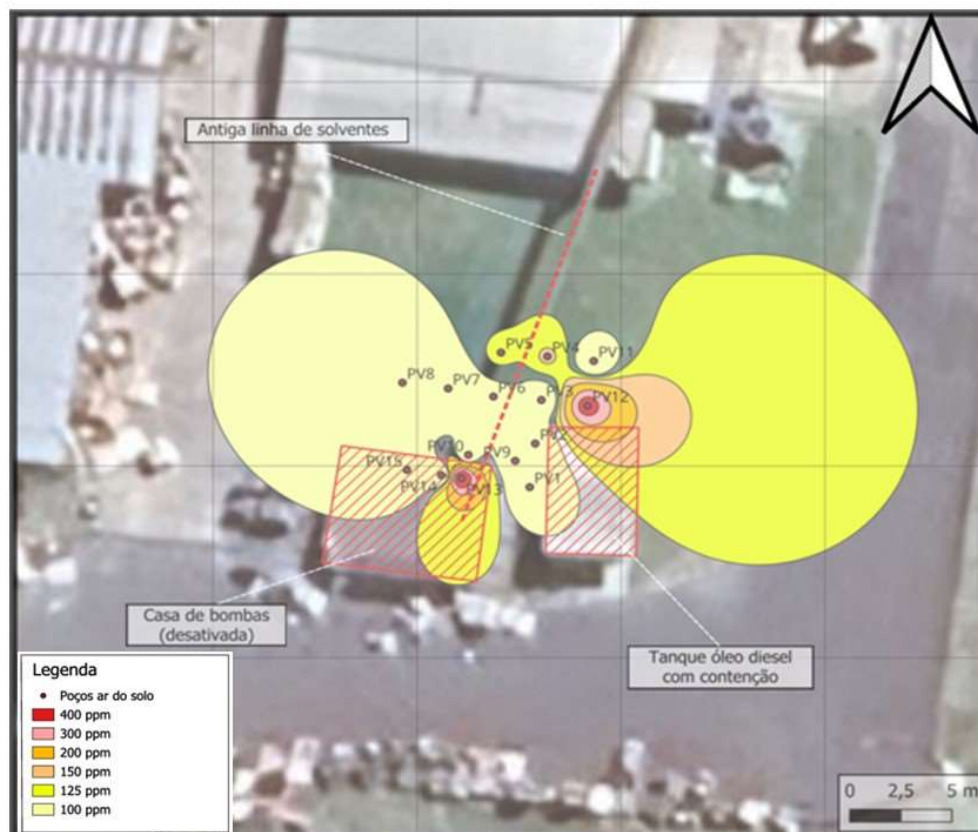
$$\frac{\partial R}{\partial x_2} = c + 2ex_2 + fx_1 = 0 \quad \text{Eq. (3)}$$

A resolução do sistema de equações acima permite encontrar o máximo da superfície da figura 1, que corresponde à razão ótima catalisador:oxidante. Foram assim determinadas as quantidades de peróxido de hidrogênio e ferro zero-valente a serem aplicadas na remediação de hidrocarbonetos em campo, de maneira a atingir a máxima eficiência do processo, sem prejudicar sua performance. Conforme já discutido, é de extrema importância que o processo Fenton Heterogêneo seja racionalmente desenvolvido para que produza resultados em campo, uma vez que envolve uma sequência complexa de reações competitivas entre si. A razão ótima entre catalisador e oxidante encontrada através de planejamento experimental corresponde às condições onde a produção de radicais hidroxila é máxima e seu consumo por reações

colaterais é mínimo, sendo o mesmo válido para o catalisador. Isto garante que a eficiência do processo em campo seja máxima e os custos sejam mínimos, pois minimiza-se a perda de oxidante por reações de decomposição e maximiza-se a regeneração de catalisador durante o processo, até que toda a massa de ferro zero valente esteja oxidada. Nas próximas seções será demonstrada a aplicação do método desenvolvido em um *site* real, na qual se obteve grande sucesso na remoção de TPHs e mistura complexa não-resolvida (UCM).

### Caracterização do Site

O *site* onde o processo desenvolvido foi aplicado consiste em uma antiga casa de bombas que operou por cerca de 40 anos no bombeamento de solventes (hexano, acetato de etila e tolueno). Foi realizado previamente *screening* na área, onde foi constatada a presença de vapores de compostos orgânicos voláteis (COVs ou VOCs) no ar do solo. A figura 2 mostra o resultado do *screening* e o delineamento das plumas de VOCs no ar do solo por interpolação IDW:



**Figura 2.** Plumias de contaminação por VOCs no ar do solo do *site*. Fonte: Autores, 2025.

Na figura acima, nota-se que existiam manchas de contaminação por VOCs na área da antiga casa de bombas, apresentado a região no leste da antiga estrutura maior concentração de voláteis no ar do solo e um *hotspot* de contaminação, enquanto a região a oeste apresentava menor concentração de VOCs. Foi realizada coleta e análise de água do freático nos pontos correspondentes aos poços de ar do solo PV13, PV14 e PV15, todos localizados no interior da antiga estrutura, sendo que foram detectados apenas TPHs dissolvidos na água, e somente no PV13. Assim, concluiu-se que a contaminação por voláteis estava restrita ao ar do solo, uma vez que apenas TPHs, menos voláteis, estavam presentes na água. Isto indica que não existia pluma de hidrocarbonetos voláteis no solo que pudesse particionar para a água do freático, apesar de na região ter havido bombeamento de voláteis como tolueno e acetato de etila por um longo período de tempo. Dessa maneira, a contaminação na área foi atribuída principalmente ao óleo diesel vazado das bombas que operavam no local durante sua vida útil.

A estrutura da antiga casa de bombas foi posteriormente removida para a realização de obras no local, resultando em uma trincheira de aproximadamente 17,5 m<sup>2</sup>, mostrada na figura abaixo:



**Figura 3.** Trincheira onde foi realizada a remediação por Fenton Heterogêneo. Fonte: Autores, 2025.

A trincheira resultante possuía uma profundidade de 1,70 m, tendo sido removido o piso que se encontrava presente no fundo da mesma. O nível do aquífero no *site* é de 1,50 m, sendo o solo na profundidade da trincheira correspondente à zona saturada. O horizonte de trabalho correspondeu a um solo de argila

arenosa, pouco siltosa, vermelha escura, mole a muito mole, conforme levantamento geológico realizado anteriormente no local. Foi optado pela aplicação direta na superfície pela baixa condutividade hidráulica do solo, o que limitaria o raio de alcance de injeções por *direct push*, por exemplo.

#### *Aplicação do Método de Remediação Fenton Heterogêneo*

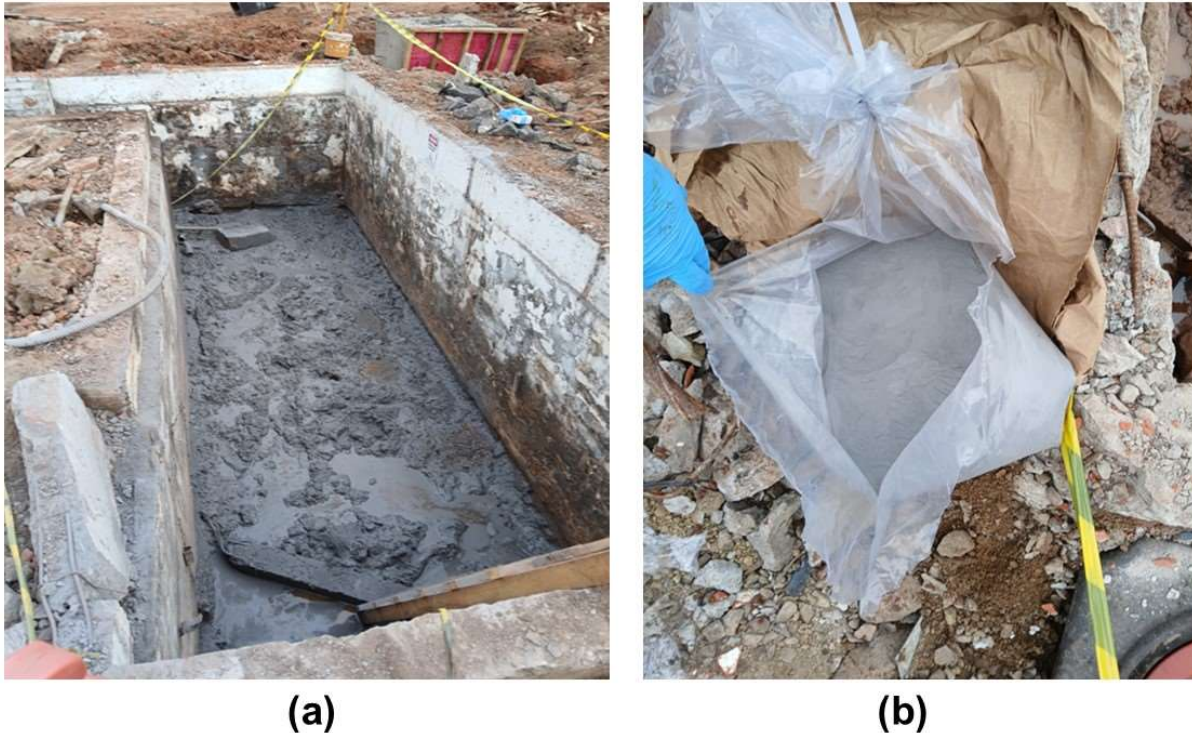
Conforme já detalhado, optou-se pela aplicação direta superficial dos reagentes no *site* pelas características do solo na região. Foi realizada coleta de solo imediatamente antes do início da remediação, sendo as SQLs (Substâncias Químicas de Interesse) TPHs totais e fracionados. A amostragem de solo foi realizada em uma profundidade de 30 cm, em um ponto representativo que correspondia à posição das bombas de onde suspeitou-se que houve vazamento crônico de óleo diesel na estrutura da antiga casa de bombas durante seu período de operação. A figura abaixo mostra a amostragem de solo realizada antes do início da remediação:



**Figura 4.** Coleta de solo realizada antes do início da remediação. Fonte: Autores, 2025.

Tendo sido coletado o solo para análise de TPHs totais e fracionados, foi também realizada análise de *soil gas* utilizando um detector fotoionizante (PID) da marca Ion Science modelo Tiger XT. Com base na leitura de VOCs realizada com o

aparelho PID, foi estimada a concentração inicial de TPH no solo, uma vez que não foi possível realizar coleta prévia de solo para análise antes do início da remediação. Uma vez realizada a estimativa de TPH inicial no solo, foi iniciado o processo de remediação pelo processo Fenton Heterogêneo. A figura abaixo mostra a aplicação do catalisador na trincheira e o próprio catalisador:



**Figura 5.** (a) Trincheira após aplicação do catalisador; (b) catalisador ferro zero-valente. Fonte: Autores, 2025.

Após a aplicação do catalisador, o meio foi acidificado a  $\text{pH} = 3$  e então foi aplicado o oxidante. Os reagentes líquidos foram diretamente aplicados a partir de *containers* suspensos por guindastes de uma altura de aproximadamente 2 m em relação ao fundo da trincheira, sendo que a cabeça de pressão contribuiu tanto para a dispersão do ferro zero-valente no solo como na infiltração dos reagentes líquidos, garantindo que a zona contaminada fosse efetivamente atingida pela frente de reação, e que a oxidação dos contaminantes ocorresse com efeito, o que foi constatado posteriormente através das análises de solo pós-remediação.

Após um período de aproximadamente 15 minutos contados da aplicação do peróxido de hidrogênio, foi percebida a primeira evolução de gases, sinalizando o início da reação. Os gases liberados consistem em gás carbônico, proveniente da oxidação completa dos compostos orgânicos, e gás hidrogênio, proveniente da geração de ferro bivalente (corrosão) na superfície do catalisador de ferro metálico, conforme as reações (3) e (4), respectivamente. O borbulhamento no

meio aumentou após aproximadamente uma hora de reação, e se tornou muito vigoroso, evidenciando uma rápida oxidação dos contaminantes presentes no solo. Houve também evolução de vapores provenientes da geração de calor ao haver contato dos reagentes com fase líquida não aquosa (NAPL) residual, mostrando o comportamento exotérmico esperado para a reação.

A liberação de gases e calor não representou problema pelo fato de ter sido escolhido um método adequado de aplicação dos reagentes para a remediação, que permitiu a liberação dos gases sem o acúmulo dos mesmos no solo, bem como a troca de calor com o meio externo sem causar aumento de temperatura considerável no meio. Tais efeitos associados ao método Fenton são comumente listados como desvantagens, porém não representam problema se a aplicação do método for correta e a forma de dosagem de reagentes for adequada ao meio no qual se deseja efetuar a oxidação Fenton. A figura abaixo mostra o borbulhamento observado, bem como a liberação de vapores durante a reação:



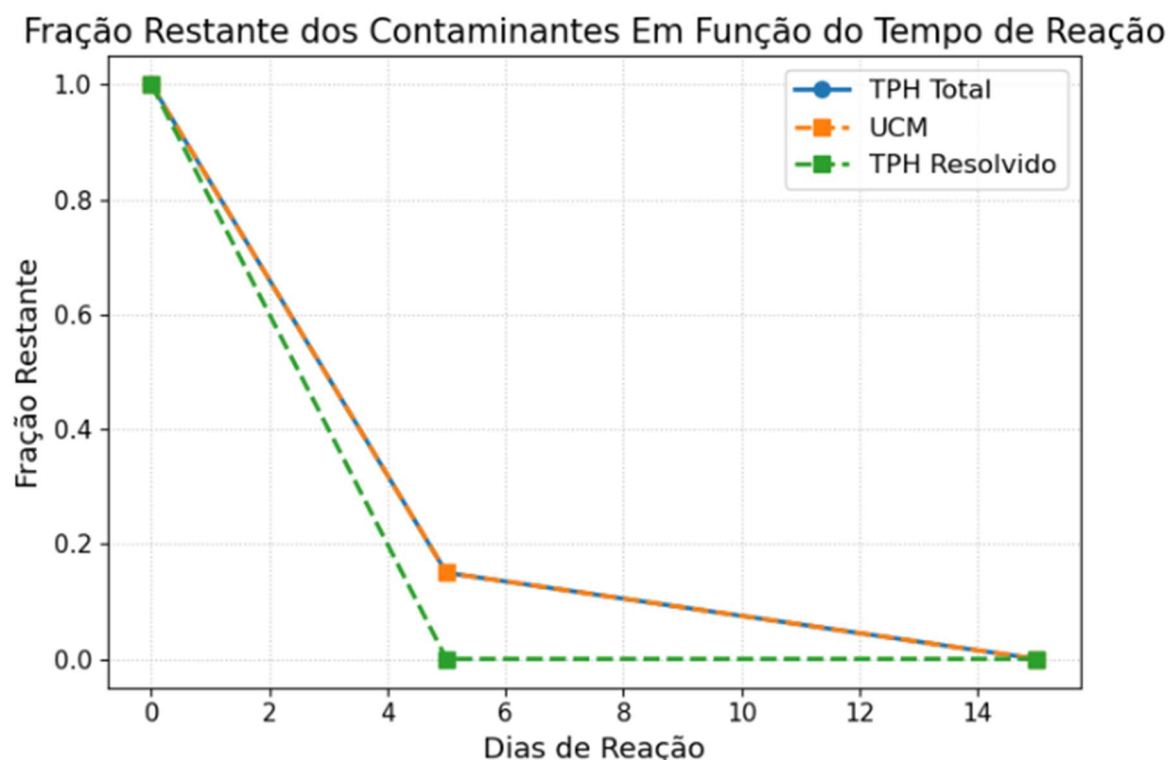
**Figura 6.** Liberação de gases e vapores observada no início do processo de remediação.  
Fonte: Autores, 2025.

Após três horas do início do processo de remediação por Fenton Heterogêneo, a liberação de gases e vapores aparentemente cessou. Novas coletas de solo foram realizadas após 5 e 15 dias do início do processo de remediação. Nas coletas foi observado a liberação de gases aprisionados no solo mesmo após a liberação ter cessado ainda nas 3 primeiras horas de reação, evidenciando que

após uma etapa rápida e energética de oxidação no primeiro dia de processo, há uma etapa de “polimento” mais lenta e menos vigorosa.

A etapa mais lenta após a rápida e eficiente degradação inicial dos contaminantes é causada pela formação e consumo sequencial de radicais orgânicos de vida mais longa, cuja iniciação, propagação e terminação é sustentada continuamente durante dias pelas moléculas orgânicas provenientes da degradação dos contaminantes e das moléculas presentes no solo, como ácidos húmicos. Mais especificamente, os fragmentos polifenólicos dos ácidos húmicos podem iniciar e sustentar reações radicalares (SOLC ET AL, 2014), o que explica a continuidade da reação mesmo após dias da aplicação inicial do oxidante, que forma radicais hidroxila de vida curta e que reagem rapidamente com os contaminantes orgânicos. A formação de peróxidos orgânicos a partir da reação com o peróxido de hidrogênio é outro fator que contribui para a sustentação da reação por período de tempo mais longo, por serem os peróxidos orgânicos moléculas relativamente estáveis.

### Resultados do Processo Fenton Heterogêneo

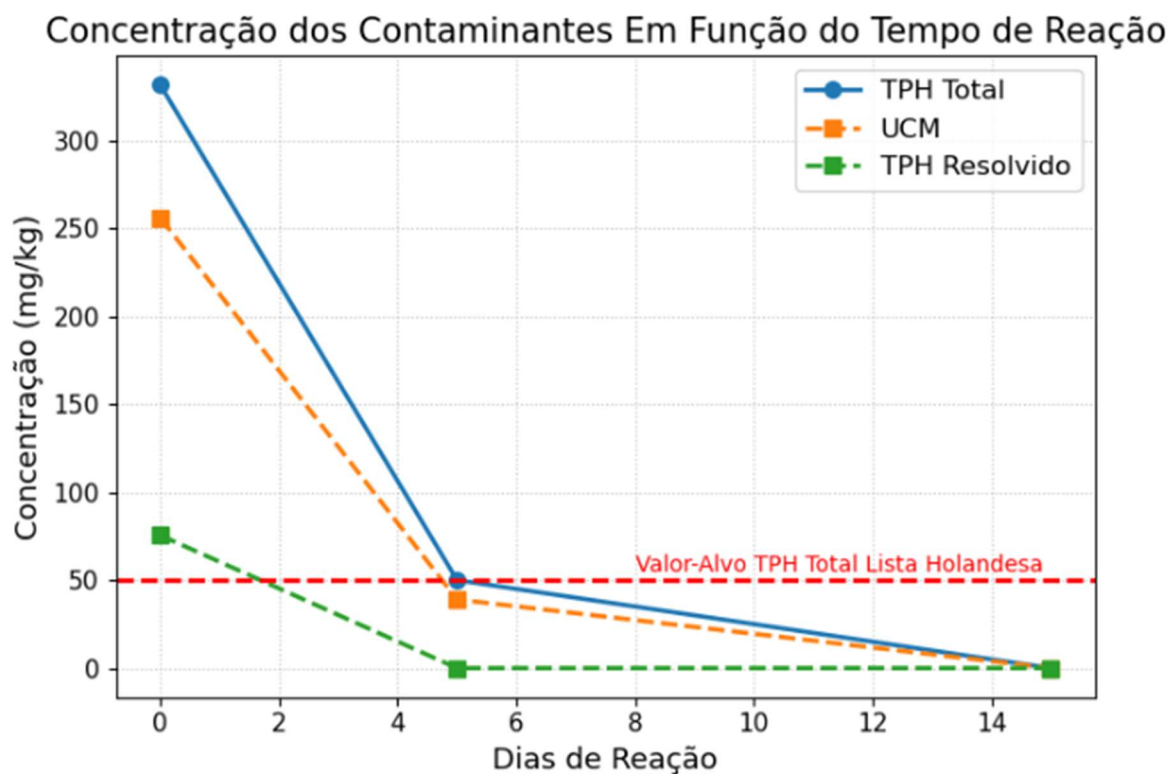


**Gráfico 1.** Fração restante dos contaminantes em função do tempo de reação. Fonte: Autores, 2025.

O gráfico acima mostra o resultado do processo de remediação Fenton Heterogêneo em função do tempo de reação. Nota-se que em apenas cinco dias

de reação o processo de remediação foi capaz de remover 85% dos TPHs totais e 85% de mistura complexa não-resolvida (UCM), tendo removido também 100% dos TPHs resolvidos. A mistura complexa não-resolvida (UCM) consiste em uma mistura de hidrocarbonetos que foram expostos ao intemperismo e à degradação microbiológica parcial, sendo difícil a sua remoção (GROS ET AL., 2014; FARRINGTON E QUINN, 2015; ALI, 2019). Métodos modernos levam de 100 a 150 dias para a remoção de UCMs do solo (DI MARCANTONIO ET AL., 2022), sendo que a remediação pelo método de Fenton Heterogêneo desenvolvida no presente trabalho é de 20 a 30 vezes mais rápida do que as técnicas mais eficientes existentes na remoção da mistura complexa não-resolvida.

Do ponto de vista regulatório, o processo de remediação também apresentou grande sucesso. O gráfico abaixo mostra o resultado do processo em relação à concentração dos contaminantes no solo, bem como o valor-alvo estabelecido pela Lista Holandesa (VROM, 2000) para TPH Total no solo (50 mg/kg):



**Gráfico 2.** Concentração dos contaminantes em função do tempo de reação. Fonte: Autores, 2025.

No gráfico acima,  $TPH\ Total = UCM + TPH\ resolvido$ . É possível perceber que a concentração de TPH no solo atingiu o valor-alvo de acordo com a Lista Holandesa também em apenas 5 dias de reação, o que mostra que o processo levou as concentrações no solo a limites perfeitamente aceitáveis após um curto período de tempo. Após 15 dias de reação, período de monitoramento do *site*,

todos os contaminantes foram completamente eliminados, o que corrobora o sucesso do processo Fenton Heterogêneo desenvolvido e mostra que de fato há um período de “polimento” mais longo após a rápida reação inicial, conforme constatado durante a coleta de amostras de solo e monitoramento do *site*.

### *Comparativo de Processos*

#### *Tempo do processo e aspectos ambientais*

A tabela abaixo mostra o tempo necessário para a remediação de áreas contaminadas por TPHs para diferentes processos de remediação, incluindo o processo desenvolvido no presente trabalho.

**Tabela 2.** Comparativo de tempo de remediação para diferentes processos

<b>Processo</b>	<b>Tempo de remediação</b>	<b>Referência</b>
Fenton Heterogêneo	5 dias	Autores, 2025
Térmico	Dias a semanas	AHMED ET AL., 2022
Fenton Homogêneo	40 dias	RITORÉ ET AL., 2022
Persulfato	40 dias	RITORÉ ET AL., 2022
Permanganato	40 dias	RITORÉ ET AL., 2022
Compostagem	1–6 meses	ITRC, 2011
<i>Landfarming, Biopiling</i>	6–18 meses	MEUSER, 2013; LEHR, 2004
<i>Bioventing</i>	6–18 meses	MEUSER, 2013; LEHR, 2004
Fitorremediação	2–10 anos	GERHARDT ET AL., 2017

Em relação a outros processos de oxidação avançada para remoção de TPHs do solo, como Fenton Homogêneo, oxidação por persulfato e oxidação por permanganato, o tempo de reação é de cerca de 40 dias (RITORÉ ET AL., 2022). Mesmo após o tempo de reação 8 vezes mais longo do que o processo Fenton Heterogêneo desenvolvido no presente trabalho, os demais processos de oxidação avançada alcançam menos de 80% de eficiência na remoção de TPHs do solo. Além do mais, estes processos de oxidação possuem uma série de desvantagens do ponto de vista ambiental: o processo Fenton Homogêneo gera

grande quantidade de energia térmica na forma de calor, danificando a biota do solo e mobilizando plumas de contaminantes, além de gerar toxicidade também para a biota do solo (WATTS E TEEL, 2006; SIEGRIST ET AL., 2011).

A oxidação por persulfato também é danosa, causando acidificação, deterioração do solo e morte microbiana (LIU ET AL., 2023), além de possuir a desvantagem de introduzir íons sulfato no solo (GUO ET AL., 2025). A oxidação por permanganato causa mortalidade da biota do solo (MARTÍNEZ-PASCUAL ET AL., 2015), além de apresentar a desvantagem de que, em solos com maior demanda natural de oxidante, o custo de aplicação ser maior pela maior necessidade de aplicação de reagente, além de possuir mais propensão à formação de produtos secundários que podem afetar o solo negativamente (DANGI ET AL., 2022).

O processo térmico de remediação de solos contaminados por TPH é por si só um processo rápido (a dessorção térmica dura de minutos a horas por batelada de solo), porém é limitado pela sua logística intrinsecamente complexa (escavação e tratamento do solo, transporte e manuseio) (MEUSER, 2013), o que faz com que o processo consuma mais tempo do que a remediação por Fenton Heterogêneo desenvolvida no presente trabalho. O processo térmico também causa degradação do solo e consome grande quantidade de energia (DING ET AL., 2019), o que o torna também menos vantajoso em termos ambientais.

Já os processos microbiológicos de remediação de TPHs (*Landfarming*, *Biopiling*, *Bioventing* e Compostagem) são de longa duração (da ordem de meses ou mais), o que faz com que sejam inferiores no quesito tempo de remediação. Porém, são os processos que menos danificam o solo por fazer uso de condições brandas de tratamento justamente por utilizarem microorganismos vivos no processo de remediação. O processo Fenton Heterogêneo desenvolvido, embora inicialmente cause *stress* oxidativo na biota do solo pela adição de oxidante, promove restauração dos microorganismos do solo por utilizar um ácido orgânico biodegradável, atóxico e naturalmente metabolizável pelas bactérias do solo para acidificação do meio. O ferro zero-valente também promove a liberação mais controlada de ferro e de radicais oxidantes, reduzindo a toxicidade aguda e protegendo a biota do solo (WATTS E TEEL, 2006).

Por último, o processo de fitorremediação é o mais longo dentre as técnicas de remediação de TPHs existentes, levando de anos a décadas a remoção dos poluentes (GERHARDT ET AL., 2017). Do ponto de vista comercial é pouco viável, exceto em projetos onde tempo não é um fator limitante, sendo o processo Fenton Heterogêneo desenvolvido no presente trabalho vastamente superior à fitorremediação em relação a esse quesito. Porém, entre todos os métodos de remediação, a fitorremediação é a técnica que menor influência negativa exerce sobre o solo. Mesmo assim, o processo Fenton Heterogêneo aqui desenvolvido

não tem potencial de danificar a biota do solo ou impactar negativamente o solo, pois possui reagentes que auxiliam na regeneração dos microorganismos nativos, e também produzem menos toxicidade aguda em relação a outros métodos de oxidação. Além do mais, o método Fenton Heterogêneo não introduz ânions no solo, o que não causa alteração significativa nas suas características intrínsecas.

Assim, o processo Fenton Heterogêneo desenvolvido e demonstrado no presente trabalho apresenta não apenas vantagem no quesito tempo em relação aos processos de existentes para a remoção de TPHs do solo, como também é menos agressivo ambientalmente, por não introduzir ânions no solo e não gerar grandes quantidades de calor ou elevada toxicidade aguda para a biota do solo. Sua única desvantagem reside no fato de exigir elevado conhecimento técnico bem como domínio e planejamento detalhado do método de aplicação para o seu uso.

### *Custo do processo*

A tabela abaixo mostra uma comparação entre o custo aproximado de diversos processos de remediação de TPHs existentes e o processo Fenton Heterogêneo desenvolvido:

**Tabela 3.** Comparativo de custos entre diferentes processos de remediação

<b>Processo</b>	<b>Custo (R\$/m<sup>3</sup> solo)</b>	<b>Referência</b>
Fenton Heterogêneo	225	Autores, 2025
Fenton Homogêneo	450	ITRC, 2011
Persulfato	500	EPRI, 2011
Oxidação <i>in situ</i> (geral)	500	NAVFAC, 2011
<i>Bioventing</i>	105–300	MEUSER, 2013
<i>Landfarming, Biopiling</i>	160–900	MEUSER, 2013
Compostagem	165–660	LEHR, 2004
Fitorremediação	210–825	GERHARDT ET AL., 2017
Térmico	410–1050	AHMED ET AL., 2022

De acordo com os dados da tabela acima, o processo de oxidação Fenton Heterogêneo desenvolvido no presente trabalho apresenta custo 50% menor do

que os processos de oxidação avançados existentes. Isso mostra que além das vantagens relativas à eficiência e rapidez do processo, há também custos significativamente menores associados a ele em relação aos demais processos de oxidação avançada existentes.

O tratamento térmico, embora tenha duração similar ao processo Fenton Heterogêneo desenvolvido (tabela 2), possui custo aproximadamente 100 a 500% maior, além de ser ecologicamente agressivo, conforme já discutido. Os processos biológicos e microbiológicos de remediação (Compostagem, *Bioventing*, *Landfarming*, *Biopiling* e Fitorremediação) podem ter menores custos em situações muito específicas (climas quentes ou temperados, condições favoráveis do solo, contaminação moderada por TPHs), porém da mesma maneira podem ter custo final mais alto sob condições desfavoráveis (climas frios, ambiente urbano, necessidade de tratamento *ex situ*, etc.) (AHMED ET AL., 2022; ITRC, 2011).

### *Eficiência do processo*

Para efeitos da comparação entre as eficiências dos diferentes métodos, foi adotada a seguinte métrica (Equação (4)):

$$E = 1 / (t \times C) \quad (4)$$

Onde:

E = Eficiência do processo de remediação;

t = tempo médio do processo (dias);

C = custo médio do processo (R\$/m<sup>3</sup> de solo)

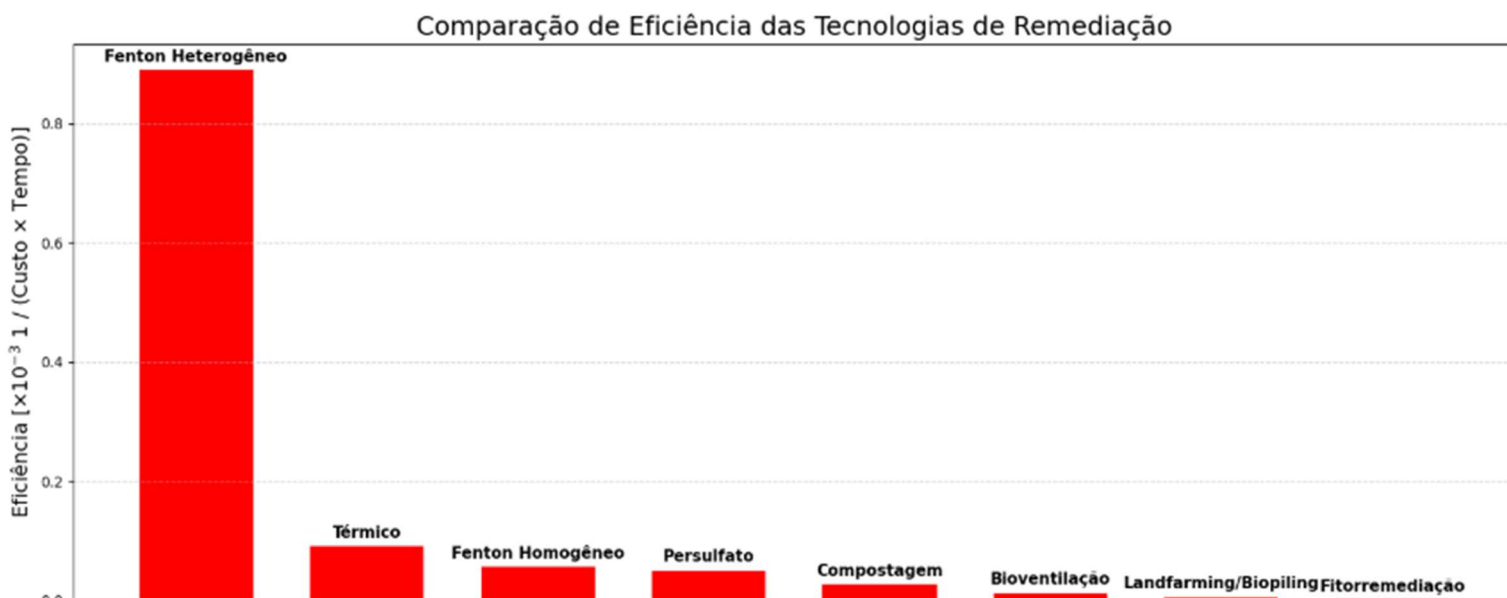
Dessa maneira, a métrica de eficiência proposta leva em conta não apenas o custo do processo por metro cúbico de solo tratado, como também o tempo necessário para a remediação. Pela métrica proposta, processos que tenham tanto baixo custo quanto baixo tempo de remediação seriam os de maior eficiência, enquanto os de custo e/ou tempo de processo mais elevado seriam os menos eficientes.

Para o cálculo das eficiências, foram utilizados os valores médios e custo e tempo de processo presentes nas tabelas 2 e 3. A tabela 4 mostra os parâmetros de cálculo utilizados, bem como o resultado para as eficiências dos diferentes processos de remediação:

**Tabela 4.** Parâmetros de cálculo e eficiências dos processos de remediação

Processo	Custo médio (R\$/m <sup>3</sup> )	Tempo médio (dias)	Eficiência (x10 <sup>5</sup> )
Fenton Heterogêneo	225	5	88,9
Térmico	730	15	9,1
Fenton Homogêneo	450	40	5,6
Persulfato	500	40	5,0
Compostagem	410	90	2,7
<i>Bioventing</i>	230	365	1,2
<i>Landfarming/Biopiling</i>	530	365	0,5
Fitorremediação	515	2920	0,07

O gráfico abaixo mostra de maneira visual as informações relativas às eficiências dos processos de remediação:



De acordo com a tabela 4 e gráfico 3, o processo Fenton Heterogêneo desenvolvido no presente trabalho é amplamente superior no quesito eficiência, conforme definida na equação (4), mostrando que a superioridade do método em relação a todos os outros métodos estabelecidos no mercado quanto ao quesito custo-benefício. O método desenvolvido é cerca de 10 vezes mais eficiente do que o método Térmico de tratamento e aproximadamente 16 vezes mais eficiente do que o método Fenton Homogêneo e o método do Persulfato. É também aproximadamente 30 vezes mais eficiente do que o método de Compostagem e 90 vezes mais eficiente do que o método de *Bioventing* (Bioventilação). Por fim, o método Fenton desenvolvido é cerca de 200 vezes

mais eficiente do que os métodos de *Landfarming* e *Biopiling* e 1300 vezes mais eficiente do que a Fitorremediação. Assim, ficam comprovados não apenas os seus benefícios técnicos, como também sua superioridade no que tange ao custo-benefício em relação aos demais métodos de remediação de TPH existentes.

### *Conclusão*

O desenvolvimento e aplicação do processo Fenton Heterogêneo apresentados neste estudo redefinem o padrão de eficiência, custo e agilidade em remediação ambiental. Demonstrando remoção de mais de 90% dos contaminantes em apenas cinco dias, com desempenho muito mais rápido do que tecnologias convencionais e à metade do custo dos processos concorrentes, esta solução representa uma alternativa de excelente custo-benefício para a remediação de solos.

O processo desenvolvido também exemplifica de forma concreta como o conhecimento acadêmico pode ser traduzido e transformado em soluções de campo por meio de planejamento racional e profundo domínio teórico das reações envolvidas. Esse alinhamento entre ciência e aplicação prática resulta em maior eficiência, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, na oxidação *in situ* de contaminantes.

Além de resultados técnicos e regulatórios comprovados, o método oferece benefícios tangíveis ao mercado: rápida liberação de áreas contaminadas para uso comercial ou industrial, significativa redução de passivos ambientais e de custos operacionais, além de menor exposição a riscos e entraves regulatórios. Sua aplicação direta reduz drasticamente o tempo e o custo das intervenções, acelerando cronogramas e viabilizando retorno imediato sobre o investimento.

Dessa forma, o processo Fenton Heterogêneo desenvolvido neste trabalho não apenas supera desafios técnicos, mas traduz inovação científica em valor ambiental e comercial concreto, trazendo um novo método para a remediação eficiente, acessível e sustentável de solos contaminados.

### *Declaração de Conflito de Interesses*

Os autores declaram que não possuem qualquer conflito de interesses relacionado à publicação deste trabalho.

### *Declaração de Disponibilidade de Dados*

Os dados que sustentam os resultados desta publicação contêm informações confidenciais e segredos comerciais. Portanto, não podem ser disponibilizados publicamente. Informações adicionais podem ser fornecidas mediante solicitação razoável e sujeitas à avaliação de confidencialidade.

### *Contribuição dos autores*

Todos os autores contribuíram de maneira significativa para a concepção, execução, análise e redação deste trabalho. Todos os autores revisaram e aprovaram a versão final do manuscrito.

### *Referências*

**AHMED, I. B.; NWAICHI, E. O.; UGWOHA, E.; UGBEBOR, J. N.; AROKOYU, S. B.** Cost reduction strategies in the remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil. *Open Research Africa*, v. 5, p. 21, 2022. DOI: 10.12688/openresafrika.13383.1

**ALI, W. A.-A.** Biodegradation and phytotoxicity of crude oil hydrocarbons in an agricultural soil. *Chilean Journal of Agricultural Research*, v. 79, n. 2, p. 266–276, 2019. DOI: 10.4067/S0718-5839201900020266.

**DANGI, M. B.; GALE, T.; TYRRELL, S.; OLUWAFEMI, O. S.; FAVERO, N.; SMITH, L.; GUZMAN, J.; KIM, D.; KUMAR, S.; BROWN, J.** A comparison of the soil natural oxidant demand exerted by permanganate, hydrogen peroxide, sodium persulfate, and sodium percarbonate. *Environmental Challenges*, v. 7, 100456, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envc.2022.100456>

**DING, D.; SONG, X.; WEI, C.; LACHANCE, J.** A review on the sustainability of thermal treatment for contaminated soils. *Environmental Pollution*, v. 253, p. 449-463, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.06.118.

**DU, D.; LI, X.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y.; CHEN, G.; ZHANG, Y.** Recent advances in heterogeneous photo-Fenton catalysis for water purification. *Journal of Hazardous Materials*, v. 399, p. 123242, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123242>.

**ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE (EPRI).** In situ chemical oxidation of MGP residuals: field demonstration report. Palo Alto, CA: EPRI, 2007.

1015411. Disponível em: <https://www.epri.com/research/products/000000000001015411>. Acesso em: 12 set. 2025.

**GAO, L.; XUE, Z.; GNANACHANDRASAMY, G.** Visual analysis of contaminated site studies in recent 30 years based on bibliometrics and knowledge graph. *Environment, Development and Sustainability*, v. 27, p. 17833–17859, 2025. DOI: 10.1007/s10668-024-04676-5

**GERHARDT, K. E.; GERWING, P. D.; GREENBERG, B. M.** Opinion: Taking phytoremediation from proven technology to accepted practice. *Plant Science*, v. 256, p. 170–185, 2017.

**GROS, J.; REDDY, C. M.; AEPPLI, C.; NELSON, R. K.; CARMICHAEL, C. A.; AREY, J. S.** Resolving biodegradation patterns of persistent saturated hydrocarbons in weathered oil samples from the Deepwater Horizon disaster. *Environmental Science & Technology*, v. 48, n. 3, p. 1628–1637, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/es4042836>.

**GUO, Y.; WANG, Z.; HOU, C.; LI, H.; CHEN, W.; LI, H.; CHEN, H.; SHI, L.** Remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil using microwave-activated persulfate oxidation system. *Sustainability*, v. 17, n. 11, 4897, 2025. DOI: 10.3390/su17114897. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su17114897>. Acesso em: 12 set. 2025.

**HULING, S. G.; PIVETZ, B. E.** In-Situ Chemical Oxidation. Engineering Issue. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Risk Management Research Laboratory, EPA/600/R-06/072, 2006. Disponível em: [https://archive.epa.gov/ada/web/pdf/insituchemicaloxidation\\_engineering\\_issue.pdf](https://archive.epa.gov/ada/web/pdf/insituchemicaloxidation_engineering_issue.pdf). Acesso em: 12 set. 2025.

**INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC).** Bioremediation of Petroleum Hydrocarbons. Washington, DC: Interstate Technology & Regulatory Council, 2011. (Technical/Regulatory Guidance Document). Disponível em: <https://itrcweb.org/GuidanceDocuments/BIO-1.pdf>. Acesso em: 17 set. 2025.

**INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL (ITRC).** Technical and regulatory guidance for in situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater. 2nd ed. ISCO-2. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation Team, January 2005. Disponível em: <http://www.itrcweb.org>

**LIN, S. S.; GUROL, M. D.** Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environmental Science & Technology*, v. 32, p. 1417-1423, 1998.

**LITTER, M. I.; SLODOWICZ, M.** An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v. 20, n. 1, p. 1–17, 2017. DOI: [10.1515/jaots-2016-0164](https://doi.org/10.1515/jaots-2016-0164).

**LIU, N.; ZHANG, L.; TIAN, S.; WU, S.; GUO, Z.; XIA, C.; WANG, H.** Remediation of petroleum contaminated soil by persulfate: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 5, 109910, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109910>.

**MARTÍNEZ-PASCUAL, E.; ROLDÁN, M. D.; ALFONSO, G.; GÓMEZ, J. M.; SÁNCHEZ, J.; BALTENSBERGER, J.; MEZCUA, M.; GÓMEZ, M. A.; GONZÁLEZ-LÓPEZ, J.** Coupling chemical oxidation and biostimulation: Effects on microbial abundance and activity. *Journal of Hazardous Materials*, v. 300, p. 261–269, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.06.099>.

**MEUSER, H.** Remediation planning. In: **Soil remediation and rehabilitation**. Springer, 2013. v. 23, p. 357–381.

**NETHERLANDS. Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment (VROM).** Circular on target values and intervention values for soil remediation (No. DBO/1999226863). Government of the Netherlands, 2000. Disponível em: [https://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Dutch/Annexs\\_I2000Dutch%20Environmental%20Standards.pdf](https://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Dutch/Annexs_I2000Dutch%20Environmental%20Standards.pdf). Acesso em: 12 set. 2025.

#### **NAVFAC**

#### **EXWC.**

In Situ Chemical Oxidation Fact Sheet. Environmental Restoration, Department of the Navy, Naval Facilities Engineering and Expeditionary Warfare Center, 2011. Disponível em: [https://www.navfac.navy.mil/Portals/68/Documents/EXWC/Restoration/er\\_pdfs/i/navfac-ev-fs-isco-20110914.pdf](https://www.navfac.navy.mil/Portals/68/Documents/EXWC/Restoration/er_pdfs/i/navfac-ev-fs-isco-20110914.pdf). Acesso em: 12 set. 2025.

**RITORÉ, E.; MORILLO, J.; ARNAIZ, C.; COQUELET, B.; USERO, J.** Chemical oxidation of hydrocarbon-contaminated soil: oxidant comparison study and soil influencing factors. *Environmental Engineering Research*, v. 28, n. 6, 220610, 2023. DOI: <https://doi.org/10.4491/eer.2022.610>.

**ŠOLC, R.; GERZABEK, M. H.; LISCHKA, H.; TUNEGA, D.** Radical sites in humic acids: a theoretical study on protocatechuic and gallic acids. *Computational and Theoretical Chemistry*, Amsterdam, v. 1032, p. 42-49, 2014. DOI: [10.1016/j.comptc.2014.01.015](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2014.01.015)

**SIEGRIST, R. L.; CRIMI, M.; SIMMONS, J.** In situ chemical oxidation for groundwater remediation. New York: Springer, 2011. (ISBN: 978-1-4419-7825-7).

**WATTS, R. J.; TEEL, A. L.** Treatment of contaminated soils and groundwater using ISCO. *Chemosphere*, v. 62, n. 1, p. 41–53, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.04.106>.

## Este preprint foi submetido sob as seguintes condições:

- Os autores declaram que os necessários Termos de Consentimento Livre e Esclarecido de participantes ou pacientes na pesquisa foram obtidos e estão descritos no manuscrito, quando aplicável.
- Os autores declaram que a elaboração do manuscrito seguiu as normas éticas de comunicação científica.
- Os autores declaram que estão cientes que são os únicos responsáveis pelo conteúdo do preprint e que o depósito no SciELO Preprints não significa nenhum compromisso de parte do SciELO, exceto sua preservação e disseminação.
- Os autores declaram que os dados, aplicativos e outros conteúdos subjacentes ao manuscrito estão referenciados.
- O manuscrito depositado está no formato PDF.
- Os autores declaram que a pesquisa que deu origem ao manuscrito seguiu as boas práticas éticas e que as necessárias aprovações de comitês de ética de pesquisa, quando aplicável, estão descritas no manuscrito.
- Os autores declaram que uma vez que um manuscrito é postado no servidor SciELO Preprints, o mesmo só poderá ser retirado mediante pedido à Secretaria Editorial do SciELO Preprints, que afixará um aviso de retratação no seu lugar.
- Os autores concordam que o manuscrito aprovado será disponibilizado sob licença [Creative Commons CC-BY](#).
- O autor submissor declara que as contribuições de todos os autores e declaração de conflito de interesses estão incluídas de maneira explícita e em seções específicas do manuscrito.
- Os autores declaram que o manuscrito não foi depositado e/ou disponibilizado previamente em outro servidor de preprints ou publicado em um periódico.
- Caso o manuscrito esteja em processo de avaliação ou sendo preparado para publicação mas ainda não publicado por um periódico, os autores declaram que receberam autorização do periódico para realizar este depósito.
- O autor submissor declara que todos os autores do manuscrito concordam com a submissão ao SciELO Preprints.