



**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DA ECONOMIA  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

CARTA PATENTE Nº BR 112015028317-9

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

**(21) Número do Depósito:** BR 112015028317-9

**(22) Data do Depósito:** 02/05/2014

**(43) Data da Publicação Nacional:** 25/07/2017

**(51) Classificação Internacional:** C02F 1/66; C02F 1/68; C02F 1/72; C02F 101/30.

**(30) Prioridade Unionista:** US 14/268,629 de 02/05/2014; US 13/891,934 de 10/05/2013.

**(54) Título:** PROCESSO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA E ATENUAÇÃO BIOLÓGICA PARA O TRATAMENTO DE MEIOS CONTAMINADOS

**(73) Titular:** INNOVATIVE ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES, INC.. Endereço: 6151 KELLERS CHURCH ROAD, PIPERSVILLE 18947, PENNSYLVANIA, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

**(72) Inventor:** MICHAEL SCALZI; ANTONIS KARACHALIOS.

**(87) Publicação PCT:** WO 2014/182572 de 13/11/2014

**Prazo de Validade:** 20 (vinte) anos contados a partir de 02/05/2014, observadas as condições legais

**Expedida em:** 14/09/2021

Assinado digitalmente por:

**Liane Elizabeth Caldeira Lage**

Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo Da Patente de Invenção para: **"PROCESSO DE OXIDAÇÃO QUÍMICA E ATENUAÇÃO BIOLÓGICA PARA O TRATAMENTO DE MEIOS CONTAMINADOS"**.

REFERÊNCIA CRUZADA AO PEDIDO RELACIONADO

[0001] Este pedido é uma continuação em parte do pedido de patente copendente nº. de série U.S. 13/891,934, intitulado "Chemical Oxidation and Biological Attenuation Process for the Treatment of Contaminated Media" e depositado no dia 10 de maio de 2013, pelos mesmos inventores, cuja prioridade é reivindicada pelo presente documento.

CAMPO DA INVENÇÃO

[0002] A presente invenção refere-se à oxidação in-situ e ex-situ de compostos orgânicos em solo, lama, água de lençóis freáticos, água de processo e água servida. Mais especificamente, a presente invenção refere-se à oxidação e atenuação biológica de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis, pesticidas e herbicidas, e outros compostos orgânicos recalcitrantes em solo e água de lençóis freáticos com o uso de peróxido, percarbonato e persulfato ativado por metal trivalente com o uso de óxidos de ferro, tal como em hematita e magnetita.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[0003] As tecnologias de oxidação atuais com o uso de persulfato ativado estão especificamente associadas a aplicações para o tratamento de contaminantes orgânicos em

solos e água de lençóis freáticos e são limitadas a tecnologias de ativação com o uso de ferro divalente, UV, calor, carbonato e peróxido líquido (hidrogênio). O uso de complexos de metal divalente quelados evita a segunda e crítica etapa no processo de recuperação, o qual é biologicamente mediado. Essas tecnologias são eficazes para a faixa completa de orgânicos dentro da zona saturada; contudo, cada processo de ativação tem como alvo uma faixa orgânica específica de contaminantes. A incorporação de um componente biológico no processo de recuperação permite um tratamento único em comparação com outros processos de ativação de persulfato que exigem eventos de oxidação adicionais para tratar completamente as fases absorvidas dos compostos alvejados.

[0004] Os solventes clorados e hidrocarbonetos de petróleo, que incluem hidrocarbonetos poliaromáticos, são compostos caracterizados por sua toxicidade a organismos em concentrações maiores e são amplamente distribuídos em água de lençóis freáticos e solos contaminados com óleo.

[0005] Os compostos orgânicos voláteis (VOCs) halogenados, que incluem hidrocarbonetos alifático clorados (CAHs), são o tipo de contaminante que ocorre com mais frequência em solo e água de lençóis freáticos em Superfund e outros locais de depósitos de resíduos perigosos nos Estados Unidos. A Agência de Proteção Ambiental (EPA,

Environmental Protection Agency) dos Estados Unidos estima que a limpeza desses locais irá custar mais de 45 bilhões de dólares (1996) durante as várias décadas seguintes.

[0006] CAHs são compostos orgânicos produzidos pelo homem. Os mesmos são tipicamente fabricados a partir de constituintes de hidrocarboneto de ocorrência natural (metano, etano e eteno) e cloro através de diversos processos que substituem um ou mais átomos de hidrogênio por um átomo de cloro, ou seletivamente declora compostos clorados a um estado menos clorado. Os CAHs são usados em uma ampla variedade de aplicações, que incluem usos como solventes e desengordurantes e na fabricação de matérias-primas. Os CAHs incluem solventes, tais como tetracloroetano (PCE), tricloroetano (TCE), tetracloroeto de carbono (CT), clorofórmio (CF) e cloreto de metileno (MC). O gerenciamento histórico de resíduos contendo CAHs resultou na contaminação do solo e água de lençóis freáticos, com CAHs presentes em muitos locais de água de lençóis freáticos contaminados nos Estados Unidos. TCE é o mais prevalente desses contaminantes. Além disso, os CAHs e seus produtos de degradação, que incluem dicloroetano (DCA), dicloroetano (DCE) e cloreto de vinila (VC), tendem a persistir na subsuperfície, criando um perigo para a saúde pública e para o meio ambiente.

[0007] O benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) são caracterizados por sua toxicidade a organismos em

concentrações maiores e são amplamente distribuídos em sedimentos, água de lençóis freáticos e solos contaminados com óleo como resultado da solubilidade aquosa relativamente alta, em comparação com outros componentes de petróleo. Conforme a Agência de Proteção Ambiental (EPA, Environmental Protection Agency) dos Estados Unidos estima, 35% dos tanques de armazenamento subterrâneos de combustível diesel e gasolina dos Estados Unidos (USTs) estão vazando e aproximadamente 40% desses USTs em vazamento provavelmente resultaram em contaminações de solo e água de lençóis freáticos a partir de BTEX. BTEX são constituintes solúveis em água e voláteis que compreendem 50% da fração solúvel em água da gasolina. A presença de BTEX em água de lençóis freáticos pode criar um perigo para a saúde pública e para o meio ambiente.

[0008] BTEX são prontamente degradáveis em sistemas de solo e água de superfície aeróbica; contudo, no ambiente de subsuperfície, a contaminação por compostos orgânicos resulta, muitas vezes, no consumo completo de oxigênio disponível por microrganismos nativos e no desenvolvimento de condições anaeróbicas. Na ausência de oxigênio, a degradação de BTEX pode ocorrer apenas com o uso de aceitantes de elétron alternativos, tais como nitrato, sulfato ou ferro férrico ou, de maneira fermentativa, em combinação com metanogênese.

[0009] As bifenilas policloradas (PCBs) são compostos de organocloro que são misturas de até 209 compostos clorados individuais mencionados como congêneres. Essas misturas de congêneres de clorobifenila (o produto químico de base) são mencionadas por sistemas de identificação diferentes.

[0010] PCBs têm sido produzidas comercialmente e vendidas como óleo puro ou na forma equivalente a partir de cerca de 1929. Os mesmos são compostos extremamente estáveis com propriedades excelentes de transferência de calor e isolante elétrico. Essas características conduziram a seu uso generalizado em uma variedade de aplicações industriais, comerciais e domésticas.

[0011] As PCBs podem ser liberadas para o ambiente a partir de locais de depósitos de resíduos perigosos; descarte ilegal ou inadequado de resíduos industriais e produtos destinados ao consumidor; vazamentos a partir de transformadores elétricos antigos contendo PCBs; também a incineração de alguns resíduos. Sua principal desvantagem é que as mesmas não se decompõem prontamente no ambiente e, dessa forma, podem permanecer no mesmo durante períodos muito longos. As mesmas podem percorrer longas distâncias no ar e ser depositadas em áreas afastadas de onde foram liberadas.

[0012] Embora a contaminação da água possa ocorrer, muitas PCBs se dissolvem ou aderem aos sedimentos de fundo ou se fixam a partículas orgânicas. De modo similar, as PCBs

podem ser facilmente fixadas a partículas do solo. As mesmas podem também ser absorvidas por organismos e peixes pequenos e através da cadeia alimentar podem se deslocar para outros animais. As PCBs se acumulam em mamíferos marinhos e peixes, alcançando níveis que podem ser milhares de vezes maiores que na água.

[0013] A EPA dos Estados Unidos estabeleceu níveis permissíveis para os contaminantes químicos em água potável suprida por sistemas públicos de água. Esses níveis são chamados de níveis máximos de contaminantes (MCLs - Maximum Contaminant Levels). Para derivar esses MCLs, a EPA dos Estados Unidos usa uma série de suposições conservadoras, assegurando, assim, a proteção adequada do público. No caso de carcinógeno conhecidos ou suspeitos, tais como benzeno ou PCE, o MCL é calculado com base na suposição de que o adulto médio pesa 69,85 kg (154 lbs) e bebe aproximadamente 1.893 litros (2 quartos de galão) de água por dia durante um tempo de vida (70 anos). O MCL é definido de modo que uma exposição do tempo de vida ao contaminante na concentração de MCL resultaria em não mais que 1 a 100 (dependendo do produto químico) casos excedentes de câncer por milhão de pessoas expostas. A tabela abaixo descreve as figuras de MCL para BTEX.

Composto químico	Produto químico em MCL (µg/l)
------------------	----------------------------------

PCE	5
TCE	5
Clorobenzeno	100
PCBs	0,5
Benzeno	5
Tolueno	1.000
Etilbenzeno	700
Xilenos (total)	10.000

[0014] Portanto, há necessidade, na técnica, de um processo de oxidação e atenuação biológica de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis, pesticidas e herbicidas, e outros compostos orgânicos recalcitrantes em solos, sedimentos, argilas, rochas, areias, água de lençóis freáticos e todos os outros meios ambientes.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0015] É revelado o uso de metais trivalentes não quelados in-situ ou introduzidos, em que o produto químico de ativação permite a aplicação, simultânea ou sequencialmente, com persulfato, percarbonato ou peróxido, ou uma combinação dos mesmos, e fornece tanto a ativação desejada de persulfato, percarbonato e peróxido como a reação controlada dentro da zona de tratamento alvejada, sem



migração. Os contaminantes que podem ser tratados de maneira eficaz com essa tecnologia incluem, porém sem limitação, produtos petroquímicos, orgânicos clorados, pesticidas, energéticos e percloratos.

[0016] A presente invenção é um método para o tratamento de solos, sedimentos, argilas, rochas, areias, e similares, contaminados (doravante coletivamente chamados de "solos") contendo contaminantes orgânicos, que incluem, porém sem limitação, compostos orgânicos voláteis, compostos orgânicos semivoláteis, compostos orgânicos não voláteis, pesticidas e herbicidas. A presente invenção também fornece o tratamento de água de lençóis freáticos (isto é, água encontrada abaixo da superfície em rachaduras e espaços no solo, areia e rochas), água de processo (isto é, água que resulta de diversos processos industriais) ou água servida contaminada (isto é, água contendo resíduo doméstico ou industrial, muitas vezes mencionada como esgoto) contendo esses compostos.

[0017] Os contaminantes suscetíveis ao tratamento por meio das composições da presente invenção incluem, notavelmente, diversos hidrocarbonetos voláteis produzidos pelo homem e de ocorrência natural, que incluem hidrocarbonetos clorados e hidrocarbonetos não clorados, compostos de anel aromático ou poliaromático, compostos brominados, propelentes ou explosivos, e assim por diante.

Os exemplos de hidrocarbonetos clorados são compostos orgânicos voláteis, tais como olefinas cloradas que incluem PCE, TCE, cis-1,2-dicloroetano e cloreto de vinila, mas também compostos orgânicos não voláteis, tais como PCBs ou diclorobenzeno. Os compostos clorados usuais incluem hidrocarbonetos de petróleo total (TPHs) que incluem benzeno, tolueno, xileno, metil benzeno e etil benzeno, mas também éter metil terc-butílico (MTBE), álcool terc-butílico (TBA) ou hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), tais como naftaleno. Os exemplos adicionais de contaminantes suscetíveis ao tratamento por meio da composição da presente invenção são solventes brominados, 1,4-dioxano, inseticidas, etc. Um exemplo de um explosivo é nitroanilina trinitrotolueno.

[0018] A presente invenção usa ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) para ativar um sistema de peróxido e/ou persulfato e/ou percarbonato, a fim de oxidar quimicamente os contaminantes alvejados e eventualmente conduzir à sua atenuação química. A fonte do ferro férrico pode ser ferro divalente nativo (ferroso) ou outras espécies de ferro introduzido relacionadas que incluem metais com valência zero associados e ferro com valência zero. O peróxido de hidrogênio ou outro oxidante é introduzido no meio desejado a ser tratado, convertendo as espécies metálicas introduzidas ou nativas em íons metálicos trivalentes. Em modalidades alternativas,

outros íons metálicos trivalentes, tais como manganês (III) ou íon mangânico ( $Mn^{3+}$ ) e ferro (III) ou íon férrico ( $Fe^{3+}$ ) podem ser usados.

[0019] De acordo com uma modalidade da invenção, a reação de persulfato ativado resultante oxida de maneira eficaz o(s) contaminante(s) alvejado(s), enquanto que fornece a atenuação biológica sequencial por meio de processos facultativos que utilizam o ferro férrico e sulfato resultante como aceitantes de elétron terminal.

[0020] Os elementos versados na técnica irão observar que a concepção que essa revelação tem por base, pode ser prontamente utilizada como uma base para o projeto de outras estruturas, métodos e sistemas para realizar os vários propósitos da presente invenção. É importante, portanto, que as reivindicações sejam consideradas como incluindo tais construções equivalentes, considerando que as mesmas não se desviam do espírito e escopo da presente invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERENCIAIS

[0021] O processo de recuperação da invenção inicialmente oxida e, então, promove a biodegradação facultativa dos contaminantes na subsuperfície. A introdução da mistura exclusiva de radicais livres de sulfato, peroxila e hidroxila permite tanto reações semelhantes a Fenton como a oxidação de radical livre de sulfato de vida longa. Essas reações estendem o oxidante e radical livre residual e

estimulam, adicionalmente, a mineralização biológica dos contaminantes alvejados.

[0022] Durante a primeira fase do projeto de recuperação da invenção, os radicais livres de sulfato e hidroxila atacam as ligações de hidrocarbonetos aromáticos de contaminantes de composto orgânico. A etapa de oxidação química do processo de recuperação da invenção é, então, seguida de atenuação ou mineralização biológica através do uso dos subprodutos do processo de oxidação química da invenção, (ferro e sulfato, por exemplo). O íon de sulfato produzido como uma consequência da decomposição do persulfato permite a atenuação dos contaminantes alvejados sob condições de redução de sulfato. Além disso, o ferro presente na subsuperfície fornece aceitantes de elétron terminal para a mineralização biológica continuada. Como tal, o termo "atenuação biológica", conforme usado no presente documento, se refere à degradação de compostos com o uso de processos biológicos e, conseqüentemente, a redução de substâncias consideradas como contaminantes no substrato que é tratado.

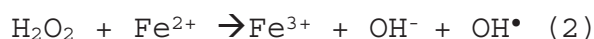
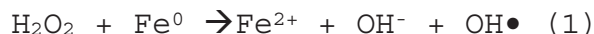
[0023] O peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) tem sido usado como um reagente químico para remover contaminantes de petróleo e solventes clorados a partir de solos e água de lençóis freáticos. Sozinho é um oxidante, mas, em baixas concentrações (<0,1%) não é cineticamente rápido o

suficiente para degradar muitos contaminantes orgânicos perigosos antes que a decomposição ocorra. A adição de metais aumenta de forma marcante a resistência oxidativa do peróxido. Esse aumento é atribuído à produção de radicais hidroxila ( $\text{OH}\bullet$ ). Além disso, uma reação em cadeia é iniciada, causando a formação de novos radicais livres. Os radicais livres são fragmentos moleculares que têm um elétron sem par, fazendo com que os mesmos sejam altamente reativos e com vida curta. Os íons de hidroxila são oxidantes muito potentes e reagem particularmente bem com compostos orgânicos. Os radicais hidroxila rompem as ligações de hidrocarboneto de petróleo e clorado de constituintes de petróleo comuns, tais como PCE e BTEX, assim como PAHs e MTBE aromáticos de petróleo.

[0024] Em uma modalidade, os materiais de recuperação são introduzidos ao meio ambiente alvejado através de poços temporários ou permanentes, e o mesmo pode ser realizado por alimentação por gravidade, fluxos de gás induzidos, bombas ou por uma combinação desses sistemas. Dependendo da situação, a introdução dos materiais de recuperação em uma escavação aberta antes do reenchimento também pode ser preferencial. Em uma outra modalidade, a introdução pode ser realizada através de um fluxo de líquido ou gás, se a situação exigir.

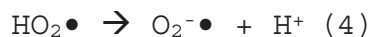
[0025] Na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ferro com valência zero

(Fe<sup>0</sup>) é inicialmente transformado em ferro ferroso (Fe<sup>2+</sup>), conforme visto na equação (1). O ferro ferroso reage com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em reações de oxidação de Fenton tradicionais para ferro férrico (Fe<sup>3+</sup>), conforme visto na equação (2):



[0026] Os radicais hidroxila são agentes oxidantes muito fortes. Uma sequência de propagação de cadeia ocorre usualmente, a qual pode gerar também íons de superóxido (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>), íons de hidroperóxido (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e radicais orgânicos (R•). As reações que envolvem radicais são reações de propagação de cadeia ou de terminação de cadeia. As equações 1 e 2 são exemplos de reações de iniciação de cadeia, devido ao fato de que radicais hidroxila iniciais são formados. Outros exemplos de reações de radical que envolvem peróxido de hidrogênio são descritos abaixo nas equações (3) a (8).

#### REAÇÃO EM CADEIA:



[0027] Quando o peróxido de hidrogênio está presente em excesso, muito mais radicais são produzidos. Além das

reações que ocorrem entre o oxidante e os orgânicos presentes, as reações de propagação de radical também ocorrem envolvendo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em excesso. Portanto, existem mais radicais disponíveis para reagir com a contaminação. Em quase todos os casos, os intermediários que são produzidos nessas reações são mais biodegradáveis quando comparados com o composto-mãe.

[0028] Os persulfatos (especificamente dipersulfatos) são oxidantes fortes que têm sido amplamente usados em muitas indústrias para a iniciação de reações de polimerização de emulsão, clarificação de piscinas, descoloração capilar, micro gravação de placas de circuito impresso de cobre e análise TOC. Nos últimos anos tem havido um interesse crescente por persulfato de sódio como um oxidante para a destruição de uma ampla gama de contaminantes de solo e água de lençóis freáticos. Os persulfatos são tipicamente fabricados como sais de sódio, potássio e amônio. A forma de sódio é a mais comumente usada para aplicações ambientais. O ânion de persulfato é o oxidante mais potente da família de peroxigênio de compostos e um dos oxidantes mais fortes usados na recuperação. O potencial de redução - oxidação padrão para a reação é 2,1 V, conforme comparado com 1,8 V para peróxido de hidrogênio (Block et al, 2004).



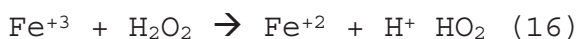
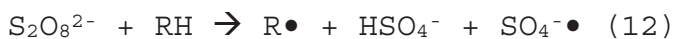
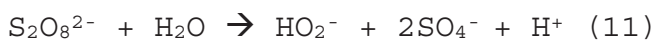
[0029] Além da oxidação direta, o persulfato de sódio

pode ser ativado através da presença de ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (ou metal trivalente relacionado, tal como íon manganês ( $\text{Mn}^{3+}$ )) a fim de formar radicais sulfato, fornecendo, assim, mecanismos de reação de radical livre similares às vias de radical hidroxila geradas pela química de Fenton.



[0030] A ativação de persulfato com ferro férrico exige uma energia de ativação menor que a ativação térmica, o que torna o persulfato ativado com ferro uma forma mais eficaz e rápida de degradar contaminantes. As reações que ocorrem na oxidação química podem ser vistas nas equações (11) a (17) abaixo:

REAÇÕES EM CADEIA DE OXIDAÇÃO:



(OXIDAÇÃO DIRETA DE  $\text{NAS}_2\text{O}_8$  E  $\text{H}_2\text{O}_2$ )

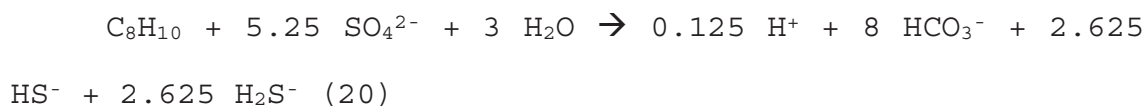
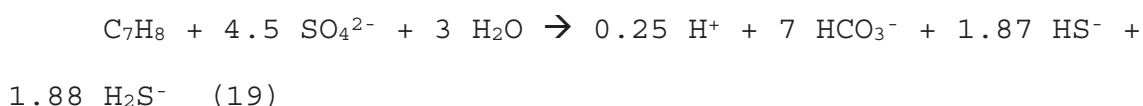
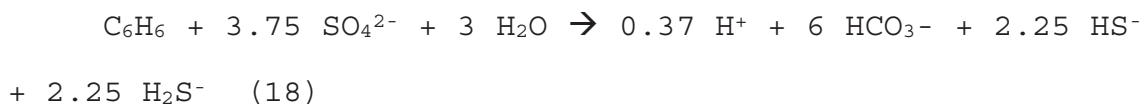
PROCESSO DE ATENUAÇÃO:

SULFATO RESIDUAL:

[0031] Depois que o oxigênio dissolvido foi esgotado na área de tratamento, o sulfato (subproduto da oxidação de



persulfato) pode ser usado como um aceitante de elétron para a biodegradação anaeróbica. Esse processo é chamado de sulfanogênese ou sulfidogênese e resulta na produção de sulfeto. As concentrações de sulfato podem ser usadas como um indicador da degradação anaeróbica de compostos de combustível. De maneira estequiométrica, cada 1,0 mg/l de sulfato consumido por micróbios resulta na destruição de aproximadamente 0,21 mg/l de BTEX. O sulfato pode desempenhar uma função importante na biorrecuperação de produtos de petróleo, agindo também como um aceitante de elétron em processos cometabólicos. As reações básicas da mineralização de benzeno, tolueno e xilenos sob redução de sulfato são apresentadas nas equações (18), (19) e (20), respectivamente:



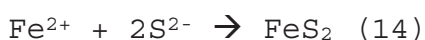
#### FERRO FERROSO:

[0032] O ferro férrico é também usado como um aceitante de elétron durante a biodegradação anaeróbica de muitos contaminantes após a depleção de sulfato, ou às vezes em conjunto com sulfato. Durante esse processo, o ferro férrico

é reduzido em ferro ferroso, o qual é solúvel em água. O ferro ferroso pode, então, ser usado como um indicador de atividade anaeróbica. Como um exemplo, de maneira estequiométrica, a degradação de 1 mg/l de BTEX resulta na produção de aproximadamente 21,8 mg/l de ferro ferroso.

[0033] O ferro ferroso formado como resultado do uso das espécies férricas como um aceitante de elétron terminal, sob essas mesmas condições, o sulfato residual é utilizado como um aceitante de elétron terminal por organismos facultativos, gerando sulfeto. Em conjunto, o ferro ferroso e o sulfeto promovem a formação de pirita como um subproduto de recuperação. O mecanismo descrito no presente documento combate os efeitos tóxicos do acúmulo de sulfeto e sulfeto de hidrogênio sobre as bactérias facultativas, enquanto também fornece um meio de remover orgânicos alvo através da suspensão de mineral do solo (pirita).

[0034] Essa técnica utiliza a interação entre o ferro férrico e sulfato ocorrente. O ferro férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) é reduzido em ferro ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ); suprindo prontamente elétrons para a troca e reação com sulfeto, conforme visto na equação (14). Em conjunto, o sulfeto e ferro formam pirita, um mineral do solo contendo ferro com uma capacidade redutiva favorável.



[0035] A pirita tem um número finito de locais reativos

que são diretamente proporcionais tanto à sua capacidade redutiva como à taxa de decaimento para os orgânicos alvo. A pirita age como um mecanismo de tratamento terciário sob as condições de redução do ambiente. A capacidade redutiva de minerais do solo contendo ferro (como pirita) resulta, inicialmente, em uma remoção rápida de orgânicos alvo mediante a minimização da competição entre contaminantes e sulfato como um aceitante de elétron terminal. A prevenção dessas interações desfavoráveis com ferro férrico fornece uma fonte contínua para troca de elétrons, resultando na remoção em tempo hábil de contaminantes através da suspensão de pirita.

[0036] Uma vez que a capacidade redutiva de pirita é atingida, os contaminantes orgânicos ligados tendem a precipitar, removendo os contaminantes rapidamente e sem a produção de produtos derivados.

[0037] Portanto, o mencionado anteriormente é considerado somente como ilustrativo dos princípios da invenção. Adicionalmente, uma vez que inúmeras modificações e alterações ocorrerão prontamente para aqueles elementos versados na técnica, não se deseja limitar a invenção à construção e operação exata mostrada e descrita e, conseqüentemente, todas as modificações e equivalentes adequados podem ser utilizados, abrangidos pelo escopo da invenção.

### **Reivindicações**

1. Método para oxidar quimicamente e atenuar biologicamente compostos orgânicos voláteis em um meio ambiente **caracterizado pelo** fato de que compreende

- introduzir o persulfato no meio ambiente; e
- introduzir pelo menos um metal trivalente não quelado no meio ambiente, em que pelo menos um metal trivalente não quelado ativa o persulfato de modo a oxidar quimicamente compostos orgânicos voláteis, em que o montante de persulfato é selecionado para oxidar quimicamente os compostos orgânicos voláteis e o montante de pelo menos um metal trivalente não quelado está entre 17-30% do peso molecular do persulfato de modo que, na conclusão da oxidação química, sulfato residual suficiente e metal trivalente residual suficiente permaneçam tais que:
  - naturalmente ocorrem culturas facultativas utilizando o sulfato residual e o metal trivalente residual como um aceptor terminal de elétrons para promover a atenuação biológicas de um ou mais contaminantes; e
  - o sulfato residual e o metal trivalente residual previnem a formação e acumalação de sulfureto de hidrogênio que é uma toxina de culturas facultativas.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o meio ambiente é solo ou água de lençóis freáticos.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que pelo menos um metal trivalente quelante é nativo.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que introduzir pelo menos um metal não quelante inclui a introdução de pelo menos um metal com valência zero ou divalente e o peróxido de hidrogênio para gerar pelo menos um metal trivalente não quelante.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato

de que introduzindo pelo menos um metal trivalente não quelante inclui a introdução de pelo menos um metal trivalente não quelante através de um poço temporário ou permanente.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que inclui pelo menos um metal trivalente não quelante introduzindo pelo menos um metal trivalente não quelante sob pressão em um fluxo de gás ou líquido.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que é introduzido um persulfato através de alimentação por gravidade, induzido por fluxo de gás, uma bomba ou uma combinação dos mesmos.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o resultado da atenuação biológica, tal como o meio ambiente, retorna para uma condição de redução.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a atenuação biológica resulta em uma redução de resíduos de sulfeto em resíduos de um metal trivalente para sulfetos e metais divalentes. .

10 Método, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo** fato de que o sulfeto e o metal divalente combinados e precipitados como pelo menos um mineral geológico reativo.

11 Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado pelo** fato de que o mineral geológico reativo é pirita, hematita ou magnetita.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que pelo menos um o metal trivalente não quelante é  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$ .

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

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que pelo menos um metal trivalente não quelante ativa o persulfato para formar radicais livres de sulfato.

15. Método para oxidar quimicamente e atenuar biologicamente compostos orgânicos voláteis em um meio ambiente **caracterizado pelo** fato de que

compreende

- introduzir um ou mais metais não quelantes de valência zero ou divalentes em um meio ambiente;
- introduzir peróxido em um meio ambiente, para causar a formação de um ou mais metais trivalentes não quelantes;
- introduzir persulfato em um meio ambiente, em que pelo menos um metal trivalente não quelante ativa os persulfatos que são selecionados para oxidar quimicamente o composto orgânico volátil e um montante de pelo menos um metal trivalente não quelante entre aproximadamente 17-30% do peso molecular do persulfato, de modo que, na conclusão da oxidação química, sulfato residual suficiente e metal trivalente residual suficiente permaneçam tais que:
  - naturalmente ocorrem culturas facultativas utilizando o sulfato residual e o metal trivalente residual como um acceptor terminal de elétrons para promover a atenuação biológica de um ou mais contaminantes; e
  - o sulfato residual e o metal trivalente residual previnem a formação e acumulação de sulfureto de hidrogênio que é uma toxina de culturas facultativas.

16. Método, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizado pelo** fato de que a atenuação biológica do processo resulta em uma redução do sulfato residual e de metais trivalentes para sulfeto e metais divalentes.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo** fato de que sulfetos e metais divalentes combinados e precipitados como um mineral geológico reativo inclui a pirita.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado pelo** fato de que a pirita provê para a oxidação de uma superfície abiótica do meio ambiente proporcionando a atenuação adicional de um ou mais contaminantes.

19. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada pelo** fato de que

a introdução do persulfato e a introdução de pelo menos um metal valente trivalente não quelante é realizada sequencialmente.

20. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a introdução do persulfato e a introdução de pelo menos um metal valente trivalente não quelante é realizado simultaneamente.