

Novas Tecnologias de Ativação para Oxidação Química *In Situ* com Persulfato de Sódio

Philip A. Block (philip_block@fmc.com) (FMC Corporation, Filadélfia, PA)

Richard A. Brown (dick.brown@erm.com) (ERM, Inc., Ewing, NJ)

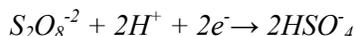
David Robinson (david.robinson@erm.com) (ERM, Inc., Ewing, NJ)

RESUMO: a química de oxidação com persulfato é uma tecnologia emergente de oxidação química *in situ* de compostos orgânicos clorados e não-clorados. A ativação do persulfato para formar radicais sulfato é uma potente ferramenta de remediação de uma ampla variedade de contaminantes, incluindo solventes clorados (etenos, etanos e metanos), BTEX, MTBE, 1,4-dioxano, PCBs e PAHs. Várias novas tecnologias de ativação existem agora para catalisar a formação de radicais sulfato, incluindo persulfato combinado com complexos de metais quelados, persulfato combinado com peróxido de hidrogênio e persulfato alcalino. A amplitude de sistemas ativadores permite a escolha de tecnologia de persulfato adequada para determinados contaminantes e condições do local.

Introdução

Persulfatos (especialmente dipersulfatos) são oxidantes poderosos que têm sido amplamente utilizados em muitas indústrias para iniciar reações de polimerização de emulsão, clarear piscinas, clarear cabelos, micro-gravação de placas de cobre de circuito impresso e análise de TOC. Nos últimos anos tem aumentado o interesse em persulfato de sódio como um oxidante para a destruição de uma ampla gama de contaminantes do solo e da água subterrânea. Persulfatos são tipicamente manufaturados como sais de sódio, potássio e amônio. A forma de sódio é a mais comumente utilizada em aplicações ambientais.

O ânion persulfato é o oxidante mais poderoso da família de compostos de peroxigênio e um dos mais potentes oxidantes utilizados em remediação. O potencial-padrão de oxidação-redução para a reação



Equação 1

é 2,1 V, em comparação com 1,8 V para o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e 1,4 V para o ânion peroximonosulfato (HSO₅⁻). Esse potencial é superior ao potencial de oxidação-redução do ânion permanganato (MnO₄⁻), 1,7 V, mas ligeiramente inferior que o do ozônio, 2,2 V.

Além da oxidação direta, o persulfato de sódio pode ser induzido para formar radicais sulfato, fornecendo, assim, mecanismos de reação de radical livre similares aos métodos de radical hidroxila gerados pela química Fenton. A geração de radicais sulfato é



Equação 2

O radical sulfato é uma das mais potentes espécies oxidantes aquosas com um potencial de oxidação-redução estimado de 2,6 V, similar ao do radical hidroxila, 2,7 V.

Além de seu potencial oxidante, a oxidação com persulfato e radical sulfato tem várias vantagens em relação a outros sistemas oxidantes. Primeiro, é cineticamente mais rápida. Segundo, o radical sulfato é mais estável que o radical hidroxila e, conseqüentemente, capaz de transportar distâncias

maiores na sub-superfície. Terceiro, o persulfato tem menos atração por orgânicos naturais do solo do que o íon permanganato (Brown 2003) e é, portanto, mais eficaz em solos altamente orgânicos. Esses atributos combinam-se para fazer do persulfato uma opção viável para a oxidação química de uma ampla gama de contaminantes.

Ativação por Persulfato Convencional

No início dos anos 1960, um corpo significativo de trabalho examinou a cinética e a dinâmica associada à oxidação com persulfato (House, 1962 e Haikola, 1963). Embora se tenha constatado que o ânion persulfato por si só era um oxidante potente, suas taxas de reação são cineticamente lentas para a maioria dos contaminantes recalcitrantes, tais como, o tricloroetileno. Entretanto, a cinética de oxidação com persulfato pode ser significativamente intensificada pela geração de radicais sulfato.

A iniciação com radical sulfato (Equação 2) pode ser conseguida por meio da aplicação de calor, catalisadores de metal de transição ou radiação UV. Esses processos são examinados em várias referências (House, 1962; Behrman, 1980; Balazs, 2000). Com ativação por metais de transição, Balazs destaca que embora o mecanismo seja independente do tipo de catalisador, a equação da taxa pode ser geralmente descrita da seguinte maneira:

$$d[S_2O_8^{-2}] / dt = -k [S_2O_8^{-2}]^x [catalyst]^y$$

Equação 3

onde $\frac{1}{2} < x < \frac{3}{2}$ e $0 < y < \frac{3}{2}$. Isso sugere que a taxa de reação é independente da carga de contaminante. Várias patentes recentes têm exposto especialmente a ativação do persulfato para a oxidação de contaminantes orgânicos ou por calor ou por metais de transição. Pugh (1999) trata tanto dos catalisadores metálicos como da ativação por calor, a temperaturas acima de 20°C, para oxidar contaminantes orgânicos. Hoag (2000, 2002) discute os catalisadores metálicos bivalentes e a aplicação de calor na faixa de 40 a 99°C para oxidar VOCs. Esse corpo de literatura basicamente leva-nos a concluir que a utilização efetiva de persulfato para aplicações ambientais necessita uma ativação por calor ou pela adição de ferro II.

No laboratório, o persulfato ativado por calor tem-se demonstrado aplicável a uma vasta gama de contaminantes em sistemas aquosos. A temperatura de ativação necessária varia de acordo com o composto. A tabela 1 lista a oxidação de vários compostos em função da temperatura. A 45 °C e acima dessa temperatura, todos os compostos testados foram oxidados. Bruell (2001) mostrou que essa oxidação de compostos orgânicos com persulfato catalisado por calor em um ambiente de solo requer temperaturas mais altas do que em sistemas aquosos.

Para a ativação por catalisadores de metal de transição, o ferro ferroso (Fe^{+2}) é o ativador mais comum e prontamente disponível, com as formas mais comuns sendo o sulfato ferroso ($FeSO_4$) e o cloreto ferroso ($FeCl_2$). Geralmente, 100 a 250 mg / l de ferro são necessários para efetivamente ativar o persulfato. A adição de ferro ferroso em excesso, mais do que 750 mg / l, pode levar a uma rápida decomposição do persulfato e perda de desempenho da remediação.

Tabela 1
Lista de contaminantes Com > 90% de decomposição tratada com persulfato a 20° C
Tolueno, Etilbenzeno; Xileno; 1,1-DCE; 1,2-Diclorobenzeno; 1,3-Diclorobenzeno, 1,2,4-Triclorobenzeno
Lista de contaminantes adicionais Com > 90% de decomposição tratada com persulfato a 35° C
1,2-DCE, PCE, TCE, Cloreto de vinila, Tetracloroeto de carbono, 1,1-DCA; 1,2-DCA, Benzeno, Clorobenzeno, MTBE
Lista de contaminantes adicionais Com > 90% de decomposição tratada com persulfato a 45° C
Cloreto de metileno, Clorofórmio, 1,1,1-TCA

Se quantidades significativas de metais reduzidos estiverem disponíveis na subsuperfície, a adição de catalisadores metálicos pode não ser necessária para catalisar o persulfato. O persulfato ativado por ferro bivalente efetivamente oxida muitos dos compostos sensíveis ao persulfato ativado por calor, incluindo BTEX, clorobenzeno, diclorobenzeno, DCE, TCE, e PCE. Entretanto, sua eficácia contra etanos clorados, tais como, TCA, e metanos clorados, tal como clorofórmio, é limitada.

Embora a ativação de persulfato por calor e ferro II seja eficaz em estudos de oxidação em laboratório, ambas têm limitações para aplicação em campo. A ativação por calor requer a instalação de um sistema de aquecimento paralelo para aquecer a matriz do aquífero à temperatura desejada. Isso requer tanto gastos de capital como despesas operacionais adicionais. As opções de aquecimento *in situ* incluem injeção de vapor ou ar quente, aquecimento por resistência elétrica (joule), ou aquecimento por radiofrequência. Geralmente, o calor é mais bem aplicado para tratamento com fonte onde a área-alvo é limitada. O aquecimento *in situ* com uma fonte de calor externa não é prático para tratar grandes plumas na água subterrânea.

O problema com a utilização de ferro II como ativador é sua transportabilidade. O ferro II é conseqüentemente oxidado pelo persulfato em ferro III, o qual, a pH acima de 4, é insolúvel. A reação líquida é:



Meyers (Meyers, 2002) discutiu o efeito da precipitação de ferro na perda de ativação do persulfato em aplicações de campo. Por exemplo, em um teste de tratamento piloto de TCE com persulfato, uma mistura de persulfato com ferro (10% de persulfato de sódio e 174 mg/l de Fe^{+2} disponível) foi injetada em silte arenoso. Nove dias depois da injeção, um ponto de monitoramento 1,5 M abaixo do ponto de injeção foi amostrado, e encontrou-se uma concentração de ferro de 0,3 mg/l, e a concentração de TCE, 9,3 mg/l. Amostras da água subterrânea no ponto de monitoramento foram coletadas e redosadas ou com o ferro sozinho ou com persulfato sem ferro adicional. Após 7 dias as amostras redosadas foram reanalisadas quanto a TCE. Os resultados são mostrados na tabela 2. Obteve-se maior redução dos níveis de TCE quando com adição de Fe^{+2} adicional, em comparação com adição apenas de persulfato adicional, sugerindo a falta de catalisador disponível, e não oxidante, na sub-superfície no ponto de monitoramento descendente.

Dose Material	TCE, µg/l
Controle – nenhuma dose	8.700
1 g/l Persulfato	7.500
250 mg/l Fe^{+2}	4.240

Novas Tecnologias de Ativação

As restrições práticas na formação de radical sulfato por aquecimento ou adição de ferro ferroso indicam uma necessidade de sistemas aprimorados de ativação de persulfato. Tais tecnologias deveriam:

- ser transportáveis em um sistema de água subterrânea
- aumentar a reatividade de persulfato com uma ampla gama de contaminantes orgânicos
- ser fácil de aplicar em uma variedade de condições de subsuperfície.

Vários novos sistemas de ativação de persulfato têm sido recentemente desenvolvidos (FMC - ERM, 2002; FMC - Orin, 2003) e abordam essas questões. Poucas dessas tecnologias utilizam

vias não-metálicas para gerar radicais sulfato. O que segue trata desses novos ativadores.

A. Catalisadores de metal quelado

Catalisadores de metal quelado são complexos de metais de transição ligados a poderosos agentes quelantes. Os exemplos de agentes quelantes incluem: ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), citrato, polifosfato, ácido glicólico, catecol, ácido nitrilotriacético (NTA), tetrahydroquinolina (THQ) e outros nessa classe de materiais. Um trabalho anterior (Pignatello, 1992) demonstrou o benefício de complexos de ferro quelado na ativação de peróxido de hidrogênio para a destruição de pesticidas complexos. Constatou-se que o ferro quelado trivalente (Fe^{+3}), além do Fe^{+2} , tinha excelente desempenho de oxidação.

Testes de laboratório foram realizados para verificar a eficácia dos catalisadores de ferro quelado na ativação de persulfato utilizando vários complexos diferentes de ferro - quelante. O complexo quelante de melhor desempenho, Fe(III) – EDTA será destacado para fins de discussão. Todas as amostras foram preparadas como soluções aquosas em garrafas VOA com zero de espaço livre. Uma mistura de contaminante-padrão foi utilizada: vinte e oito diferentes VOCs foram dissolvidos em água destilada desionizada para atingir concentrações individuais de VOC de 10-20 mg/l. O complexo Fe-EDTA foi gerado pela reação de concentrações equimolares de cloreto férrico e EDTA. O complexo Fe - EDTA foi dosado para fornecer 550 mg/l de ferro disponível à solução. Um nível de dosagem de oxidante de 10 % de persulfato de sódio foi utilizado. Amostras foram tomadas no tempo 0, e nos dias 7, 14 e 21 e analisadas via GC-MS. Todos os estudos foram realizados à temperatura e pH ambientes.

Os resultados de 21 dias são mostrados na tabela 3, que compara o persulfato sozinho e o persulfato com: ferro II (não-quelado), Fe(III) (não quelado), e Fe(III)-EDTA. Um controle da água deionizada também foi realizado. A tabela mostra os resultados para

µg / l	Controle	Persulfato	Persulfato Fe(II)	Persulfato Fe(III)	Persulfato Fe(III)-EDTA
Clorometanos	35000	34000	29100	35000	32000
Cloroetanos	50000	52000	37600	50000	48000
Cloroetilenos	32700	9830	0	660	0
Clorobenzenos	34800	9300	0	3100	360
BTEX	43700	1370	0	0	0
Oxigenados	46000	44000	830	17600	3550
pH	6,9	2,2	2,3	2,3	2,2

diferentes classes de contaminantes. Várias observações podem ser feitas a partir dos dados. Primeiro, nenhum persulfato/catalisadores de ferro é eficaz com cloroetanos ou clorometanos. Segundo, todas as soluções de persulfato resultaram em baixo pH. Terceiro, o Fe(II) foi o catalisado mais eficaz. O segundo melhor catalisador foi o complexo Fe – EDTA. Quarto, a oxidação de BTEX foi eficaz com o persulfato sozinho (sem catalisador). E quinto, o Fe(III), em pH baixo, é um catalisador moderadamente eficaz. Deve-se observar que os resultados na tabela 3 são em pH 2, onde a solubilidade e atividade do metal não é um problema.

Sob condições de pH neutro que podem ser encontradas em campo, quelar catalisadores de metal de transição fornece proteção contra hidratação e precipitação (veja Eq. 4). A tabela 4 mostra os resultados para diferentes catalisadores de ferro, com persulfato a pH controlado, de 7-8. As condições experimentais foram aquelas utilizadas para gerar a tabela 3, exceto: 1) pela utilização de Fe (III) - EDTA (Aldrich) comercial com o nível de dosagem de ferro 100 mg/l e 2) a concentração de persulfato foi 2,5% (em vez de 10%). Como pode ser visto na tabela 4,

a pH 7 - 8, apenas o catalisador Fe-EDTA com persulfato foi eficaz, enquanto os catalisadores de ferro não-quelado reduziram a atividade.

A solubilidade dos catalisadores de metal de transição são

fatores críticos na ativação de persulfato. A quelação é um meio eficaz de manter a atividade de um metal em condições de água subterrânea neutra ou alcalina.

µg / l	Controle	Persulfato pH contr	Fe (II) pH amb	Fe (II) pH contr	Fe (III) pH contr	Fe-EDTA pH contr
Etilenos	34.083	32.606	0	27.730	31.230	9.870
Etanos	67.115	62.379	61.908	63.702	64.756	50.246
Metanos	51.983	48.180	42,261	45.597	49.664	44.900
BTEX	40.119	3.963	0	13.538	13,560	647
Clorobenzenos	56.089	36.990	0	31.824	34,662	7.428
Oxigenados	60.908	53.923	11.639	56.444	57,187	26.931
pH	6,7	8,5	2	7,5	8	7,6

B. Sistema de oxidante duplo: Persulfato de sódio e Peróxido de hidrogênio

A tecnologia do peróxido de hidrogênio, conhecida como reagente Fenton, tem sido amplamente aplicada no tratamento de contaminantes da água subterrânea, com resultados variantes. Em geral, ele é altamente reativo e é capaz de oxidar uma vasta gama de contaminantes. Entretanto, a limitação do peróxido de hidrogênio é sua estabilidade em algumas matrizes de solo, onde rapidamente decompõem-se, limitando seu transporte e sua eficácia. Um sistema de oxidante duplo (FMC - Orin, 2003) utilizando peróxido de hidrogênio e persulfato de sódio foi desenvolvido, combinando a reatividade do peróxido na redução dos compostos em questão com a estabilidade aprimorada pelo persulfato. Supõe-se que o peróxido de hidrogênio e o persulfato possam ter vários atributos sinérgicos. Primeiro, os radicais hidroxila podem iniciar a formação de radical persulfato. Similarmente, os radicais sulfato podem estimular a formação de radicais hidroxila. Segundo, o peróxido de hidrogênio pode reagir com uma porção significativa dos contaminantes mais reativos, permitindo que os radicais sulfato destruam os compostos mais recalcitrantes em questão. Finalmente, uma combinação de peróxido e radicais sulfato pode fornecer um mecanismo de ataque multiradical, resultando em mais eficiência na destruição de contaminantes ou permitindo que os compostos recalcitrantes sejam mais rapidamente degradados.

Os testes iniciais de laboratório pela Orin RT (FMC - Orin, 2003) foram realizados com a adição de solventes clorados a uma solução aquosa à temperatura ambiente. Dois gramas de persulfato de sódio e 8 ml de peróxido de hidrogênio a 12,5% foram adicionados por 100 gramas de solução contaminada. As amostras foram colhidas no 8º dia e analisadas por GC-MS. A tabela 5 mostra os resultados do estudo. Reduções significativas foram medidas não apenas para etilenos clorados, mas também para etanos clorados.

(mg/l)	Tempo 0	8º Dia
1,1-DCE	4,5	0,1
TCE	2,8	não-detectável
1,1-DCA	1,1	não-detectável
1,1,1-TCA	12,0	0,6

Um segundo estudo de laboratório foi realizado utilizando solos de uma MGP (indústria de gás manufacturado). Foi feita uma pasta utilizando 400 g de solo processado e 1,08l de água destilada. Adicionou-se então o persulfato de sódio a uma concentração de 11,5 g/l e deixou-se misturar. Em seguida, 120 ml de peróxido 50% foram adicionados. A pasta foi então analisada via GC-MS. Os resultados são mostrados na

Figura 1: Oxidação de resíduos de MGP

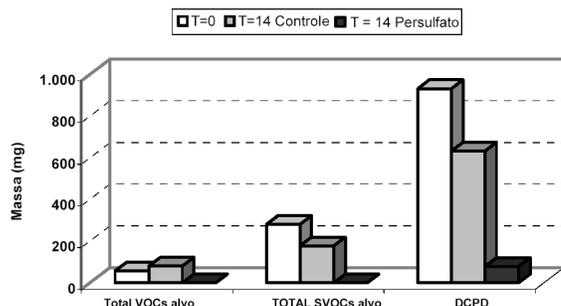


Figura 1. Os VOCs presentes eram BTEX e estireno. Os SVOCs eram PAHs de 3 a 5 anéis. Diciclopentadieno (DCPD) estava presente como o principal constituinte. Como pode ser visto na figura 1, o sistema combinado peróxido-persulfato foi eficaz contra todos esses contaminantes.

O sistema de reação do combinado peróxido-persulfato parece ter uma ampla gama de aplicabilidade. Ele não apenas

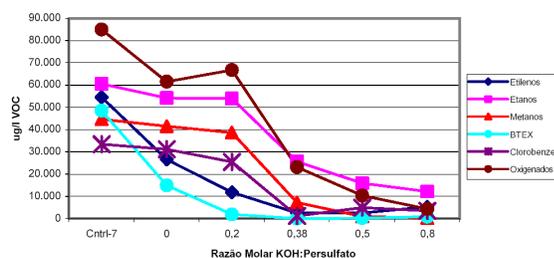
oxida compostos geralmente sensíveis a oxidação com persulfato, mas também oxida compostos não rapidamente oxidados pela tecnologia de persulfato convencional.

D. Persulfato alcalino

Sabe-se que o persulfato é altamente reativo em pH baixo (<3), mas ele é também altamente reativo em pH superior a 10. Poderia então ser possível “ativar” o persulfato aumentando o pH a valores elevados. Os testes iniciais em laboratório indicaram que a oxidação de contaminantes com persulfato não era apenas uma questão de pH alto, mas também da capacidade de tampão (razão molar do modificador de pH do persulfato).

Os estudos foram realizados em frascos VOA com zero de espaço livre. Embora se tenha observado que vários modificadores de pH ativavam persulfato, o KOH será utilizado para argumentação. Amostras foram preparadas adicionando-se persulfato a uma concentração de 25 g/l e KOH para atingir razões molares de 0,2, 0,4, 0,5 e 0,8 de KOH por persulfato. As amostras foram analisadas após 7 dias por GC-MS. Um controle sem persulfato ou KOH também foi analisado. Nenhum outro catalisador foi adicionado às amostras. A ativação do persulfato que foi observada é exclusivamente devida à base adicionada. Os resultados desses estudos são mostrados na figura 2. Os dados estão agrupados por classe de contaminante.

Figura 2: Efeito da razão de KOH na reatividade do persulfato



Várias observações podem ser feitas a partir desses resultados. Primeiro, a reatividade do persulfato aumenta com os níveis crescentes de KOH. Segundo, parece haver um efeito de limiar na oxidação de alguns VOCs clorados. A razão molar precisa ser 0,4 ou superior para que o persulfato efetivamente reaja com os VOCs clorados recalcitrantes (etanos e metanos). O efeito da quantidade de KOH na oxidação de BTEX e oxigenados (MTBE, TBA, 1,4-dioxano) é

mais gradual. A quantidade oxidada aumenta com o aumento de KOH.

A tabela 6 lista o pH observado nos dias 7 e 14 para diferentes razões molares de KOH e persulfato. O pH parece ter um ponto de ruptura semelhante ao observado para a reatividade. Uma razão molar de 0,4 ou superior é necessária para atingir um pH acima de 10,0.

Razão molar	pH, 7º dia	pH, 14º dia
0	1,3	0,5
0,2	4,3	4,5
0,38	11,5	10,4
0,5	11,5	10,5
0,8	12,2	13

Um resultado interessante desse estudo é o efeito do pH alcalino na dificuldade histórica de destruição de compostos, tais como, etanos e metanos clorados. A tabela 7 mostra os resultados do 14º dia de estudo de uma seleção de compostos para duas razões diferentes de KOH/persulfato. Na maioria dos casos, houve destruição completa desses compostos.

Várias conclusões podem ser tiradas desses estudos. Primeiro, o persulfato alcalino tem uma ampla reatividade. Segundo, a ativação alcalina de persulfato parece ser possível com várias bases diferentes. Cada base deve ter uma razão ideal diferente e/ou ponto de ruptura. Terceiro, ao aplicar a tecnologia de ativador alcalino de persulfato, é importante adicionar base suficiente (excedendo a capacidade de tampão). A quantidade de base precisa levar em conta qualquer acidez do solo.

µg/l	Controle 14º dia	0,5 mol KOH/persulfato	0,8 mol KOH/persulfato
1,1,1-TCA	19.000	14.400	3.400
1,1,2-TCA	25.000	ND	ND
1,2-DCA	22.000	ND	ND
1,1-DCA	17.000	1.600	ND
Tetracloroeto de carbono	18.000	ND	ND
Cloroeto de metileno	20.000	ND	ND
Cloroeto de vinila	195	ND	ND
ND - não detectado			

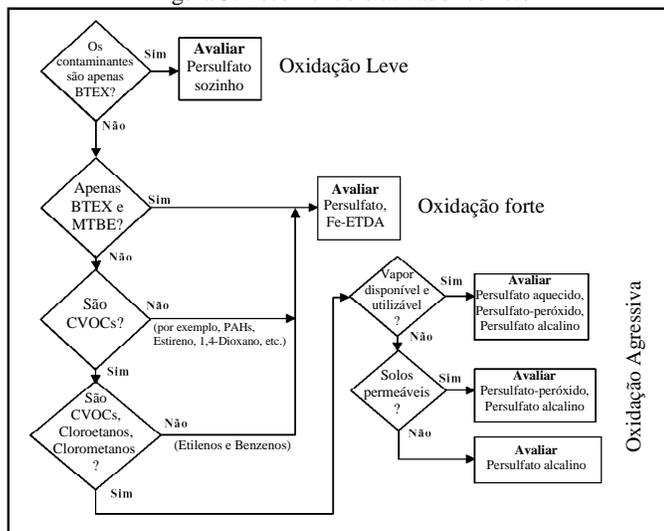
Quarto, há vias de reação de persulfato que não são atualmente bem compreendidas e podem potencialmente ser otimizadas no futuro. A reação do persulfato sob condições básicas é uma tecnologia nova que merece mais estudo.

Resumo

A química de oxidação com persulfato é uma tecnologia emergente para oxidação *in situ* de compostos orgânicos clorados e não-clorados. A ativação de persulfato para formar radicais sulfato resulta em uma ferramenta poderosa para a remediação de uma ampla variedade de contaminantes, incluindo solventes clorados (etilenos, etanos e metanos), BTEX, MTBE, 1,4-dioxano, PCBs e hidrocarbonetos poliaromáticos.

Existe uma variedade de químicas que podem ser escolhidas para catalisar a formação de radicais sulfato. A escolha do sistema ativador a utilizar é primordial para maximizar a eficácia da

Figura 3: Escolhendo o ativador correto



ativador a utilizar é primordial para maximizar a eficácia da

oxidação com persulfato. A figura 3 fornece um fluxo lógico para avaliar os diferentes sistemas de ativador. Há três níveis de ativadores de persulfato que podem ser utilizados. Eles incluem “Oxidação Leve,” na qual o persulfato sozinho é utilizado. Isso pode ser apropriado para locais com BTEX. Se MTBE estiver presente, então o sistema de “Oxidação Forte”, no qual se utiliza persulfato ativado com Fe - EDTA, é apropriado. O sistema de “Oxidação Forte” também é adequado para locais com apenas etilenos clorados (PCE, TCE, DCE) ou clorobenzenos. Se houver presença de etanos ou metanos clorados que necessitam de tratamento, então os sistemas de “Oxidação Agressiva” deveriam ser avaliados. Eles incluem persulfato alcalino, combinado de peróxido e persulfato, e persulfato aquecido. Essas químicas de ativação agressivas podem ser aplicadas também para BTEX e locais de etileno clorado se for desejada uma rápida remediação, ou se houver uma alta carga de contaminante.

A avaliação adequada das condições do local é também necessária para a aplicação eficaz da tecnologia de persulfato adequada. A geologia e hidrologia do local, as propriedades do solo, a demanda de oxidante do solo e as metas de remediação são todos fatores-chave para avaliar. A tecnologia de persulfato não é uma tecnologia “um tipo serve para todos os casos”. Há uma rica e variada química que pode ser trazida para lidar com os problemas de uma ampla variedade de contaminantes.

Referências

- Balazs, G.B., J.F. Cooper, P.R. Lewis and G.M. Adamson. *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management 8*, ed. Tedder and Pohland, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2000.
- Behrman, E.J. and J.O. Edwards. *Reviews in Inorganic Chemistry*, 2, p 179 (1980)
- Brown, R.A., D. Robinson and G. Skladany. “Response to Naturally Occurring Organic Material: Permanganate versus Persulfate”, ConSoil 2003, Ghent Belgium, (2003)
- Bruell, C. J. “Kinetics of Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene (TCE) and 1,1,1- Trichloroethane (TCA),” The First International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, Niagara Falls, Ontario, Canada, June 25-29, 2001
- Elmendorf, C., F. Sessa. Poster at the 4th Annual Batelle Conference On the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Panther Technologies and FMC Corporation (2004)
- FMC Corporation and Environmental Resources Management, patent pending technology (2002)
- FMC Corporation and Orin RT, patent pending technology (2003)
- Hakoila, E. *Ann. Univ. Turku*, Ser A, 66, (1963).
- Hoag, G.E., P.V. Chhedda, B.A. Woody and G.M. Dobbs. US Patent 6,019,548 (2000)
- Hoag, G.E., P.V. Chhedda, B.A. Woody and G.M. Dobbs. US Patent 6,474,908 (2002)
- House, D.A. *Chem Rev*, 62, p 185 (1962).
- Huang, K.C., R.A. Couttenye, and G.E. Hoag. *Chemosphere*, 49, p 413 (2002)
- Meyer, M., “Sodium Persulfate Oxidation of TCE Plume In Belgium”, The Second International Conference on Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater, Toronto, Ontario, November 19-22, 2002
- Pugh, J.R., US Patent 5,976,348 (1999)
- Pignatello, J.J and Y. Sun. *J. Agr. Food Chem.*, 40, p. 322 (1992)