

Sarah Sühnholz

Mechanistische Untersuchungen zum Abbau von Perfluoroktansäure mit FeS-aktiviertem Peroxodisulfat für die *In-situ*-Grundwasserreinigung

Mechanistische Untersuchungen zum Abbau von Perfluoroktansäure mit FeS- aktiviertem Peroxodisulfat für die *In-situ*-Grundwasserreinigung

Von der Fakultät für Chemie und Mineralogie
der Universität Leipzig

genehmigte

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von M. Sc. Sarah Sühnholz

geboren am 13.01.1992 in Plauen

Angenommen aufgrund der Gutachten von:

Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke
Prof. Dr. Jörg Rinklebe

Tag der Verleihung 05.08.2022

„Man sagt, am Ende wird alles gut
und wenn es nicht gut ist, kann es auch nicht das Ende sein.“

Casper, 2013, Songtext von „Ariel“

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum zwischen Februar 2017 und März 2022 im Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) im Department Technische Umweltchemie unter der Leitung von Dr. Katrin Mackenzie und Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke angefertigt.

Bibliografische Daten

176 Seiten, 59 Abbildungen, 2 Schemas, 20 Tabellen, 220 Referenzen

Mechanistische Untersuchungen zum Abbau von Perfluoroktansäure mit FeS-aktiviertem Peroxodisulfat für die *In-situ*-Grundwasserreinigung

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Aktivierung von Peroxodisulfat (PS) mit Eisensulfid zum Schadstoffabbau aus wässriger Lösung untersucht und die Anwendung der Methode für die *In-situ*-Reinigung von mit perfluorierten Alkansäuren, insbesondere mit Perfluoroktansäure (PFOA) kontaminiertem Grundwasser vorbereitet. Bereits in früheren Studien konnte gezeigt werden, dass sich Eisensulfid zur PS-Aktivierung für die Erzeugung von Sulfatradikalen eignet und erste Hinweise auf eine Langzeitstabilität des Aktivierungsprozesses wurden gefunden. In dieser Dissertation wurden nun erstmalig die katalytische Wirkung des Eisensulfides bei der Aktivierung gezeigt und ein neuer oberflächenunterstützter Reaktionsmechanismus formuliert. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse konnte in Laborversuchen gezeigt werden, dass sogar die rekalcitrante Verbindung PFOA durch FeS-vermittelte Aktivierung von PS oxidiert werden kann. Durch die gleichermaßen an der FeS-Oberfläche ablaufenden Prozesse der PS-Aktivierung und der adsorptiven Anreicherung von PFOA, konnte die Mineralisierung dieser ansonsten schwer abbaubaren Verbindung trotz Anwesenheit von Störionen, wie Chlorid oder Nitrat, gelingen. Die Prozesse, die im Nahbereich der FeS-Oberfläche ablaufen, konnten damit von den Reaktionsbedingungen in der Wasserphase entkoppelt werden, die eine Oxidation der PFOA nicht erlaubt hätten. Durch Einsatz von FeS als PS-Aktivator gelang die oxidative Schadstoffzerstörung direkt an der Mineraloberfläche auch in realem Grundwasser und in Gegenwart von Standortsediment. In dieser Arbeit wurden die Auswirkung der Oberflächenreaktion auf das Produktspektrum diskutiert und der Unterschied zur homogenen Reaktion mechanistisch analysiert.

In der vorliegenden Arbeit konnte durch Untersuchung des Einflusses der FeS-Oberfläche auf die gebildeten Sulfatradikale gezeigt werden, dass die Oxidation von halogenierten Schadstoffen mit oberflächenvermittelt erzeugten Radikalen ein anderes Selektivitätsmuster aufweist als mit frei gelösten Sulfatradikalen. Das stützt die Hypothese, dass die Reaktion von Sulfatradikal und Schadstoff unter Einfluss der Oberfläche des Eisensulfides stattfindet.

Die in der Dissertation gewonnen Erkenntnisse erlauben ein besseres Verständnis der Aktivierung von PS durch Eisensulfid. Die Strategie, die Reaktion von Sulfatradikalen und PFOA (als Vertreter der Perfluoralkansäuren) an die Aktivatoroberfläche zu verlagern, liefert einen substanziellen Beitrag dazu, diese extrem persistente Substanzklasse auch in realen Wässern effektiv zerstören zu können, wodurch eine zukünftige Anwendung in der Grundwassersanierung aussichtsreich erscheint.

Abstract

In this work, the activation of peroxydisulfate (PS) with iron sulfide for pollutant degradation from aqueous solution was investigated and the application of the method for the *in-situ* purification of groundwater contaminated with perfluorinated alkanic acids, in particular perfluorooctanoic acid (PFOA), was prepared. It has already been shown in previous studies that iron sulfide is suitable for PS activation for the generation of sulfate radicals and first indications of a long-term stability of the activation process were found. In this dissertation, the catalytic effect of iron sulfide during activation has now been demonstrated for the first time and a new surface-assisted reaction mechanism has been formulated. Based on the knowledge gained, it could be shown in laboratory experiments that even PFOA can be oxidized by FeS-mediated activation of PS. Due to the processes of PS activation and adsorptive accumulation of PFOA, which both take place on the FeS surface, the mineralisation of this compound, which is otherwise difficult to degrade, was successful despite the presence of interfering ions such as chloride or nitrate. The processes that take place in the vicinity of the FeS surface could thus be decoupled from the reaction conditions of the water phase, which would not have allowed oxidation of the PFOA. By using FeS as a PS activator, oxidative contaminant destruction directly at the mineral surface was also successful in real groundwater and in the presence of site sediment. In this work, the effect of the surface reaction on the product pattern was discussed and the difference to the homogeneous reaction was analysed mechanistically.

By investigating the influence of the FeS surface on the sulfate radicals formed, the present work was able to show that the oxidation of halogenated pollutants with surface-mediated radicals produced a different selectivity pattern compared to freely dissolved sulfate radicals. This supports the hypothesis that the reaction of sulfate radical and pollutant takes place under the influence of the surface of the iron sulfide.

The knowledge acquired in the dissertation allows a better understanding of the activation process of PS by iron sulfide. The strategy of shifting the reaction of sulfate radicals and PFOA (as a representative of perfluoroalkanoic acids) to the activator surface provides a substantial contribution to being able to effectively destroy this extremely persistent class of substances in real waters as well, which makes a future application in groundwater remediation promising.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretischer Teil.....	4
2.1 Perfluorierte Verbindungen und deren Abbau	4
2.1.1 Biologischer Abbau.....	6
2.1.2 Thermische Zersetzung	6
2.1.3 Reduktion	7
2.1.4 Oxidation	8
2.1.5 Zusammenfassung	10
2.2 Peroxodisulfat und dessen Aktivierung - Sulfatradikale	11
2.2.1 Thermische Aktivierung	12
2.2.2 Aktivierung durch Strahlung.....	12
2.2.3 Aktivierung mit Übergangsmetallen	13
2.2.4 Sonstige Aktivierungsmethoden	14
2.2.5 Reaktionen von Sulfatradikalen in realen Wässern.....	15
2.3 Eisenverbindungen zur Erzeugung von Sulfatradikalen	19
2.3.1 Eisenionen.....	19
2.3.2 Elementares Eisen	21
2.3.3 Eisenminerale.....	24
2.3.4 Zusammenfassung	26
2.4 Eisensulfid	27
3 Praktischer Teil – Ergebnisse und Diskussion	30
3.1 Reagent or catalyst? – FeS as activator for persulfate in water.....	33
3.2 Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator	70
3.3 Heterogeneous activation of persulfate – there is more to it	113
4 Zusammenfassung	150
5 Literaturübersicht.....	157
6 Anhang.....	177

6.1 Abkürzungsverzeichnis	177
6.2 Symbolverzeichnis	180
Erklärung zur Urheberschaft (Declaration of Authorship).....	182
Danksagung	183
Curriculum Vitae.....	185
Kurzfassung	188

1 Einleitung

Poly- und perfluorierte aliphatische Verbindungen (PFAS) sind organische Substanzen, deren Wasserstoffatome in der aliphatischen Kette vollständig durch Fluoratome substituiert sind. PFAS sind anthropogenen Ursprungs und weisen aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften, vor allem wegen ihres wasser- und fettabweisenden Verhaltens und ihrer thermischen und chemischen Stabilität, ein sehr breites Anwendungsspektrum auf. Die Stabilität und Mobilität von PFAS haben jedoch auch zur weltweiten Verbreitung dieser Substanzen in der Umwelt geführt. Die Eintrags- und Verteilungspfade von PFAS in die Umwelt sind noch immer nicht vollkommen aufgeklärt. Der amphiphile Charakter zahlreicher PFAS legt aber nahe, dass die überwiegende Verteilung über den Wasserweg stattfindet. PFAS, die den Boden passieren, gelangen in das Grundwasser und breiten sich meist ungehindert in langen Fahnen im Grundwasserleiter aus. Über diesen Pfad gelangen sie schließlich in Trinkwasser, was zu einem Eintrag in die menschliche Nahrungskette führen kann [1]. Einmal vom menschlichen Körper aufgenommen, akkumulieren sich die PFAS und können zu Entwicklungs-, Reproduktions- und endokrinen Störungen sowie Karzinogenese führen [2-5]. Die PFAS werden zunehmend als Problem erkannt, wodurch die am meisten detektierten PFAS Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) aufgrund ihrer Toxizität sogar in die Stockholm-Konvention über persistente organische Schadstoffe aufgenommen wurden [6].

Herkömmliche Wasserbehandlungsanlagen nach dem Stand der Technik sind in vielen Fällen nicht in der Lage, PFAS effektiv zu entfernen und vor allem nicht, sie zu zerstören. Daraus leitet sich die Motivation zur Suche nach effizienten Methoden zur PFAS-Entfernung aus Wasser ab, aber auch nach Methoden, die diese persistenten Stoffe chemisch zerstören. Die für die vielen Anwendungsbereiche der PFAS gewünschten Stoffeigenschaften, wie die thermische und chemische Stabilität, sind nun für die Entfernbarekeit aus der Umwelt extrem hinderlich. Durch Mikroorganismen ist ein Abbau praktisch nicht möglich [7, 8]. Gleichzeitig stehen nur wenige Methoden zur Verfügung, PFAS chemisch zu zerstören. Reduktiv sind ausschließlich starke Reduktionsmittel, wie solvatisierte Elektronen, in der Lage, PFAS anzugreifen. Ihre Oxidation ist nur über einen Elektronentransfermechanismus an der Kopfgruppe möglich, wodurch typische Oxidationsmittel wie Ozon, Permanganat oder Hydroxylradikale nicht genutzt werden können [9, 10]. Als „neueres“ Oxidationsmittel stehen Sulfatradikale verstärkt im Fokus der Forschung – auch zunehmend für die chemische *In-situ*-Oxidation von Kontaminationen in Böden und Grundwasser. Sulfatradikale weisen mit $E^0 = 2,44 \text{ V}$ ähnlich hohe Reduktionspotenziale wie Hydroxylradikale mit $E^0 = 2,73 \text{ V}$ auf [11]. Sie können durch Aktivierung von Peroxodisulfat (PS) oder Peroxomonosulfat (PMS) erhalten

werden. Obwohl die Kosten für die beiden Persulfate höher sind als zum Beispiel für Wasserstoffperoxid als Vorläuferverbindung für Hydroxylradikale, bestehen Vorteile in ihrer höheren Stabilität und damit besseren Lagerfähigkeit sowie den erzielbaren längeren Transportreichweiten in Grundwasserleitern [12].

Derzeit werden für die Aktivierung von PS hauptsächlich Aktivierungsmethoden in homogener Lösung eingesetzt, wie die thermische Aktivierung, Eintrag von UV-Strahlung, Zugabe von gelöstem Eisen oder die basische Aktivierung [13]. Die Sulfatradikale entstehen dabei im gesamten wässrigen Medium und sind hochreaktiv, auch gegenüber einer großen Anzahl von Wasserinhaltsstoffen. Wenn allerdings Sulfatradikale eine höhere Reaktivität gegenüber Komponenten realer Wässer, wie Salze oder natürliche organische Stoffe haben oder die Komponenten in höherer Konzentration vorliegen als wenig reaktive persistente Schadstoffe, haben die Störstoffe oft eine größere Wahrscheinlichkeit mit den kurzlebigen Radikalen zu reagieren als die eigentlichen Zielkontaminanten. Dadurch werden für den Abbau von Schadstoffen im Allgemeinen auch deutlich mehr Oxidationsäquivalente benötigt als stöchiometrisch erforderlich sind. Auf der Suche nach Alternativen zur homogenen PS-Aktivierung traten heterogene Aktivierungsmethoden in den letzten Jahren stärker in den Fokus der Forschung [14]. Dabei werden die Radikale an Oberflächen von partikulären Aktivatoren erzeugt, welche im besten Fall die Schadstoffe zusätzlich anreichern. Auf diese Weise würden beide Reaktanden – Radikal und Schadstoff – in räumlicher Nähe zueinander reagieren. Es gibt bereits erste Varianten für die heterogene Aktivierung von PS, die bislang keine technische Option für die Anwendung im Grundwasser sind. Kostengünstige und umweltverträgliche Eisenminerale sind deshalb als potenzielle, in den Grundwasserleiter einspülbare PS-Aktivatoren besonders interessant [12]. In der vorliegenden Dissertation wird partikuläres Eisensulfid näher untersucht. In der Literatur wurde die Aktivierung von PS mit Eisensulfid bereits beschrieben [15-17], wobei angenommen wurde, dass Fe(II)-Spezies an der Oberfläche in der Lage sind, ein Elektron abzugeben und dadurch PS zu aktivieren. Gleichzeitig wird jedoch auch eine Langzeitaktivität des Eisensulfids in diesem Prozess erwähnt, welche im Widerspruch zum diskutierten nichtkatalytischen Mechanismus steht [16, 17]. Das wirft die Fragen auf, ob Eisensulfid wirklich in Gegenwart von PS langzeitstabil ist und unter welchen Bedingungen. Welchen Einfluss haben die Konzentrationen der Reaktionspartner und der pH-Wert auf die Reaktion? Wenn eine Langzeitaktivierung von PS möglich ist, wie ist dann der Mechanismus der Aktivierung? In der vorliegenden Arbeit werden diese Fragestellungen unter anderem für den Abbau von Trichlorethen (TCE) untersucht. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu beitragen, das Reaktionsverhalten von FeS-PS-Systemen besser zu verstehen, damit ein möglichst effizienter Schadstoffabbau erzielt werden kann.

Wenn die Zielschadstoffe nun PFAS sind, in sehr geringen Konzentrationen auftreten und dazu mit Sulfatradikalen nur sehr langsam reagieren, ist dann Eisensulfid noch ein geeigneter PS-Aktivator? Eisensulfid ist selbst Quelle von Radikalquenchern, da die aus dem Mineral herausgelösten Eisen(II)-Ionen mit hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) mit Sulfatradikalen reagieren ($k'_{\text{SO}_4^{\cdot-}+\text{Fe}^{2+}} \approx 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [18]). Die vorliegende Arbeit untersucht, ob dieses System geeignet ist für den oxidativen Abbau von PFAS, insbesondere von PFOA, und ob FeS in der Lage ist, PFOA an der Oberfläche anzureichern. Wenn eine adsorptive Schadstoffanreicherung erfolgt, unterstützt oder inhibiert sie den oxidativen Abbau? Neben idealisierten Bedingungen wurden auch anwendungsnahe Szenarien in Gegenwart von realem Grundwasser und Sediment von kontaminierten Feldstandorten untersucht. Grundwässer enthalten natürliches organisches Material (NOM) und Salze, wie Chloride in mg l^{-1} -Konzentrationen. Diese Substanzen weisen gegenüber Sulfatradikalen meist hohe RGKs auf. Stellvertretend sei hier die RGK von Chloridionen mit $k'_{\text{SO}_4^{\cdot-}+\text{Cl}^-} \approx 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ genannt [18]. Eine Kernfrage, die in dieser Arbeit beantwortet werden soll, ist, ob die Aktivierung von PS an der Oberfläche des Eisensulfides Vorteile gegenüber der homogenen Aktivierung für den PFOA-Abbau hat und welche weiteren Auswirkungen der Mineraloberfläche auf die Reaktion sichtbar werden. Die Ermittlung des kinetischen Isotopeneffekts (KIE) soll den Mechanismus der heterogenen Aktivierung näher beleuchten und den Oberflächeneinfluss des Minerals charakterisieren.

Diese Dissertation soll ein verbessertes mechanistisches Verständnis der Aktivierung von PS mit Eisensulfid liefern und den Einfluss der Mineraloberfläche auf den oxidativen PFOA-Abbau näher beleuchten. Durch Bestimmung der beteiligten Radikalspezies sowie deren Selektivitäten und Reaktivitäten soll das FeS-PS-System effizient gestaltet werden, um es auf eine mögliche Anwendung in der In-situ-Grundwassersanierung vorzubereiten.

2 Theoretischer Teil

2.1 Perfluorierte Verbindungen und deren Abbau

Poly- und perfluorierte aliphatische Verbindungen (PFAS) sind eine Klasse persistenter organischer Schadstoffe und besitzen eine Reihe von speziellen Eigenschaften, die sie nicht nur für ihren Gebrauch interessant gemacht haben, sie letztlich aber zu schwer abbaubaren Umweltschadstoffen machen. PFAS sind bifunktional mit ihrer fluorierten sowohl hydrophoben als auch lipophoben Kette und ihrer Kopfgruppe mit hydrophilen Eigenschaften (Abbildung 1), die sich je nach Kettenlänge unterschiedlich stark in der Nahrungskette anreichern können. Sie sind immuntoxisch und kanzerogen und wurden bereits im menschlichen und tierischen Blut detektiert [19]. Im menschlichen Organismus wurden durchschnittliche Halbwertszeiten für die C8-Säuren von mehreren Jahren gefunden (Perfluoroktansäure (PFOA) 2,7 Jahre und Perfluorsulfonsäure (PFOS) 3,4 Jahre) [20]. Die Eintragsquellen von PFAS in die Natur sind vielfältig, beruhen aber ausnahmslos auf der anthropogenen Nutzung dieser Stoffe. Beispielsweise führte das Imprägnieren von Kleidung und anderer Konsumgüter, aber auch die industrielle PFAS-Nutzung, wie zur Herstellung von Teflon™, zu einem ubiquitären Auftreten im Abwasser. Für den Eintrag ins Grundwasser waren die punktuelle Nutzung von PFAS in Feuerlöschschäumen [21] oder die großflächige Ausbringung von PFAS-kontaminiertem Klärschlamm auf Felder typische Ursachen. Unzählige Grundwasserleiter sind bereits betroffen, die typischerweise PFAS-Gesamtkontaminationen im $\mu\text{g l}^{-1}$ - bis mg l^{-1} -Bereich aufweisen [22, 23]. Maßnahmen zur Grundwassersanierung sind deshalb unausweichlich, da auch die Vorsorgegrenzwerte für z.B. PFOA bzw. PFOS bei $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ liegen [24].

Da die chemische Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor sehr stabil ist ($\text{F}_3\text{C-F}$: 485 kJ mol^{-1} , vgl. $\text{H}_3\text{C-H}$: 422 kJ mol^{-1} , $\text{H}_3\text{C-CH}_3$: 369 kJ mol^{-1}), ist die chemische Zerstörung dieser Stoffe besonders schwierig und benötigt meist einen hohen Energieeinsatz [19, 25]. Die am häufigsten untersuchten PFAS sind die C8-Säuren PFOA und PFOS. Wegen ihrer niedrigen pK_s -Werte (<1) liegen die beiden Verbindungen im Wasser vollständig dissoziiert vor. Dazu kommt, dass selbst für die Säureformen nur sehr niedrige Henry-Koeffizienten bekannt sind ($K_{\text{H,PFOS, berechnet}} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $K_{\text{H,PFOA}} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ [26, 27]), so dass Wasser als Senke für PFAS betrachtet werden kann und diese dort vollständig gelöst verbleiben. Weiterhin besitzen beide Verbindungen in der Umwelt infolge ihrer hohen Stabilität eine lange Halbwertszeit. In der Atmosphäre wird die Halbwertszeit für PFOS auf 114 Tage und für PFOA auf 90 Tage geschätzt. Dagegen sind die Halbwertszeiten in Gewässern oder Aquiferen um Größenordnungen höher und betragen mehrere Jahre (PFOS > 41 Jahre und PFOA > 92 Jahre bei 25°C) [26].

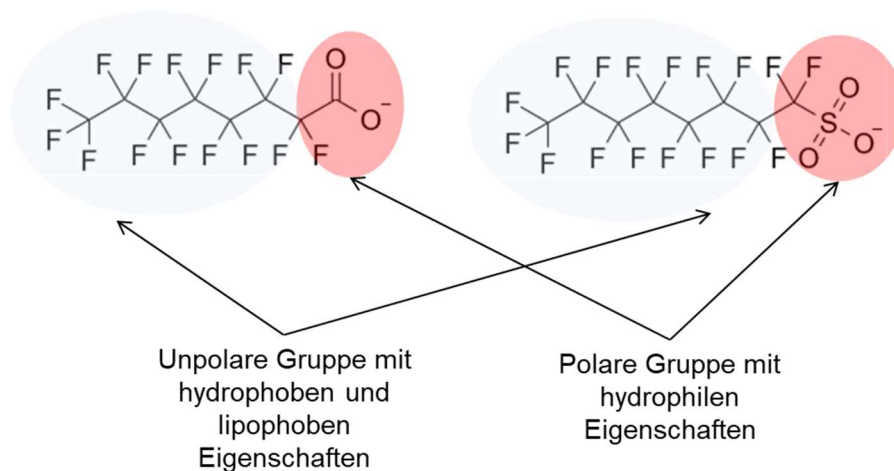


Abbildung 1: Darstellung von PFOA und PFOS als Anionen

Aufgrund der hohen chemischen und biologischen Persistenz von PFAS existieren bei vielen Schadensfällen extrem lange Kontaminationsfahnen im Aquifer. Ihnen stehen bisher aber nur wenige Methoden für den Abbau dieser Schadstoffe gegenüber [10, 28]. Die am häufigsten eingesetzte Methode zur Entfernung von PFOA und anderen PFAS aus kontaminierten Wässern ist die Adsorption an granulärer Aktivkohle in Pump&Treat-Verfahren [29]. Die Kosten zur Entfernung von PFAS in diesem Prozess sind im Vergleich zu konventionellen Schadstoffen, wie Lösungsmitteln, allerdings vergleichsweise hoch, da vor allem kurzkettige perfluorierte Säuren bereits bei niedrigen Beladungsgraden durch die Adsorberbetten durchbrechen. Für PFAS-Zulaufkonzentrationen im Bereich von 1–100 µg l⁻¹ betragen die Reinigungskosten ca. 0,45–0,89 € m⁻³ [30], verglichen mit ca. 0,16 € m⁻³ bei 1 mg l⁻¹ Perchlorethen [31]. Gleichzeitig führt die Adsorption nicht zur Zerstörung der PFAS und Verbrennung oder Regenerierung der Aktivkohle müssen nachgeschaltet werden. Deshalb wird für die Entfernung von PFAS aus Wasser weiter nach Alternativen geforscht. Die meist diskutierten Methoden sind in der Abbildung 2 und den nachfolgenden Kapiteln näher erläutert. Dabei liegt der Fokus hauptsächlich auf PFOA, die stellvertretend für die Klasse der PFAS am häufigsten untersucht wird.

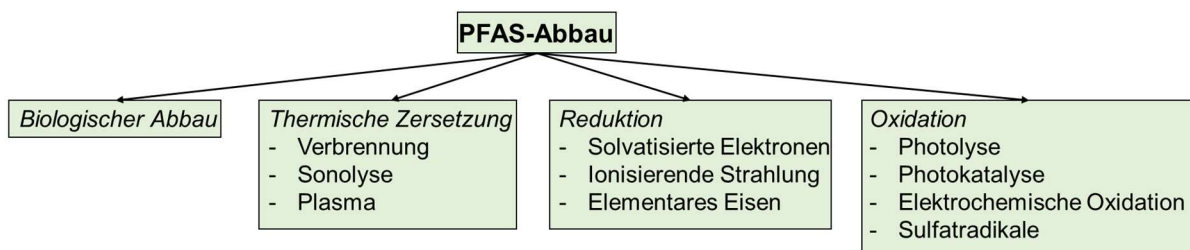


Abbildung 2: Methoden zum Abbau von PFAS

2.1.1 Biologischer Abbau

Bis vor wenigen Jahren war der aktuelle Stand der Kenntnis, dass PFOA und PFOS nicht biologisch abbaubar seien bzw. nur eine begrenzte Biotransformation möglich wäre [32-34]. Neue Studien zeigen jedoch, dass spezialisierte Mikroorganismen in der Lage sind, die persistenten Schadstoffe zu einem gewissen Grad abzubauen [35, 36]. Es wurde in Laborstudien gezeigt, dass das Bakterium *Pseudomonas parafulva* YAB1 unter optimierten Bedingungen in der Lage ist, 0,5 g l⁻¹ PFOA innerhalb von 96 h zu einem beachtlichen Maß (ca. 30%) abzubauen und dabei keine weitere Kohlenstoffquelle benötigt. Nach 96 h stagnierte jedoch der Abbau [37]. Es wurde daraufhin angestrebt, durch Veränderung des Wildstammes höhere Abbauraten zu erreichen. Für die Modifizierung kann ein Genom-Shuffling verwendet werden, bei dem das gesamte Erbgut (Genom) mutagen angepasst wird. Das Genom-Shuffling wurde nach derzeitigem Stand erst einmalig mit dem Ziel der Verbesserung des Abbauvermögens für PFOA durch Mikroorganismen angewendet. Dabei wurde ein Mutant erhalten, der eine verbesserte PFOA-Toleranz aufweist und einen höheren Abbaugrad erlaubt [36]. Da PFOA, wenn sie als Kohlenstoffquelle genutzt wird, das Wachstum von Mikroorganismen hemmen und den Zelltod induzieren kann [38], hängt der Abbaugrad von der PFOA-Toleranz ab. Ein vollständiger Abbau wurde jedoch bisher auch nicht durch die mutagen angepassten Mikroorganismen erreicht. In der Studie wurden zudem nur die Abnahme der PFOA-Konzentration untersucht und nicht die Bildung von Produkten nachgewiesen. Das bedeutet, dass die Ergebnisse nur ein erster ermutigender Schritt in Richtung Bioabbau von PFAS sind, der Prozess jedoch noch nicht ausgereift ist. Anders sieht das bei einigen Methoden aus, die auf chemischen bzw. thermischen Umwandlungen des Schadstoffs beruhen.

2.1.2 Thermische Zersetzung

Bei der Thermolyse werden Hochtemperatur-Prozesse genutzt, mit denen Bindungsspaltungen initiiert werden. Dies kann zum einen durch Pyrolyse, also in sauerstofffreier Atmosphäre, oder durch Verbrennung mit Sauerstoff geschehen. In beiden Fällen wird zunächst die Kopfgruppe der PFAS abgespalten, da C-C- bzw. C-S-Bindungen (bei den Sulfonsäuren) weniger stabil sind als die C-F-Bindung. Die entstehenden Fluoralkylradikale zerfallen je nach Gasatmosphäre zu Fluorethenen und Fluorethanen (Pyrolyse) oder zu CO, CO₂ und HF (Verbrennung). Die benötigten Temperaturen bei der Pyrolyse sind dabei für die Sulfonsäuren 100-200 K höher als für die entsprechenden Carbonsäuren [39, 40]. Um die hohen Temperaturen für die thermische Zersetzung zu erreichen, kann z.B. die Verbrennung genutzt werden, bei der die jeweilige Substanz auf 1000°C für mindestens zwei Sekunden erhitzt werden muss. Bereits bei einer Temperatur von 350-400°C zerfallen die PFOA-Salze mit einer Halbwertszeit von < 0,2 s [41]. Jedoch lohnt

sich dieses Verfahren hauptsächlich für brennbare Feststoffabfälle (z.B. Aktivkohlen), welche die Verbrennung unterstützen oder organisch hochbelastete wässrige Abfälle, da bei der Verbrennung gelöster Verbindungen immer ein Teil der Energie für die Verdampfung von Wasser verbraucht wird [39]. Auch die Sonolyse, als eine weitere Variante zur Erzeugung von lokal hohen Temperaturen, ist für die Thermolyse von PFAS geeignet. Dabei wird ein akustisches Feld mit Frequenzen zwischen 20 und 1000 kHz genutzt, um Kavitationen auszubilden. Der bei der Kavitation auftretende Kollaps der Mikrobblasen führt zu einem lokalen Temperatur- und Druckanstieg (5000 K und $2 \cdot 10^8\text{ Pa}$) sowie der Pyrolyse des Wasserdampfes, bei der Wasserstoffatome und Hydroxylradikale entstehen [42-45]. Aufgrund der sehr geringen Reaktivität von PFAS gegenüber Hydroxylradikalen werden die Substanzen jedoch hauptsächlich pyrolysiert. Die Pyrolyse findet dabei nahezu ausschließlich an den Gas-Wasser-Grenzflächen der Kavitäten statt [10, 46]. Die Sonolyse führt zu einer schnellen Mineralisierung der PFAS. Im Vergleich zu anderen Techniken ist das Up-Scaling herausfordernd und der Prozess insgesamt sehr energieaufwendig [47]. Ebenfalls diskutiert wird die Verwendung eines an einer Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche erzeugten Plasmas für den Abbau von PFAS. Zunächst reichern sich die oberflächenaktiven Verbindungen an der Gas-Wasser-Grenzfläche an und reagieren dort mit den energiereichen Elektronen bzw. den Ionen aus der Plasmagasphase [48, 49]. Ob hydratisierte Elektronen eine Rolle beim Abbau spielen, ist noch umstritten [49, 50]. Weiterhin wurde die These aufgestellt, dass der Abbau ebenfalls rein thermisch zu gasförmigen Produkten (CO , CO_2 und HF) und nicht schrittweise über die Bildung kurzkettiger Säuren stattfindet [51]. Ein Vorteil von Plasma oder Sonolyse besteht darin, dass durch die Reaktion an der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche Wassermatrix-Bestandteile oder Co-Verunreinigungen (abgesehen von anderen Tensiden) im Vergleich zu anderen Verfahren nur einen geringen Einfluss auf den Abbau der PFAS haben [49, 51-54].

2.1.3 Reduktion

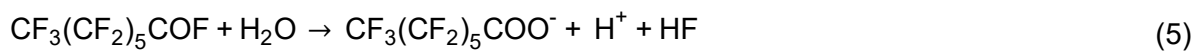
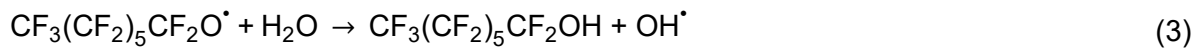
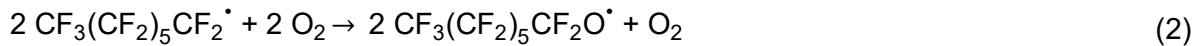
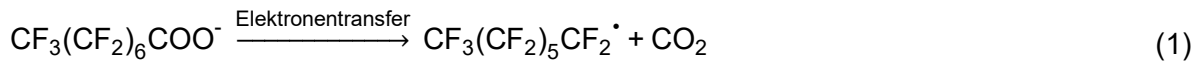
Im Gegensatz zu den anderen dargestellten Abbaumethoden führt die Reduktion nicht zur Mineralisierung der perfluorierten Verbindungen, sondern lediglich zur partiellen Defluorierung. Infolgedessen sind die verbleibenden Verbindungen für einen nachfolgenden mikrobiellen Abbau leichter zugänglich, wodurch im Vergleich zur Mineralisierung deutlich weniger Redoxäquivalente für eine Detoxifizierung gebraucht werden [39]. Für die Reduktion von C-F-Bindungen werden aufgrund der hohen negativen Reduktionspotenziale (z.B. $\text{R-CF}_3 + 2\text{ e}^- \rightarrow \text{R-CF}_2^- + \text{F}^-$, $E^0 < -2,7\text{ V}$) jedoch starke Reduktionsmittel benötigt. Derart niedrigere Standardreduktionspotenziale haben nur solvatisierte Elektronen und Alkali- bzw. Erdalkalimetalle [55, 56]. Solvatisierte Elektronen können zum Beispiel durch die Photolyse von Iodid oder Sulfid erhalten werden [57-60] und reagieren mit PFOA und PFOS mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (RGK) zweiter Ordnung von $k' \approx 10^7\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [61, 62]. Bei

der Reduktion kann es neben der Defluorierung auch zur Abspaltung der Kopfgruppe und Bildung von ungeladenen, noch teilweise fluorierten organischen Verbindungen kommen. Aufgrund der hohen Henry-Koeffizienten solcher Substanzen kommt es zum Übergang in die Gasphase und damit dem Verlassen der Reaktionszone, wodurch ein kompletter H/F-Austausch bei der Reduktion meist nicht von statten geht. Bei der Reduktion von PFOA werden üblicherweise weniger als 10% des gebundenen Fluors als Fluoridionen gefunden [63]. Im Gegensatz dazu ist ein vollständiger Abbau von PFAS mittels ionisierender Strahlung möglich. Dabei ist die Hauptreaktion die Radiolyse von Wasser und es entstehen gleichzeitig stark oxidierende sowie reduzierende Spezies [10, 64]. Als Abbauprodukte der PFAS wurden kurzkettige Perfluorcarbonsäuren detektiert, wodurch erkenntlich wird, dass das System nicht nur auf Reduktion beruht [65-67]. Weiterführende Forschung zur Radiolyse ist jedoch noch nötig und eine Anwendung unter realen Bedingungen in Feldversuchen ist bisher nicht absehbar. Ein weiteres Reduktionsmittel, das zum Abbau von Schadstoffen genutzt wird, ist elementares Eisen, das mit einem relativ hohen negativen Reduktionspotenzial ($E^0 = -0,447 \text{ V}$) und der allgemeinen Umweltverträglichkeit attraktiv erscheint [68-70]. Für perfluorierte Verbindungen ist jedoch das Potenzial nicht ausreichend, um bei Umgebungstemperatur die C-F-Bindung zu spalten. Erst in subkritischem Wasser bei Temperaturen ab 350°C ($2 \cdot 10^7 \text{ Pa}$) findet ein reduktiver Abbau von PFAS an elementarem Eisen statt. Nach 6 h Reaktionszeit konnte unter den Reaktionsbedingungen eine Fluoridausbeute von etwa 50 % erzielt werden, die sich nahezu unabhängig von der ursprünglichen PFOA-Konzentration ergab. Der genaue Reaktionsmechanismus ist jedoch noch nicht entschlüsselt und das Verfahren ist energetisch aufwendig [71].

2.1.4 Oxidation

Chemikalien wie PFOS und PFOA sind aufgrund der vollständigen Fluorierung der Alkylkette und damit des Fehlens von C-H-Bindungen nahezu resistent gegen Oxidationsprozesse an der Kohlenstoffkette. Fluor ist das elektronegativste Element, wodurch eine Oxidation des Fluorids zum Fluoratom thermodynamisch ungünstig ist [72]. Ein geeigneter Weg zum Abbau perfluorierter Carbonsäuren sind Oxidationsprozesse, die diese Verbindungen durch Reaktion an der Kopfgruppe schrittweise abbauen können [73, 74]. Der Reaktionsmechanismus ist dabei der Elektronentransfer von der Kopfgruppe zum Oxidationsmittel. Dieser Transfer ist mit häufig genutzten Oxidationsmitteln, wie Hydroxylradikalen, Permanganat oder Ozon jedoch nicht möglich [39, 75, 76]. Dagegen erlauben Photolyse, Photokatalyse, elektrochemische Oxidation und die Anwendung von Sulfatradikalen diesen Elektronentransfer. Es wird angenommen, dass alle diese Methoden nach einem ähnlichen Mechanismus ablaufen [39]. Zunächst wird ein Elektron von der Kopfgruppe abgegeben, gefolgt von einer

Decarboxylierung des intermediär gebildeten Carboxylradikals (Gl. (1)). Durch Folgeprozesse wird eine Carbonsäure mit kürzerer Kette erhalten (siehe Gl. (2)-(5)) [10, 39].



Durch Wiederholung dieser Reaktionsschritte verkürzt sich die Säure jeweils um ein CF_2 -Glied, bis PFOA zu Kohlenstoffdioxid und Fluorwasserstoff abgebaut ist.

Die einfachste Abbaumethode, die zu diesem Abbau führt, ist die Photolyse. Da PFAS eine Absorptionsbande im Wellenlängenbereich $\lambda < 200 \text{ nm}$ besitzen, werden PFAS hauptsächlich mit VUV-Strahlung (Vakuumultraviolettstrahlung) abgebaut. Bei diesen Wellenlängen kann die Halbwertszeit von PFOA bei weniger als 60 min liegen bei einer Strahlendosis von ca. 20 W [77, 78]. PFOS konnte ebenfalls unter den in der Studie genutzten Bedingungen abgebaut werden, allerdings nur mit Halbwertszeiten von mehreren Tagen bei einer Strahlendosis von ca. 20 W [79, 80]. Das Problem bei der Anwendung energiereicherer Strahlung ($\lambda < 200 \text{ nm}$) ist die geringe Eindringtiefe in wässrige Medien ($l < 100 \text{ nm}$), da das Wasser die Strahlung ebenfalls absorbiert und photolytisch in ein Wasserstoffatom und ein Hydroxylradikal gespalten wird [81]. Dadurch wäre die direkte Photolyse von PFAS in Umweltproben ökonomisch aufwendig [39]. Für die effizientere Nutzung von Strahlung können aber Halbleiter-Photokatalysatoren verwendet werden. Dabei werden die durch die Absorption von Photonen erzeugten, positiv geladenen Löcher (Defektelektron) im Halbleiter zur Oxidation von PFAS genutzt. Trotz der geringeren Strahlungsenergie bei der Photokatalyse im Vergleich zur direkten Photolyse ist die Photoneneffizienz gering [39]. Ein wesentlicher Grund dafür ist die Nebenreaktion von Wasser zu Hydroxylradikalen, welche PFAS nicht abbauen können [10]. Neben den Halbleitern gibt es noch weitere Photokatalysatoren mit anderen Elektronentransfermechanismen. Für den Abbau von PFOA wird dabei zunächst ein Komplex mit dem Katalysator gebildet, dieser dann mit UV-Strahlung angeregt und im Anschluss findet ein Elektronentransfer von PFOA zum Katalysator statt. Zur Rückreaktion in den photoaktiven Zustand wird dieser mit Sauerstoff oxidiert. Beispiele für den Katalysator sind Phosphorwolframsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) und Fe^{3+} [82-84]. In beiden Fällen sind allerdings niedrige pH-Werte nötig, um stabile Komplexe zu ermöglichen. Bei der Photokatalyse mit Fe^{3+} gibt es bereits weiterführende, aussichtsreiche Entwicklungen, in denen eisen ausgetauschte

Zeolithe eingesetzt werden und dadurch höhere pH-Werte sowie auch energieärmere Strahlung genutzt werden können [85, 86].

Eine weitere Variante zum Abbau der PFAS ist die elektrochemische Oxidation. Dabei wird in einem Potenzialbereich unterhalb der Wasserelektrolyse, in dem Elektronentransfer-Reaktionen an der Anode stattfinden können, gearbeitet [87]. Das direkt an der Elektrode gebildete Perfluoralkylradikal kann anschließend mit Hydroxylradikalen oder Sauerstoff weiter reagieren und wird Schritt für Schritt bis zum Kohlenstoffdioxid abgebaut [88]. Der Vorteil der elektrochemischen Oxidation ist die Nutzung von elektrischem Strom. Es werden keine Chemikalien als Reagenzien benötigt und es fällt kein zusätzlicher Abfall an, was Kosten für Abfallentsorgung vermeidet. Nachteilig dagegen sind die möglichen Nebenreaktionen, die stattfinden können, wie z.B. die Bildung von Perchlorat bei chloridhaltigen Abwässern. Die meisten Elektroden bestehen zudem aus umwelttoxischen Metallen, welche sich über die Zeit auflösen und zu Kontaminationen des Wassers führen können [89-91]. Die Energiekosten des Prozesses sind weitestgehend unabhängig vom Schadstoffgehalt, so dass die elektrochemische Oxidation bei niedrigen Konzentrationen kostenintensiv wird [47]. Dies gilt ebenfalls für den PFAS-Abbau mit Sulfatradikalen, welche durch die Aktivierung von Persulfaten entstehen. Bei einem Vergleich der RGK von Sulfatradikalen mit PFOA ($k' = 1.6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und typischen Wasserinhaltsstoffen ($k' = 10^5\text{-}10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) wird ersichtlich, dass die Reaktion mit PFOA selbst bei hohen Konzentrationen (10 mg l^{-1}) nicht favorisiert ist [18, 92, 93]. Bei realen Wässern, wie Grundwässer, die deutlich mehr an konkurrierenden Substanzen enthalten, welche schon bei geringen Konzentrationen schneller mit Sulfatradikalen als PFOA reagieren, zeigt sich, dass der Abbau von PFOA nicht konkurrenzfähig ist. Vorteilhaft für die Reaktion von Substanzgemischen ist allerdings, dass die RGK von perfluorierten Carbonsäuren unabhängig von der Kettenlänge ist [94]. Bezüglich der Fähigkeit von Sulfatradikalen, perfluorierte Sulfonsäuren abzubauen, widersprechen sich die Literaturangaben [74, 95], deuten jedoch eher darauf hin, dass Sulfonsäuren aufgrund der geringeren Elektronendichte an der Sulfonatgruppe im Vergleich zur Carboxylatgruppe resistent sind gegenüber einem Elektronentransfer zum Sulfatradikal [94]. Die perfluorierten Sulfonsäuren werden aber als „Problem der Vergangenheit“ angesehen, da gegenwärtig vermehrt polyfluorierte Verbindungen von der Industrie eingesetzt werden. Polyfluorierte Verbindungen unterliegen prinzipiell biologischen Abbauprozessen, in deren Folge perfluorierte Carbonsäuren entstehen [96].

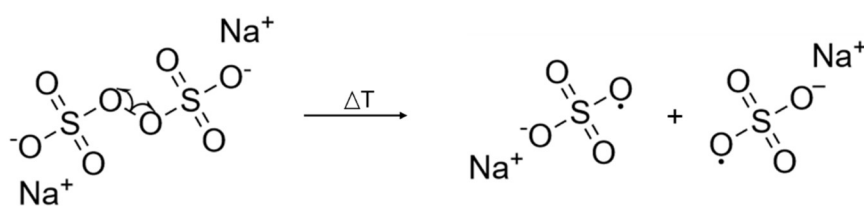
2.1.5 Zusammenfassung

Insgesamt sind alle oben diskutierten Technologien in der Lage, PFAS in der wässrigen Phase zu einem gewissen Grad abzubauen. Grundsätzlich scheinen Reduktions- und Plasmaprozesse das höchste Potenzial für eine kostengünstige Behandlung von perfluorierten

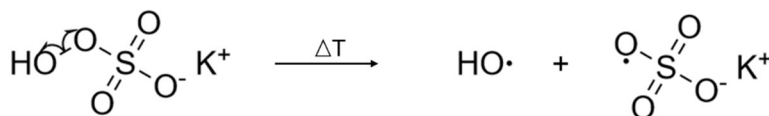
Carbonsäuren zu besitzen, während die elektrochemische Oxidation sowohl für Carbon- als auch Sulfonsäuren geeignet ist. Diese Technologien zeigten die aussichtsreichsten Ergebnisse in Bezug auf Energieverbrauch, Behandlungsdauer, Abbauleistung und Kosten. Die hohen Kosten im Zusammenhang mit aktiviertem Persulfat, Sonolyse und Photolyse machen diese Prozesse weniger wettbewerbsfähig [47]. Jedoch sind die hohen Kosten für die Persulfatanwendung weniger auf das Oxidationsmittel, sondern mehr auf die Aktivierungsmethoden (thermische oder photolytische Aktivierung) zurückzuführen. Daraus folgt, dass eine Weiterentwicklung von Aktivierungsmethoden den Prozess attraktiver gestalten könnte. Gerade mit Blick auf eine *In-situ*-Anwendung in kontaminierten Grundwasserleitern erscheint bisher nur die Oxidation mit Sulfatradikalen erfolgsversprechend, da alle anderen Verfahren ausschließlich als *Ex-situ*-Verfahren anwendbar sind.

2.2 Peroxodisulfat und dessen Aktivierung - Sulfatradikale

Wie im vorherigen Absatz eingeführt, gehören Sulfatradikale zu den stärksten Oxidationsmitteln mit einem Standardreduktionspotenzial für $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}$ von $E^0 = 2,44 \text{ V}$ [11]. Um diese Radikale zu erhalten, kann z.B. die schwache O-O-Bindung in Persulfaten, wie Peroxodisulfat (PS) oder Peroxomonosulfat (PMS) gespalten werden (siehe Abbildung 3). Aufgrund der unterschiedlichen Struktur der beiden Persulfate unterscheidet sich die Bindungsdissoziationsenergie der O-O-Bindung, welche für PS ($D = 92\text{-}140 \text{ kJ mol}^{-1}$) [97] geringer ist als für PMS ($D = 140 - 213 \text{ kJ mol}^{-1}$) [14, 98]. Die Salze der beiden Verbindungen sind beständig, lagerungsfähig und in Lösung bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss langzeitstabil. Aus diesem Grund müssen die Persulfate aktiviert werden, um die Radikale zu erhalten. Die nachfolgenden Abschnitte beschränken sich auf die Aktivierung von ausschließlich PS, da der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der heterogenen Aktivierung dieses Persulfates liegt und der potentiellen Anwendung des Prozesses in Sanierungstechnologien.



Natriumperoxodisulfat



Kaliumperoxomonosulfat

Abbildung 3: Darstellung des Zerfalls von Natriumperoxodisulfat und Kaliumperoxomonosulfat in Radikale durch thermische Spaltung der Peroxo-Bindung.

2.2.1 Thermische Aktivierung

Durch Absorption von Wärmeenergie kann die O-O-Bindung im PS homolytisch gespalten werden, so dass zwei Sulfatradikale entstehen. Die dafür nötigen Temperaturen haben einen großen Einfluss auf experimentelle Parameter der Zielreaktion, wie die Löslichkeit von Substanzen und die Reaktionsgeschwindigkeiten der beteiligten Reaktionspartner – im hier untersuchten Fall also der Sulfatradikale mit dem Schadstoff und eventuell anwesender Radikalfänger. Aus diesem Grund führt die thermische Aktivierung von PS oft zu höheren absoluten Abbaugeschwindigkeiten für Schadstoffe als andere Aktivierungsmethoden [12, 99]. In Laborexperimenten konnte zudem gezeigt werden, dass die thermische Aktivierung im Mikrowellenfeld durch direkte Wärmezufuhr im Reaktionsmedium effizienter erfolgen kann als durch konduktive Erwärmung [100]. Die thermische PS-Aktivierung wird im Allgemeinen im Temperaturbereich zwischen 60 und 100°C durchgeführt. Nutzt man Temperaturen über 100°C, kann die Effizienz abnehmen [99, 101]. Als Erklärung dafür wurde angeführt, dass dann die Reaktionsgeschwindigkeiten von Nebenreaktionen vergleichsweise stärker zunehmen als die des Schadstoffabbaus [101]. Untersucht wurde auch, ob die Zugabe von metallischem Eisen einen positiven Effekt auf die PS-Aktivierung hat. Es zeigte sich, dass Eisen(II)-Ionen bei höheren Temperaturen den Schadstoffabbau hemmen, was an einer überproportional gestiegenen RGK der Reaktion der Eisen(II)-Ionen mit den Radikalen liegen kann [102].

2.2.2 Aktivierung durch Strahlung

Bei der Aktivierung von PS mit UV-Strahlung werden zwei Mechanismen diskutiert. Zum einen wird durch Energieeintrag aus der UV-Strahlung direkt die O-O-Bindung gespalten und zum anderen kann durch Wasserspaltung ein Wasserstoffatom freigesetzt werden, welches durch Elektronentransfer PS aktivieren kann. Der zweite Mechanismus würde zu einem Sulfatradikalanion und einem Sulfatdianion führen. Diese Reaktion ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, da die Eindringtiefe der kurzwelligen UV-Strahlen in wässrige Medien gering ist [98]. Für die O-O-Bindungsspaltung haben dabei die Flussdichte und die Wellenlänge der UV-Strahlung einen großen Einfluss. Bedingt durch die Absorptionsbanden des PS (Abbildung 1) wird meistens eine Wellenlänge von 254 nm genutzt, weil diese die Reaktionszeit verkürzt, höhere Quantenausbeuten erreicht werden, als bei größeren Wellenlängen und diese einfach durch Hg-Lampen zugänglich ist [103]. Die Reaktionszeiten zur weitgehenden Mineralisierung von Schadstoffen liegen dabei oft im Minutenbereich. Nachteilig für die Anwendung im Umweltbereich ist, dass die Eindringtiefe von UV-Strahlen meist nur einige Millimeter beträgt und die Methode somit nicht für die Reinigung in tieferen Gewässern oder Böden, in denen keine Durchmischung stattfindet, genutzt werden kann [104].

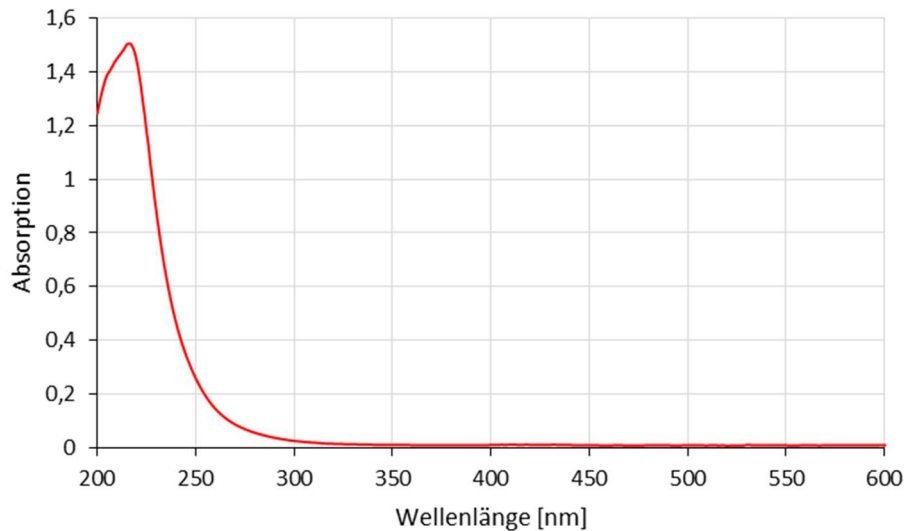
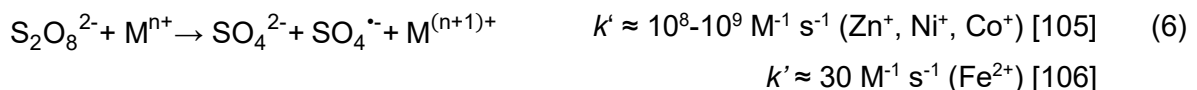


Abbildung 4: UV/VIS-Spektrum von PS ($c_{PS} = 10 \text{ mM}$)

2.2.3 Aktivierung mit Übergangsmetallen

Thermische und photolytische Aktivierung von PS sind beides energieintensive Methoden der Sulfatradikalerzeugung und nicht so einfach in einem Grundwasserleiter anwendbar. Deshalb wird intensiv nach Alternativen gesucht, um PS-basierte Wasserreinigungsmethoden ökonomisch zu gestalten. So eignen sich zur Aktivierung beispielsweise verschiedene Übergangsmetalle. Diese können in gelöster Form als Ionen oder zum Beispiel als Mineralpartikel genutzt werden, wobei ein Molekül PS heterolytisch gespalten wird und dabei ein Radikalanion und ein Dianion entstehen. Dabei werden die Übergangsmetalle selbst oxidiert (siehe Gl. (6)) [14, 98, 99].



Nebenreaktionen können dabei zum Verbrauch von Metallionen und Sulfatradikalen entsprechend Gl. (7) führen, was die Effizienz von Übergangsmetallen als PS-Aktivatoren stark mindert.



Anfänglich wurden Studien zur Aktivierung von PS mit Silber veröffentlicht, die Ag(I) als hocheffizienten Aktivator beschrieben [107, 108]. Im direkten Vergleich mit anderen Systemen wurden allerdings deutlich langsamere Abbaukinetiken mit Ag(I)-aktiviertem PS erhalten [109, 110]. Es wurde geschlussfolgert, dass die entstehenden Ag(II)-Ionen die erzeugten Sulfatradikale abfangen [18, 111, 112]. Gegenteilige Befunde zeigten, dass höhere Konzentrationen an Ag(I) die Abbaugeschwindigkeit von Schadstoffen erhöhen [109], obwohl die Quenchreaktion mit den Radikalen zunehmen sollte. Dazu kommt, dass in keiner der

Publikationen bedacht wurde, dass Ag(II) und Ag(III) in der Lage sind, selbst organische Moleküle zu oxidieren [111, 113-115]. Vermutlich wurden nur ein geringer Teil der Schadstoffe über Sulfatradikale und der Hauptteil über die Oxidation mit Ag(II) abgebaut [99]. Vereinzelt untersuchte Aktivatoren sind weiterhin Titandioxid [116-119], metallisches Aluminium [120, 121], Manganverbindungen, wie Mangan(IV)oxid [122] und Birnessit (ein natürlich vorkommendes Braunsteinmineral) [123] sowie Kupfer(I)oxid [124, 125]. Letzteres erhielt Aufmerksamkeit durch die Postulierung eines neuen Aktivierungsmechanismus ohne Oxidation des Kupfers und ohne Radikalbildung. Dabei soll das Kupfer(I)oxid nur als Elektronenvermittler vom Schadstoff zum PS dienen, wobei das PS locker an das Kupfer(I)oxid gebunden sein soll [124].

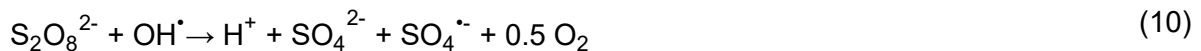
Die Aktivierung mit Übergangsmetallen wurde anfänglich mit gelösten Ionen erforscht. Diese haben den Vorteil, dass ein homogenes Reaktionsgemisch vorliegt und dadurch Stofftransferlimitationen eine untergeordnete Rolle bei der Aktivierung von PS spielen. Nachteile sind dagegen, dass sich die Metallionen nicht zurückgewinnen lassen. Weiterhin ist die Speziation der Metallionen abhängig von den Reaktionsbedingungen, wie pH-Wert und Matrixbestandteile [98]. Diese Einschränkungen könnten mittels partikulärer Übergangsmetallverbindungen überwunden werden, welche den Nachteil haben, dass die Oberflächen durch Beläge blockiert bzw. deaktiviert werden können. Die Effizienz der heterogenen PS-Aktivierung variierte in den beschriebenen Studien deshalb merklich mit den Eigenschaften des jeweiligen Aktivatormaterials, insbesondere den Oberflächeneigenschaften. Aus diesem Grund widmen sich neuere Untersuchungen der Optimierung von Oberflächeneigenschaften potenzieller PS-Aktivatoren, um „maßgeschneidert“ Partikel für die heterogene Aktivierung von PS zu erhalten [14, 98, 99].

2.2.4 Sonstige Aktivierungsmethoden

Zu den bereits genannten Aktivierungsmethoden gibt es noch weitere, welche nachfolgend nur kurz erläutert werden sollen, da sie für den Abbau von perfluorierten Verbindungen weniger geeignet sind.

Einige organische Moleküle sind in der Lage, PS zu aktivieren. Dabei wird ein Elektron vom Molekül an das PS abgegeben. Als Beispiele wurden Chinone, Phenolate, Ketone, Aldehyde und primäre Alkohole genannt [99, 126, 127]. Bei dieser Aktivierungsmethode stehen die Aktivatoren jedoch stark in Konkurrenz mit den abzubauenen Schadstoffen, aufgrund ihrer eigenen relativ hohen RGKs mit Sulfatradikalen [18]. Dazu kommt, dass die Aktivatoren üblicherweise in hohen Konzentration zur Aktivierung des PS benötigt werden. Materialien auf Kohlenstoffbasis wurden ebenfalls als PS-Aktivatoren untersucht. Kohlenstoffhaltige Materialien, wie Aktivkohle oder Graphene haben den Vorteil, relativ große spezifische

Oberflächen und große Porenvolumen und damit pro Masse mehr Oberfläche für die Aktivierung zur Verfügung zu stellen [128]. Die Reaktion soll dabei über einen Elektronentransfermechanismus verlaufen. Das bedeutet, dass die Zusammensetzung und Struktur der kohlenstoffhaltigen Materialien einen enormen Einfluss auf die Fähigkeit zur Elektronenleitung und damit dem Transfer zum PS-Molekül haben [129]. Jedoch tritt das gleiche Problem wie bei organischen Molekülen auf; die Quenchreaktionen von Sulfatradikalen im System werden überwiegen, da die Kohlenstoffgerüste selber mit hohen RGKs mit Sulfatradikalen reagieren. Die letzte Methode, die diskutiert werden soll, ist die alkalische Aktivierung. Dabei wird meist ein pH-Wert >11 genutzt, wobei der Mechanismus umstritten ist [13]. Ike *et al.* [99] schlugen folgende mögliche Reaktionen für PS vor:



bzw. bei ausreichend hoher Hydroxidionen-Konzentration [130]



Bei Betrachtung dieser Gleichungen fällt auf, dass einerseits drei verschiedene Radikalspezies anwesend sein können, worunter auch eine reduzierende Spezies ($\text{O}_2^{\bullet -}$) ist, welche andere Reaktionsmechanismen erlaubt. Dadurch kann eine größere Bandbreite an Schadstoffen abgebaut werden [13, 130]. Andererseits ist erkennbar, dass bei den Reaktionen (10)-(12) Protonen frei werden und somit der pH-Wert über die Zeit abnimmt. Daraus resultiert ein großer Bedarf an Hydroxidionen, um die für den Mechanismus nötigen hohen pH-Werte zu halten [13]. Zu beachten ist, dass unter den Bedingungen Hydroxylradikale und keine Sulfatradikale vorherrschen (siehe Gl. (9)), welche wiederum unter alkalischen Bedingungen ein niedrigeres Oxidationspotenzial (2,02 V bei pH 14) aufweisen [131]. Eine genauere Betrachtung der postulierten Elementarschritte wie Reaktionen (8) und (11) erlaubt Zweifel. So offenbart Reaktion (8) nicht, weshalb die homolytische Spaltung der O-O-Bindung im alkalischen Milieu schneller als in neutraler oder schwach saurer Lösung ablaufen sollte.

2.2.5 Reaktionen von Sulfatradikalen in realen Wässern

Ein wesentliches Problem bei der Anwendung von Sulfatradikalen ist deren hohe Reaktivität gegenüber einer Vielzahl von Wasserinhaltsstoffen. Neben Schadstoffen findet sich eine Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen in realen Wässern, welche mit den Radikalen reagieren können. So können beispielsweise aus Chloridionen verschiedene

chlorhaltige Radikale bzw. Chlorradikale, freies Chlor, Hypochlorit und als Endprodukt Chlorsäure erzeugt werden [132], was die Effizienz der Reaktion mit Schadstoffen deutlich senken kann (Gl. (13) bis (18)).



Die Aktivierung von Chlorid zu reaktiven Chlorspezies birgt die Gefahr der Neubildung von chlorierten organischen Verbindungen (Erhöhung des AOX-Gehaltes). Typische weitere Wasserbestandteile sind Nitrate, Phosphate, Carbonate, natürliche organische Substanzen (NOM) und Metallionen, welche durch eine Reaktion mit den Sulfatradikalen den Schadstoffabbau inhibieren können. Zusätzlich können die Sulfatradikale auch durch die Reaktion mit PS selbst verbraucht werden (Gl. (19))



Die Folgereaktionen des Peroxodisulfat-Radikalanions sind weitgehend unklar, können jedoch auch zur Rückbildung von Sulfatradikalen führen. Darüber hinaus reagieren die Sulfatradikale auch mit Wasser oder Hydroxidionen zu Hydroxylradikalen (siehe Gl. (9) und (20)).



Unter welchen Bedingungen Hydroxylradikale die dominante Radikalspezies sind, wird in Tabelle 1 dargestellt, wobei andere Nebenreaktionen der Einfachheit halber vernachlässigt werden.

Tabelle 1: Bedingungen, unter denen Hydroxylradikale bei der PS-Aktivierung relevant werden (unter Vernachlässigung einiger Nebenreaktionen)

$k'_{\text{Schadstoff}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	Schadstoffbeispiel [18]	pH-Wert [-] ⁽¹⁾	$C_{\text{Schadstoff}} [\text{M}]$ ⁽²⁾
10^9	Benzen	9,2	$6,6 \cdot 10^{-7}$
10^8	Cyclohexen	8,2	$6,6 \cdot 10^{-6}$
10^7	Ethanol	7,2	$6,6 \cdot 10^{-5}$
10^6	Methanol	6,2	$6,6 \cdot 10^{-4}$
10^5	2-Methyl-2-Propanol	5,2	$6,6 \cdot 10^{-3}$
10^4	PFOA-Anion [94]	4,2	$6,6 \cdot 10^{-2}$

(1) pH-Wert, bei dem die anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Sulfatradikalen mit dem Schadstoff (Konzentration von 10^{-6} M) und den Hydroxidionen ($k' = 6,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ [18]) gleich sind. Bei höheren pH-Werten überwiegt die Reaktion mit Hydroxidionen.

(2) Schadstoffkonzentration, bei der die anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Sulfatradikalen mit dem Schadstoff und mit Wasser ($k'[\text{H}_2\text{O}] = 6,6 \cdot 10^2 \text{s}^{-1}$ [93]) gleich sind. Bei kleinerer Schadstoffkonzentration überwiegt die Reaktion mit Wasser.

Die beiden oben diskutierten Nebenreaktionen der Sulfatradikale sind häufig untersuchte Reaktionswege der Radikale. Meist wird jedoch gerade bei der Reaktion mit Hydroxidionen die Verallgemeinerung genutzt, dass ab pH 7 Hydroxylradikale die vorherrschende Radikalspezies sind. Bei Betrachtung der Werte in Tabelle 1 wird deutlich, dass der Einfluss des pH-Wertes auf die Radikalspezies von der Reaktionsgeschwindigkeit des Schadstoffes mit den Radikalen abhängt und diese Verallgemeinerung nicht korrekt ist. Auch wird der Einfluss niedriger pH-Werte auf die PS-Aktivierung verschieden diskutiert. Einerseits sollen niedrige pH-Werte die säurekatalysierte Nebenreaktion von PS, bei der das PS über Schwefeltetroxid zu Sauerstoff und Schwefeltrioxid und weiter zu Schwefelsäure reagiert, fördern [97]. Andererseits soll die säurekatalysierte Zersetzung von PS zu Sulfatradikalen eine Rolle spielen [136, 137]. Aus den oben aufgeführten kinetischen Daten folgt, dass bereits bei sehr niedrigen PS-Konzentrationen ($>0,5 \text{ mM}$) die Reaktion von Sulfatradikalen mit dem PS-Dianion die Reaktion mit Wasser auskonkurriert. Gewöhnlich werden aber deutlich höhere PS-Konzentrationen (z.B. 10 mM) zur Wasserbehandlung eingesetzt. Daraus folgt, dass der Chemie des Peroxodisulfat-Radikalanions eine größere Bedeutung zukommt, die bisher weitgehend unbeachtet blieb.

Für die Reaktivität von Sulfatradikalen in realen Wässern sind zu den besprochenen Nebenreaktionen natürlich die Reaktionen mit den Schadstoffen selber zu betrachten. Sulfatradikale reagieren entweder durch Elektronenübertragung oder Protonenabstraktion mit organischen Verbindungen [138]. Denkbar wäre auch eine Radikaladdition, die bisher aber nicht in der Literatur beschrieben ist. Da Sulfatradikale elektrophil sind, reagieren sie schneller mit elektronenreichen Verbindungen über den Elektronentransfermechanismus. Der Elektronentransfer verläuft dabei vom Kohlenstoffatom zum Sulfatradikal und wird durch Doppelbindungen oder aromatische Gruppen ermöglicht [139]. Die Reaktion verlangsamt sich deutlich durch elektronenziehende Substituenten, wie Chlor-, Nitro- oder Cyanosubstituenten

am Schadstoff. Diese Einflüsse der Substituenten sind deutlich stärker ausgeprägt als bei der Wasserstoffabstraktion mit Hydroxylradikalen, wodurch die Aussage entsteht, dass Sulfatradikale selektiver reagieren [75, 138]. Sulfatradikale können sich auch durch H-Abstraktion absättigen. Diese Reaktion verläuft jedoch deutlich langsamer als mit Hydroxylradikalen (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Sulfat- und Hydroxylradikalen mit ausgewählten Substanzen über den Mechanismus der H-Abstraktion in wässriger Lösung (293 K)

Substanz	$k'_{\text{SO}_4\cdot-}$ [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$] [140]	$k'_{\text{OH}\cdot}$ [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$] [57]
Ethan	$4,4 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^9$
Ethanol	$4,3 \cdot 10^7$ [141]	$1,8 - 2,2 \cdot 10^9$
Diethylether	$1,3 \cdot 10^8$	$2,9 - 9,6 \cdot 10^9$
Propan	$4 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^9$
2-Methylpropan	$1 \cdot 10^8$	$4,6 \cdot 10^9$ [142]
2-Methoxy-2-methylpropan	$1,6 \cdot 10^8$ [141]	$1,6 \cdot 10^9$

Für die meisten Verbindungen ist die RGK der H-Abstraktion mit Sulfatradikalen um mindestens eine Größenordnung geringer als mit Hydroxylradikalen. Eine bemerkenswerte Ausnahme ist nach Khan *et al.* [143] dabei Lindan. Sie fanden in ihren Experimenten, dass Lindan schneller mit Sulfat- als mit Hydroxylradikalen reagiert und dazu mit einer sehr hohen RGK von $1,3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}$ [143]. Durch Analyse der möglichen Reaktionswege wird deutlich, dass eine Elektronentransferreaktion unwahrscheinlich ist, aufgrund der geringen Elektronendichte am Kohlenstoff und der fehlenden Doppelbindungen. Durch die elektronenziehende Wirkung der Chlorsubstituenten ist die negative Ladung hauptsächlich beim Chlor lokalisiert. Aufgrund dessen wird der Abbau höchstwahrscheinlich über eine H-Abstraktion erfolgen. Diese sollte aber, wie in Tabelle 2 ersichtlich ist, durch Hydroxylradikale signifikant schneller ablaufen. Eine mögliche Erklärung für das Reaktionsverhalten wäre, dass die Sulfatradikale in der Lage wären, direkt dem elektronenreichen Chlorsubstituenten ein Elektron zu entziehen. Dazu gibt es aber in der Literatur keine Anhaltspunkte und eigene Experimente (nicht Bestandteil dieser Arbeit) konnten die Befunde von Khan *et al.* [143] nicht bestätigen. Insgesamt scheinen die Hydroxylradikale mit nahezu allen Verbindungen schneller zu reagieren als Sulfatradikale. Die Sulfatradikale bieten allerdings zusätzlich die Möglichkeit der Elektronentransferreaktion. Perhalogenierte Alkansäuren, die weder eine C-H- noch eine Doppelbindung aufweisen, gehören zu den Verbindungen, die mit Sulfatradikalen, nicht aber mit Hydroxylradikalen reagieren [39, 76]. Es gibt jedoch auch Verbindungen, die mit keinem der beiden Radikaltypen reagieren. Ein Beispiel dafür ist die Gruppe der perhalogenierten Alkane. Für diese Stoffgruppe wäre der reduktive Ansatz dann das Mittel der Wahl für den Abbau [144, 145].

2.3 Eisenverbindungen zur Erzeugung von Sulfatradikalen

Aus ökonomischer Sicht sind für die Aktivierung von PS vor allem die Übergangsmetalle interessant (Abschnitt 2.2.3), da kein zusätzlicher Energieeintrag für die Aktivierung nötig ist. Unter den Übergangsmetallen kommt wiederum vor allem das Eisen für die Anwendung im Umweltbereich als besonders umweltfreundliches und kostengünstiges Reagenz in Betracht [99]. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass eisenbasierte Verbindungen als Aktivator für PS zur Erzeugung von Sulfatradikalen seit einiger Zeit vermehrt im Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen stehen. Für verschiedene Fe^{2+} -Salze, Eisenminerale und Fe^0 , welche gelöstes Fe^{2+} und Eisen(II)-Spezies an ihrer Oberfläche bereitstellen, wurde die Fähigkeit, PS zu aktivieren, bereits nachgewiesen [14, 98, 99]. Für die Erzeugung von freien Sulfatradikalen aus PS dient das Fe^{2+} als Elektronendonator in einer Redoxreaktion, die folgendermaßen zusammengefasst werden kann [146]:



Die einzelnen Teilschritte sind:



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei die Generierung des Sulfatradikals aus einem Fe^{2+} und PS (Gl. (22)). Das Radikal kann anschließend schnell mit einem weiteren Fe^{2+} reagieren und wird so verbraucht [147]. Ziel muss es sein, den Einfluss der unter Gl. (23) beschriebenen Quenchreaktion auf ein Minimum zu reduzieren, weil eine zu hohe Konzentration an Fe^{2+} den Abbau des Schadstoffes inhibieren kann. Das bedeutet, dass ein Überschuss an Fe^{2+} in Konkurrenz zur eigentlichen Abbaureaktion steht. Dagegen führt eine zu geringe Konzentration an Fe^{2+} zu einer ineffizienten Nutzung des PS, da aufgrund der Stöchiometrie nicht alle PS-Ionen aktiviert werden. Die Reaktionen (22) und (23) beschreiben Eisen(II) als stöchiometrisches Reagenz, d.h. nicht als Katalysator zur PS-Aktivierung. Die in der Literatur diskutierte Reaktion von Fe^{3+} mit PS wird zusammen mit verschiedenen eisenbasierten Aktivierungsmethoden von PS in den nachfolgenden Abschnitten thematisiert.

2.3.1 Eisenionen

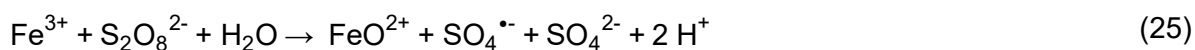
Angefangen haben die Untersuchungen zur Aktivierung von PS mit dem Übergangsmetall Eisen als gelöstes Fe^{2+} [147]. Diese wiesen ein Optimum für die Aktivierung bei einem Molverhältnis von 1:1 von Fe^{2+} zu PS auf, wobei die PS-Aktivierung nach kurzer Zeit stagnierte [148-151]. Aus diesem Grund wurde untersucht, ob eine einmalige oder sequenzielle Zugabe von Fe^{2+} zu dem System geeigneter ist. Es stellte sich heraus, dass eine sequenzielle Zugabe

deutlich effektiver ist [136, 152, 153]. Dabei ist zwar die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit niedriger als bei einer einmaligen Fe^{2+} -Dosis, aber der Umsatz der Schadstoffe ist höher bei gleicher Gesamtkonzentration an Fe^{2+} [153]. Diese Befunde stehen im Einklang mit den oben diskutierten Redoxreaktionen. Eine weitere Variante, die Fe^{2+} -Verfügbarkeit zu regulieren, ist die Zugabe von Komplexbildnern. Diese haben zusätzlich den Vorteil, dass sie es ermöglichen, dass Fe^{2+} und Fe^{3+} auch bei höheren pH-Werten gelöst vorliegen [154-158]. Am intensivsten untersucht wurde der Chelatbildner Ethylendiamintetraacetat (EDTA). Da dieser Stoff jedoch toxisch ist, wurde nach Alternativen geforscht [159-162], wobei sich die Zitronensäure (CA) als geeigneter Chelatbildner erwies, weil CA zusätzlich in der Lage ist, den Elektronentransfer zu beschleunigen [157, 162, 163]. Im komplexierten Zustand ist die Zugänglichkeit von Fe^{2+} sterisch limitiert, wodurch die unerwünschte Reaktion (23) behindert wird [162]. Ein Nachteil der organischen Chelatbildner ist jedoch, dass sie selbst von Sulfatradikalen angegriffen werden können. Eine weitere Variante ist die Verwendung von anorganischen Komplexbildnern, wie dem Thiosulfatdianion. Dieses dient weiterhin als Reduktionsmittel zur Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} [158]. Dabei ist zu beachten, dass bei einem Überschuss an Reduktionsmittel ein Überschuss an Fe^{2+} entsteht und dadurch Reaktion (23) erneut ins Spiel kommt.

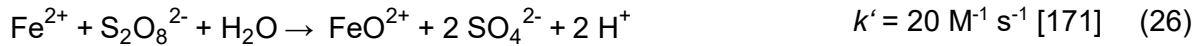
Unabhängig von den möglichen Optimierungen der PS-Aktivierung wird im Initialschritt das Fe^{2+} immer zu Fe^{3+} oxidiert. Die Aktivierung von PS mit Fe^{3+} ist stark diskutiert in der Literatur. Zwar wurde in vielen Publikationen gezeigt, dass durch Fe^{3+} -Zugabe PS aktiviert werden konnte, aber zum Mechanismus gab es verschiedenste Erklärungsversuche [154, 164-166]. Eine oft verwendete Hypothese ist die Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+} mit PS nach Gl. (24) [167, 168].



Diese erscheint jedoch wenig plausibel, da Fe^{3+} kein hinreichend starkes Oxidationsmittel ist. Diskutiert wurde weiterhin die Reduktion des Eisens über organische Intermediate, wie Chinone oder organische Radikale. Die Fähigkeit solcher Moleküle, Elektronen abzugeben, wurde bereits beschrieben und nachgewiesen [113, 154, 164, 165]. Diese Intermediate werden aber erst im Laufe der Reaktion gebildet und erklären nicht die Aktivierung von PS mit Fe^{3+} am Anfang der Reaktion. Eine in den letzten Jahren aufgekommene Hypothese beinhaltet die Oxidation von Fe^{3+} zu Eisen-Spezies mit höherer Oxidationszahl (siehe Gl. (25) abgewandelt nach [99]).



Neueste Publikationen gehen noch weiter und stellen in Frage, ob Sulfatradikale bei der Aktivierung von PS durch Fe^{2+} überhaupt die reaktiven Spezies sind [161, 169, 170]. Dabei wird postuliert, dass Fe^{2+} mit PS über einen Zwei-Elektrontransfer-Mechanismus reagiert (Gl. (26)) [171-174].



Um diese Hypothese zu bestätigen, wurden Versuche mit Phenylmethylsulfoxid (PMSO) durchgeführt. Dieses bildet unterschiedliche Produkte bei der Reaktion mit Sulfatradikalen (Biphenylverbindungen) und FeO^{2+} (Phenylmethylsulfon (PMSO_2)) [171]. Bei Wang *et al.* [171] lag die Ausbeute von PMSO_2 bei 100% unabhängig von den Konzentrationsverhältnissen von Fe^{2+} zu PS, aber bei 0% wenn PS thermisch oder mit Strahlung aktiviert wurde. Dong *et al.* [174] untersuchten das gleiche System, erhielten jedoch abweichende Ergebnisse. Die PMSO_2 -Ausbeute lag zwischen 44 und 69%, abhängig vom molaren Verhältnis von Fe^{2+} zu PS. Mit steigender PS-Konzentration nahm die PMSO_2 -Ausbeute ab, was bedeutet, dass die Sulfatradikalbildung zunahm. Der vorgeschlagene Mechanismus führt zunächst über die Bildung eines Komplexes zwischen Fe^{2+} und PS, welcher anschließend durch einen Ein-Elektronentransfer (Sulfatradikalbildung) oder Zwei-Elektronentransfer (FeO^{2+} -Bildung) zerfällt [174]. Ob jedoch solch ein Mechanismus auch bei Fe^{3+} zutrifft, wurde bisher nicht geklärt.

Die Anwesenheit typischer Wasserbestandteile, wie Nitrat, Carbonat, Chlorid, Phosphat und NOM, zeigte, dass Substanzen, die den pH-Wert beeinflussen, den Schadstoffabbau durch Fe^{2+} -aktiviertes PS signifikant inhibieren können (Carbonat und Phosphat) [175, 176]. Radikalquencher, wie Chlorid und Nitrat, führten ebenfalls zur Verlangsamung des Schadstoffabbaus [170, 175, 176]. Interessanterweise wurde in mehreren Studien nur ein minimaler Einfluss von NOM, auch bei hohen Konzentrationen (100 mg l^{-1}), auf den Schadstoffabbau beobachtet, was gegen einen Radikalmechanismus und für die Bildung von Fe(IV)-Spezies spricht [170, 176].

2.3.2 Elementares Eisen

Eine weitere Möglichkeit, Fe^{2+} kontinuierlich für die Aktivierung bereit zu stellen, ist die Verwendung von elementarem Eisen (ZVI), das meist in Form von nano- bis mikro-Partikeln eingesetzt wird. Dieses kann über verschiedene Reaktionen Fe^{2+} in die Lösung abgeben und PS aktivieren (Gl. (27)-(30)) [137, 148, 177, 178].





Eine Erhöhung der ZVI-Konzentrationen bewirkt eine Beschleunigung des Abbaus der Schadstoffe, weil mehr Fe^{2+} gelöst vorliegt [177, 179]. Ab einer bestimmten Konzentration (abhängig von der PS-Konzentration) sinkt jedoch die Schadstoffabbaugeschwindigkeit wieder, da Fe^{2+} als Quencher (nach Gl. (23)) agiert [137, 180, 181].

Bei der Nutzung von ZVI als PS-Aktivator entsteht zuerst Fe^{2+} durch Eisenkorrosion in einem breiten Bereich von Reaktionsbedingungen (Gl. (27)-(30)), welches dann PS aktiviert. Diese beginnende Korrosion beobachtet man zu Beginn von Schadstoffabbaureaktionen häufig als kurze Lagphase, also als verzögerte Schadstoffabnahme [148, 182]. Die durchschnittliche Reaktionsgeschwindigkeit ist dann höher. Die PS-Zugabe selber beschleunigt die Korrosion des Eisens, da das Metall auch direkt Elektronen an das PS abgeben kann (Gl. (31)) [182].



Vermutet wird zudem eine direkte Aktivierung des PS an der Eisenoberfläche nach Gl. (32) [179, 183].



Einen großen Einfluss auf die Effektivität der PS-Aktivierung durch ZVI hat der pH-Wert. Bei pH-Werten < 7 wird die Korrosion des Eisens nach Gl. (27) gefördert und mehr Fe^{2+} wird gebildet. Sinkt der pH-Wert jedoch unter 3, nimmt die Fe^{2+} Konzentration so weit zu, dass die Radikalquenchung dominant wird. Bei pH-Werten > 7 kommt es zunehmend zu Ausfällungen der Eisenionen und die ZVI-Oberfläche reichert sich mit Eisenoxiden an [137, 177, 180]. Das durch die Aktivierung des PS entstehende Fe^{3+} sorbiert an der ZVI-Oberfläche und kann einerseits zu Fe^{2+} reduziert werden oder bildet andererseits durch Hydrolyse oxidische Fe(III)-Beläge (wie z.B. FeOOH) an der Oberfläche (Gl. (33)-(35)) [178, 184].



Da der Eisen(0)kern der Partikel noch Elektronen abgeben kann, formiert sich mit der Zeit Magnetit als Hülle um den Kern, das ebenfalls in der Lage ist, PS zu aktivieren [185]. Durch die Veränderung der Eisenspezies beobachtet man dann eine Zwei-Stufen-Kinetik der PS-

Aktivierung. In den ersten Minuten findet eine schnelle Aktivierung des PS statt (Fe^{2+} durch Korrosion) gefolgt von einer zweiten, langsameren, aber kontinuierlichen Aktivierung (Magnetit) [177, 178]. Im Lauf der Reaktion führen Ablagerungen der Abbauprodukte des Schadstoffes auf der Oberfläche der Partikel [182] oder Einlagerungen von sauerstoffhaltigen Schwefelspezies an der Oberfläche des Eisens zur partiellen Deaktivierung [178]. Letztlich beobachtet man dadurch bei mehrfacher Verwendung des Eisens von Zyklus zu Zyklus eine deutliche Abnahme der Abbaugeschwindigkeit des Schadstoffes [186]. Um die Bildung von Eisenoxiden zu verhindern, wurden Versuche mit Chelatbildnern durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Abbau der Schadstoffe dadurch drastisch verringert wurde. Vermutet wurde, dass entweder der Chelatbildner mit den Sulfatradikalen reagiert oder zu viel Fe^{2+} gelöst vorliegt, wodurch die Radikale ebenfalls gequenchet werden [137, 187, 188].

Der Einfluss von Störstoffen auf den Schadstoffabbau bei der Aktivierung von PS mit ZVI kann im Allgemeinen auf drei Einflussfaktoren zurückgeführt werden [189]:

- Änderung des pH-Wertes (z.B. durch Carbonat-, Phosphat- und Aluminium(III)-Ionen): Erhöhung des pH-Wertes hat einen inhibierenden Einfluss auf die PS-Aktivierung [189, 190], seine Verringerung einen beschleunigenden [189].
- Reaktion von Störstoffen mit den Sulfatradikalen (z.B. relevant für Chlorid-, Nitrat-, Nitrit-, Carbonat-, Phosphat- und Mangan(II)-Ionen sowie NOM) [187, 189-191]: Die resultierenden Produkte sind weniger reaktiv gegenüber Schadstoffen als Sulfatradikale. In manchen Fällen können jedoch geringe Mengen an Chlorid förderlich sein, da sie mit Sulfatradikalen reagieren können und reaktive Chlorspezies bilden, die ebenfalls in der Lage sein können, Schadstoffe abzubauen [190].
- Änderung der Oberflächenbeschaffenheit des elementaren Eisens (z.B. durch Carbonat-, Phosphat- und Kupfer(II)-Ionen): Die Anionen können unlösliche Eisensalze bilden, welche PS nicht aktivieren [187, 190]. Kupfer(II)-Ionen können durch Redoxreaktion mit ZVI zu Kupferablagerungen auf der Eisenoberfläche führen [189].

Die nähere Untersuchung der reaktiven Spezies, die bei der PS-Aktivierung durch ZVI auftreten, ergab neben den erwarteten Sulfatradikalen auch Hydroxylradikale [190, 192]. Diese könnten unter aeroben Bedingungen durch die Reaktion von ZVI mit Wasser unter Bildung von Wasserstoffperoxid und dessen Aktivierung mit Fe^{2+} nach dem klassischen Fenton-Mechanismus entstehen (Gl. (36)-(40)) [193, 194].





In einer Studie wird auch die Bildung von FeO^{2+} -Spezies vorgeschlagen, welche bereits in Abschnitt 2.3.1 beschrieben wurden (Gl. (26)). Der Unterschied ihrer Bildung aus elementarem Eisen zur Bildung aus Fe^{2+} ist, dass nur 80 % der reaktiven Spezies FeO^{2+} -basiert und die übrigen 20 % Sulfatradikale sind. Dies wird durch die partiell heterogen ablaufende Aktivierung von PS an metallischem Eisen (Gl. (32)) erklärt. Dieses Verhältnis ändert sich nicht durch Veränderung der PS- oder Eisenkonzentration, sondern nur bei Änderung des pH-Wertes. Bei pH-Werterhöhung ist weniger Fe^{2+} verfügbar, wodurch die Bildung von FeO^{2+} minimiert wird [183].

2.3.3 Eisenminerale

Als mögliche Aktivatoren für PS wurden bereits mehrere Eisenminerale untersucht. Dabei kann zwischen Mineralen unterschieden werden, die Fe(II)- und Fe(III)-Strukturen enthalten. Bei den Fe(II)-enthaltenden Mineralen, wie Magnetit (Fe_3O_4) [195-200], Pyrit (FeS_2) [201-205] und Eisensulfid (FeS) [15-17, 206] wird von einem Elektronentransfer vom jeweiligen Eisenion zum PS als Aktivierungsmechanismus ausgegangen. Jedoch unterscheiden sich die Meinungen in der Literatur, ob dabei freigesetztes Fe^{2+} oder Fe(II)-Spezies an der Mineraloberfläche die Hauptkomponenten für die Aktivierung sind. Insgesamt wird aber postuliert, dass Fe^{2+} nur begrenzt zur Verfügung steht und dadurch die Radikalquenchung in der homogenen Phase minimiert wird (Gl. (23)).

Gemeinsam ist den Mineralen, dass eine Erhöhung der PS- und Aktivatorkonzentration zu höheren Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Dazu wurde in den meisten Versuchen gefunden, dass ein Anfangs-pH-Wert < 7 förderlich für die Reaktivität des Systems ist [15-17, 199, 200, 202, 204, 205]. Bei Pyrit und Magnetit als PS-Aktivatoren wurde die Gegenwart von Superoxidradikalen ($\text{O}_2^{\bullet -}$) mit Hilfe von Quenchemperimenten nachgewiesen. Das Superoxidradikal kann dann einerseits mit dem Schadstoff reagieren, andererseits auch PS aktivieren (Gl. (41)) [197-199, 202, 203].



In einer Studie von Ruan *et al.* [198] mit Magnetit als Aktivator wurde geschlossen, dass Superoxidradikale durch die Reaktion von Wasser mit PS entstehen und somit in allen

Experimenten mit PS in Wasser vorkommen müssten (Gl. (42) und (43)). Andere Autoren erklärten dagegen deren Bildung durch die Reaktion von Sauerstoff mit Fe(II) (Gl. (44)) [197, 202, 203], welche plausibler erscheint.



Dadurch lässt sich die erhöhte RGK bei sauerstoffhaltigen wässrigen Systemen im Vergleich zu entgasten erklären, da mit den Superoxidradikalen eine weitere Radikalspezies zum Abbau von Schadstoffen beitragen kann [202, 203]. Experimente zum Einfluss von Sauerstoff auf die Aktivierung mit FeS bzw. Untersuchungen zur Bildung von Superoxidradikalen gab es bisher nicht. Für FeS und FeS₂ wurde betont, dass das Sulfid entstandenes Fe³⁺ zu Fe²⁺ reduzieren kann und dadurch die Aktivierungswirkung länger aufrechterhalten werden kann [17, 202].

Für alle drei Aktivatoren wurden Wiederverwendungsexperimente durchgeführt, bei denen der Feststoff abfiltriert und nach einem Waschschrift wiederverwendet wurde. In allen Fällen waren die Aktivatoren noch aktiv, aber mit einer deutlich geringeren Effizienz [17, 199, 203]. Bei Magnetit wurde die durch die Reaktion mit PS gebildete Fe(III)-Oxidschicht an der Oberfläche als Ursache für die Desaktivierung identifiziert [198, 199]. Für FeS wurde die Vermutung geäußert, dass sich Abbauprodukte auf der Oberfläche anlagerten, welche nicht durch einfaches Waschen der Partikel entfernt wurden und somit reaktive Zentren besetzt sind [17]. Im Fall der Pyrit-Desaktivierung wurden der Radikalangriff an der Oberfläche und die verstärkte Partikelauflösung im sauren Milieu als Ursachen genannt [203].

Wie bereits in Absatz 2.2.5 erläutert, reagieren Sulfatradikale ebenfalls mit anorganischen Bestandteilen im Wasser. Dazu wurden Experimente mit Pyrit und FeS als Aktivatoren durchgeführt und der Einfluss anorganischer Matrixkomponenten ermittelt [16, 204]. Bei der Aktivierung mit FeS in Gegenwart von Hydrogencarbonat-, Chlorid- und Nitrationen wurde festgestellt, dass nur HCO₃⁻ eine signifikante Reduzierung der Reaktionsgeschwindigkeit verursachte. Die Autoren geben als Begründung an, dass HCO₃⁻ einerseits mit entstandenen Radikalen reagieren kann und andererseits den pH-Wert erhöht. Eine Erklärung dafür, warum Chlorid- und Nitrationen keinen Einfluss zeigten, wurde nicht gegeben [16]. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Aktivierung mit Pyrit beobachtet. Inhibierungen zeigten sich bei der Zugabe von Carbonat-, Hydrogencarbonat- und Phosphationen, welche den pH-Wert erhöhen, sowie bei Mangan(II)- und Kupfer(II)-Ionen, welche die Sulfatradikale quenchen [204].

Bei den Fe(III)-Mineralen wurden für die PS-Aktivierung Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Goethit ($\alpha\text{-FeOOH}$), Ferrihydrit ($\text{Fe}_2(\text{OH})_6$), Akaganeit ($\beta\text{-FeOOH}$) und Lepidokrokit ($\gamma\text{-FeOOH}$) untersucht [123, 167, 168, 207-209]. Die Ergebnisse dazu erbrachten widersprüchliche Aussagen. Einige Autoren berichten übereinstimmend davon, dass Fe(III) zunächst reduziert wird durch PS (vgl. Gl. (24)) und die Minerale dann als PS-Aktivatoren agieren [167, 168]. Teel *et al.* [208] fanden dagegen keine PS-Aktivierung mittels Fe(III)-Mineralen, wie Hämatit. Dies bestätigte sich in einer weiteren Studie, in der Goethit, Hämatit und Ferrihydrit als Aktivatoren zu keinem höheren Abbau von Nitrobenzen innerhalb von 30 Tagen im Vergleich zu reinem PS führten bzw. sogar zu einem verlangsamten Reaktionsverlauf (Ferrihydrit und Hämatit). In der gleichen Arbeit wurde gezeigt, dass Goethit zusammen mit PS in der Lage war, Hexachlorethan abzubauen, was über einen reduktiven Mechanismus ablaufen sollte. Eine genauere Beschreibung des Reaktionsmechanismus wurde nicht gegeben [123]. Aufgrund der Diskrepanzen zwischen den einzelnen Arbeiten wird nicht im Detail auf sie eingegangen. Hier sollen nur die Hauptaussagen diskutiert werden: Die Zugabe von Ascorbinsäure beschleunigt die Abbaureaktion der Schadstoffe deutlich. Die Ursache dafür ist, dass Ascorbinsäure zum einen als Chelatbildner dient und dadurch Eisenionen stabilisieren kann, und zum anderen als Reduktionsmittel in der Lage ist, Fe(III) zu Fe(II) zu reduzieren [207]. Die von Liu *et al.* [168] definierte stöchiometrische PS-Effizienz (Änderung der molaren Schadstoffkonzentration im Verhältnis zur Änderung der molaren PS-Konzentration) liegt für Goethit bei $(145 \pm 49) \%$. Die hohe Mittelwertabweichung zeigt, dass dieser Wert im Bereich zwischen 100 % und 200 % variieren kann, also nicht sehr belastbar ist. Die Befunde deuten darauf hin, dass bei der Aktivierung mit Goethit aus einem PS-Molekül mehr als ein Sulfatradikal entsteht. Eine Erklärung dafür geben die Autoren nicht, weisen aber auf einen anderen Aktivierungsmechanismus hin. Für Akaganeit als Aktivator wurde ein stabiler Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit im pH-Wert-Bereich von 3 bis 8 gefunden. Begründet wurde dies mit der Bildung von Hydroxokomplexen an der Oberfläche des Minerals, welche PS effizienter aktivieren. Für dieses Mineral wurde zudem der Einfluss von Chlorid- und Hydrogencarbonationen auf den Abbau von Schadstoffen untersucht. Beide Anionen bewirkten aufgrund ihrer Reaktion mit den Sulfatradikalen eine Verlangsamung der Abbaureaktion [167]. Insgesamt ist es schwer, allgemeingültige Aussagen über die Fähigkeit der Fe(III)-Minerale zur PS-Aktivierung zu treffen, da die Ergebnisse inkonsistent sind und es wenige Studien dazu gibt.

2.3.4 Zusammenfassung

Vergleicht man die Effizienzen von eisenbasierten PS-Aktivierungsreaktionen für die Oxidation von Wasserschadstoffen in homogenen und heterogenen Systemen, zeigen homogene Systeme prinzipiell eine schnellere Anfangsaktivierung. Jedoch ist die PS-Aktivierung unter

diesen Bedingungen nicht langfristig stabil, wodurch es zeitnah zur Stagnation des Schadstoffabbaus kommt. Darüber hinaus ist die Löslichkeit von Eisenspezies stark pH-Wert-abhängig. Zusätze von Reduktionsmitteln und Komplexbildnern erhöhen zwar die Stabilität von gelöstem Fe^{2+} , aber ihre Gegenwart bei der PS-Aktivierung kann die Bildung zusätzlicher, eventuell toxischer Substanzen bewirken. Die pH-Wert-Abhängigkeit besteht auch bei heterogenen Aktivierungsmethoden. Je nach pH-Wert unterscheidet sich die Löslichkeit von Eisenverbindungen stark. Dazu kommt, dass Eisenminerale unterschiedliche Ladungsnulldunkte besitzen. So ist ihre Oberfläche je nach pH-Wert positiv oder negativ geladen. Da PS zwischen pH 2 und 9 als Anion vorliegt, sollte eine positiv geladene Oberfläche des heterogenen Aktivators vorteilhaft sein. In allen Systemen spielt der pH-Wert aber auch für die Speziation der Schadstoffe eine Rolle. Die ionische und die neutrale Form eines Moleküls können unterschiedlich schnell reagieren.

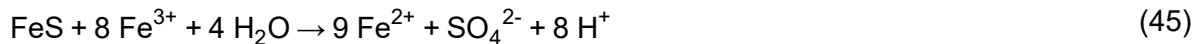
Die Erhöhung sowohl der Aktivator- als auch der PS-Konzentration wirken sich bei homogenen und heterogenen Aktivierungen positiv auf den Abbau der Schadstoffe aus. Jedoch können die Konzentrationen nicht beliebig erhöht werden, da einerseits Quenchprozesse zunehmen, andererseits die Stöchiometrie zwischen Aktivator und PS nicht mehr effizient ist und es bei erhöhten Radikalkonzentrationen auch zur Rekombination von Radikalen kommt.

Insgesamt kann man einschätzen, dass eine heterogene Aktivierung von PS für den oxidativen Schadstoffabbau geeignet ist. Unter den Eisenmineralen erwiesen sich Eisensulfide durch das integrierte Reduktionsmittel (Sulfid) als langfristig stabiler als Eisenoxide [210, 211]. Die Frage nach der Wirkungsweise der Aktivatoren – stöchiometrisch oder katalytisch – kann nicht allgemein beantwortet werden.

2.4 Eisensulfid

Bis heute gibt es nur sehr wenige Studien zu FeS , die auch seine Fähigkeiten zur Aktivierung von PS zeigen. Die dabei entstehenden Sulfatradikale wurden für den Abbau von z.B. 2,4-Dinitrotoluol und p-Chloranilin [15-17, 206] verwendet. Yuan *et al.* [15] und Oh *et al.* [206] postulierten, dass ein Vorteil von FeS vor allem darin besteht, eine langsame Fe^{2+} -Quelle zu sein, die die Bildung von Sulfatradikalen durch homogene Reaktion initiiert, aber durch nur langsame Nachlieferung von Fe^{2+} Quenchreaktionen minimiert. Es gibt jedoch keinen eindeutigen Beweis für die Annahme eines rein homogenen Aktivierungsmechanismus. In neueren Publikationen über FeS als PS-Aktivator wird eine heterogene Aktivierungsreaktion mit Radikalbildung an der FeS -Oberfläche und anschließender Radikaldiffusion in die wässrige Phase diskutiert [17]. Weiterhin wurde festgestellt, dass Fe^{3+} -Ionen durch Sulfidionen gemäß Gl. (45) zu Fe^{2+} -Ionen reduziert werden. Diese Reaktion erfolgt schrittweise unter Bildung von

schwefelhaltigen Zwischenprodukten, wie z.B. S^0 . Durch die Reduktion könnte 1 Mol FeS 9 Mol PS aktivieren und wäre somit effizienter als gelöstes Fe^{2+} .



Darüber hinaus haben Fan *et al.* [17] und Chen *et al.* [16] FeS zur PS-Aktivierung in mehreren Zyklen wiederverwendet, jedoch mit zunehmend geringerer Abbaueffizienz für Schadstoffe. Stellt man die in der Literatur zum Thema gefundenen Daten zusammen, so zeigt FeS ein großes Potenzial für die PS-Aktivierung und damit die oxidative Wasserreinigung.

Es ist jedoch zu beachten, dass FeS in verschiedenen Kristallstrukturen natürlich vorkommt und synthetisiert werden kann, wodurch unterschiedliche Eigenschaften auftreten. In Tabelle 3 sind ausgewählte Merkmale der Kristallstrukturen zusammengefasst sowie daraus resultierende Eigenschaften der Feststoffe.

Tabelle 3: Vergleich der Kristallsysteme von FeS.

Eigenschaft	Troilit [212]	Mackinawit [213]	Pyrrhotin [214]
Formel	FeS	FeS_{1-x}	$Fe_{1-x}S$
Kristallsystem	hexagonal	tetragonal	monoklin
Kristallklasse	ditrigonal-dipyramidal	ditetragonal-dipyramidal	monoklin-prismatisch
Raumgruppe	$P\bar{6}2c$	P4/nmm	C2/c
Gitterparameter	$a = 5,90 \text{ \AA}$ $b = 5,90 \text{ \AA}$ $c = 11,42 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 120^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 3,67 \text{ \AA}$ $b = 3,67 \text{ \AA}$ $c = 5,03 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 11,90 \text{ \AA}$ $b = 6,87 \text{ \AA}$ $c = 22,88 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90,1^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Magnetismus	antiferromagnetisch [215]	antiferromagnetisch [216]	ferromagnetisch
Ladungs-nullpunkt (PZC)	5-7 [217]	~2,9 [218]	~2,7 [218]
Löslichkeit in Säuren	nur in erhitzter Säure löslich	bei pH<8 leicht löslich	schwer löslich

Für unterschiedliche Kristallstrukturen der allgemeinen Summenformel FeS und den daraus resultierenden Eigenschaften erwartet man auch Unterschiede in der Fähigkeit der verschiedenen FeS-Mineralen, PS zu aktivieren. Besonders die Löslichkeit hat einen großen Einfluss. Da bei der PS-Aktivierung der pH-Wert der Lösung durch die Entstehung von Schwefelsäure abgesenkt wird, kann es dazu führen, dass vermehrt Fe^{2+} -Ionen gebildet werden. Das hätte vor allem bei Mackinawit zur Folge, dass dem System erhöhte Konzentrationen an Quencher zugeführt werden. Im Gegensatz dazu würden unlösliche FeS-Formen, wie Troilit nicht oder nur sehr wenig ausgeprägt für die Aktivierung von PS geeignet

sein, da FeS als Quelle für genügend Fe^{2+} -Ionen in der homogenen Phase versagen würde. Da Troilit bereits erfolgreich für die Aktivierung von PS genutzt wurde, ist das ein weiterer Hinweis auf die vorwiegend heterogene Aktivierung [15]. Eine weitere Eigenschaft, die für die Aktivierung von PS und die Interaktion mit Schadstoffen relevant ist, ist der PZC der Feststoffe. Bei Mackinawit und Pyrrhotin liegt dieser bei $\text{PZC} < 3$. Das heißt, dass unter natürlichen Bedingungen und im weiteren Reaktionsverlauf die Oberfläche der beiden Kristallsysteme negativ geladen ist und somit Wechselwirkungen mit Kationen eingehen kann. Troilit mit einem PZC zwischen 5 und 7 ist dagegen vorrangig positiv geladen, da der pH-Wert bei der Aktivierung bis zu $\text{pH} \approx 3$ absinkt (abhängig von der PS-Konzentration). Dadurch ist die Wechselwirkung mit Anionen, wie zum Beispiel PFOA, wahrscheinlicher.

Neben den kristallinen Formen des FeS gibt es auch eine amorphe Variante. Meist wird diese als ungeordnetes Mackinawit beschrieben und entsteht beim Ausfällen von Fe^{2+} -Salzen mit Sulfidionen im wässrigen Medium. Durch die fehlende Gitterordnung ist die Verbindung im leicht sauren Milieu instabil und löst sich schnell auf. Der PZC ist für amorphes FeS höher als beim kristallinen Mackinawit und liegt bei ca. 7,5 [219]. Erst durch Erhitzen auf über 200°C kann aus dem amorphen Präzipitat kristallines FeS erhalten werden [220].

Von den verfügbaren FeS-Formen erscheint Troilit als aussichtsreichster Kandidat für die Aktivierung von PS zum Abbau von anionischen Schadstoffen, da dieses Mineral im sauren Milieu sehr stabil ist und eine positive Oberflächenladung bei pH-Werten < 7 aufweist. Als Werkzeug zur Bereitstellung von Sulfatradikalen und Oberflächen zur Anreicherung niedrig konzentrierter Schadstoffe sollte Troilit sogar die Oxidation von Problemstoffen, wie PFOA ermöglichen können.

3 Praktischer Teil – Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel der vorliegenden Dissertation werden neue Erkenntnisse zum Verhalten von Eisensulfid als PS-Aktivator vorgestellt und das FeS-PS-System als Werkzeug zur Mineralisierung schwer abbaubarer Verbindungen beschrieben. Ziel der vorliegenden Dissertation waren die Erprobung, die mechanistische Untersuchung und Bewertung von FeS-Partikeln als potenziell in den Aquifer einspülbare Materialien für die *In-situ*-Reinigung von halogenorganisch (insbesondere mit perfluorierten Verbindungen) kontaminierten Grundwässern mit Sulfatradikalen. Die Ergebnisse der Arbeit wurden in Form von drei Publikationen mit folgenden Titeln zusammengefasst, welche in der Zeitschrift „Chemical Engineering Journal“ eingereicht wurden:

- I. Reagent or catalyst? – FeS as activator for persulfate in water
- II. Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator
- III. Heterogeneous activation of persulfate by FeS – Surface influence on selectivity.

Drei Komponenten des FeS-PS-Systems – FeS, PFOA als Schadstoff und Sulfatradikale – spielen eine besondere Rolle in der vorliegenden Arbeit. In der ersten Publikation wird zunächst der Mechanismus der Aktivierung von Peroxodisulfat mit FeS thematisiert. Die dabei erhaltenen Erkenntnisse sind wichtig, um zu verstehen, welche Bedingungen notwendig sind, um schwer abbaubare Verbindungen zu zerstören. Die zweite Veröffentlichung stellt den Kernpunkt der Arbeit da und untersucht den Abbaumechanismus von PFOA mittels an FeS erzeugten Sulfatradikalen. Dabei steht vor allem die Anwendung der FeS-Partikel für den PFOA-Abbau im Mittelpunkt. Im letzten Teil wird der Fokus auf die Sulfatradikale gelegt. Es wurde anhand der vorherigen Ergebnisse deutlich, dass sich die heterogene Aktivierung von der homogenen unterscheidet. Ziel der dritten Publikation ist es, den generellen Einfluss der Oberfläche auf die Sulfatradikale zu verstehen, um Rückschlüsse auf weitere Schadstoffe ziehen zu können.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Dissertation näher erläutert, bevor die Veröffentlichungen in voller Länge wiedergegeben werden.

I. Mechanismus der PS-Aktivierung an Eisensulfid

Dieser Teil der Arbeit liefert ein tieferes Verständnis für das Zusammenspiel der Komponenten FeS und PS. Dadurch können möglichst effiziente Reaktionsbedingungen für den Abbau von Schadstoffen eingestellt werden. Es wird näher betrachtet, welchen Einfluss Konzentrationsveränderungen der verschiedenen Reaktanten, pH-Wert-Änderungen und Sauerstoffgehalte auf die Kinetik der Oxidation von Trichlorethen haben. Bislang wurde in der Literatur häufig

angenommen, dass Hydroxylradikale einen großen Anteil am Abbau von Schadstoffen nach PS-Aktivierung in wässrigen Systemen haben. Durch die Identifikation von Sulfatradikalen als hauptsächliche reaktive Spezies durch Messung des kinetischen Isotopeneffektes (H-KIE) bei der Oxidation von Cyclohexan-Isotopologen (Cyclohexan-d₀ und -d₁₂) trägt diese Arbeit zum besseren Verständnis des Reaktionsmechanismus bei. Anhand der Daten zur Veränderung des FeS über die Reaktionszeit, Langzeitversuchen zur Aktivierung von PS mit FeS, Bestimmung der Radikalausbeute und Aktivierungsenergie wird erstmalig der Nachweis einer katalytischen Aktivität von FeS in diesem Prozess erbracht. Schließlich wird ein neuer PS-Aktivierungsmechanismus vorgeschlagen, bei dem PS durch eine oberflächenunterstützte homolytische Bindungsspaltung ohne Elektronenübertragung aktiviert wird. Insgesamt lassen sich aus der Arbeit Schlussfolgerungen für ein optimiertes Design von FeS-PS-Systemen zur Schadstoffoxidation ziehen.

II. Abbau von PFOA mit FeS-aktiviertem PS

Im zweiten Teil der Arbeit wurde erstmals der oxidative Abbau von PFOA mit FeS-aktiviertem PS nachgewiesen, eines Spurenstoffs, der extrem persistent und reaktionsträge ist. Als wichtige Voraussetzung für eine Reaktion in Gegenwart komplexer wässriger Medien wurde zunächst bestätigt, dass FeS in der Lage ist, PFOA an der Oberfläche zu adsorbieren. Der Abbau von PFOA wurde eingehend untersucht, unterschiedliche Konzentrationsbereiche der Reaktanten wurden betrachtet, Experimente mit typischen Wasserkomponenten durchgeführt und die Produktspektren der PFOA-Oxidation mit homogen und heterogen aktiviertem PS verglichen. Selbst unter realitätsnahen Bedingungen mit Sediment und Grundwasser aus einem Feldstandort in Nordrhein-Westfalen konnte ein erfolgreicher PFOA-Abbau dokumentiert werden. Die Bedeutung der Ergebnisse liegt darin begründet, dass der Abbau von PFOA mit Sulfatradikalen durch eine erhebliche Anreicherung von PFOA an der FeS-Oberfläche und damit eine räumliche Entkopplung des PFOA-Abbaus von der Reaktion der Matrixbestandteile ermöglicht wird. Dies ist ein neuartiger Ansatz für die Entfernung der rekalzitranen PFOA aus kontaminierten Wässern. Die Verwendung von FeS sowohl als Adsorptionsmittel als auch als Katalysator für die PS-Aktivierung könnte bei der Entwicklung neuer technischer Ansätze für den Abbau von PFOA hilfreich sein. Damit wäre ein „Trap-and-Treat“-Ansatz auch mit einem kohlenstofffreien, rein mineralischen Partikeltyp für PFOA möglich.

III. Sulfatradikale im heterogenen System

In der dritten Publikation werden die durch FeS-Aktivierung aus PS gebildeten Sulfatradikale näher betrachtet. Am Beispiel von drei verschiedenen Gruppen von Modellschadstoffen wurden die Reaktivität und die Selektivität der Sulfatradikale untersucht. Die Stoffgruppen der chlorierten Ethene und chlorierten Benzene wurden gewählt als Repräsentanten für Substanzen, die mit Sulfatradikalen bevorzugt über einen Elektronentransfer-Mechanismus reagieren und chlorierte Ethane, bei denen eine Wasserstoffabstraktion stattfindet. Die relativen RGKs der Schadstoffoxidation nach homogener und heterogener Aktivierung von PS wurden miteinander verglichen. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein deutlicher Einfluss der FeS-Oberfläche auf die Selektivität der Radikale festgestellt. Dieser ist im Vergleich zur homogenen Reaktion durch ein verändertes Selektivitätsmuster innerhalb der Schadstoffgruppe charakterisiert. Der Grund dafür ist, dass die Bildung der Sulfatradikale an der Oberfläche und die Reaktion der Sulfatradikale als "adsorbierte" Radikale stattfindet, was durch den kinetischen Wasserstoffisotopeneffekt (H-KIE) belegt wird. Gleichzeitig sind die unterschiedlichen Ergebnisse bei homogener und FeS-Aktivierung von PS ein weiterer Nachweis dafür, dass die Aktivierung mit FeS als heterogene Reaktion erfolgt.

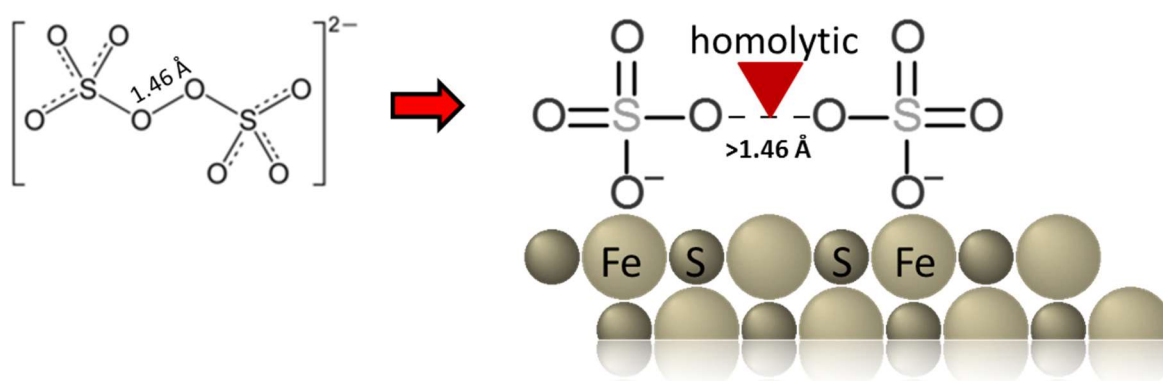
Insgesamt können die Ergebnisse als ermutigende Grundlagen gesehen werden, die FeS-Aktivierung von PS als mögliches Sanierungsverfahren für kontaminierte Grundwässer weiterzuentwickeln.

3.1 Reagent or catalyst? – FeS as activator for persulfate in water

Sarah Sühnholz, Frank-Dieter Kopinke and Katrin Mackenzie*

Helmholtz-Center for Environmental Research - UFZ, Department of Environmental
Engineering, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, Germany

Graphical Abstract



Abstract

FeS was evaluated as heterogeneous activator for peroxydisulfate (PS) with trichloroethene (TCE) chosen as model substance representing organic water pollutants prone to fast oxidation by sulfate radicals. The TCE degradation followed in most cases pseudo-first-order kinetics with a FeS-normalized maximum rate constant of $k''_{\text{TCE}} = 140 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (with $c_{\text{FeS},0} = 0.28 \text{ mM}$ and $c_{\text{PS},0} = 5 \text{ mM}$).

Sulfate radicals were determined as predominant radical species formed during PS activation by FeS by evaluation of the kinetic isotope effect for oxidation of cyclohexanes C_6H_{12} vs. C_6D_{12} ($k_{\text{C}_6\text{H}_{12}} : k_{\text{C}_6\text{D}_{12}} = 2.22$). Monitoring of sulfur and iron species during the course of the reaction revealed that sulfide is rapidly oxidized, whereas $\text{Fe(II)}_{\text{solid}}$ is rather stable over time.

The present study describes in detail the influence of the pH value on the reaction and the long-term performance of FeS as activator for PS with an optimum pH value of 5. On the basis of the radical yield from PS of 1.6 mols $\text{SO}_4^{\cdot -}$ per mol $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and the activation energy of $E_A = (31 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ for the heterogeneous radical generation, a surface-assisted homolytic bond cleavage without simultaneous electron transfer is proposed as activation mechanism, which is contrary to the currently prevailing opinion.

KEYWORDS: persulfate activation – sulfate radicals – iron sulfide – TCE oxidation

1 Introduction

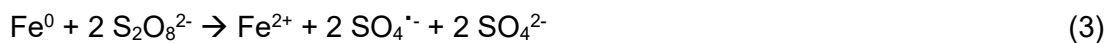
Advanced oxidation processes (AOPs) which are based on sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) have recently gained increasing attention and expand the family of AOP technologies, which were originally based on a number of processes generating hydroxyl radicals ($\text{OH}^{\cdot}$) [1]. Peroxydisulfate (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) is a precursor of sulfate radicals, which can also be used for the degradation of persistent pollutants in water [2]. Compared to hydroxyl radicals, sulfate radicals are similarly strong oxidants (standard electrode potential for $\text{OH}^{\cdot}/\text{H}_2\text{O}$ about 2.73 V and for $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}$ about 2.44 V) [3], but the two radicals differ largely in their reaction pattern. In addition to hydrogen abstraction, which both radicals are able to perform, hydroxyl radicals attach to double bonds, whereas sulfate radicals prefer one-electron transfer reactions. This enables them to facilitate the degradation of recalcitrant compounds which are resistant towards hydroxyl radicals [4]. PS is easy to handle, showing high stability in the solid state and in aqueous solution when activators are absent. There are various ways of PS activation leading to the generation of sulfate radicals and hydroxyl radicals as secondary radicals propagating from sulfate radical reactions [5]. The most effective and common activation methods are UV radiation and heating.

Depending on the pH value, sulfate radicals can react further to hydroxyl radicals according to eqs. (1) and (2) [6]:



By means of chemical probe methods and electron spin resonance spectroscopy, it was shown that PS activation methods in acidic milieu generate predominantly sulfate radicals, whereas at pH values above 9 hydroxyl radicals dominate. Between pH 7 and 9 both radical species are present [7-10]. We do not follow these generalized statements. Rather, the relative reaction rates of sulfate radicals with competing substrates, OH^- or organic molecules ($r_{\text{SO}_4^{\cdot-}} = k'_1 \cdot c_1 \cdot c_{\text{SO}_4^{\cdot-}}$), have to be considered. This means, sulfate radicals would dominate the oxidation of benzene ($c_{\text{benzene}} \geq 1 \text{ } \mu\text{M}$) even at slightly alkaline conditions (pH = 9).

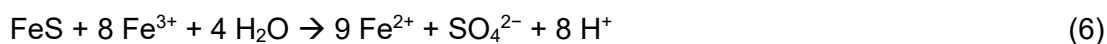
Further methods of PS activation are based on microwave irradiation or the presence of transition metals, carbon materials or alkaline activation [5, 11-17]. In particular, transition metal oxides such as Co_3O_4 and $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ are receiving increasing attention, because they are easier to handle and more energy-efficient than activation with UV radiation or heat [18-21]. However, cobalt and copper ions leach out under acidic conditions and can cause environmental damage [22-24]. Therefore, environmentally compatible iron species such as zero-valent iron (ZVI), dissolved Fe^{2+} and iron minerals are preferred for PS activation [24-31]. The reactions take place according to the following equations (eqs. 3 - 4) [5, 32]:



The sulfate radicals formed can be quenched by Fe^{2+} forming sulfate ions (eq. 5). Due to its high rate constant (k'_3), Fe^{2+} can become a serious competitor to any pollutant to be degraded [33].



In order to maintain low Fe^{2+} concentrations, it is possible to use sulfide-modified ZVI or the poorly water-soluble iron sulfide as source of dissolved Fe^{2+} [34]. Most studies on FeS for water treatment apply it because of its reducing properties for reductive dechlorination of chlorinated compounds such as trichloroethene (TCE) and for reduction of heavy metals such as dichromate [35-44]. To date, there are only very few studies on FeS which show also its abilities to activate PS. The resulting sulfate radicals were used for pollutant decomposition, e.g. 2,4-dinitrotoluene and p-chloroaniline [33, 45-47]. Yuan *et al.* [33] and Oh *et al.* [45] state that FeS is a slowly leaching Fe^{2+} source which initiates sulfate radical formation by homogenous reaction according to eq. (4). The activation of PS occurs under neutral and basic conditions with almost unabated rates. In our opinion, there is no clear evidence for the assumption of a purely homogeneous activation mechanism. In recent publications about FeS as PS activator, a heterogeneous activation reaction with radical formation at the FeS surface and subsequent radical diffusion into the aqueous phase is discussed [46]. Furthermore, it was found that Fe^{3+} is reduced to Fe^{2+} by sulfide according to eq. (6).



This reaction occurs stepwise with formation of sulfur intermediates, such as S^0 . In addition, Fan *et al.* [46] and Chen *et al.* [47] re-used FeS for PS activation in multiple cycles, but with increasingly lower degradation efficiency. Compiling the data found in the literature on the topic, FeS displays a great potential for PS activation in the context of oxidative water purification, but so far FeS has only been regarded as Fe^{2+} source and not as real catalyst.

The objectives of this study were a deeper understanding of the mechanisms of PS activation by FeS, with the aim of finding the most suitable conditions for pollutant degradation and examining the hypothesis of a catalytic activity of FeS. Until now the studies about FeS as activator just focused on electron transfer as activation mechanism, which would not explain any catalytic properties of FeS. The effects of pH, FeS and PS concentrations as well as the long-term behavior of the system were studied using the oxidation of TCE as probe reaction. The mechanism of TCE degradation was not part of this study and can be found elsewhere [25].

2 Materials and Methods

2.1 Chemicals

TCE (99.5%) was purchased from Sigma Aldrich. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PS >99%) was obtained from Roth and Na_2S (59-65%, remainder water) from Honeywell. Na_2SO_4 (anhydrous, p.a.), benzene (GC grade), phenol (p.a.), cyclohexane (99.995%), toluene (Suprasolv), diethyl ether (p.a.), methanol (HPLC grade), chloroform (GC grade), $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ (p.a.), NaOH, 1,10-phenanthroline-monohydrate (p.a.) and H_2O_2 (30%) were all purchased from Merck. 2,4-Dinitrophenylhydrazine (DNPH) and FeS (technical grade, $d_{50} = 20 \text{ }\mu\text{m}$, $\text{SSA}_{\text{BET}} = 0.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) were received from Fluka. Phenol- d_6 and cyclohexane- d_{12} (99.6%) were obtained from Aldrich. KI (>99%) was received from J.T.Baker. HCl (35-38%), formaldehyde (37%) and isopropanol (99.95%) were purchased from Chemsolute.

2.2 Dechlorination experiments

TCE (7.5 mM) and PS (197 mM) stock solutions were prepared with deionized water. For the experiments under uncontrolled pH conditions (starting pH = 7), the reactions were carried out in 60 mL crimped serum bottles. A defined amount of FeS and 0.8 mL of TCE stock solution were added to 40 mL of a 10 mM Na_2SO_4 solution ($c_{0,\text{TCE}} = 0.15 \text{ mM}$). The gas phase was sampled and analyzed using a GC-MS device. The addition of 1.2 mL of PS stock solution to the bottles marked the reaction start (t_0). For steady mixing of the suspension, the bottles were shaken at room temperature on a horizontal shaker at 250 rpm. Periodically, the gas phase was analyzed with GC-MS directly. 1 mL aqueous samples (maximum 10% of the total volume) were collected from the bottles for analysis of PS, chloride and dissolved iron concentrations. These experiments were carried out under O_2 or N_2 atmosphere and with H_2O_2 addition where stated. Furthermore, blind experiments without either FeS or PS were performed in order to determine the contribution of these two compounds to TCE degradation.

For pH-controlled reactions, the experiments were conducted in 250 mL flasks with two ports in 166 mL with the same concentrations mentioned above. In order to maintain a constant pH value, sodium hydroxide solution (0.01 M) was added by means of a titroline alpha plus (Schott Instruments, Germany). In order to ensure that no TCE was lost during the experiment, a reactor was used where the ports were equipped with the electrode and the dosing element through PTFE-lined silicon septa providing gas-tight connection. Furthermore, blank experiments were performed in order to judge any possible loss of TCE during the reaction time. In addition, Ar was used as internal headspace standard.

2.3 Mechanistic studies

Experiments without TCE were carried out in parallel batches in 30 mL flasks with 5 mM FeS (suspended) and 11 mM PS in 20 mL of 10 mM Na₂SO₄ solution at different pH values (3, 5, 7 and 9). After 10 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min and 24 h, one of the flasks was centrifuged in order to separate the solid from the liquid phase. From each of the batches the aqueous phase was analyzed the dissolved iron and remaining PS concentration. The solid phase was characterized by determination of the concentrations of total iron, Fe²⁺ and sulfide.

Kinetic isotope effect (KIE) experiments were carried out in 120 mL crimped serum bottles with 1.2 mM FeS, 2.1 mM PS and 83 μ M cyclohexane-d₀ and -d₁₂ each in 118 mL distilled water with a starting pH = 7. In order to minimize the gas fraction of the cyclohexane isotopologues, the headspace volume was kept small (2 mL). The reaction progress was followed over time by GC-MS analysis of gas samples from the headspace.

In order to determine the effect of the shaking intensity (5 and 560 rpm), the experiments were carried out in 120 mL crimped serum bottles with 2 mM FeS, 2.5 mM PS and 80 μ M cyclohexane in 118 mL distilled water with a starting pH = 7. When working with the very volatile cyclohexane, the headspace volume was kept small (2 mL) to minimize its gas fraction during reaction. The reaction progress was followed over time by GC-MS analysis of gas samples from the headspace.

In order to test the catalytic nature of the PS activation by FeS, the batch experiment was prepared as described above at different pH values, whereby isopropanol was added as radical scavenger. Small amounts of FeS (10-30 μ mol in 100 mL water) were used and the initial PS concentration was adjusted to at least 90 times higher than the FeS concentration. The PS concentration was measured frequently.

The yield of sulfate radicals was determined with 4 M methanol and 0.17 mM PS in 30 mL. The PS was activated by FeS (4.6 mM), FeSO₄ (3.6 mM), heat (60°C) or UV (254 nm) with a starting pH = 7. The primary oxidation product of methanol (formaldehyde) was derivatized with DNPH and analyzed by means of HPLC-UV.

For determination of the activation energy of the PS decomposition, 50 mL of a 13 mM aqueous benzene solution were used. PS (5 mM) was activated by particulate FeS (2.3 mM) or by dissolved FeSO₄ (0.7 mM) at various temperatures (273, 283 and 298 K) with a starting pH = 7. All solutions were initially adjusted to the respective temperature before mixing. Frequently, 0.5 mL of the aqueous phase were removed, mixed with a NaOH solution in order to stop the reaction and extracted with 3 mL chloroform. The extracts were analyzed by means of GC-MS for phenol. The quantification was performed using toluene as internal standard.

2.4 Chemical analysis

Chloride analysis was performed by means of an ion chromatograph (IC 25, Dionex equipped with an IonPacAS15/AG15 column). TCE, cyclohexane, benzene, phenol, sulfide and polysulfides (as H_2S_n after acidification) were determined during the batch experiments using a GC-MS-QP2010 (Shimadzu, equipped with a HP5 capillary column, carrier gas was helium). Formaldehyde was measured as DNPH-derivative with HPLC-UV (HPLC Series 1100 from Hewlett Packard, equipped with a Kinetex 2.6 μm XB-C18 100 Å, LC column). Concentrations of total dissolved iron were determined using spectroquant iron tests (Merck) and an UV-Vis spectrophotometer (photolab 6600 UV-VIS series, WTW, Germany). The persulfate concentrations were determined using the spectrophotometric method, measuring the absorbance of I_3^- at 352 nm according to [48]. In order to identify the total iron and Fe^{2+} concentrations in the solids, they were separated after centrifugation from the liquid phase and then dissolved in concentrated HCl. Total iron concentrations were determined as described above and Fe^{2+} was characterized using 1,10-phenanthroline as complexing agent by UV-Vis spectrophotometric analysis. The samples were handled under exclusion of air. The H_2S formed during the dissolution of the solid residue in HCl was purged and oxidized to SO_4^{2-} with H_2O_2 under alkaline conditions and measured by means of ion chromatography.

3 Results and Discussion

3.1 Peroxydisulfate activation by FeS

In accordance with previous reports in the literature, reactions of PS with dissolved ferrous ions are fast in the first minutes, whereas after this initial period, the degradation of TCE stagnated due to consumption of Fe^{2+} by sulfate radicals (see eq. 5). For an efficient pollutant removal, it is necessary to add Fe^{2+} successively in small amounts [49]. In comparison to dissolved ferrous ions, FeS ($c_{\text{PS},0} = 6 \text{ mM}$, $c_{\text{FeS},0} = 3 \text{ mM}$) achieved, as activator of the persulfates, nearly complete removal of TCE within 20 min (see Fig. 1).

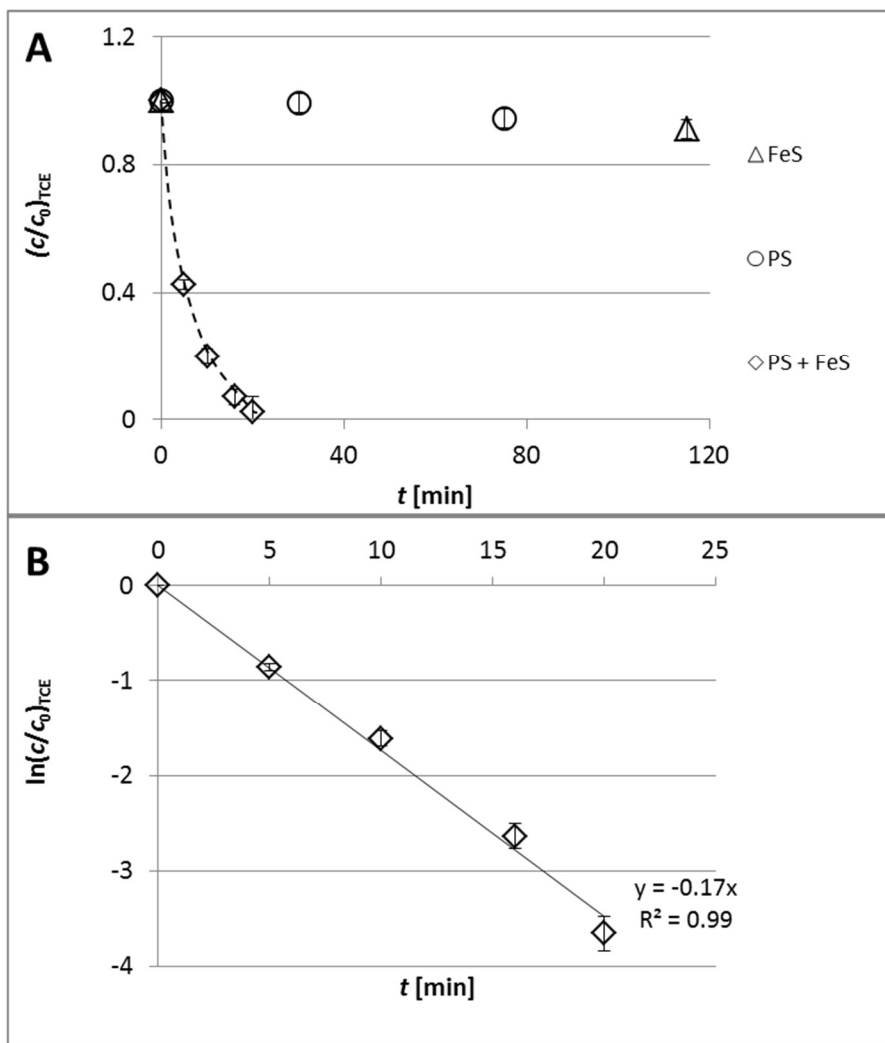


Figure 1: Decrease in TCE concentration during the oxidation by peroxydisulfate activated with FeS (A) and first-order kinetics of TCE degradation (B) ($c_{0,TCE} = 150 \mu\text{M}$, $c_{PS,0} = 6 \text{ mM}$, $c_{FeS,0} = 3 \text{ mM}$, pH 3). Error bars show one standard deviation of single analyses from the mean value.

As there is only a slow reaction under the chosen conditions between TCE and PS, as well as between TCE and FeS alone, FeS is identified as an activator for PS. The degradation of TCE in the system can approximately be described by pseudo-first-order reaction kinetics according to eq. (7).

$$c_{t,TCE} = c_{0,TCE} \cdot e^{-k_{obs} \cdot t} \quad (7)$$

The observed reaction rate constant for TCE degradation was found to be $k_{obs} = 0.17 \text{ min}^{-1}$ for PS as sulfate radical source with activation by FeS. As the rate constant for TCE attack by sulfate radicals is rather high ($k'_{SO_4 \cdot + TCE} \approx 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [50] one can assume that the rate limiting step in the FeS-mediated oxidation of TCE is the PS activation (see Fig. S1).

Shaking intensity affects observable reaction rates (see Fig. S2); this clearly indicates the heterogeneous nature of the reaction. However, it should be mentioned that the chosen

conditions were always in the plateau of observable rates, which means that even at faster shaking, the reaction rate does not change.

3.2 Investigation of radical species

Hydroxyl and sulfate radicals can be distinguished by means of their reaction selectivities. One measure is the H-KIE of a hydrogen abstraction reaction [51]. For $\text{KIE} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \approx 1.1$, hydroxyl radicals are the predominant species [52]. Sulfate radicals are expected to affect significantly larger H-KIEs ≥ 2 . In this study, FeS was used as an activator of PS, and the prevailing radicals were revealed by means of oxidation of a mixture of the cyclohexane isotopologues (C_6H_{12} and C_6D_{12}). Activation of PS results in $\text{H-KIE} = k_{\text{C}_6\text{H}_{12}}/k_{\text{C}_6\text{D}_{12}} = 2.22 \pm 0.03$ (Fig. 2), indicating sulfate radicals as the predominant attacking radicals. Other studies have shown that hydroxyl radicals can also play a role in the degradation of pollutants. These radicals are probably emerging from the reaction of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ with water or hydroxide ions according to eqs. (1) and (2) [46, 47]. The different observations made in this study can be explained by the fact that sulfate radicals react much faster with cyclohexane than with water ($k'_{\text{SO}_4^{\cdot-}+\text{C}_6\text{H}_{12}} = 4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [6]. The comparison of relative reaction rates ($r_{\text{C}_6\text{H}_{12}}/r_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 83 \mu\text{M} / (3 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}) \approx 10$) yields a factor of ≥ 10 in favor of H-abstraction from cyclohexanes rather than from water under the applied conditions.

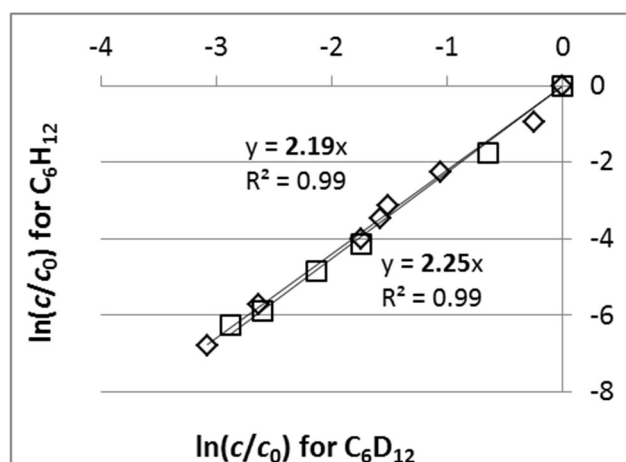


Figure 2: Determination of the kinetic isotope effect for oxidation of cyclohexane- d_0 and - d_{12} with PS activated by FeS ($c_{0,\text{cyclohexanes}} = 83 \mu\text{M}$ each, $c_{0,\text{FeS}} = 1.2 \text{ mM}$, $c_{0,\text{PS}} = 2.1 \text{ mM}$, initial $\text{pH} = 7$). The different symbols represent two independent experiments.

3.3 Influence of reaction conditions on TCE degradation kinetics

Table 1 shows observed pseudo-first-order rate constants for the TCE degradation at various initial TCE, PS and FeS concentrations. For $c_{\text{TCE}} \leq 150 \mu\text{M}$ the degradation reaction follows pseudo-first-order kinetics with a reaction rate constant of approximately $k_{\text{obs,TCE}} = 0.3 \text{ min}^{-1}$ ($c_{0,\text{PS}} = 5 \text{ mM}$, $c_{0,\text{FeS}} = 2.8 \text{ mM}$). At $c_{0,\text{TCE}} = 750 \mu\text{M}$, the reaction kinetics follows a pseudo-zeroth-order over the main concentration range, but was roughly approximated by a pseudo-

first order constant $k_{\text{obs,TCE}} \approx 0.13 \text{ min}^{-1}$. At initial FeS concentrations of 0.28, 2.8, 5.7 and 27 mM, increasing reaction rate constants of $k_{\text{obs,TCE}} = 0.04, 0.30, 0.65$ and 0.95 min^{-1} , respectively, were measured. Up to 5.7 mM, the TCE oxidation rate was proportional to the initial FeS concentration, yielding FeS-normalized second-order rate constants of $k''_{\text{TCE}} = (120 \pm 20) \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$. This finding indicates that FeS is directly involved in the rate-controlling step. Only at high FeS concentrations (27 mM) the second-order rate constant decreases. It is described in the literature that for Fe-based activators, the increase in reaction rates with increasing activator concentration is limited due to quenching of sulfate radicals (eq. 5) [10, 53-55]. Increasing PS concentrations also effect higher TCE oxidation rates of up to about 5 mM. For higher PS concentrations, no further increase in the TCE reaction rates was observed. The nature of the underlying radical quenching processes remains unidentified. Thus, it can be concluded that there is an optimal set of reaction conditions, where a maximal steady state concentration of sulfate radicals is available for substrate oxidation, as has also been observed in other studies [33, 56]. In the present study, the most effective concentrations are about 5 mM for FeS and PS (or slightly higher). The window of optimal concentrations is also affected by the FeS specific surface area. This result is in good agreement with the literature [33]. The pseudo-first-order reaction rate constants observed in this study are remarkably high compared to those reported for other iron-based activators. Magnetite as activator showed an observed reaction rate constant of 0.015 min^{-1} (5 g L⁻¹ magnetite, 252 mM PS, 0.15 mM TCE) [56]. Iron salts with various chelating agents reached reaction rate constants of about 0.12 min^{-1} (10 mM Fe(II)-EDTA, 2 μM TCE, 0.5 mM PS) [57] and 0.09 min^{-1} (0.3 mM Fe²⁺, 2.25 mM PS, 0.15 mM citric acid, 0.15 mM TCE) [58]. A more suitable basis for comparison of kinetic data is the second-order rate constant normalized to the introduced iron equivalent. Using the above data, we calculate values of $0.23 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ for magnetite, $12 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ for Fe(II)-EDTA, $300 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ for Fe²⁺ with citric acid as chelating agent, and $120 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1}$ for FeS ($c_{0,\text{PS}} = 5 \text{ mM}$, $c_{0,\text{FeS}} = 5.7 \text{ mM}$, this study). Heat activation of PS reached a reaction rate constant $k_{\text{obs,TCE}}$ of approximately 0.05 min^{-1} at 70°C and $c_{0,\text{TCE}} = 2 \text{ mM}$, $c_{0,\text{PS}} = 20 \text{ mM}$ [11]. This comparison shows that FeS is an effective activator for PS, allowing high reaction rates for TCE degradation.

Table 1 compiles reaction rate constants for TCE oxidation in the FeS/PS system under various reaction conditions. Experiments 4, 5 and 9 with high ratios of TCE to FeS or PS concentrations show the same tendency: the observed TCE concentration vs. time curves follow more a zeroth- than first-order kinetics. This is consistent with a high yield of radical consumption by TCE, where the radical formation is the rate-limiting step. Furthermore it can be seen that at higher PS and FeS concentrations the reaction does not proceed faster because of increased radical consumption by PS itself and Fe²⁺ released into the water bulk phase. They then start

to compete with TCE for sulfate radicals at eye level. This observation for TCE has considerable relevance for the transferability to degradation of other pollutants with similar reactivity towards sulfate radicals and for the use of this method in water purification [33].

Table 1: Kinetic parameters of TCE degradation with variation of reactant concentrations.

Exp. no.	Initial concentrations	Pseudo-first-order rate constant, $k_{\text{obs,TCE}}$ (min^{-1})	Pseudo-zeroth-order rate constant, k_{TCE}^* ($\mu\text{M min}^{-1}$)	Iron-normalized second-order rate constant, $k''_{\text{TCE}} = k_{\text{TCE}} / c_{0,\text{FeS}}$ ($\text{M}^{-1} \text{min}^{-1}$)
$c_{0,\text{PS}} = 5 \text{ mM}$, $c_{0,\text{FeS}} = 2.8 \text{ mM}$				
1	TCE = 27 μM	$0.32 \pm 0.06^{**}$		112
2	TCE = 75 μM	0.30 ± 0.07		105
3	TCE = 150 μM	0.32 ± 0.02		112
4*	TCE = 750 μM	0.132 ± 0.001	14.1 ± 0.8	46
$c_{0,\text{TCE}} = 75 \mu\text{M}$, $c_{0,\text{PS}} = 5 \text{ mM}$				
5*	FeS = 0.28 mM	0.040 ± 0.004	1.41 ± 0.03	140
6	FeS = 2.8 mM	0.30 ± 0.07		105
7	FeS = 5.7 mM	0.65 ± 0.07		114
8	FeS = 27 mM	0.95 ± 0.02		34
$c_{0,\text{TCE}} = 75 \mu\text{M}$, $c_{0,\text{FeS}} = 2.8 \text{ mM}$				
9*	PS = 0.1 mM	0.045 ± 0.007	2.4 ± 0.7	16
10	PS = 1 mM	0.10 ± 0.01		35
11	PS = 5 mM	0.30 ± 0.07		105
12	PS = 10 mM	0.27 ± 0.02		95

* Pseudo-zeroth-order. **The indicated intervals are one standard deviation of single values from the mean value from 3 replicates.

3.4 Effect of pH and oxygen content on TCE degradation

Experiments concerning the effect of the pH value and the presence of oxygen during the degradation of TCE were carried out at four different pH values (3, 5, 7, 9) kept constant during the entire reaction time and in three different scenarios: (i) without gas purging, i.e. in the presence of air, (ii) purging with N_2 and (iii) addition of H_2O_2 without purging. As the literature mentioned FeS as a source for Fe^{2+} experiments with H_2O_2 were carried out to see if there is a synergistic effect between iron and H_2O_2 as in the Fenton reaction. Figure 3A-D show that the rate of TCE degradation follows the trend $\text{pH } 5 > \text{pH } 3 > \text{pH } 7 > \text{pH } 9$.

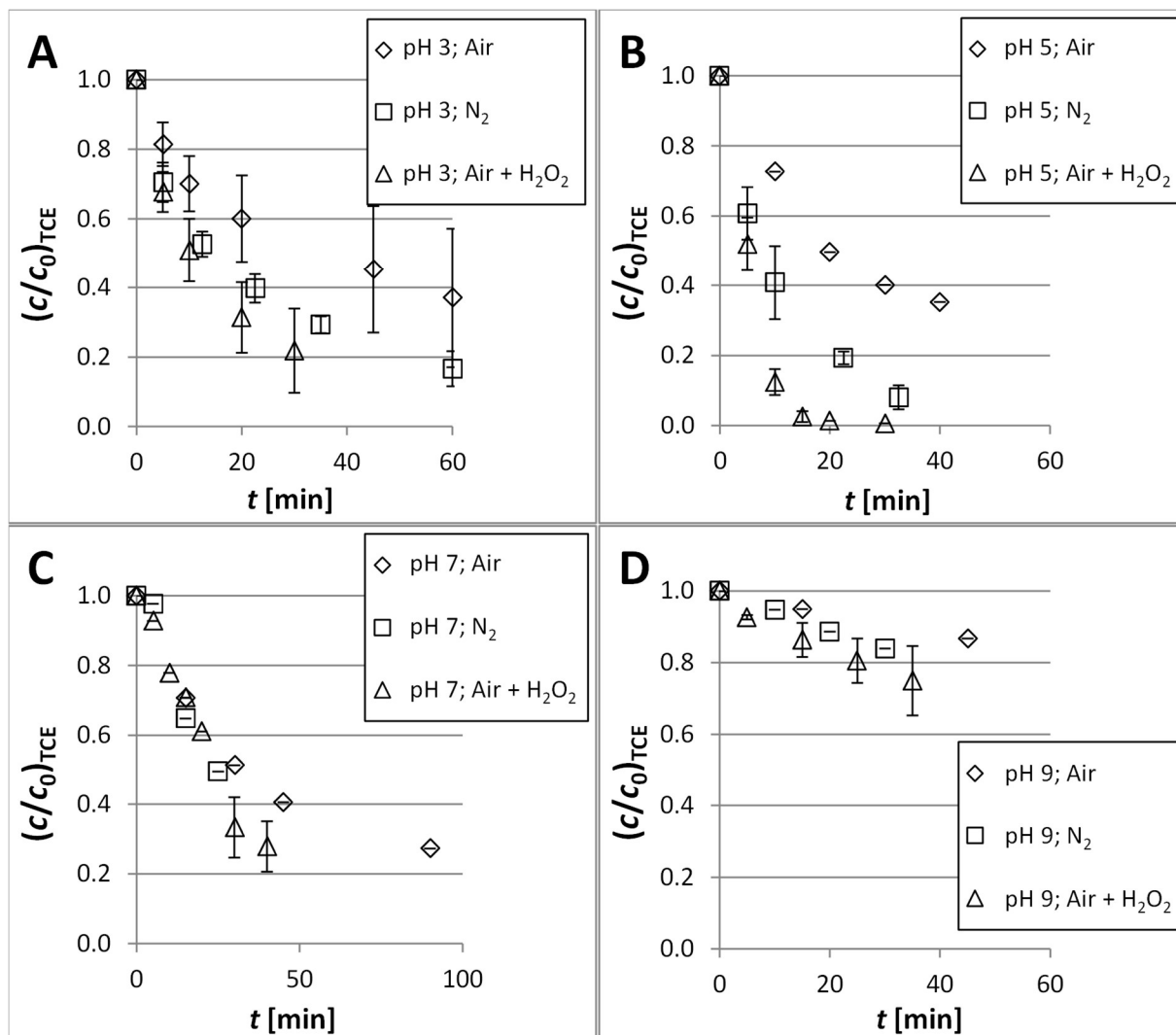


Figure 3: TCE oxidation by persulfate activated with FeS ($C_{0,TCE} = 0.15$ mM, $C_{0,PS} = 6.3$ mM, $C_{0,FeS} = 569$ μ M, $C_{Na_2SO_4} = 10$ mM, $C_{H_2O_2} = 0.1$ μ M) under various conditions.

For p-chloroaniline degradation, different results for optimum pH conditions are described in the literature. Yuan *et al.* [33] found that a starting pH of 7 results in the highest reaction rate, whereas Fan *et al.* [46] stated, in accordance with the present study, that the reaction has its optimum at pH = 5. The slower reaction under alkaline conditions (Fig. 3D) can be explained by the formation of iron hydroxide at the surface of FeS as well as a negative surface charge at higher pH values and thereby an electrostatic repulsion of the persulfate ion [59]. Due to the so-formed oxidic surface layer, the activation of PS is probably inhibited. Even under neutral conditions the formation of such an oxide shell is likely.

It is noticeable that TCE degradation is more efficient at pH 5 (Fig. 3B) than at pH 3 (Fig. 3A). At the lower pH value, PS activation by FeS is increasingly superimposed by homogenous PS activation by dissolved Fe^{2+} (see eq. 5). The latter seems to occur with lower reaction rates than with heterogeneous activation by FeS. This result agrees with the observations made by Fan *et al.* [46]. Another explanation for the slower reaction at lower pH values is the acid

catalyzed side reaction of persulfate, where the persulfate reacts over a sulfur tetroxide to oxygen and sulfur trioxide and further to sulfuric acid [60].

For all pH conditions, the reaction rate (compiled in Table 2) follows the trend that non-purged systems with additional H₂O₂ allow a higher TCE degradation rate, followed by oxygen-free systems (purged with N₂). The unpurged batch experiments (in presence of air) without H₂O₂ showed the lowest reaction rates. These results differ from observations made in previous studies using FeS₂, where dissolved oxygen promotes the degradation of organic pollutants. Zhang *et al.* [61] and Xia *et al.* [62] suspected that oxygen reacts with Fe(II)_{solid}-species (solid ferric iron on the surface of the material) to superoxide radicals, which are also able to activate PS (see eqs. 8 and 9).



The different behavior of FeS and FeS₂ can possibly be explained by different crystal structures. Fe(II) in FeS might react with oxygen to an iron-oxide surface layer, whereas the Fe(II) in FeS₂ could lead to the formation of superoxide radicals in addition to iron oxide formation [63]. In the present study, this results in a lower reaction rate in the presence of dissolved oxygen. The significantly faster degradation of TCE in the case of H₂O₂ addition is not due to direct reaction with TCE (see Fig. S3) but might be related to the re-reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ with H₂O₂ and therefore support the catalytic cycle as is known from the Fenton reaction [64]. In addition, H₂O₂ itself is a source of OH-radicals which can contribute to the TCE oxidation. This reaction is an exothermic reaction where the heat release in more concentrated solutions can influence the reaction kinetics [65]. In order to gain further insight and to evaluate the established hypotheses, the activation mechanism of PS with FeS was investigated.

Table 2: Reaction rate constants k_{obs} [min⁻¹] for TCE oxidation by FeS-activated PS at various pH values.*

pH	air	purging with N ₂	air + H ₂ O ₂
3	0.02 ± 0.01	0.030 ± 0.005	0.05 ± 0.02
5	0.03 ± 0.01	0.08 ± 0.01	0.23 ± 0.02
7	0.02 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01
9	0.003 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.009 ± 0.003

* Evaluation according to pseudo-first-order reaction kinetics. The indicated variations are one standard deviation from the mean value from two replicates each.

3.5 Mechanistic investigations

3.5.1 Influence of reaction conditions on the PS/FeS system

In this section, the influences of the pH value and the atmospheric conditions (oxygen, oxygen-free and oxygen plus H₂O₂) on the FeS particles are discussed. Figure 4A-F shows the relative concentrations of dissolved iron and Fe²⁺ in the solid.

It can be seen that at pH 3 the highest proportion of iron is present in the dissolved state under all atmospheric conditions (Fig. 4A-C). Between pH 5 and 7, there is almost no iron in solution; under alkaline conditions, only a low percentage of iron is dissolved, which can be associated with the formation of hydroxo complexes [66]. In other studies with FeS as activator for PS, the dissolved iron contents measured are inconsistent. Yuan *et al.* [33] and Chen *et al.* [47] calculated that at pH 3, about 20% of the total iron was available in solution and that 10% iron oxide was formed after 4 h, which is in conformity with the results of this study. Contradicting, Fan *et al.* [46] detected the complete dissolution of iron as Fe²⁺ at pH 3.

The iron remaining in the solid phase is gradually oxidized from Fe²⁺ to Fe³⁺ for all pH values except pH 9 in the presence of dissolved air (Fig. 4D). The lowest Fe²⁺ content at the end of the experiment after 24 h was found at pH 7. At pH 3 and 5, Fe²⁺ is more stable and the oxidation proceeds slower. One might expect that at pH 9, Fe²⁺ would be less stable than in more acidic milieus, thus it was suspected that the Fe²⁺ content would be lowest at that pH [67]. However, the observations made in this study did not confirm this hypothesis. A possible explanation is the formation of protective layers, possibly consisting of Fe²⁺-hydroxo complexes. When oxygen is excluded, this effect is not observed and at pH 9, more Fe²⁺ is oxidized than at pH 3 and 5 (Fig. 4E).

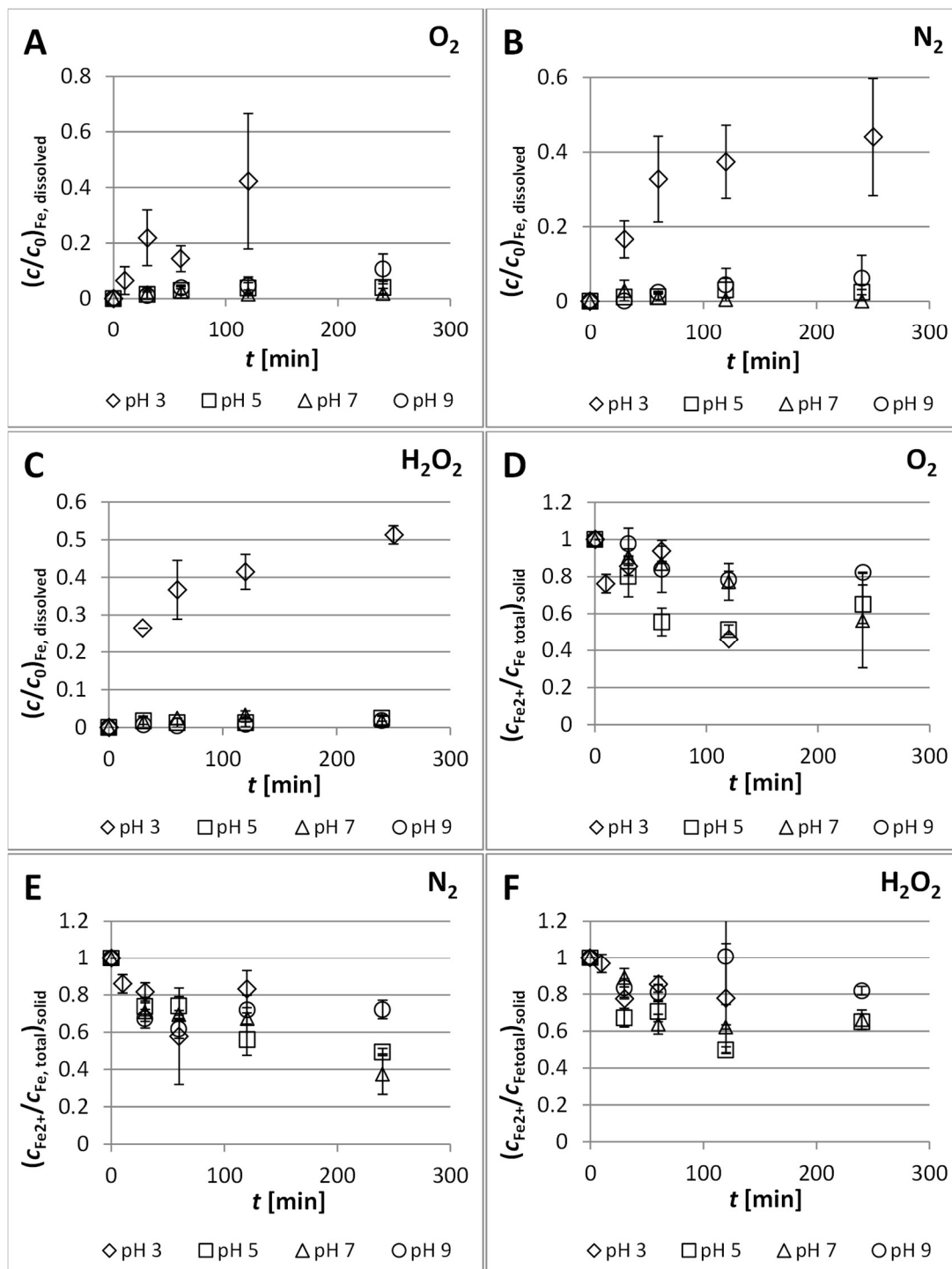


Figure 4: Effects of the pH value on the dissolved iron share of total iron over time in the presence of air (A), N₂ (B) or air and H₂O₂ (C) as well as the Fe²⁺ content in the solid phase over time in the presence of air (D), N₂ (E) or air and H₂O₂ (F) ($c_{\text{PS},0} = 14.3$ mM, $c_{\text{FeS},0} = 4.55$ mM, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 10$ mM, $c_{0,\text{H}_2\text{O}_2} = 0.1$ μ M).

When H₂O₂ is added, the Fe²⁺ content is much higher during the reaction at all pH values (Fig. 4F). This observation suggests that even catalytic amounts of H₂O₂ promote the reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺. This effect is known from the Fenton reaction [68].

As shown in Figs. S4-6, the decrease in PS concentration was similar in all experiments except for those at pH 5 in the unpurged system, where a significantly slower PS degradation was

found. The degradation of PS stagnates after some time at all pH values, presumably due to the lack of radical consumers (Table S1). In summary, it can be stated that lower pH values as well as the H₂O₂ addition lead to an earlier stagnation of PS decomposition.

Sulfide is oxidized rapidly and precipitates as sulfur at all pH values except pH 3, where the ratio of $n_{\text{sulfide}} : n_{\text{Fe}^{2+}}$ remains at about 1 for the oxygen-containing and the oxygen-free system (Fig. S4B). This means that at pH 5, 7 and 9, sulfide is not stable and other Fe(II) species, such as oxides, must be present in the solid grain. We found that in the presence of H₂O₂, sulfide is immediately oxidized to elemental sulfur, which gave the reaction suspension a milky appearance for a considerable time.

3.5.2 Investigation of the nature of PS activation: stoichiometric or catalytic?

In order to clarify whether FeS acts as a reagent or catalyst in the activation of PS, the PS conversion during multiple activation cycles was investigated at various pH values in the presence of isopropanol as radical quencher. At pH 3, 5 and 7, the approximately 100-fold stoichiometric amount of PS compared to the FeS present was activated (see Fig. 5). Thus, it can be clearly concluded that under these conditions FeS activates PS in a catalytic manner. Fan *et al.* [46] suggested that sulfide reduces Fe³⁺ to Fe²⁺, which in turn can repeatedly activate PS. In that case, due to the transfer of 8 electrons during oxidation of sulfide to sulfate, the 9-fold stoichiometric amount of PS could be activated (see eq. 6). However, this 9:1 stoichiometry cannot explain the observed 100:1 activation ratio. Furthermore, extraction of the reaction mixture at the end of the experiment with CHCl₃ revealed the presence of elemental sulfur, which means that there must be another mechanism affecting the activation of PS. It is noticeable that at pH 3, 5 and 9, the PS decomposition rates slow down after repeated PS doses (Table 3, Figure 5A, B, D). This observation could be explained by the oxidation of iron by radicals or oxygen. At pH 7, the PS degradation rate appears to increase over time. An explanation has not yet been proposed, thus the effect should be further investigated. In some studies it was found that isopropanol can lead to PS consumption with increasing reaction rates. However this consumption occurred either at high pH values or in absence of dissolved oxygen [69, 70]. In presence of oxygen, side reactions were discussed to interfere.

Table 3: First-order rate constants (in h⁻¹) for PS degradation at various pH values. Experimental details according to the legend of Figure 5.

Cycle	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
1	0.12	0.034	0.009	0.003
2	0.11	0.015	0.018	
3	0.10		0.025	
4	0.06			
5	0.03			
6	0.01			

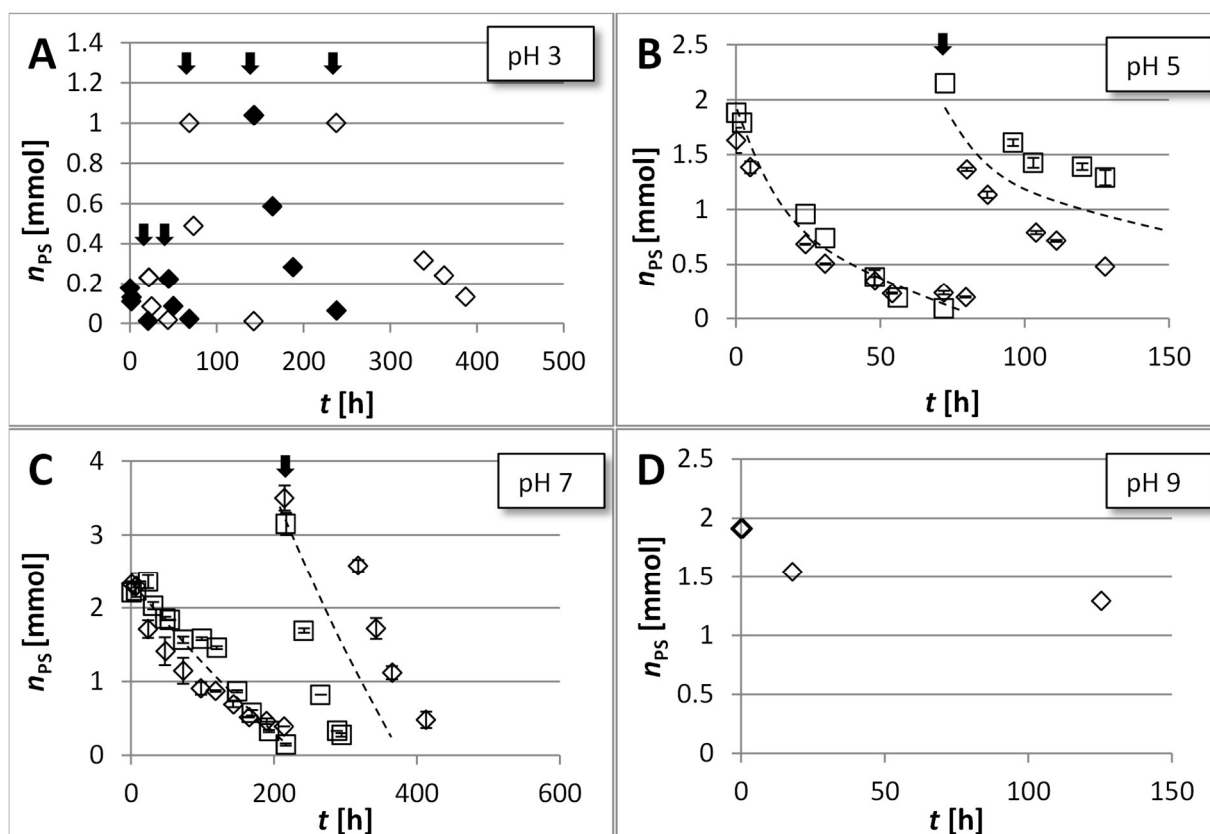


Figure 5: PS decomposition with 20 μmol FeS and 65 mmol isopropanol as radical quencher with multiple PS additions at various pH values. Two symbols represent results of two parallel experiments; arrows symbolize repeated PS addition. Due to pH stabilization and increasing volume (max. 25% for experiments B and C), no concentrations are given here (all amounts in initially 100 mL water). Error bars show multiple measurements of one experiment; the lines were added to guide the eye.

3.5.3 Sulfate radical yield

The yield of sulfate radicals from PS is a key feature of any activation method. It determines the efficiency of PS as radical source and may provide additional information about the reaction mechanism. Methanol was used as target substrate due to the clear reaction mechanism and the formation of formaldehyde as the sole primary oxidation product ($\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{HSO}_4^-$). Table 4 summarizes the rate constants of the reaction of sulfate radicals with radical-consumers present in the system. As can be seen by the reaction-probability check ($k' \cdot c$), sulfate radicals mainly react with methanol and dissolved Fe^{2+} .

Table 4: Second-order rate constants for reactions of compounds present in the investigated system with sulfate radicals [6].

Component	Reaction rate constant $k' [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	Concentration $c [\text{M}]$	$k \cdot c [\text{s}^{-1}]$	Relative reaction rates $r_i/r_{\text{methanol}} [-]$
Methanol	$2 \cdot 10^7$	4	$8 \cdot 10^7$	1
Fe^{2+}	$9.9 \cdot 10^8$	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$< 4 \cdot 10^6$	< 0.05
H_2O	$6 \cdot 10^1$	55.56	$3 \cdot 10^3$	$3.7 \cdot 10^{-5}$
PS	$1.2 \cdot 10^6$	$0.3 \cdot 10^{-3}$	$0.3 \cdot 10^3$	$3.7 \cdot 10^{-6}$

In Table 5, the resulting formaldehyde yields are shown. The high concentration (4 M) and stoichiometric surplus of methanol ($n_{\text{methanol}} : n_{\text{PS}} = 2.35 \cdot 10^4$) ensure an efficient trapping of the sulfate radicals formed. The measured formaldehyde yield of $(98 \pm 16)\%$ for heat activation of PS is close to the theoretical value of 100% according to $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{heat} \rightarrow 2\text{SO}_4^{\cdot-}$. This supports the validity of the applied method. The formaldehyde yield of $(80 \pm 2)\%$ achieved by FeS activation at ambient temperature was slightly lower, but still significantly above the value of 50% expected from the heterolytic cleavage of PS according to $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{2-}$ [4, 19]. Higher yields indicate that homolytic bond cleavage – with generation of two sulfate radicals per decomposed PS molecule – plays the major role for FeS activation. The slightly lower formaldehyde yield with FeS compared to heat activation could be due to additional radical quenchers in the FeS system. In addition, the reaction temperatures are different in the two reaction samples (23°C vs. 60°C). Based on the high sulfate-radical yield, we hypothesize a surface assisted, homolytic cleavage of the O-O-bond in PS. Based on the high sulfate-radical yield, we hypothesize a surface assisted, homolytic cleavage of the O-O-bond in PS. This means persulfate will coordinative bind to surface Fe atoms through donation of O electrons to empty 3d Fe orbitals (LUMO, Fe d_z^2) resulting in the formation of Fe–O type surface states. This is already known from other processes [71]. Because of the larger distances between the iron atoms (510 pm) in FeS lattice compared to the O-S-O-O-S-O bond distance (ca. 450 pm), the O-O bond in the peroxo function (ca. 146 pm) is predominantly stretched in the adsorbed state leading to a decrease in the activation energy (see Scheme 1). For the confirmation of the hypothesis, quantum mechanical modeling would be useful. For understanding of the activation mechanism in the FeS/PS system our hypothesis is a remarkable new aspect.

Table 5: Yields of formaldehyde (in mM) from methanol (4 M) oxidation with 0.17 mM PS activated by FeS (4.6 mM), FeSO_4 (3.6 mM), heat (60°C) or UV (254 nm).

Heat + PS	FeS + PS	UV + PS	FeSO_4 + PS
0.169 ± 0.030	0.13 ± 0.01	0.17	0.07 ± 0.01

UV activation of PS also generates almost 100% formaldehyde yield. The PS activation with dissolved ferrous iron provided the lowest formaldehyde yield (41%), as is to be expected from the reaction stoichiometry.

A high formaldehyde yield from methanol oxidation could also be explained by contributions of radical chain reactions (e.g. $\cdot\text{CH}_2\text{-OH} + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow \text{CH}_2=\text{O} + \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HSO}_4^-$) as found by Bartlett and Cotman for elevated temperatures [72]. Such radical chain reactions would be likely to increase the PS decomposition rate. In order to test any participation of chain reactions, we compared the PS decomposition activated by UV radiation (254 nm) in the presence (1 M) and absence of methanol under otherwise identical reaction conditions. The observed PS

decomposition rates were found to be identical (Fig. S7). This provides clear evidence that radical chain reactions do not play a major role in PS decomposition.

3.5.4 Activation energy

As the PS activation by particulate FeS differs significantly from that by Fe^{2+} ions in solution, activation energies of the two processes under analogous conditions were compared. The oxidation of benzene to phenol was used as probe reaction for sulfate radicals. For this purpose, analogous degradation experiments were carried out at 0°C, 10°C and 25°C. Higher temperatures were avoided because of the thermal PS activation. Figure 6 shows the Arrhenius plot for the first-order rate constants obtained. The primary kinetic data are available in the SI part (Figs. S8-10). The corresponding activation energies were calculated from the slope of the linear regression lines: $E_A = (31 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ in the presence of suspended FeS and $E_A = (72 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ with dissolved FeSO_4 . The two values are significantly different. The lower value for the FeS-catalyzed pathway is in conformity with our hypothesis of a surface-assisted bond cleavage (Scheme 1). For PS activation by Fe^{2+} , values previously reported in the literature are around 50 kJ mol^{-1} [5].

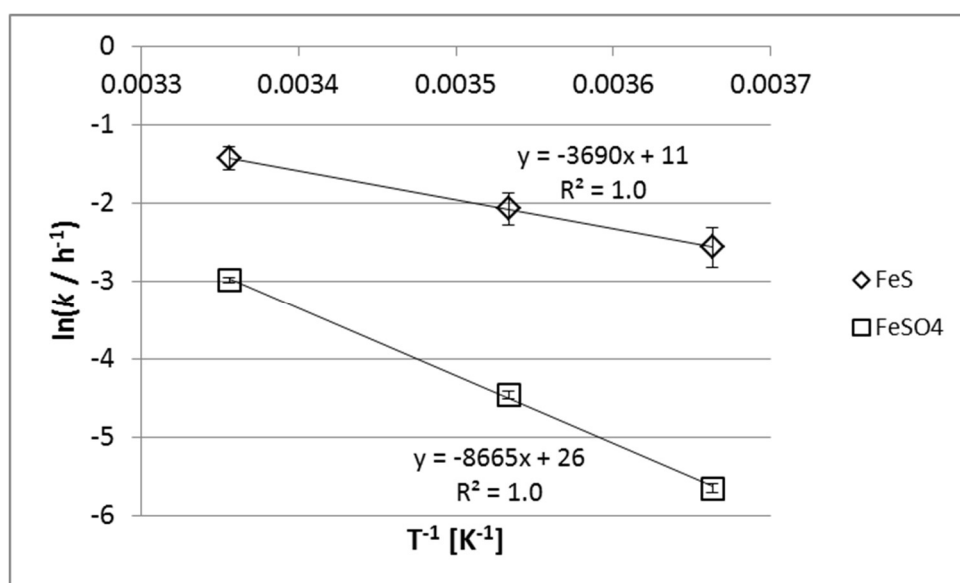
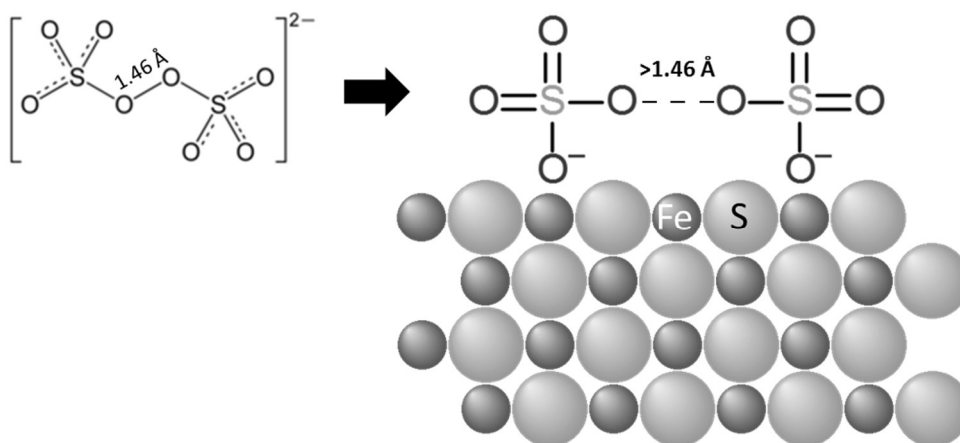


Figure 6: Arrhenius plot of the oxidation of benzene with sulfate radicals generated by the reaction of FeS and FeSO_4 with PS at 0, 10 and 25°C ($C_{\text{FeS},0} = 2.3 \text{ mM}$; $C_{\text{FeSO}_4,0} = 0.7 \text{ mM}$; $C_{\text{PS},0} = 4.2 \text{ mM}$; $C_{\text{benzene},0} = 13 \text{ mM}$).



Scheme 1: Proposed activation mechanism of peroxydisulfate on FeS

4 Conclusions

In this study, FeS was investigated as a catalyst for PS activation. The system was used for TCE oxidation with high rates at various pH values. Favorable conditions were determined with a pH value about 5 and for both, FeS and PS concentrations of about 5 mM or slightly higher. Furthermore, the system works efficiently in the absence of dissolved oxygen. Kinetic isotope effects for H/D abstraction from cyclohexane isotopologues ($k_H/k_D = 2.2$) confirm sulfate radicals as the predominant radical species formed from PS. Mechanistic studies showed that Fe^{2+} is, in contrast to sulfide, more stable in the system. PS decomposition is inhibited in the absence of radical consumers. The stability of Fe^{2+} was further improved by the addition of small amounts of H_2O_2 . FeS was also applied in long-term experiments and showed a high life-time as activator for PS. The catalytic nature of the PS activation process was clearly proved by a turnover number of > 100 . The nature of the catalytically active species was not yet revealed. Under the chosen conditions, the FeS activation generated about 1.6 sulfate radicals from one persulfate anion. This yield is significantly different from that obtained with dissolved Fe^{2+} as activator ($0.82 \text{ mol mol}^{-1}$). It is hypothesized that FeS activates PS by a surface-assisted homolytic bond cleavage without electron transfer. Further studies are necessary for deeper insight into the reaction mechanism.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. Supplementary data and methodical comments associated with this article can be found in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123804>.

Author Contributions

The manuscript was written with contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by funds of the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) in the frame of the project CONTASORB [grant number 03XP0090A].

References

1. R. Dewil, D. Mantzavinos, I. Poulios, and M.A. Rodrigo, *New perspectives for advanced oxidation processes*. Journal of Environmental Management, 2017. **195**: p. 93.
2. G.P. Anipsitakis and D.D. Dionysiou, *Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(20): p. 4790.
3. D.A. Armstrong, R.E. Huie, S. Lyman, W.H. Koppenol, G. Merényi, P. Neta, D.M. Stanbury, S. Steenken, and P. Wardman, *Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals*, in *Bioinorganic Reaction Mechanisms*. 2013. p. 59-61.
4. S. Luo, Z. Wei, D.D. Dionysiou, R. Spinney, W.-P. Hu, L. Chai, Z. Yang, T. Ye, and R. Xiao, *Mechanistic insight into reactivity of sulfate radical with aromatic contaminants through single-electron transfer pathway*. Chemical Engineering Journal, 2017. **327**: p. 1056.
5. L.W. Matzek and K.E. Carter, *Activated persulfate for organic chemical degradation: A review*. Chemosphere, 2016. **151**(Supplement C): p. 178.
6. P. Neta, R.E. Huie, and A.B. Ross, *Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous-solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(3): p. 1027.
7. D.E. Pennington and A. Haim, *Stoichiometry and mechanism of chromium(2)-peroxydisulfate reaction*. Journal of the American Chemical Society, 1968. **90**(14): p. 3700.
8. E. Hayon, A. Treinin, and J. Wilf, *Electronic-spectra, photochemistry, and autooxidation mechanism of sulfite-bisulfite-pyrosulfite systems - SO_2^- , SO_3^- , SO_4^- , and SO_5^- radicals*. Journal of the American Chemical Society, 1972. **94**(1): p. 47.

9. C. Liang, Z.-S. Wang, and C.J. Bruell, *Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures*. Chemosphere, 2007. **66**(1): p. 106.
10. C.J. Liang and H.W. Su, *Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(11): p. 5558.
11. R.H. Waldemer, P.G. Tratnyek, R.L. Johnson, and J.T. Nurmi, *Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(3): p. 1010.
12. R.L. Johnson, P.G. Tratnyek, and R.O.B. Johnson, *Persulfate persistence under thermal activation conditions*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(24): p. 9350.
13. Y.-H. Guan, J. Ma, X.-C. Li, J.-Y. Fang, and L.-W. Chen, *Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(21): p. 9308.
14. M. Pu, Z. Guan, Y. Ma, J. Wan, Y. Wang, M.L. Brusseau, and H. Chi, *Synthesis of iron-based metal-organic framework MIL-53 as an efficient catalyst to activate persulfate for the degradation of Orange G in aqueous solution*. Applied Catalysis A: General, 2018. **549**: p. 82.
15. J. Wang and S. Wang, *Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants*. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 1502.
16. R. Xiao, Z. Luo, Z. Wei, S. Luo, R. Spinney, W. Yang, and D.D. Dionysiou, *Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2018. **19**: p. 51.
17. S. Waclawek, H.V. Lutze, K. Grübel, V.V.T. Padil, M. Černík, and D.D. Dionysiou, *Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review*. Chemical Engineering Journal, 2017. **330**: p. 44.
18. Y.-H. Guan, J. Ma, Y.-M. Ren, Y.-L. Liu, J.-Y. Xiao, L.-q. Lin, and C. Zhang, *Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals*. Water Research, 2013. **47**(14): p. 5431.
19. T. Zhang, H. Zhu, and J.-P. Croué, *Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe_2O_4 spinel in water: Efficiency, stability, and mechanism*. Environmental Science & Technology, 2013. **47**(6): p. 2784.

20. T. Zeng, X. Zhang, S. Wang, H. Niu, and Y. Cai, *Spatial confinement of a Co_3O_4 catalyst in hollow metal–organic frameworks as a nanoreactor for improved degradation of organic pollutants*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(4): p. 2350.
21. W.-D. Oh, Z. Dong, and T.-T. Lim, *Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **194**(Supplement C): p. 169.
22. L. Hu, M.A. Page, T. Sigstam, T. Kohn, B.J. Mariñas, and T.J. Strathmann, *Inactivation of bacteriophage MS2 with potassium ferrate(VI)*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(21): p. 12079.
23. Y. Wang, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tadé, and S. Wang, *Facile synthesis of hierarchically structured magnetic $\text{MnO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ hybrid materials and their performance in heterogeneous activation of peroxymonosulfate*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(22): p. 19914.
24. Y. Ren, L. Lin, J. Ma, J. Yang, J. Feng, and Z. Fan, *Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosin MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}$, Cu , Mn , and Zn) as heterogeneous catalysts in the water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **165**(Supplement C): p. 572.
25. S. Yuan, P. Liao, and A.N. Alshawabkeh, *Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(1): p. 656.
26. R. Pulicharla, R. Drouinaud, S.K. Brar, P. Drogui, F. Proulx, M. Verma, and R.Y. Surampalli, *Activation of persulfate by homogeneous and heterogeneous iron catalyst to degrade chlortetracycline in aqueous solution*. Chemosphere, 2018. **207**: p. 543.
27. Y.-T. Lin, C. Liang, and C.-W. Yu, *Trichloroethylene degradation by various forms of iron activated persulfate oxidation with or without the assistance of ascorbic acid*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(8): p. 2302.
28. Y. Wu, R. Prulho, M. Brigante, W. Dong, K. Hanna, and G. Mailhot, *Activation of persulfate by Fe(III) species: Implications for 4-tert-butylphenol degradation*. Journal of Hazardous Materials, 2017. **322**: p. 380.
29. J. Kang, W. Wu, W. Liu, J. Li, and C. Dong, *Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for degradation of para-chloronitrobenzene in soil*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2019. **103**(1): p. 140.
30. I.A. Ike and M. Duke, *Synthetic magnetite, maghemite, and haematite activation of persulphate for Orange G degradation*. Journal of Contaminant Hydrology, 2018. **215**: p. 73.

31. I.A. Ike, K.G. Linden, J.D. Orbell, and M. Duke, *Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 2018. **338**: p. 651.
32. G.P. Anipsitakis and D.D. Dionysiou, *Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(13): p. 3705.
33. Y. Yuan, H. Tao, J. Fan, and L. Ma, *Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with ferrous sulfide ore particles*. Chemical Engineering Journal, 2015. **268**(Supplement C): p. 38.
34. H. Dong, K. Hou, W. Qiao, Y. Cheng, L. Zhang, B. Wang, L. Li, Y. Wang, Q. Ning, and G. Zeng, *Insights into enhanced removal of TCE utilizing sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate*. Chemical Engineering Journal, 2019. **359**: p. 1046.
35. E.C. Butler and K.F. Hayes, *Factors influencing rates and products in the transformation of trichloroethylene by iron sulfide and iron metal*. Environmental Science & Technology, 2001. **35**(19): p. 3884.
36. E.C. Butler and K.F. Hayes, *Kinetics of the transformation of trichloroethylene and tetrachloroethylene by iron sulfide*. Environmental Science & Technology, 1999. **33**(12): p. 2021.
37. D.L. Carlson, M.M. McGuire, A.L. Roberts, and D.H. Fairbrother, *Influence of surface composition on the kinetics of alachlor reduction by iron pyrite*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(11): p. 2394.
38. M.R. Kriegmanking and M. Reinhard, *Transformation of carbon-tetrachloride by pyrite in aqueous-solution*. Environmental Science & Technology, 1994. **28**(4): p. 692.
39. W. Lee and B. Batchelor, *Abiotic reductive dechlorination of chlorinated ethylenes by iron-bearing soil minerals. 1. Pyrite and magnetite*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(23): p. 5147.
40. E.K. Nefso, S.E. Burns, and C.J. McGrath, *Degradation kinetics of TNT in the presence of six mineral surfaces and ferrous iron*. Journal of Hazardous Materials, 2005. **123**(1): p. 79.
41. S.-Y. Oh, P.C. Chiu, and D.K. Cha, *Reductive transformation of 2,4,6-trinitrotoluene, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, and nitroglycerin by pyrite and magnetite*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **158**(2): p. 652.
42. R.R. Patterson, S. Fendorf, and M. Fendorf, *Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide*. Environmental Science & Technology, 1997. **31**(7): p. 2039.
43. R. Weerasooriya and B. Dharmasena, *Pyrite-assisted degradation of trichloroethene (TCE)*. Chemosphere, 2001. **42**(4): p. 389.

44. A.I. Zouboulis, K.A. Kydros, and K.A. Matis, *Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines*. Water Research, 1995. **29**(7): p. 1755.
45. S.-Y. Oh, S.-G. Kang, D.-W. Kim, and P.C. Chiu, *Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides*. Chemical Engineering Journal, 2011. **172**(2): p. 641.
46. J. Fan, L. Gu, D. Wu, and Z. Liu, *Mackinawite (FeS) activation of persulfate for the degradation of p-chloroaniline: Surface reaction mechanism and sulfur-mediated cycling of iron species*. Chemical Engineering Journal, 2018. **333**: p. 657.
47. H. Chen, Z. Zhang, M. Feng, W. Liu, W. Wang, Q. Yang, and Y. Hu, *Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite)*. Chemical Engineering Journal, 2017. **313**: p. 498.
48. C. Liang, C.-F. Huang, N. Mohanty, and R.M. Kurakalva, *A rapid spectrophotometric determination of persulfate anion in isco*. Chemosphere, 2008. **73**(9): p. 1540.
49. C. Liang, C.J. Bruell, M.C. Marley, and K.L. Sperry, *Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple*. Chemosphere, 2004. **55**(9): p. 1213.
50. C. Liang and C.J. Bruell, *Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: Experimental investigation of reaction orders*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(9): p. 2912.
51. F.-D. Kopinke and A. Georgi, *What controls selectivity of hydroxyl radicals in aqueous solution? Indications for a cage effect*. The Journal of Physical Chemistry A, 2017. **121**(41): p. 7947.
52. V.L. Lobachev, E.S. Rudakov, Y.V. Matvienko, and L.K. Volkova, *Kinetics and anomalous temperature dependence of the kinetic isotope effect of reactions of cycloalkanes C_5H_{10} , C_6H_{12} and C_6D_{12} with OH radicals in aqueous solutions*. Theoretical and Experimental Chemistry, 2008. **44**(1): p. 37.
53. A. Rastogi, S.R. Al-Abed, and D.D. Dionysiou, *Sulfate radical-based ferrous–peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **85**(3): p. 171.
54. K.F. Chen, C.M. Kao, L.C. Wu, R.Y. Surampalli, and S.H. Liang, *Methyl tert-butyl ether (MTBE) degradation by ferrous ion-activated persulfate oxidation: Feasibility and kinetics studies*. Water Environment Research, 2009. **81**(7): p. 687.
55. C.-H. Yen, K.-F. Chen, C.-M. Kao, S.-H. Liang, and T.-Y. Chen, *Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(2): p. 2097.

56. X. Ruan, X. Gu, S. Lu, Z. Qiu, and Q. Sui, *Trichloroethylene degradation by persulphate with magnetite as a heterogeneous activator in aqueous solution*. Environmental Technology, 2015. **36**(11): p. 1389.
57. M. Ahmad, A.L. Teel, O.S. Furman, J.I. Reed, and R.J. Watts, *Oxidative and reductive pathways in iron-ethylenediaminetetraacetic acid-activated persulfate systems*. Journal of Environmental Engineering, 2012. **138**(4): p. 411.
58. X. Wu, X. Gu, S. Lu, M. Xu, X. Zang, Z. Miao, Z. Qiu, and Q. Sui, *Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion*. Chemical Engineering Journal, 2014. **255**: p. 585.
59. P. Chiriță, *Evaluation and modeling of the surface characteristics of troilite (FeS)*. Applied Surface Science, 2019. **480**: p. 281.
60. I.M. Kolthoff and I.K. Miller, *The chemistry of persulfate .1. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(7): p. 3055.
61. Y.Q. Zhang, H.P. Tran, X.D. Du, I. Hussain, S.B. Huang, S.Q. Zhou, and W. Wen, *Efficient pyrite activating persulfate process for degradation of p-chloroaniline in aqueous systems: A mechanistic study*. Chemical Engineering Journal, 2017. **308**: p. 1112.
62. D. Xia, Y. Li, G. Huang, R. Yin, T. An, G. Li, H. Zhao, A. Lu, and P.K. Wong, *Activation of persulfates by natural magnetic pyrrhotite for water disinfection: Efficiency, mechanisms, and stability*. Water Research, 2017. **112**: p. 236.
63. C.O. Moses, D. Kirk Nordstrom, J.S. Herman, and A.L. Mills, *Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987. **51**(6): p. 1561.
64. W.P. Kwan and B.M. Voelker, *Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of dissolved iron and ferrihydrite*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(7): p. 1467.
65. A. Tsitonaki, B. Petri, M. Crimi, H. Mosbæk, R.L. Siegrist, and P.L. Bjerg, *In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2010. **40**(1): p. 55.
66. J. Baumgartner and D. Faivre, *Iron solubility, colloids and their impact on iron (oxyhydr)oxide formation from solution*. Earth-Science Reviews, 2015. **150**: p. 520.
67. B. Morgan and O. Lahav, *The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description*. Chemosphere, 2007. **68**(11): p. 2080.

68. A. Georgi, M. Velasco Polo, K. Crincoli, K. Mackenzie, and F.-D. Kopinke, *Accelerated catalytic fenton reaction with traces of iron: An Fe–Pd-multicatalysis approach*. Environmental Science & Technology, 2016. **50**(11): p. 5882.
69. D.L. Ball, M.M. Crutchfield, and J.O. Edwards, *The mechanism of the oxidation of 2-propanol by peroxydisulfate ion*. The Journal of Organic Chemistry, 1960. **25**(9): p. 1599.
70. C.M. Dominguez, V. Rodriguez, E. Montero, A. Romero, and A. Santos, *Methanol-enhanced degradation of carbon tetrachloride by alkaline activation of persulfate: Kinetic model*. Science of the Total Environment, 2019. **666**: p. 631.
71. A.P. Chandra and A.R. Gerson, *Pyrite (FeS₂) oxidation: A sub-micron synchrotron investigation of the initial steps*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011. **75**(20): p. 6239.
72. P.D. Bartlett and J.D. Cotman, *The kinetics of the decomposition of potassium persulfate in aqueous solutions of methanol*. Journal of the American Chemical Society, 1949. **71**(4): p. 1419.

Supplementary material

Reagent or catalyst? – FeS as activator for persulfate in water

Sarah Sühnholz, Frank-Dieter Kopinke and Katrin Mackenzie*

Helmholtz-Center for Environmental Research - UFZ, Department of Environmental
Engineering, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, Germany

Corresponding Author

*Email: sarah.suehnholz@ufz.de. Phone: +49 3412351584.

Content

1 Kinetics of PS degradation	2
2 Influence of agitation	2
3 TCE removal by H ₂ O ₂ /FeS	4
4 Mechanistic investigations	5
4.1 pH influence on FeS and PS in the presence of oxygen.....	5
4.2 pH influence in the absence of oxygen.....	6
4.3 pH influence in the presence of oxygen and H ₂ O ₂	7
5 PS decomposition with and without methanol.....	9
6 Activation energy	9

1 Kinetics of PS degradation

Experimental: Experiments were carried out in parallel batches in 60 mL flasks with 20 mM FeS and 5 mM PS in 40 mL of 10 mM Na₂SO₄ solution. From each of the batches, the aqueous phase was analyzed frequently for the remaining PS concentration.

Results: In Figure S1 the pseudo-first-order kinetic plots of PS degradation is shown. It was activated with FeS and has a degradation rate of $k_{\text{obs}} \approx 0.009 \text{ min}^{-1}$ under the conditions of excess activator.

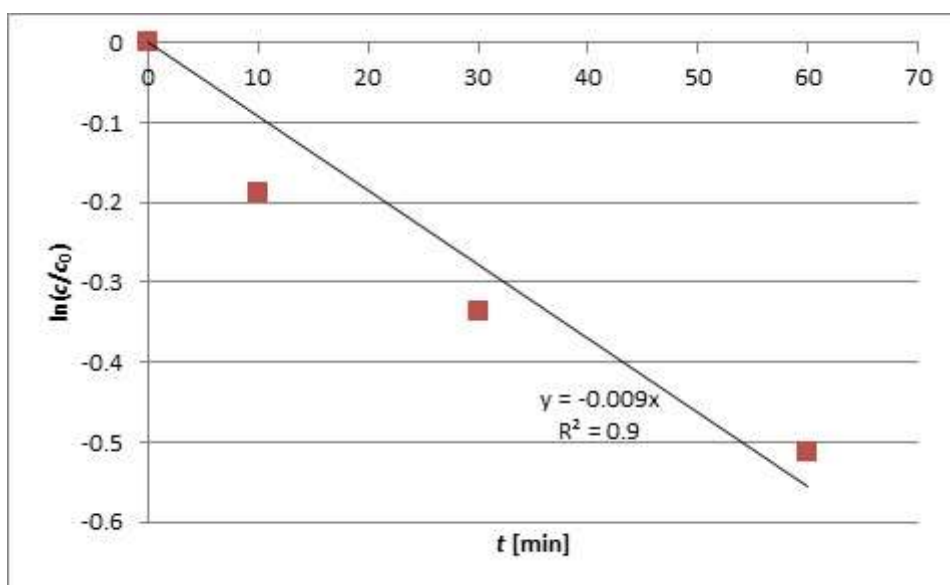


Figure S1. First-order kinetic plot of PS degradation activated by FeS ($c_{0,\text{PS}} = 5 \text{ mM}$, $c_{0,\text{FeS}} = 20 \text{ mM}$) at pH 3.

2 Influence of agitation

Experimental: In order to determine the effect of the shaking intensity (5 and 560 rpm), a number of oxidation experiments were carried out in 120 mL crimped serum bottles with 2 mM FeS, 2.5 mM PS and 80 μM cyclohexane as initial concentrations. In order to minimize the gaseous cyclohexane fraction, the headspace volume was kept small (2 mL). The reaction progress was followed over time by GC-MS analysis of gas samples from the headspace.

Results: As the FeS is a solid reagent, the mode of activation can be heterogeneous or homogenous. In order to determine mass-transfer effects, the shaking intensity was varied.

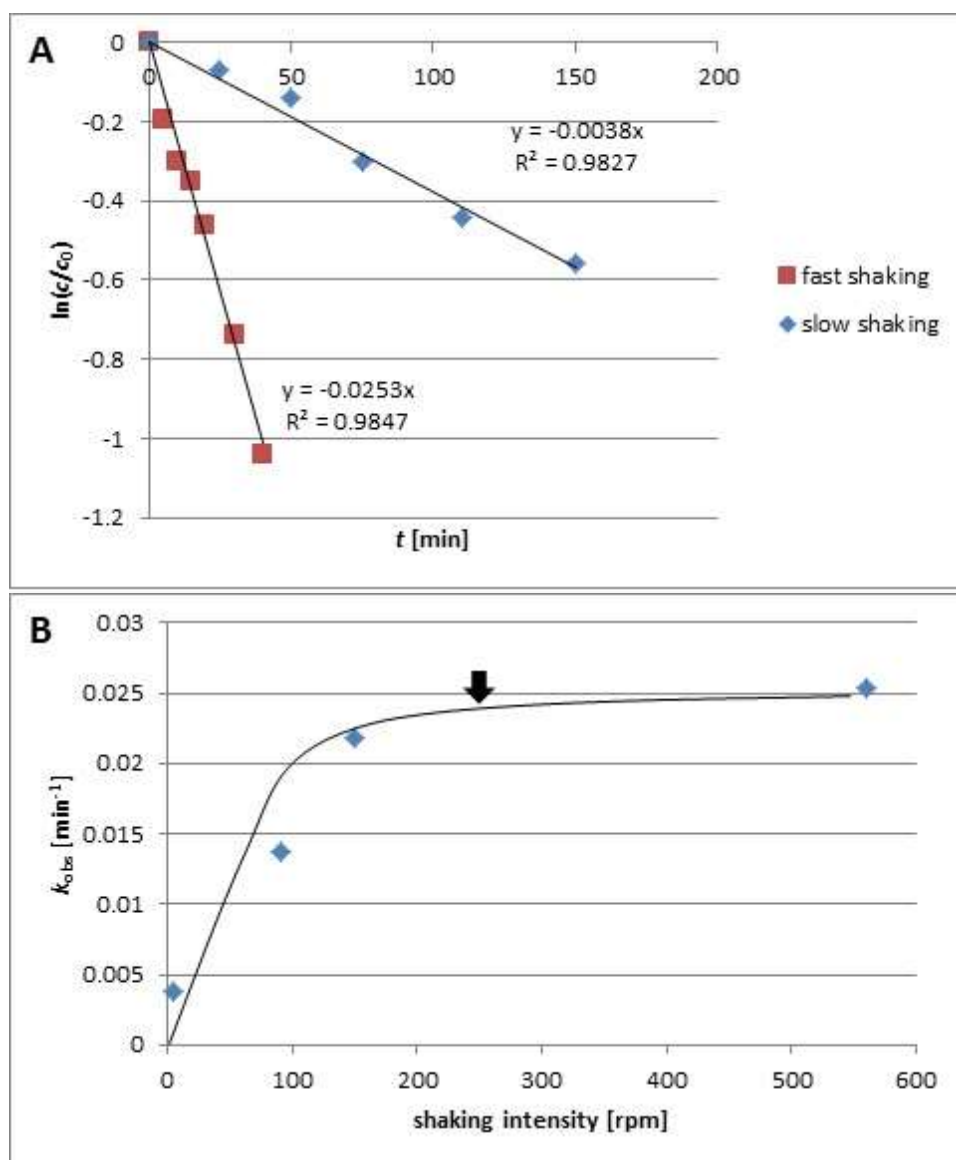


Figure S2. A) Pseudo-first-order kinetic plot of cyclohexane oxidation by PS activated by FeS ($C_{0,\text{cyclohexane}} = 80 \mu\text{M}$, $C_{0,\text{FeS}} = 2 \text{ mM}$, $C_{0,\text{PS}} = 2.5 \text{ mM}$, initial pH = 7) at various shaking intensities. B) Correlation between shaking intensity and apparent rate coefficient k_{obs} . The arrow marks the shaking intensity used in all other experiments.

As Figure S2A shows, the shaking intensity has a significant impact on the reaction rate, which implies that the rate of cyclohexane oxidation is controlled by a heterogeneous step, probably the surface activation of PS. Figure S2B shows the correlation between oxidation rate and shaking intensity. All experiments discussed in the manuscript were conducted at shaking intensities > 200 rpm, where the reaction rate is in a plateau free of mass-transfer limitation.

3 TCE removal by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeS}$

Experimental: Experiments were carried out in parallel batches in 60 mL flasks with $569 \mu\text{M}$ FeS, $150 \mu\text{M}$ TCE and $0.1 \mu\text{M}$ H_2O_2 in 40 mL of 10 mM Na_2SO_4 solution. From each of the batches, the headspace phase was analyzed frequently for the remaining TCE concentration.

Results: In Figure S3 the concentration of TCE over time is shown. It can be seen that no decrease in the concentration occurs under these conditions.

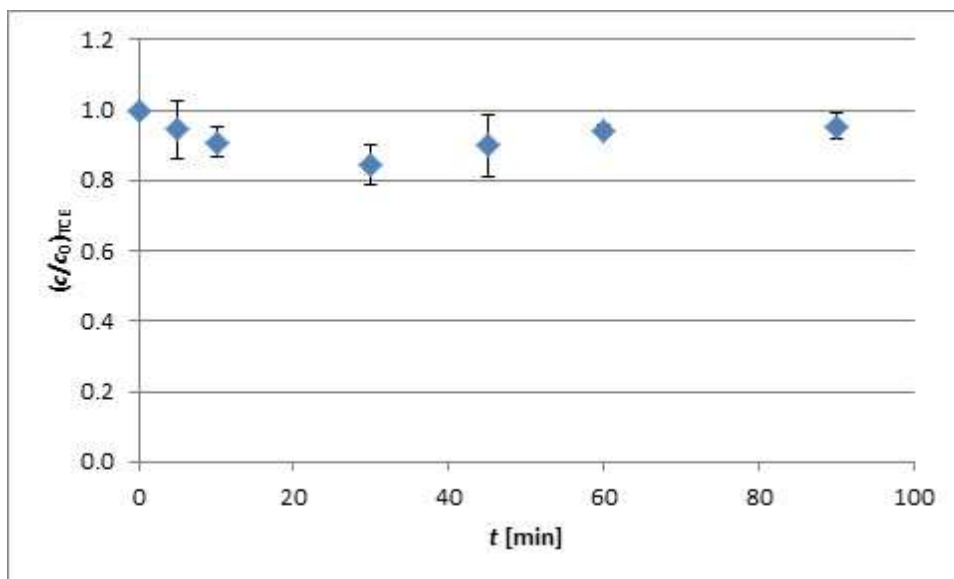


Figure S3. TCE concentration during treatment with H₂O₂ activated with FeS ($c_{0,TCE} = 150 \mu\text{M}$, $c_{0,H_2O_2} = 0.1 \mu\text{M}$, $c_{0,FeS} = 569 \mu\text{M}$, pH 7).

4 Mechanistic investigations

Experimental: Experiments were carried out in parallel batches using 30 mL flasks with 5 mM FeS and 11 mM PS in 20 mL of 10 mM Na₂SO₄ solution. After 10 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240 min and 24 h, one of the flasks was centrifuged in order to separate the solid from the liquid phase. Each batch was analyzed for the pH value, the concentration of dissolved iron and the remaining PS concentration. The solid phase was characterized by determination of the concentrations of total iron, Fe²⁺ and sulfide.

4.1 pH influence on FeS and PS in the presence of oxygen

In this section, the influence of the pH value on the FeS particles is discussed for a system which contains dissolved oxygen. No inert gas flushing was conducted. Figures S4A and B show the concentration of PS over time and the changes of the sulfide concentration in the solid phase compared to their Fe²⁺ content, respectively.

As shown in Fig. S4A, the decrease in PS concentration is similar at pH 7 and 9. At pH 5, a significantly slower PS degradation was found, and at pH 3, a significantly faster PS degradation. As shown in Fig. 4 in the main part, TCE oxidation is fastest at pH 5, which means that the lowest proportion of parasitic consumption of sulfate radicals takes place. The degradation of PS stagnates after some time at all pH values, presumably due to the lack of radical consumers which keep the FeS surface active as shown in the main manuscript. In

summary, it can be stated that lower pH values lead to an earlier stagnation of the TCE degradation (Table S1).

Sulfide is oxidized rapidly and precipitates as sulfur at all pH values except pH 3, where the ratio of $n_{\text{sulfide}} : n_{\text{Fe}^{2+}}$ in the solid remains at about 1. Here, FeS dissolves over time and sulfide is only slowly oxidized to sulfur (Fig. S4B). This means that in case of pH 5, 7 and 9, sulfide is not stable and other Fe(II) species, such as oxides, must be present.

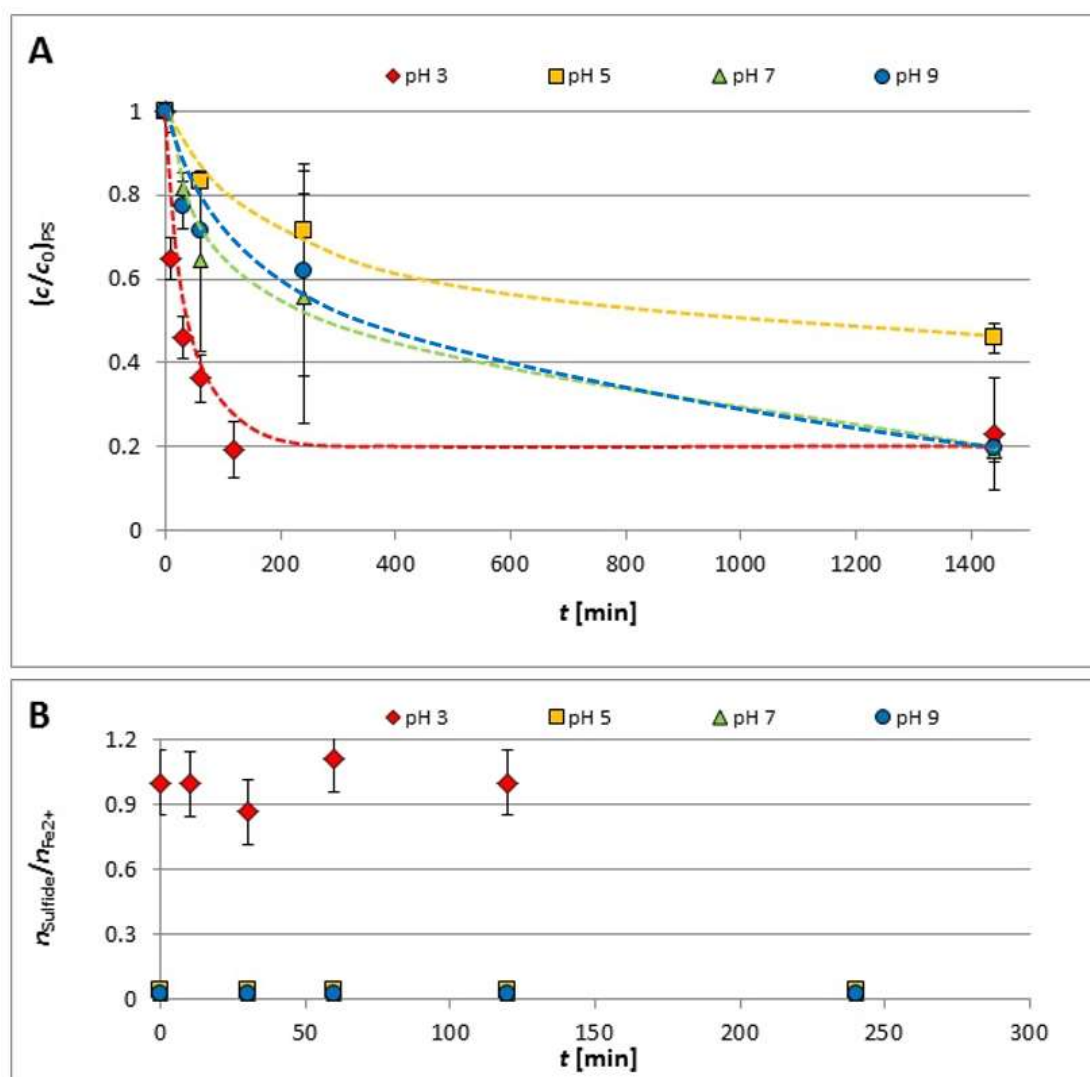


Figure S4. Effects of the pH value on the state of the PS/FeS system over time in the presence of oxygen ($c_{0,\text{PS}} = 11 \text{ mM}$, $c_{0,\text{FeS}} = 4.55 \text{ mM}$, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 10 \text{ mM}$). The PS concentration (A) and the molar ratio of sulfide to $\text{Fe}^{2+}_{\text{solid}}$ (B) are shown. The lines were added to guide the eye.

4.2 pH influence in the absence of oxygen

Figure S5 compiles the pH effects in the oxygen-free PS/FeS system. The experiments were conducted as for those shown in Fig. S3, but after purging with N_2 as inert gas.

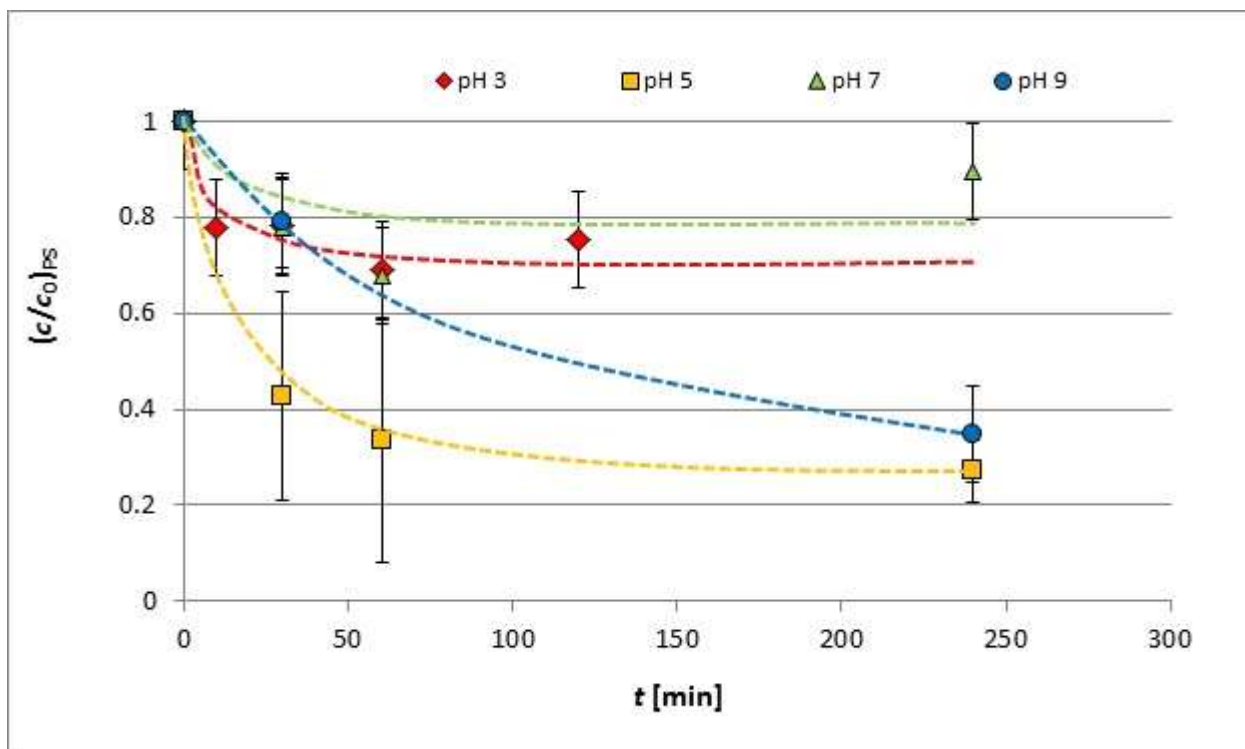


Figure S5. Effects of the pH value on the PS decomposition activated by FeS under N₂-purged (O₂-free) conditions ($C_{0,PS} = 11$ mM, $C_{0,FeS} = 4.55$ mM, $C_{Na_2SO_4} = 10$ mM). The lines were added to guide the eye.

PS decomposition rates depend on the pH value with a diverse pattern. The highest rate was observed at pH = 5. As shown in Tab. S1, stagnation in PS decomposition follows the trend in the N₂-purged (O₂-free) system: pH 3 > 7 > 9 > 5.

4.3 pH influence in the presence of oxygen and H₂O₂

When adding H₂O₂ to an unpurged PS/FeS system, the picture is almost the same regarding the PS degradation (Fig. S6) compared to the conditions with dissolved oxygen (Figs. S4 and S5).

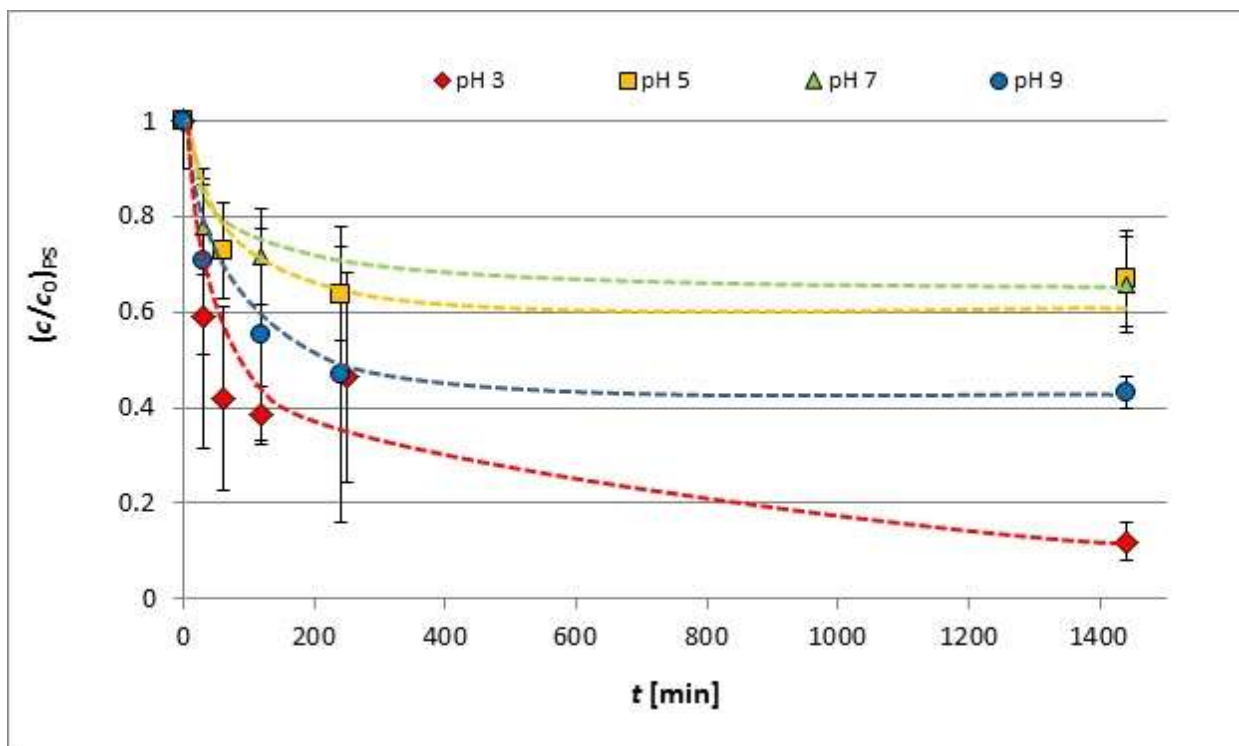


Figure S6. Effects of the pH value on the PS decomposition activated by FeS in the presence of dissolved oxygen with addition of H_2O_2 ($c_{0,\text{PS}} = 11 \text{ mM}$, $c_{0,\text{FeS}} = 4.55 \text{ mM}$, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 10 \text{ mM}$, $c_{0,\text{H}_2\text{O}_2} = 0.1 \text{ }\mu\text{M}$). The lines were added to guide the eye.

Table S1. Reaction time until stagnation in PS decomposition at various pH values and atmospheres ($c_{0,\text{PS}} = 8.82 \text{ mM}$, $c_{0,\text{FeS}} = 4.55 \text{ mM}$, $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 10 \text{ mM}$).

	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
air	60-120 min	120 min	120 min	240 min
N_2	60 min	240 min	120 min	120 min
air + H_2O_2	30 min	60 min	30-60 min	60 min

5 PS decomposition with and without methanol

Experimental: Experiments were carried out in parallel batches in 60 mL flasks with 5 mM PS in 40 mL of 10 mM Na_2SO_4 solution, with either 1 M or no methanol. The PS was activated via UV light at 254 nm. From each of the batches the aqueous phase was analyzed frequently for the remaining PS concentration.

Results: In Figure S7, the PS degradation rates with and without methanol are shown. The observed reaction rate constants for PS degradation were found to be $k_{\text{obs}} = 0.02 \text{ min}^{-1}$ with and without methanol, respectively. This implies a similar decomposition rate without radical chain reactions playing a major role in PS degradation.

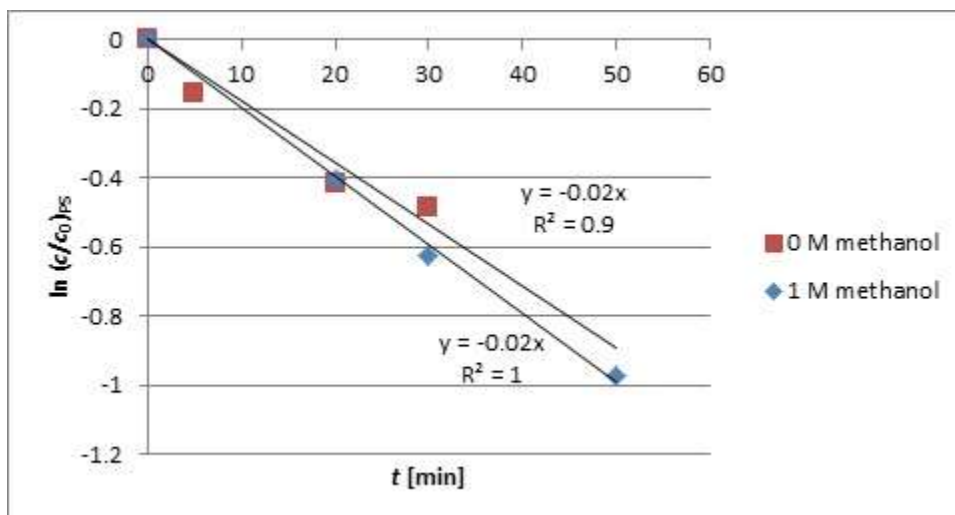


Figure S7. First-order kinetic plot of PS degradation activated by UV light at 254 nm ($C_{0,PS} = 5 \text{ mM}$, $C_{0,methanol} = 1 \text{ M}$) at pH 3.

6 Activation energy

Experimental: For determination of the activation energy of the PS decomposition, 50 mL of a 13 mM aqueous benzene solution was used. PS (5 mM) was activated by suspended FeS (2.3 mM) or by dissolved FeSO₄ (0.7 mM) at various temperatures (273, 283 and 298 K). All solutions were initially adjusted to the respective temperature before mixing. Frequently, 0.5 mL of the aqueous phase was removed, mixed with a NaOH solution in order to stop the reaction and extracted with 3 mL chloroform. The extracts were analyzed by means of GC-MS for phenol. The quantification was performed using toluene as internal standard.

Results: In Figures S8-S10, the formation of phenol due to oxidation of benzene by sulfate radicals generated from PS via FeS or FeSO₄ at various temperatures is shown. It can be seen that at all temperatures, the oxidation of benzene with PS activation by FeS is faster than in the presence of FeSO₄. The temperature dependence of the benzene oxidation was used to calculate apparent activation energies. The heterogeneous FeS activation yields a lower activation energy than the homogeneous activation by dissolved Fe²⁺.

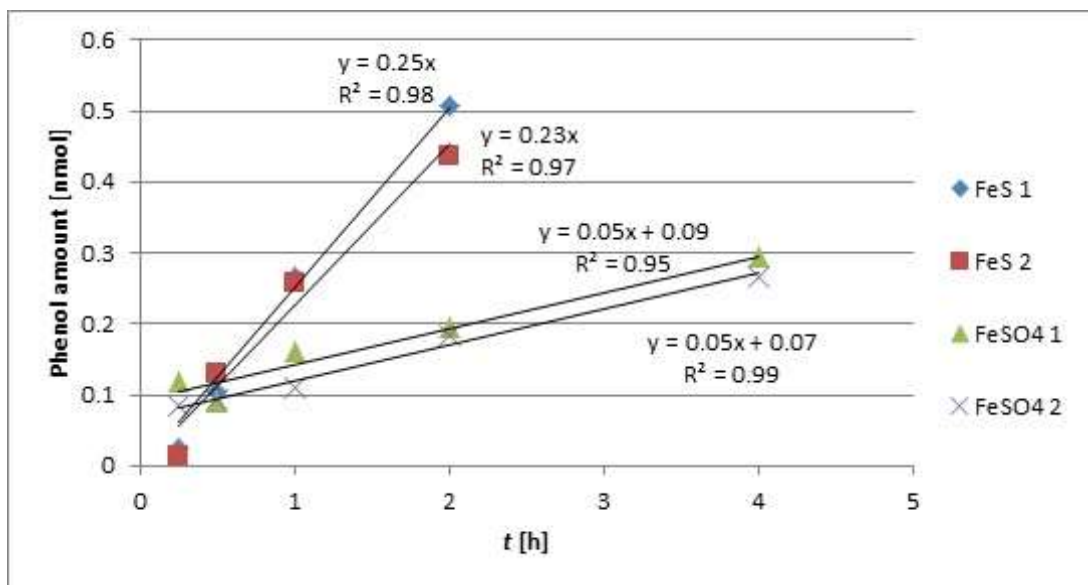


Figure S8. Formation of phenol from benzene oxidation by sulfate radicals at 298 K ($C_{0,\text{benzene}} = 13 \text{ mM}$, $C_{0,\text{FeS}} = 2.3 \text{ mM}$, $C_{0,\text{FeSO}_4} = 0.7 \text{ mM}$, $C_{0,\text{PS}} = 5 \text{ mM}$).

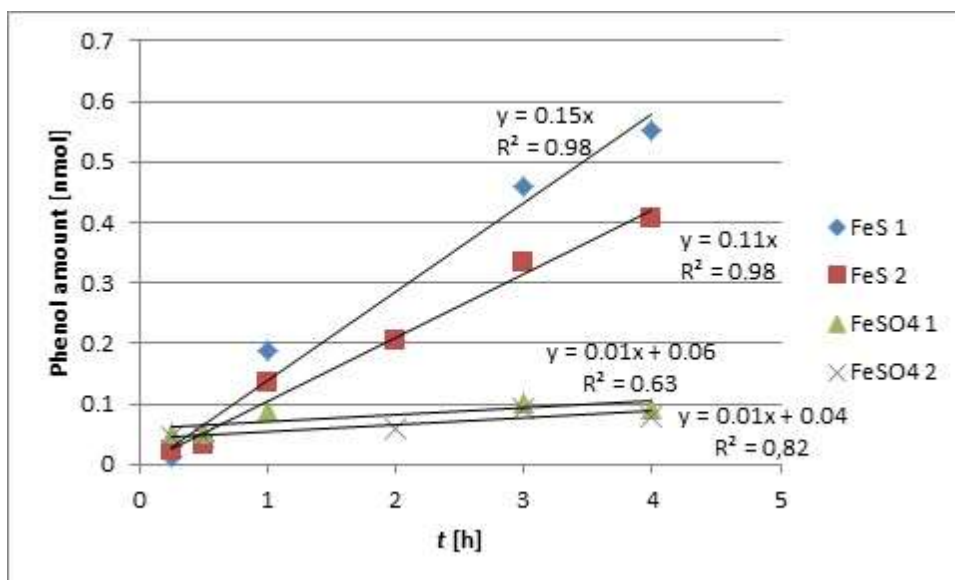


Figure S9. Formation of phenol through benzene oxidation by sulfate radicals at 283 K (conditions as in the legend of Figure S8).

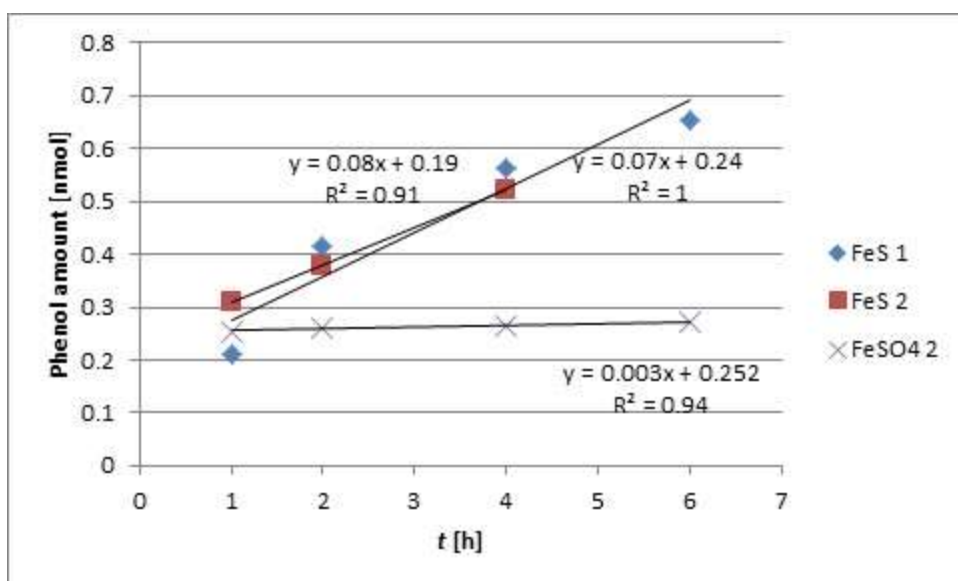


Figure S10. Formation of phenol through benzene oxidation by sulfate radicals at 273 K (conditions as in the legend of Figure S8).

3.2 Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator

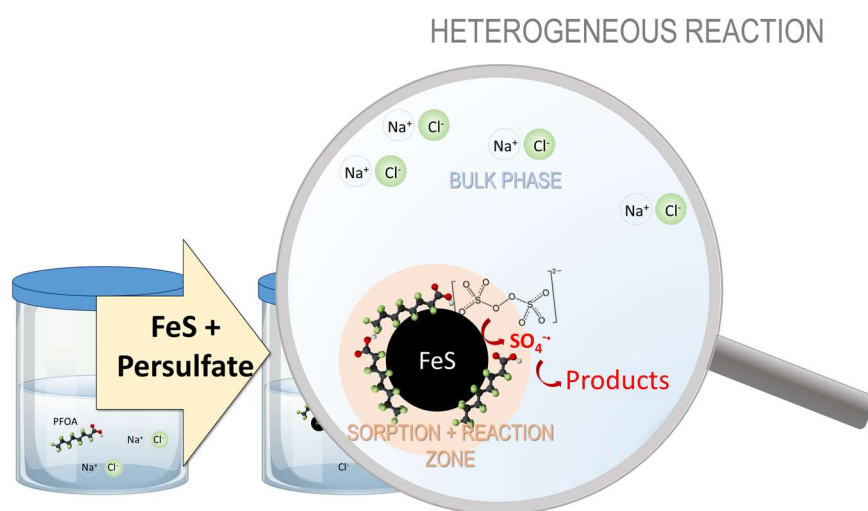
Sarah Sühnholz^{a,c}, Alina Gawel^b, Frank-Dieter Kopinke^a and Katrin Mackenzie^a

^a Helmholtz Centre for Environmental Research - UFZ, Department of Environmental Engineering, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, Germany

^b Fraunhofer Institute for Environmental, Safety, and Energy Technology UMSICHT, Division Energy, Osterfelder Straße 3, D-46047 Oberhausen, Germany

^c Intrapore GmbH, Katernberger Str. 107, D-45327 Essen, Germany

Graphical Abstract



Abstract

Perfluorinated alkyl acids, such as perfluorooctanoic acid (PFOA), are extremely persistent water contaminants. Persulfate activation has already been described as a possible strategy for oxidizing PFOA, although the reaction of sulfate radicals with PFOA is challenging in the presence of common water constituents such as inorganic ions and natural organic matter, which strongly compete for sulfate radicals. The present study investigated FeS-assisted heterogeneous activation of persulfate for degradation of PFOA in water matrices. This approach breaks the dominance of the bulk-phase competitors for sulfate radicals, thus PFOA is also degraded in the presence of natural organic matter (up to 100 mg L⁻¹), Cl⁻ and NO₃⁻ (up to 100 mM). The hypothesis of heterogeneous reaction is supported by kinetic isotope effect measurements and a change in product pattern, and therefore a shift in participation of the various reaction pathways compared to homogeneous PFOA degradation. Significant PFOA degradation was achieved at moderate PFOA concentrations ($c_{0,\text{PFOA}} = 1 \text{ mg L}^{-1}$) over a broad range of reaction conditions, although it is most efficient at higher reactant concentrations.

PFOA enrichment at the FeS surface is higher ($K_D = 100 - 500 \text{ L kg}^{-1}$) than expected for a mineral with almost no inner surface; it seems to be the pre-requisite for reactions of radical consumers near the FeS surface and in the water matrix to be partially decoupled from each other.

KEYWORDS: Perfluorooctanoic acid; heterogeneous; persulfate activation; iron sulfide; surface enrichment

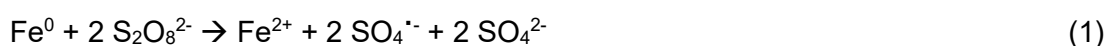
1 Introduction

In recent decades, per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) have become a topic of high relevance in environmental literature [1-5]. PFAS are on the one hand hydrophobic due to a long fluorinated alkyl chain, but on the other hand they often show surfactant-like properties when hydrophilic functional end groups are present. In contrast to conventional surfactants, PFAS are reported as lipophobic but still were found to bioaccumulate. They are widely used in industrial, commercial, and consumer applications, e.g. in polymer production, fire retardants, aqueous film forming foams (AFFF), and oil- and water-repellent coatings. Due to this multitude of applications as well as their high chemical persistence and bioresistance, PFAS have been determined worldwide in inland waters at up to $\mu\text{g L}^{-1}$ concentrations [4]. Most of the attention has been given to perfluorooctane sulfonate (PFOS) or perfluorooctanoic acid (PFOA), on which recent regulatory measures were mainly focused [6]. In 2009, PFOA and PFOS were included as persistent organic pollutants in the Stockholm Convention. They are found in groundwater bodies all over the world. Especially in the proximity of sites where PFAS-containing AFFF were used for firefighting, the concentrations in groundwater can reach the mg L^{-1} range [7, 8]. Therefore, novel *in-situ* remediation technologies are highly desirable in order to avoid long-term application of measures such as pump-and-treat for protecting drinking-water catchment areas [9, 10]. In the literature, numerous approaches for PFOA and PFOS removal from aqueous media are described, which can be separated into two groups: adsorptive extraction and chemical degradation methods [11]. Some examples for the latter strategy are sonolysis [12], electrochemical treatment [11, 13, 14], photooxidation/photocatalysis [15-19], oxidation with sulfate radicals [20, 21] and reduction with zero-valent iron in subcritical water [22].

However, most of these degradation approaches are not applicable to groundwater conditions. In addition, some of the mentioned advanced oxidation processes (AOPs) are limited to degrading perfluorinated carboxylic acids. The reaction mechanism is electron transfer from the anionic PFAS head group to the oxidant, leading to gradual breakdown of these substances after reaction with the head group [22, 23]. Hydroxyl radicals are not capable of performing such reactions, but sulfate radicals are [24, 25]. For perfluorinated sulfonic acids with lower electron density at the head group, the literature provides contradictory information about the ability of sulfate radicals to degrade them [23, 26]. Our own results lead to the conclusion that these compounds are not degradable with sulfate radicals. However, the sulfonic acids are a problem of the past because perfluorinated compounds have been replaced by polyfluorinated substitutes. These can be biodegraded and perfluorinated carboxylic acids are usually formed. PFOA, as the most studied perfluorinated carboxylic acid (and also the one with the regulatory

requirements), was chosen in this study to represent the class of perfluorinated carboxylic acids [27].

Sulfate radicals can be generated by activation of peroxydisulfate (PS, $S_2O_8^{2-}$), and have already been applied for the degradation of persistent pollutants in water [28]. The most effective and common activation methods for PS are UV radiation and enhanced temperature [29]. Additionally, PS activation based on microwave irradiation and the presence of transition metals or carbon materials has been reported [29-32]. Therefore, environmentally compatible iron species, such as zero-valent iron, dissolved Fe^{2+} and iron minerals, are worthy of attention for PS activation. The reactions with iron metal and ferrous iron proceed according to eqs. 1 and 2 [29, 33]:



However, there are two significant disadvantages of persulfate activation driven by dissolved Fe^{2+} : i) half of the persulfate oxidation capacity is consumed in the activation step, and ii) the ability of Fe^{2+} to quench the generated sulfate radicals with a high rate constant (k'_3) results in further losses according to eq. 3. Therefore, Fe^{2+} can become a serious competitor to any (especially slow reacting) pollutant to be degraded [34].



Recent studies report that FeS, due to its poor water solubility, can be used as a slow-releasing source of dissolved Fe^{2+} in low concentrations [34, 36-39]. Thereby, the assumption is made that sulfate radical formation takes place exclusively by homogenous reaction according to eq. (2) [34, 36, 39]. However, in recent publications about FeS as PS activator, a heterogeneous activation reaction with radical formation at the FeS surface and subsequent radical diffusion into the liquid phase is discussed [37]. Thereby, catalytic activation of PS by surface-assisted homolytic bond cleavage yielding two sulfate radicals is conceivable [40]. This means that activation with FeS as catalyst has clear advantages over activation with dissolved iron, and offers in addition lower treatment costs due to a catalytic activator and therefore higher radical yields. If PFOA is to be degraded in natural and not in pure water, radical quenchers such as nitrate, carbonate, chloride and organic matter, which all react faster with sulfate radicals than PFOA ($k'_{SO_4^{\cdot-}+PFOA} = 1.6 \cdot 10^4 M^{-1} s^{-1}$ [41]), have to be considered (see eqs. 4-6) [35, 42, 43].



The adsorptive enrichment of PFOA on the FeS surface may compensate for its lower reactivity towards sulfate radicals compared to the matrix components and offers a spatial separation of PFOA enriched in the reaction zone (activator surface) and the more reactive competitors dissolved in the water matrix. Therefore, application of crystalline FeS as activator offers two advantages: i) FeS releases only low concentrations of Fe^{2+} with a low dissolution rate, and ii) sulfate radicals arise at the surface in direct proximity to the adsorbed PFOA.

Based on the increasing demand for remediation approaches for PFOA-contaminated sites, a great potential of FeS for PS activation for oxidative water purification can be derived. For this reason, the oxidation system PS + FeS was examined for PFOA degradation under various conditions. The aim of the present study is to demonstrate the feasibility that PFOA can be degraded using an iron mineral, despite the fact that dissolved iron(II) (omnipresent since the mineral dissolves) reacts faster with sulfate radicals than with PFOA. This is seen as a big step forward and has not previously been achieved. Another major aspect is to show the degradation capability of the FeS + PS system with regard to PFOA in natural groundwater samples and in the presence of site sediment.

2 Materials and methods

2.1 Sorption experiments

In order to determine the adsorption behavior of PFOA on crystalline FeS particles (Fluka, technical grade, $d_{50} = 20 \mu\text{m}$, specific surface area $\text{SSA}_{\text{BET}} = 0.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ measured by us, XRD Fig. S1 in SI section), a particle concentration of 500 mg L^{-1} (5.7 mM) and PFOA (Sigma-Aldrich, 96%) concentrations between 0.1 and 20 mg L^{-1} ($2.4 \cdot 10^{-4} - 4.8 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$) were adjusted in 30 mL PE-vials at $\text{pH} = 7$ and at $\text{pH} = 3$. The samples were equilibrated for one week at room temperature by continuous shaking. Subsequently, 1 mL of the suspension was filtered with a $0.2 \mu\text{m}$ syringe filter (cellulose acetate membrane, Sartorius) and the freely dissolved concentration of PFOA was measured with HPLC-MS (Shimadzu LC-MS2020 with Phenomenex Gemini® $3 \mu\text{m}$ C_6 -Phenyl $110 \text{ \AA}$, LC Column $100 \times 2 \text{ mm}$). Afterwards the vials were centrifuged, the supernatant discarded and the particles extracted with methanol (Sulpeco, HPLC grade). The extracted PFOA was measured with HPLC-MS in negative scan and SIM mode ($m/z = 413, 363, 313, 263, 213 \text{ amu}$ for PFOA and shorter chain acids, $\text{LOD} = 0.03 \mu\text{g L}^{-1}$ and $\text{LOQ} = 0.06 \mu\text{g L}^{-1}$). The extraction recovery was between 70 and 90% , leading to an overall recovery (adsorbed + dissolved fraction) of around 95% . The variation of the peak areas in the repeated measurement of one sample is $< 1 \%$ and for repeated experiments is on average 3.5% .

2.2 Degradation experiments

All experiments were carried out at room temperature ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) and at least as duplicates. The resulting error bars in the figures represents the deviation from the mean value.

2.2.1 Influence of the reaction conditions on PFOA degradation

In order to find optimal reaction conditions, PFOA degradation in matrix-free, deionized water was performed, varying either initial PS, FeS or PFOA concentrations in 60 mL glass vials (Table 1). Glass vials were used instead of PE-vials in order to minimize side reactions of sulfate radicals with the reactor wall.

Table 1: Initial concentrations of PFOA, FeS, and PS in degradation experiments in 40 mL deionized water.

Variable compound	$C_{0,\text{PFOA}}$ [mg L ⁻¹]	$C_{0,\text{PFOA}}$ [mM]	$C_{0,\text{PS}}$ [g L ⁻¹]	$C_{0,\text{PS}}$ [mM]	C_{FeS} [mg L ⁻¹]	C_{FeS} [mM]
PFOA	1 to 2800	$2.4 \cdot 10^{-3}$ to 6.7	30	126	40	0.45
PS	2800	6.7	2 to 30	8.4 to 126	40	0.45
FeS	2800	6.7	30	126	40 to 1000	0.45 to 11.4

Before starting the degradation experiments by PS addition, the aqueous suspensions were inspected for their blank fluoride and free PFOA concentrations after reaching the sorption equilibrium at the FeS particles. Fluoride was analyzed by means of ion chromatography (Dionex IC DX 500, equipped with IonPac AS11-HC column, 4 x 250 mm; LOD = 0.05 mg L⁻¹ and LOQ = 0.1 mg L⁻¹) or an ion-selective electrode (F 800 DIN, WTW, Weilheim, Germany; LOD = 0.01 mg L⁻¹ and LOQ = 0.1 mg L⁻¹), PFOA and shorter-chain PFAS (PFHA = Perfluoroheptanoic acid, PFHxA = Perfluorohexanoic acid, PFPA = Perfluoropentanoic acid, PFBA = Perfluorobutanoic acid) by HPLC-MS. PS ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Carl Roth, > 99%) addition to the solutions marks the reaction start (t_0). Over the reaction duration of one week, light was excluded by carefully covering the glass reactor with black cloth. Aliquots of 1 mL were frequently taken, filtered with 0.2 μm syringe filters and analyzed for their fluoride and PFOA concentrations as well as for shorter-chain perfluorinated acids as expected degradation products.

2.2.2 Influence of the matrix compounds on PFOA degradation

The influence of specific compounds typically occurring in groundwater on the degradation of PFOA was examined with FeS-activated PS in 60 mL glass vials. PFOA ($c_{0,\text{PFOA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$) degradation was performed in the presence of NOM ($c_{0,\text{NOM}} = 1 \text{ to } 100 \text{ mg L}^{-1}$; Suwannee River natural organic matter (NOM), reference number: 2R101N [44]), Cl^- (NaCl , Merck, p.a.) and NO_3^- (NaNO_3 , Riedel-de-Haën, p.a.) ($c_{0,\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-} = 1 \text{ to } 100 \text{ mM}$) with FeS ($c_{0,\text{FeS}} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$) as PS activator at a starting pH = 7 in 40 mL water. PS ($c_{0,\text{PS}} = 30 \text{ g L}^{-1}$) was added to the

suspensions to start the reaction. The suspensions were allowed to react for one week under light exclusion. Analyses were carried out as described in 2.2.1.

2.2.3 Fate of perfluoroalkyl radicals in FeS-activated suspensions vs. homogeneous solutions

We conducted a number of experiments with PFOA ($c_0 = 0.25 \text{ mM}$) + PS ($c_0 = 100 \text{ mM}$) in aqueous solution (100 mL, $t = 240 \text{ h}$, $\text{pH}_0 = 5 \text{ to } 2$) and in FeS suspension ($t = 24 \text{ h}$, $c_{\text{FeS}} = 500 \text{ mg L}^{-1}$) at ambient temperature. The reaction mixtures were initially purged with Ar to remove dissolved O_2 . The headspace phase above the aqueous reaction mixtures (1:10 v/v) was sampled with a gas syringe (250 μL) and analyzed by means of GC-MS.

2.2.4 Influence of natural water matrices and sediment on PFOA degradation

The experiments were conducted in 100 mL glass vials using various water matrices (50 mL deionized water, tap water or groundwater from a PFAS-contaminated site in North Rhine-Westphalia, Germany) with or without addition of 100 g L^{-1} site sediment with a starting $\text{pH} = 7$. The PFOA concentration of each sample, including the groundwater samples, was adjusted to $c_{0,\text{PFOA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$. FeS was added at a concentration of $c_{0,\text{FeS}} = 1 \text{ g L}^{-1}$, PS of $c_{0,\text{PS}} = 30 \text{ g L}^{-1}$. Before adding PS, the samples were allowed to reach sorption equilibria with the mineral surface and the sediment, whereby the sediment does not reduce the PFOA concentration significantly. Sampling and analyses were carried out as described in 2.2.1.

3 Results and discussion

3.1 Sorption of PFOA on FeS surface

In Figure 1, the sorption isotherms of PFOA on FeS at $\text{pH } 3$ and $\text{pH } 7$ are plotted. The adsorption follows a type V isotherm, meaning that only moderate loadings can be achieved at low adsorptive concentrations. At higher adsorptive concentration, loading increases due to the promotion of further adsorption by the presence of the adsorbate [45]. This isotherm curve is characteristic for the adsorption of polar compounds on hydrophobic surfaces.

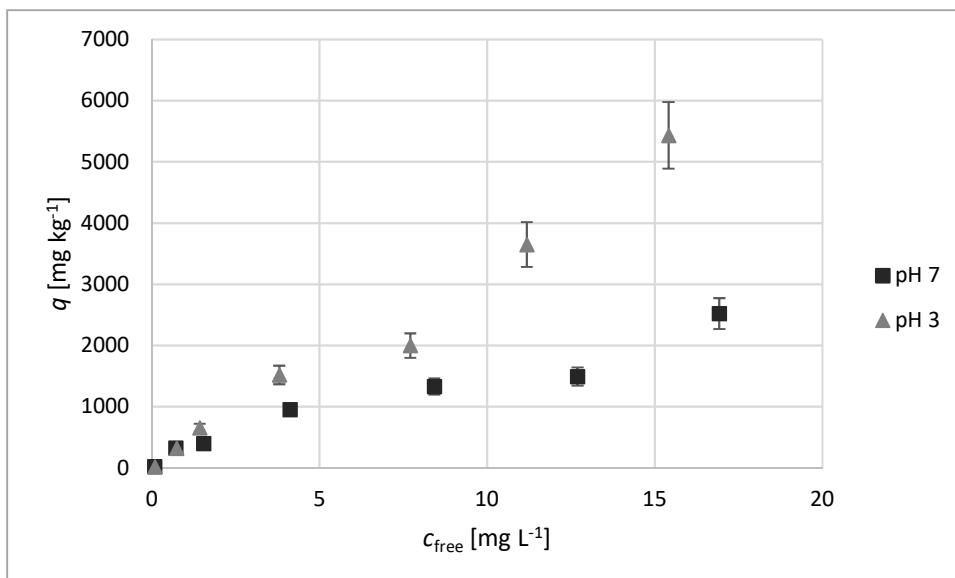


Figure 1: Adsorption isotherms of PFOA on FeS ($c_{\text{particle}} = 0.5 \text{ g L}^{-1} = 5.7 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3 \text{ or } 7$, $c_{0,\text{PFOA}} = 0.1\text{--}20 \text{ mg L}^{-1} = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{--} 4.8 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$). FeS loadings (q) were confirmed by extraction of FeS with methanol. Error bars represent deviations of single values from the mean value of at least two independent measurements.

At high PFOA concentrations, the loading on the FeS surface is much higher than expected for a material with almost no inner surface. More than 0.5 wt-% loading could be reached, whereas for other minerals a maximum loading of 0.1 wt-% was reported [46]; compared to other iron minerals, the loading is five to eight times higher for FeS at $c_{\text{PFOA}} = 10 \text{ mg L}^{-1} = 4.8 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$ and $c_{\text{iron mineral}} = 0.5 \text{ g L}^{-1} = 5.7 \text{ mM}$ at pH 7 (refer to Figure S3). Furthermore, K_D values between 100 and 300 L kg^{-1} at pH 7 were calculated, again remarkably high with regard to the small specific surface area ($0.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Even higher are the K_D values at pH 3 (up to 500 L kg^{-1}), where FeS receives a positive surface charge and electrostatic attraction plays a supporting role [47]. Furthermore, the geometric surface area of 20 μm FeS spheres is only approximately $0.06 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Hence, the measured surface area of $0.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ may result from the surface roughness or a low but significant porosity of the FeS. 0.5 wt-% PFOA loading corresponds to a mean sorbate layer thickness of about 6 nm. This would correspond to approximately 6 PFOA layers if one assumes a micellar arrangement of the chains and a molecular size of $13.6 \times 6.5 \text{ \AA}^2$ [48]. A typical surfactant bilayer micelle should contain 2 layers. As an alternative to the formation of surface layers, one could assume the filling of the existing pores. In conclusion, although FeS is only a slightly porous material, a trap-and-degrade approach seems possible, especially at lower pH values.

3.2 Influence of the reaction conditions on PFOA degradation in pure water

Figure 2 summarizes the results of the PFOA oxidation experiments with FeS-activated PS after 7 d reaction time under variation of reactant starting concentrations. In batches with varying PS and FeS concentrations, high PFOA concentrations ($c_{0,\text{PFOA}} = 2.8 \text{ g L}^{-1}$) were

chosen in order to obtain measurable PFOA degradation and thereby fluoride formation in the presence of reactive quenchers (i.e. $c_{0,\text{PFOA}} \cdot k'_{\text{SO}_4 \cdot + \text{PFOA}} \geq c_{0,\text{quencher}} \cdot k'_{\text{SO}_4 \cdot + \text{quencher}}$). We are aware that these concentrations are not environmentally relevant; they were only used to determine the feasibility of PFOA degradation with FeS-activated PS. We wanted to learn about the system and its functional principle, and subsequently to share the knowledge gained for further optimization as well as for transferability to lower PFOA concentration levels.

The fluoride yield was normalized to complete mineralization of PFOA to F^- and CO_2 . Product yields less than 100 % are due to gaps in the balance sheet, which will be discussed later.

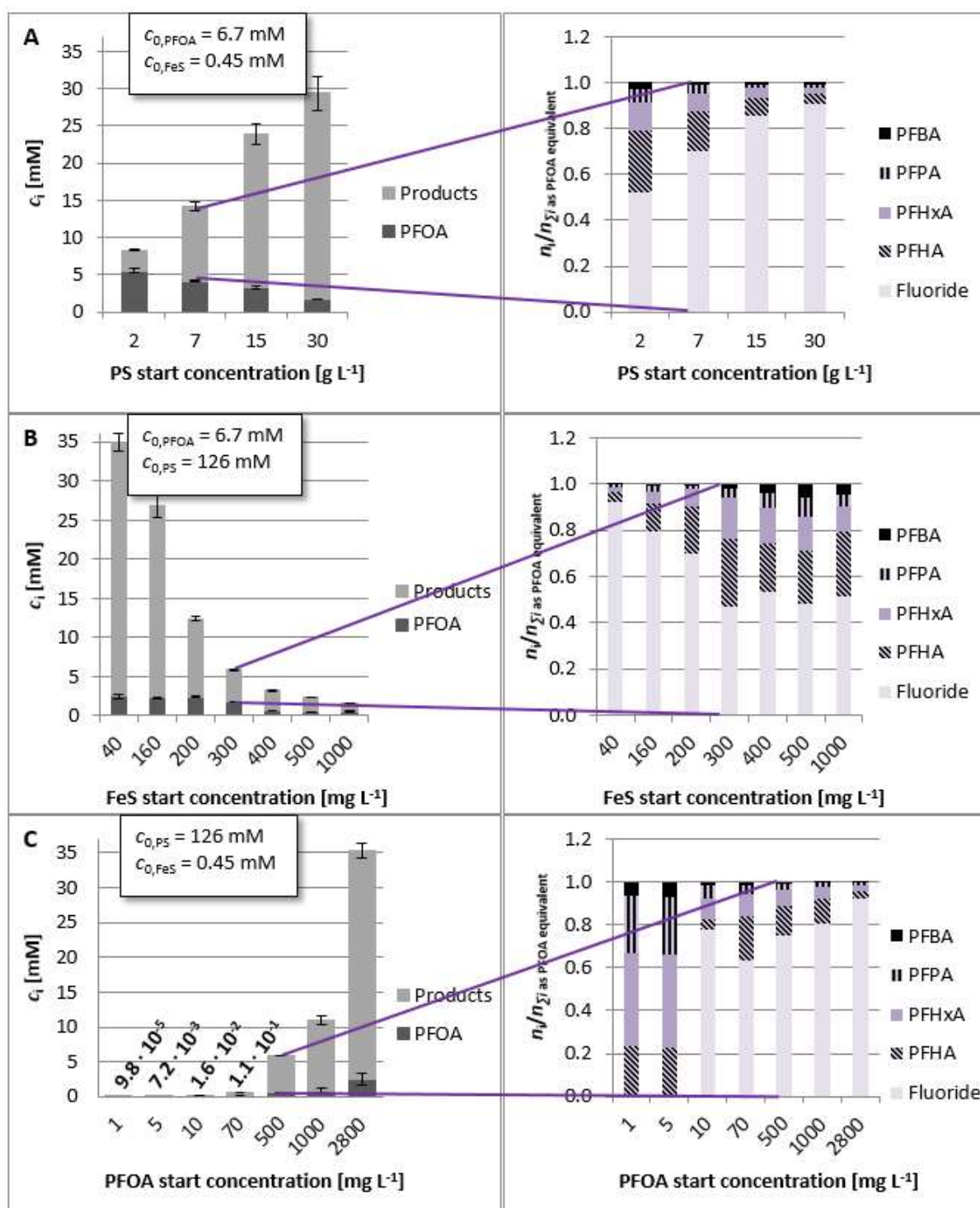


Figure 2: Influence of PS (A), FeS (B) and PFOA (C) starting concentrations on the PFOA conversion degrees and molar product yields with FeS-activated persulfate after 7 d of reaction time. Left: residual PFOA and product concentrations (fluoride yield referenced to complete PFOA mineralization) and right: product distribution related to sum of PFOA equivalents (n is the mole number); $pH_{start} \leq 7$, $pH_{final} \leq 2$. Error bars represent deviations of single values from the mean value of at least three independent experiments.

When pH was not controlled it fell to $pH \leq 2$ due to fast PS activation during the reaction. Under these strongly acidic conditions, FeS dissolves slowly over time (about 60 % after 7 d, compare with Figure S7); both iron and the sulfide are oxidized under these conditions to Fe(III) and

sulfate/sulfite [37, 40]. Favored PFOA degradation at low pH values has already been described in other studies [49-51]. One possible explanation is the protonation of sulfate radicals ($pK_a \approx 0$), leading to a higher reactivity [52]. If these neutral radicals ($\text{HSO}_4^\cdot$) were very reactive towards PFOA, they could dominate the PFOA degradation kinetics despite their small proportion. Furthermore, at $\text{pH} < 3$, a positive surface charge of FeS (isoelectric point $\text{pH}_{\text{i.e.p.}} = 3.3$) occurs, leading to a higher sorption affinity due to preferred electrostatic interactions between FeS and PFOA [47]. Our own adsorption data confirm this (Figure 1).

In Figure 2A, the influence of PS concentration on PFOA degradation is illustrated. As might be expected, the reaction is faster at higher PS concentrations. For the chosen PFOA concentration, PS concentrations below 2 g L^{-1} did not give rise to significant fluoride release. This indicates the requirement for a certain minimum concentration of PS in order to ensure an oxidation strength sufficient to overcome the competing quenching reactions [21]. Since the highest PFOA conversion and fluoride yield were found at a PS concentration of 30 g L^{-1} , this concentration was chosen for subsequent experiments.

Figure 2B shows the results of oxidative PFOA degradation at various FeS concentrations. Both fluoride yields and PFOA concentrations decrease with increasing FeS concentrations after the 7 d reaction time. In the case of PFOA, this observation is to be expected, as higher activator concentrations lead to higher sulfate-radical concentrations. Thereby, higher degradation rates and degrees are reached. Shorter-chain products from perfluoroheptanoic acid (PFHA) to perfluorobutanoic acid (PFBA) were quantified by means of HPLC-MS. However, the corresponding fluoride concentrations were not detected: instead, a large balance gap was observed. We assign the missing fluoride partly to reaction with the glass wall of the reaction vials according to eq. 7 [53].



The balance gap resulting from the wall reaction depends on the pH value and is approximately 85% at a $\text{pH} \approx 1$ (compare SI part).

It is furthermore conceivable that fluoride species adsorb to the FeS surface. Chemisorption of fluoride to iron-containing materials has been reported [54]. The adsorption affinity was found to increase with decreasing pH, because surface charge becomes more positive, leading to electrostatic interactions. It has been stated that this kind of adsorption is largely irreversible [54]. In order to confirm this hypothesis, a suspension of FeS (2.5 g L^{-1}) in fluoride solution (5 mg L^{-1}) was equilibrated at $\text{pH} \approx 1$ (adjusted with sulfuric acid) in polyethylene vials for one week in order to determine fluoride recovery (see Table S4). Only 84% of the initial fluoride concentration was retrieved. Addition of 2.5 g L^{-1} PS decreased the fluoride recovery to 60%.

The latter phenomenon of decreased fluoride recovery caused by addition of oxidizing agents in the presence of iron sulfides is known from the literature [55]. In summary, the growing balance gap with increasing FeS concentrations is most probably related to the more complete mineralization of PFOA accompanied by fluoride losses, as higher FeS concentrations lead to more fluoride bound to the surface. This reduces the measurable fluoride concentration although more fluoride was produced.

Figure 2C confirms that considerable degradation of PFOA occurred for all initial PFOA concentrations (minimum 35 % degradation). Formation of shorter-chain products was observed to a marked degree, even at the lowest applied PFOA concentration of 1 mg L⁻¹ (10 % shorter-chain products). For the experiments with $c_{\text{PFOA},0} \leq 5 \text{ mg L}^{-1}$, one has to bear in mind that fluoride analysis is less reliable due to the high background concentration of ions (e.g. sodium sulfate) and the relatively low maximum fluoride concentrations (for $c_{\text{PFOA},0} = 5 \text{ mg L}^{-1}$ $c_{\text{F},\text{max}} = 3.5 \text{ mg L}^{-1}$). At higher PFOA starting concentrations ($c_{0,\text{PFOA}} > 70 \text{ mg L}^{-1}$), turnover (in mol s⁻¹) of PFOA is increased due to its statistical advantage. However, at starting concentrations of PFOA below 10 mg L⁻¹, the removal of PFOA is also increased. In these cases, a higher proportion of PFOA is present in the adsorbed state at the FeS surface, possibly giving rise to sorption-assisted transformations. This means that the concentration ratios between PFOA and radical quenchers on the FeS surface (radical generation site) are different from those in the bulk phase; this changes the probability of the reaction of sulfate radicals in favor of PFOA attack. The larger gap in the mass balance at higher PFOA starting concentrations remains as an unresolved issue. Lutze *et al.* (2017) also observed an open mass balance and suspected the formation of undetected perfluorinated peroxides from perfluoroalkoxy radicals [21]. Furthermore, recent studies have shown that at high concentrations of PFOA, cross-linked fluorinated chains are formed during degradation with sulfate radicals [56]. To a smaller extent, volatile compounds such as perfluorinated alkanes and 1H-perfluoroalkanes are also formed, as discussed in section 3.4.

To summarize: the remaining gap in the mass balances observed in most experiments can be attributed, on the one hand, to the formation of C₂- and C₃-short-chain perfluorinated acids, volatile compounds and possibly also perfluorinated peroxides as well as cross-linked fluorinated chains, none of which were detectable by HPLC-MS analysis. On the other hand, adsorption of PFOA and its degradation products to FeS also leads to a gap in the mass balance. However, with decreasing chain length the extent of adsorption to FeS decreases. Additionally, fluoride was also found to adsorb to FeS (see Table S4) to a considerable extent. This leads to a systematic underestimation of fluoride formation.

Altogether it could be shown that the system FeS/PS is able to degrade PFOA in aqueous suspensions. Although the parasitic radical consumption by dissolved iron is low in FeS-based systems, other radical consumers, which are typically present in groundwater, have to be tested for their inhibitory effects.

3.3 Influence of the water constituents on PFOA degradation by FeS-activated PS

Table 2 illustrates that the reaction of PFOA with sulfate radicals has only a low degree of statistical probability in the presence of typical groundwater constituents. Especially when considering the typically occurring concentration ranges of these matrix compounds, their relative reaction rates with sulfate radicals are several orders of magnitude higher than that of PFOA ($r_i/r_{\text{PFOA}} = 10^2$ to 10^8 , see Table 2). Hence, no measurable PFOA degradation should be expected in homogeneous solution.

Based on the findings of the experiments shown in Figure 2, it was decided to use 30 g L^{-1} persulfate for the subsequent experiments. Although PFOA is also degraded at lower concentrations of PS, a higher PS concentration leads to a higher degradation rate and clearer differences between the matrix effects become apparent. The negative aspect of this is that the pH value drops sharply and that this can also influence the reaction (see discussion in 3.2). However, since pH has no significant influence on the degree of protonation of the investigated anions added as possible competitors for sulfate radicals (all very weak bases), pH should not interfere with the comparison of the reactions with and without salt addition. For NOM, this is discussed separately. Another aspect of the high PS concentration is that it can cause the PS itself to act as a sulfate radical quencher. This could lead to the assumption that the influence of the other quenchers is low. However, Table 2 shows that at the concentrations applied, the main quenchers are chloride, NOM and dissolved iron. Only the relative reaction rate of nitrate is lower than that of PS. Since the concentration of PS decreases over time, the influence of nitrate over the reaction time becomes greater and can therefore be discussed.

Our experimental results are illustrated in Figure 3. Remarkably, significant PFOA conversion was observed in most degradation experiments regardless of the applied radical quencher, although the reaction of sulfate radicals is much faster with all other water constituents, including water itself and PS (see Table 2), even at relatively high PFOA concentrations (10 mg L^{-1}). The non-environmentally relevant PFOA concentrations were chosen in order to observe reliable results for fluoride formation and shorter-chain intermediates in order unambiguously to prove PFOA oxidation rather than only its 'disappearance'. Neither NOM nor nitrate had significant influence on PFOA degradation by FeS-activated PS. In the case of nitrate, this observation has already been made in another study [20]. For NOM, strong quenching effects were expected as reported for other easily oxidizable substances in tests

with heat-activated PS [57, 58]. A fraction of the humic acid precipitates under acidic conditions, thus is withdrawn from the solution phase and therefore to a large extent from direct attack by the short-lived radicals in the bulk phase [59]. In addition, NOM slightly decreases the adsorption of PFOA on the FeS surface (see Figure S4). Despite all these factors, increasing NOM concentrations would be expected to effect a decrease in PFOA degradation. However, this was not observed.

Table 2: Estimation of relative reaction rates of various water constituents with sulfate radicals.

	Solute concentration c_0 [M]	Rate constant with sulfate radicals k' [M ⁻¹ s ⁻¹]	$c_{\text{solute}} \cdot k'$ [s ⁻¹]	Relative rates $r_{\text{solute}}/r_{\text{PFOA}}$ [-]	Ref.
PFOA	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^4$	0.4	1	[41]
Chloride	$1 \cdot 10^{-3}$	$(2.5 \dots 5) \cdot 10^8$	$(2.5 \dots 5) \cdot 10^5$	$\approx 10^6$	[60]
	$1 \cdot 10^{-2}$		$(2.5 \dots 5) \cdot 10^6$	$\approx 10^7$	
	0.1		$(2.5 \dots 5) \cdot 10^7$	$\approx 10^8$	
Hydroxide pH = 8	$1 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^7$	14	≈ 10	[61]
Nitrate	$2 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^4$	30	$\approx 10^2$	[62]
	$2 \cdot 10^{-2}$		$3 \cdot 10^2$	$\approx 10^3$	
	0.2		$3 \cdot 10^3$	$\approx 10^4$	
Iron(II)_{dissolved,max}	$\approx 1.1 \cdot 10^{-2}$	$9.9 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^7$	$\approx 10^7$	[35]
Iron(II)_{dissolved,min}	$\approx 3.6 \cdot 10^{-4}$		$3.6 \cdot 10^5$	$\approx 10^6$	
Water	55.56	60	$3.3 \cdot 10^3$	$\approx 10^4$	[35]
PS	0.126	$1.2 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^5$	$\approx 10^5$	[35]
NOM⁽¹⁾	0.5	$6.8 \cdot 10^3$	$3.4 \cdot 10^3$	$\approx 10^4$	[63]
	5		$3.4 \cdot 10^4$	$\approx 10^5$	
	50		$3.4 \cdot 10^5$	$\approx 10^6$	

⁽¹⁾ concentration in mgC L⁻¹ and rate constant in L mgC⁻¹ s⁻¹

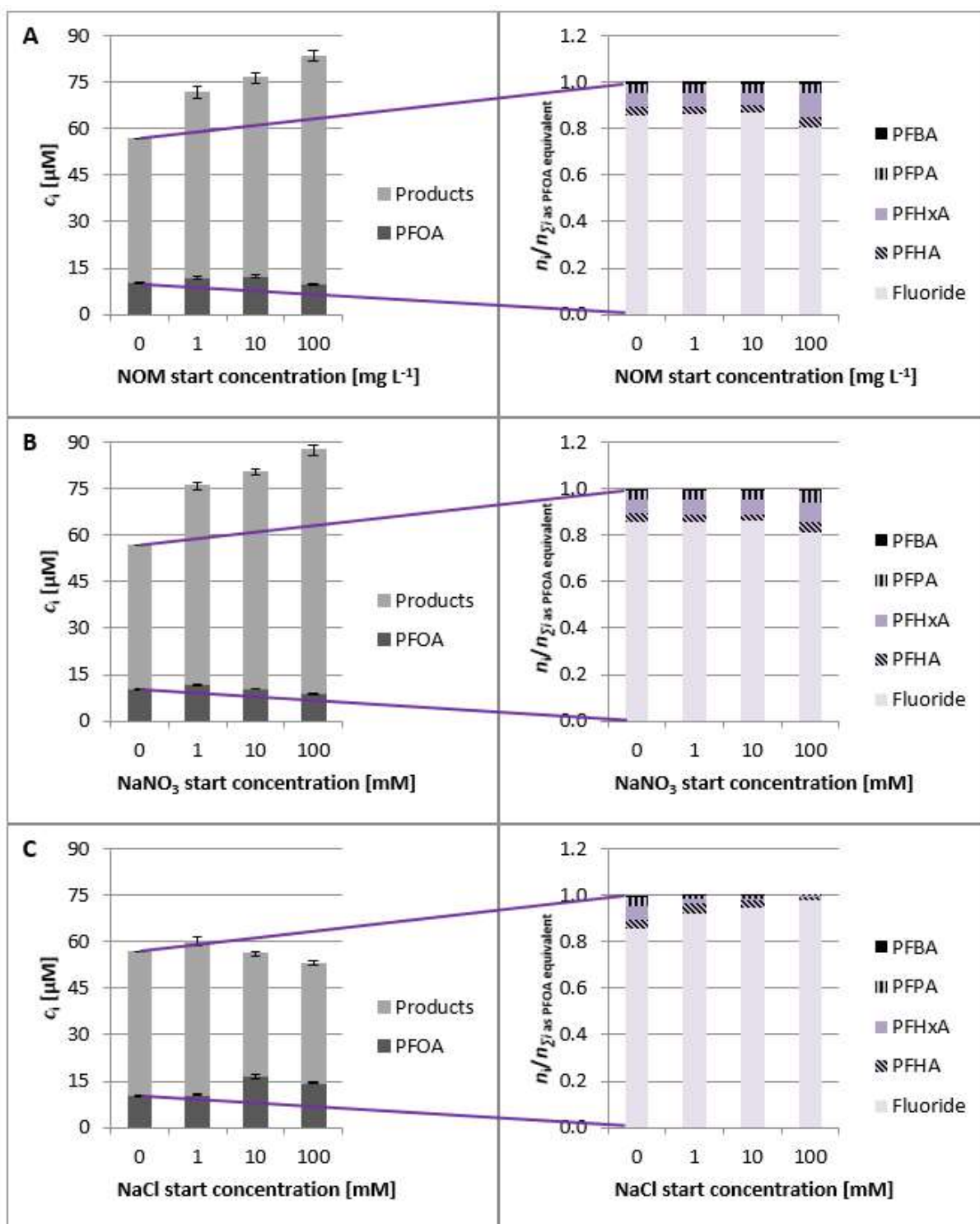


Figure 3: Influence of NOM (A), NaNO_3 (B) and NaCl (C) starting concentrations on the PFOA conversion degrees with FeS-activated persulfate after 7 d of reaction time. Left: residual PFOA and product concentrations (fluoride yield normalized to complete PFOA mineralization) and right: product distribution related to sum of PFOA equivalents (n is the mole number); $c_{0,\text{PFOA}} = 10 \text{ mg L}^{-1} = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$, $c_{0,\text{PS}} = 30 \text{ g L}^{-1} = 126 \text{ mM}$, $c_{0,\text{FeS}} = 0.5 \text{ g L}^{-1} = 5.7 \text{ mM}$, $\text{pH}_{\text{start}} = 7$, $\text{pH}_{\text{final}} \leq 2$. Error bars represent deviations of single values from the mean value of at least two independent experiments.

The oxidation of PFOA by sulfate radicals in the presence of even high chloride concentrations (up to 100 mM) is striking. Such high concentrations are comparable to seawater or chloride-contaminated wastewater, and are usually considered as a key reason why sulfate-radical-

based treatment options do not apply for these systems [21]. It has already been reported in the literature that low chloride concentrations have no major adverse influence on PFOA degradation by sulfate radicals. At chloride concentrations higher than 10 mM, the degradation rate drops significantly, accompanied by the preceding oxidation of Cl^- to ClO_3^- or HOCl resulting in OH-radicals [49, 64] (a detailed reaction scheme is provided in the SI). From Figure 3C, a slight decrease in PFOA degradation for higher chloride concentrations can be seen, thus a decrease in degradation rate can also be confirmed in the present study. However, the extent of rate reduction is lower than reported in previous studies (factor 2 rather than factor 3 to 10) [20, 49, 51]. It is remarkable that the fraction of short chain acids as intermediates of the PFOA degradation decreases with increasing chloride concentration by about one order of magnitude, while fluoride generation seems unaffected. This points to a variation in the degradation mechanism and a possible participation of chlorine radicals (or derived species, such as $\text{Cl}_2^{\cdot-}$). Since this was not within the scope of this study, further investigations are needed.

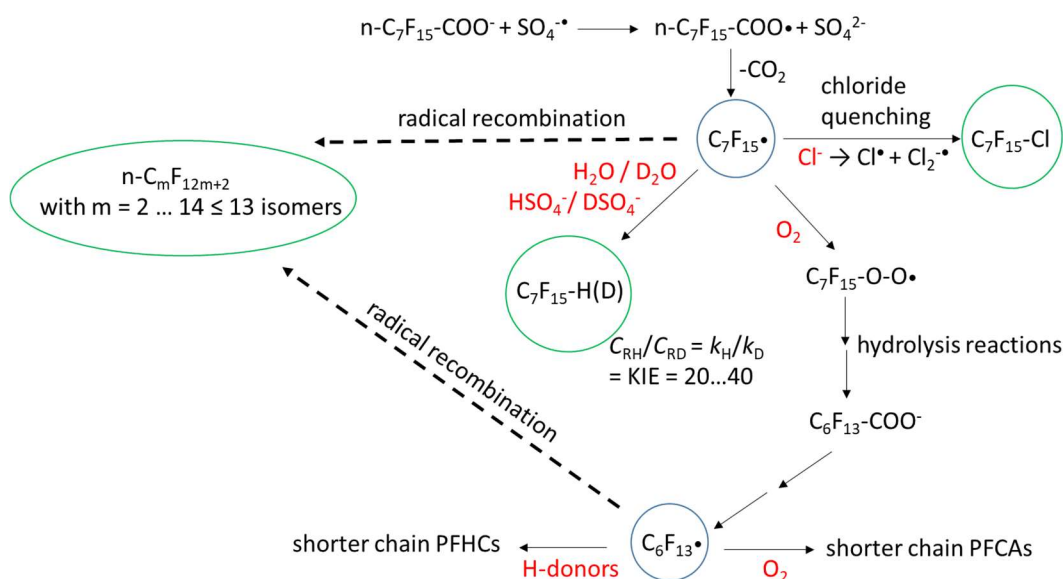
We hypothesize that PFOA accumulation on FeS particles is the key factor which enables its oxidation even if NOM or dissolved anions are present. Thereby, the higher local concentration in proximity to radical generation at the FeS surface causes a shift in relative reaction rates (Table 2). As a rather hydrophobic mineral compared to Fe^0 with its FeO_x surface coating [65], FeS is able to adsorb PFOA to a significant extent (with measured K_D values for PFOA of up to 500 L kg^{-1} , Figure 1), which is enhanced due to the matrix components (see Figure S4). This keeps considerable proportions of PFOA within the range of influence of the short-lived radicals generated on FeS, whereas the competitors, which are dissolved in the water phase, are largely outside this range. This could be a reason for the lower vulnerability of the PFOA oxidation to quenching ions, and for the advantage of FeS-activated PS over that activated in homogenous solution (see Figure S8).

In summary, the reaction of PFOA with FeS-activated PS still proceeds in the presence of various common radical quenchers, including chloride at concentrations as high as 100 mM.

3.4 Fate of perfluoroalkyl radicals in FeS-activated suspensions vs. homogeneous solutions

In order to elucidate the reaction mechanism of FeS-assisted degradation of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs), we investigated more deeply the fate of a key intermediate, the perfluoroalkyl radical ($n\text{-C}_m\text{F}_{2m+1}^{\cdot}$, see section 7 in the SI part). A number of reaction pathways are presented in Scheme 1. The preferred reaction is the recombination of $n\text{-C}_m\text{F}_{2m+1}^{\cdot}$ with dissolved oxygen (O_2), which leads to the formation of shorter-chain PFCAs. In the absence of O_2 , alternative reaction pathways such as radical recombination or H-abstraction, e.g. from the solvent water, are possible. The resulting products, perfluorinated alkanes and 1H-

perfluoroalkanes, are highly volatile. They are detectable in the headspace phase above the aqueous phase, where they are protected against further radical attack.



Scheme 1: Reaction pathways of perfluoroalkyl radicals from oxidation of PFOA in aqueous solution

The headspace analyses revealed significantly different product compositions, depending on the presence or absence of FeS. Briefly, in the inert gas phase (Ar) above homogeneous solutions, a cocktail of more than 18 perfluoroalkanes was identified (see Figure S9). Their yield was estimated as up to 25% of the converted PFOA. 1H-perfluoroalkanes were observed only as trace components (< 0.1 mol-% of converted PFOA). Although linear perfluoroalkanes dominate, we also detected branched isomers. This indicates - unexpectedly - radical isomerization reactions on the level of the primary $n\text{-C}_m\text{F}_{2m+1}^\bullet$ radicals. We did not detect any perfluoroalkenes, indicating that radical disproportionation reactions ($2 \text{C}_m\text{F}_{2m+1}^\bullet \rightarrow \text{C}_m\text{F}_{2m} + \text{C}_m\text{F}_{2m+2}$) do not play a role.

The pattern of gaseous products in the presence of FeS as PS activator was dominated by the series of linear homologous 1H-perfluoroalkanes $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{H}$ with $m \leq 7$ (see Figure S10). When we consider extensive radical recombination as an indication of freely dissolved radicals, the opposite finding (lack of radical recombination products) points to surface-bound radicals with FeS. These radicals are not sufficiently mobile to find other surface radicals, but due to contact with the solvent molecules they can be stabilized by H-abstraction.

In some experiments we used an equimolar $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ mixture as solvent in order to trace the hydrogen abstraction by perfluoroalkyl radicals. From the molar ratios $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{H}/\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{D}$ we determined kinetic isotope effects (KIE) $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 10$ to 40, with k_{H} and k_{D} as rate constants for the abstraction of H and D, respectively, from available donors. Such high KIE values were also observed for H-abstraction by perfluoroalkyl radicals from a series of organic substrates in water and are in line with our present findings with water as H-donor molecule [66]. The KIE

values determined in the present study are different for the two reaction systems (see Table S5 and Figure S11). For the primary n-C₇F₁₅-radical, they are about a factor of 2 lower in the FeS-mediated system, indicating different states of the precursor radicals, either attached to the surface of FeS (or at least surface-influenced) or freely dissolved in water. A detailed interpretation of the observed KIEs is further complicated by the overlay of at least two pairs of hydrogen donors under acidic conditions, i.e. H₂O/D₂O and HSO₄⁻/DSO₄⁻.

In further experiments, we added chloride (5 mM) as a potential radical quencher in order to interpret the results from section 3.3. Chloride can be oxidized by sulfate radicals to reactive radicals such as Cl[•] and Cl₂[•] which are reaction partners for perfluoroalkyl radicals (n-C_mF_{2m+1}[•] + Cl₂[•] → n-C_mF_{2m+1}Cl + Cl⁻). As expected, chloride inhibited the homogenous PFOA conversion and shifted the gaseous product composition to 1Cl-perfluoroalkanes (see Figure S12). We detected in all experiments in the presence of chloride the homologous series from 1-ClC₇F₁₅ to 1-ClC₄F₉. The recombination between perfluoroalkyl radicals was largely suppressed in homogeneous solution, whereas the surface-attached radicals in the presence of FeS yielded a mixture of 1H- and 1Cl-perfluoroalkanes (about 30:70 mol/mol). This again underlines the different reactivities of perfluoroalkyl radicals as intermediates in the homogeneous vs. the heterogeneous reaction system, as well as the partial exclusion of radical quenchers from the surface-near reaction zone. In conclusion, these experiments show on the one hand that the fate of intermediates of PFOA degradation depends on their speciation: either freely dissolved or surface-attached on FeS. On the other hand, it was shown that chloride has an influence on the reaction as well as on the degradation product pattern, as stated in section 3.3.

3.5 Influence of real groundwater and sediment on PFOA degradation

As shown in the previous sections, FeS particles are potent activators of PS and can support degradation of PFOA on the FeS surface, leading to an attenuation of radical quenchers. However, these experiments have so far only been carried out under artificial conditions. As a subsequent step, the degradation of PFOA in various water matrices (deionized water, tap water and a groundwater sample) and in the presence of sediment from a PFAS-contaminated site was investigated. The results in Figure 4 show that PFOA can be degraded in all of the water matrices tested. Highest reaction rates for PFOA removal were achieved in deionized water, but rate constants in tap- or groundwater are only slightly lower (Table 3). These results are in conformity with the results in section 3.3, showing only minor influence of various ions on the reaction when used in naturally occurring concentrations. PFOA degradation kinetics in tap- and groundwater are similar, despite the different ionic strengths and composition of the samples (see Table S1). Surprisingly, even the addition of sediment has no significant negative impact on the reaction rates (leaching results are summarized in Table S3), although it was

suspected that the sediment would provide significant potential for radical quenching [67]. All of these findings agree with our assumption that the PFOA oxidation occurs mainly as a heterogeneous reaction at or near the FeS surface. This makes the degradation largely immune to sulfate radical quenchers, although these are inherently much more reactive.

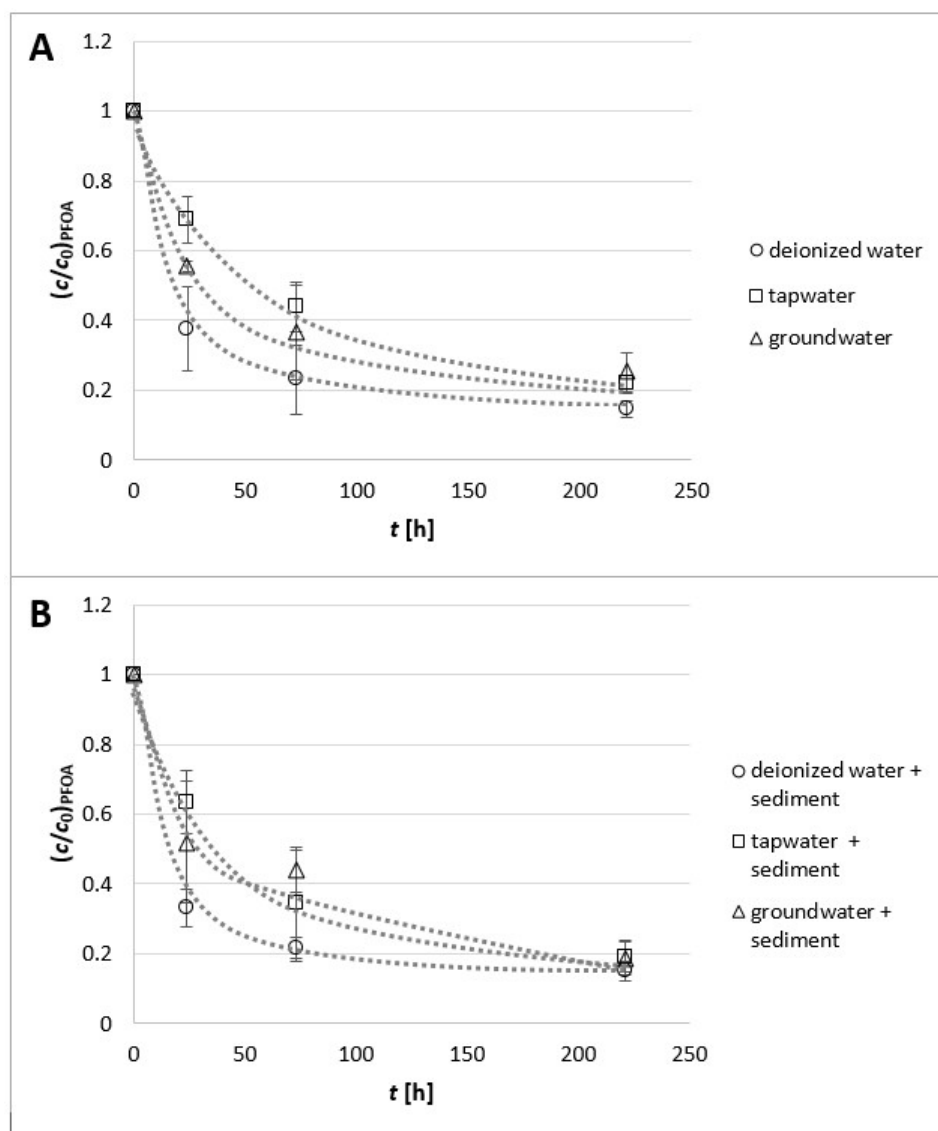


Figure 4: PFOA degradation by FeS-activated PS in various water matrices without (A) and with (B) site sediment ($c_{0,\text{PFOA}} = 10 \text{ mg L}^{-1} = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$, $c_{0,\text{FeS}} = 1 \text{ g L}^{-1} = 11.4 \text{ mM}$, $c_{0,\text{PS}} = 30 \text{ g L}^{-1} = 126 \text{ mM}$, $c_{\text{sediment}} = 100 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{start}} = 7$ and $\text{pH}_{\text{final}} \leq 2$). Error bars represent at least four individual experiments and show the mean deviation of single values from the mean value.

Table 3: Observed first-order rate constants [in 10^{-2} h^{-1}] of PFOA degradation by FeS-activated PS in various water matrices in the first 100 hours. Experimental conditions as given in Fig. 4.

Deionized water	Tapwater	Groundwater	Deionized water + sediment	Tapwater + sediment	Groundwater + sediment
4.1 ± 0.7	1.2 ± 0.1	1.5 ± 0.1	4.6 ± 0.8	1.5 ± 0.1	1.9 ± 0.1

It can be seen in Figure 4 that after 220 h, about 20 % of the PFOA still remains under the various reaction conditions tested, even though PS was still present in the system. This implies a stagnation of the reaction, which was also found for PS activation with UV and microwave [21, 50, 51, 68] irradiation. In the present study, a plausible explanation for the stagnation is considered to be the increased dissolution of FeS with lower pH values and thus an increase in the quencher concentration $c_{\text{Fe}^{2+}}$. As can be seen in Figure S14, the PS decomposition also stops, which results in a stagnation of PFOA degradation.

The results presented in this section show that degradation of PFOA by FeS-activated PS can be conducted even under near-natural conditions – in groundwater and after addition of sediment samples. This allows an optimistic performance forecast for field deployment of FeS particles as a new material for oxidation with sulfate radicals – and it provides an opportunity to develop a new cost-efficient degradation tool for perfluorinated carboxylic acids (compare chapter 9 in SI part).

4 Summary and conclusion

In the framework of this study, the application of FeS-activated persulfate for PFOA degradation was examined. Adjustment of the reagent ratios revealed highest efficiency at high concentrations of FeS as activator, PS as oxidant and PFOA as target contaminant. However, the reaction was also observed under significantly less favorable conditions. High PS concentrations deliver sufficient oxidation power to overcome competing side-reactions and thus enable PFOA degradation, whilst higher FeS concentrations lead to higher production rates of sulfate radicals and thereby enhance productivity of the system.

Moving from pure to near-natural water matrices, the low reaction rate of PFOA with sulfate radicals requires competitor exclusion from the direct proximity of the reaction. Degradation of PFOA with sulfate radicals was enabled by considerable enrichment of PFOA at the FeS surface ($K_D = 100 - 500 \text{ L kg}^{-1}$ at a specific surface area of $0.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), and thus spatial decoupling of the PFOA degradation from reaction of matrix components. This was proven by the low adverse effect of even high concentrations of competing reactants such as NOM (up to 100 mg L^{-1}), Cl^- and NO_3^- (up to 100 mM) as well as by the different PFOA product pattern in homogenous and heterogeneous reactions. The approach of enhancing PFOA's degradation rate by increasing its local concentration at the site of radical generation is promising.

Nevertheless, there is still room for further research related to the topic of activation of PS by FeS or other potent heterogeneous activators providing efficient PFOA adsorption. Some uncertainties were already brought up in this work, such as the slowdown of PFOA degradation

during the reaction progress or the final clarification of gaps in the mass balance. Furthermore, open questions remain regarding the applicability to other groundwater pollutants or even other PFAS, such as shorter-chain perfluorinated carboxylic acids or fluorotelomer alcohols. Another urgent issue is the lack of approaches for the remediation of groundwater contaminated with perfluorinated sulfonic acids, for which the presented approach unfortunately fails.

However, significant PFOA degradation was achieved in batch experiments with real site waters and sediments, which open up an optimistic perspective for *in-situ* deployment of the presented remediation system. Therefore, the remediation approach discussed in this study represents a valuable contribution to solving one of the most pressing problems for water treatment at the present time. Pilot-scale tests for evaluation of the field applicability of this technique are currently under study.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. Supplementary data and methodical comments associated with this article can be found in the online version, at <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130102>.

Author Contributions

The manuscript was written with contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by funds of the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) in the frame of the project CONTASORB [grant number 03XP0090A] and partially also by Fraunhofer Cluster of Excellence Integrated Energy Systems CINES.

References

1. Giesy, J.P. and K. Kannan, *Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife*. Environmental Science & Technology, 2001. **35**(7): p. 1339-1342.
2. Kucharzyk, K.H., et al., *Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review*. Journal of Environmental Management, 2017. **204**: p. 757-764.
3. Trojanowicz, M., et al., *Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances*. Chemical Engineering Journal, 2018. **336**: p. 170-199.

4. Liu, W., et al., *A review on perfluoroalkyl acids studies: Environmental behaviors, toxic effects, and ecological and health risks*. Ecosystem Health and Sustainability, 2019. **5**(1): p. 1-19.
5. Nzeribe, B.N., et al., *Physico-chemical processes for the treatment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019. **49**(10): p. 866-915.
6. Mudumbi, J.B.N., et al., *Recent developments in polyfluoroalkyl compounds research: a focus on human/environmental health impact, suggested substitutes and removal strategies*. Environmental Monitoring and Assessment, 2017. **189**(8): p. 402.
7. Xiao, F., *Emerging poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature*. Water Research, 2017. **124**: p. 482-495.
8. Banzhaf, S., et al., *A review of contamination of surface-, ground-, and drinking water in Sweden by perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*. Ambio, 2017. **46**(3): p. 335-346.
9. Hekster, F.M., R.W.P.M. Laane, and P. de Voogt, *Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances*, in *Reviews of environmental contamination and toxicology*, P.d. Voogt, Editor. 2003, Springer New York: New York, NY. p. 99-121.
10. Lau, C., et al., *Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings*. Toxicological Sciences, 2007. **99**(2): p. 366-394.
11. Fang, C., M. Megharaj, and R. Naidu, *Electrochemical advanced oxidation processes (EAOP) to degrade per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*, in *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 2017.
12. Cheng, J., et al., *Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: Kinetic effects of matrix inorganics*. Environmental science & technology, 2009. **44**: p. 445-50.
13. Schaefer, C., et al., *Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs)*. Journal of Hazardous Materials, 2015. **295**(15): p. 170-175.
14. Carter, K. and J. Farrell, *Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes*. Environmental science & technology, 2008. **42**: p. 6111-5.
15. Chen, J. and P. Zhang, *Photodegradation of perfluorooctanoic acid in water under irradiation of 254 nm and 185 nm light by use of persulfate*. Water Science and Technology, 2006. **54**(11-12): p. 317-325.
16. Song, C., et al., *Photodegradation of perfluorooctanoic acid by synthesized TiO₂-MWCNT composites under 365nm UV irradiation*. Chemosphere, 2012. **86**(8): p. 853-859.

17. Kishimoto, N. and K. Doda, *Effects of pH and coexisting chemicals on photolysis of perfluorooctane sulfonate using an excited xenon dimer lamp*. Water Science and Technology, 2017. **77**(1): p. 108-113.
18. Qian, L., et al., *Degradation of perfluorooctanoic acid adsorbed on Fe-zeolites with molecular oxygen as oxidant under UV-A irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **278**: p. 119283.
19. Qian, L., F.-D. Kopinke, and A. Georgi, *Photodegradation of perfluorooctanesulfonic Acid on Fe-zeolites in water*. Environmental Science & Technology, 2021. **55**(1): p. 614-622.
20. Qian, Y., et al., *Perfluorooctanoic acid degradation using UV–persulfate process: modeling of the degradation and chlorate formation*. Environmental Science & Technology, 2016. **50**(2): p. 772-781.
21. Lutze, H.V., et al., *Degradation of perfluorinated compounds by sulfate radicals – New mechanistic aspects and economical considerations*. Water Research, 2018. **129**: p. 509-519.
22. Hori, H., et al., *Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals using zerovalent iron in subcritical water*. Environmental science & technology, 2006. **40**(3): p. 1049-54.
23. Yang, S., et al., *Defluorination of aqueous perfluorooctanesulfonate by activated persulfate oxidation*. PLOS ONE, 2013. **8**(10): p. e74877.
24. Luo, S., et al., *Mechanistic insight into reactivity of sulfate radical with aromatic contaminants through single-electron transfer pathway*. Chemical Engineering Journal, 2017. **327**: p. 1056-1065.
25. Vecitis, C.D., et al., *Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA)*. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2009. **3**(2): p. 129-151.
26. Park, S., et al., *Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6:2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation*. Chemosphere, 2016. **145**: p. 376-383.
27. Houtz, E.F. and D.L. Sedlak, *Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(17): p. 9342-9349.
28. Anipsitakis, G.P. and D.D. Dionysiou, *Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt*. Environmental Science & Technology, 2003. **37**(20): p. 4790-4797.
29. Matzek, L.W. and K.E. Carter, *Activated persulfate for organic chemical degradation: A review*. Chemosphere, 2016. **151**(Supplement C): p. 178-188.

30. Waldemer, R.H., et al., *Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(3): p. 1010-1015.
31. Johnson, R.L., P.G. Tratnyek, and R.O.B. Johnson, *Persulfate persistence under thermal activation conditions*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(24): p. 9350-9356.
32. Guan, Y.-H., et al., *Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxymonosulfate system*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(21): p. 9308-9314.
33. Anipsitakis, G.P. and D.D. Dionysiou, *Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(13): p. 3705-3712.
34. Yuan, Y., et al., *Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with ferrous sulfide ore particles*. Chemical Engineering Journal, 2015. **268**(Supplement C): p. 38-46.
35. Neta, P., R.E. Huie, and A.B. Ross, *Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous-solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(3): p. 1027-1284.
36. Oh, S.-Y., et al., *Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides*. Chemical Engineering Journal, 2011. **172**(2): p. 641-646.
37. Fan, J., et al., *Mackinawite (FeS) activation of persulfate for the degradation of p-chloroaniline: surface reaction mechanism and sulfur-mediated cycling of iron species*. Chemical Engineering Journal, 2018. **333**: p. 657-664.
38. Chen, H., et al., *Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (Mackinawite)*. Chemical Engineering Journal, 2017. **313**: p. 498-507.
39. He, J., et al., *Magnetic ball-milled FeS@biochar as persulfate activator for degradation of tetracycline*. Chemical Engineering Journal, 2021. **404**: p. 126997.
40. Sühnholz, S., F.-D. Kopinke, and K. Mackenzie, *Reagent or catalyst? – FeS as activator for persulfate in water*. Chemical Engineering Journal, 2020. **387**: p. 123804.
41. Kutsuna, S. and H. Hori, *Rate constants for aqueous-phase reactions of SO_4^- with $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ and $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ at 298 K*. International Journal of Chemical Kinetics, 2007. **39**(5): p. 276-288.
42. Maruthamuthu, P., S. Padmaja, and R.E. Huie, *Rate constants for some reactions of free radicals with haloacetates in aqueous solution*. International Journal of Chemical Kinetics, 1995. **27**(6): p. 605-612.

43. Padmaja, S., P. Neta, and R.E. Huie, *Rate constants for some reactions of inorganic radicals with inorganic ions. Temperature and solvent dependence*. International Journal of Chemical Kinetics, 1993. **25**(6): p. 445-455.
44. Driver, S.J. and E.M. Perdue, *Acidic functional groups of suwannee river natural organic matter, humic acids, and fulvic acids*, in *Advances in the physicochemical characterization of dissolved organic matter: Impact on natural and engineered systems*, F. Rosario-Ortiz, Editor. 2014, American Chemical Society. p. 75-86.
45. Reschetilowski, W., *Grundlagen der heterogenen Katalyse*, in *Einführung in die Heterogene Katalyse*. 2015, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 47-66.
46. Zhao, L., et al., *Comparison of the sorption behaviors and mechanisms of perfluorosulfonates and perfluorocarboxylic acids on three kinds of clay minerals*. Chemosphere, 2014. **114**: p. 51-58.
47. Bebie, J., et al., *Surface charge development on transition metal sulfides: An electrokinetic study*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998. **62**(4): p. 633-642.
48. Van den Bergh, M., et al., *Highly Selective removal of perfluorinated contaminants by adsorption on all-silica zeolite beta*. Angewandte Chemie International Edition, 2020. **59**(33): p. 14086-14090.
49. Bruton, T.A. and D.L. Sedlak, *Treatment of perfluoroalkyl acids by heat-activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation*. Chemosphere, 2018. **206**: p. 457-464.
50. Yin, P., et al., *Activated persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid (PFOA) in groundwater under acidic conditions*. International journal of environmental research and public health, 2016. **13**(6): p. 602.
51. Lee, Y., et al., *Decomposition of perfluorooctanoic acid by microwaveactivated persulfate: Effects of temperature, pH, and chloride ions*. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2012. **6**(1): p. 17-25.
52. Bao, Z.-C. and J.R. Barker, *Temperature and ionic strength effects on some reactions involving sulfate radical $[\text{SO}_4^{\cdot-}(\text{aq})]$* . The Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(23): p. 9780-9787.
53. Monk, D.J., D.S. Soane, and R.T. Howe, *A review of the chemical reaction mechanism and kinetics for hydrofluoric acid etching of silicon dioxide for surface micromachining applications*. Thin Solid Films, 1993. **232**(1): p. 1-12.
54. Vithanage, M., et al., *Modeling sorption of fluoride on to iron rich laterite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. **398**: p. 69-75.
55. Reynolds, D.S. and K.D. Jacob, *Method for determination of fluorine in phosphate rock and phosphatic slags*. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 1931. **3**(4): p. 366-370.

56. Heerah, K., et al., *Benchtop ^{19}F NMR spectroscopy as a practical tool for testing of remedial technologies for the degradation of perfluorooctanoic acid, a persistent organic pollutant*. Magnetic Resonance in Chemistry, 2020. **58**(12): p. 1160-1167.
57. Costanza, J., et al., *PCE oxidation by sodium persulfate in the presence of solids*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(24): p. 9445-9450.
58. Gu, X., et al., *Oxidation of 1,1,1-trichloroethane stimulated by thermally activated persulfate*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011. **50**(19): p. 11029-11036.
59. Ghosh, K. and M. Schnitzer, *Macromolecular structures of humic substances* Soil Science, 1980. **129**(5): p. 266-276.
60. Huie, R.E. and C.L. Clifton, *Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radical, $\text{SO}_4^{\cdot-}$, with anions*. The Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(23): p. 8561-8567.
61. Herrmann, H., A. Reese, and R. Zellner, *Time-resolved UV/VIS diode array absorption spectroscopy of $\text{SO}_x^{\cdot-}$ ($x=3, 4, 5$) radical anions in aqueous solution*. Journal of Molecular Structure, 1995. **348**: p. 183-186.
62. Løgager, T., K. Sehested, and J. Holcman, *Rate constants of the equilibrium reactions $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{NO}_3^{\cdot}$ and $\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{NO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^{\cdot}$* . Radiation Physics and Chemistry, 1993. **41**(3): p. 539-543.
63. Lutze, H.V., et al., *Degradation of chlorotriazine pesticides by sulfate radicals and the influence of organic matter*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(3): p. 1673-1680.
64. Wacławek, S., et al., *Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review*. Chemical Engineering Journal, 2017. **330**: p. 44-62.
65. Xu, J., et al., *Reactivity, selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zerovalent iron with different properties*. Environmental Science & Technology, 2019. **53**(10): p. 5936-5945.
66. Cradlebaugh, J.A., et al., *Large primary kinetic isotope effects in the abstraction of hydrogen from organic compounds by a fluorinated radical in water*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2004. **2**(14): p. 2087-2091.
67. Crincoli, K.R., C. Green, and S.G. Huling, *Sulfate radical scavenging by mineral surfaces in persulfate-driven oxidation systems: Reaction rate constants and implications*. Environmental Science & Technology, 2020. **54**(3): p. 1955-1962.
68. Hamid, H. and L.Y. Li, *Fate of perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage sludge during microwave-assisted persulfate oxidation treatment*. Environmental Science and Pollution Research, 2018. **25**(10): p. 10126-10134.

Supplementary material

Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator

*Sarah Sühnholz^{*a,c}, Alina Gawel^b, Frank-Dieter Kopinke^a and Katrin Mackenzie^a*

^aHelmholtz Centre for Environmental Research - UFZ, Department of Environmental Engineering, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, Germany

^bFraunhofer Institute for Environmental, Safety, and Energy Technology UMSICHT, Division Energy, Osterfelder Straße 3, D-46047 Oberhausen, Germany

^cIntrapore GmbH, Katernberger Str. 107, D-45327 Essen, Germany

Corresponding Author

*Email: sarah.suehnholz@ufz.de. Phone: +49 3412351584.

Content

1 Groundwater and sediment analysis.....	2
1.1 Groundwater and tapwater analysis.....	2
1.2 Sediment analysis.....	3
2 Fluoride balance studies.....	4
3 Material characterization	5
4 Sorption of PFOA	6
4.1 Adsorption of PFOA on various iron minerals.....	6
4.2 Influence of the water constituents on PFOA adsorption on FeS.....	7
4.3 Adsorption of NOM on FeS	8
5 Influence of reaction conditions on PFOA degradation in pure water.....	9
6 Influence of the water constituents on PFOA degradation by FeS-activated PS	10
7 Fate of perfluoroalkyl radicals – analysis of headspace products.....	11
8 Influence of real water and sediment on PFOA degradation.....	15
9 Estimation of cost demands.....	17

1 Groundwater and sediment analysis

On-site groundwater parameters were collected using multi-meter measurement devices (WTW, Germany).

Analysis of various anions and cations were performed (according to DIN standards: DIN EN ISO 10304-1: 2009-07 (anions) and 17294-2: 2005-02 (cations)) and listed in Table S1.

The sediment sample from a PFAS-contaminated field site in North Rhine-Westphalia, Germany from a depth of 17-20 m below ground was analyzed for the particle size distribution and leachable compounds.

1.1 Groundwater and tapwater analysis

Table S1: Anion and cation concentrations in the groundwater sample from North Rhine-Westphalia, Germany and the tapwater used in this study in mg L⁻¹.

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	pH
Tapwater	36.8	1.7	127.2	78.2	5.7	11	21.7	7
Groundwater	2.8	17	29	7.4	2.1	5.6	4.5	5

Table S2: Concentrations of perfluorinated compounds in the groundwater sample from North Rhine-Westphalia, Germany in µg L⁻¹.

Compound	measured method	concentration
Perfluorobutanoic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.098
Perfluorobutansulfonic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.026
Perfluoropentanoic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.29
Perfluoropentansulfonic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.047
Perfluorohexanoic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.26
Perfluorohexansulfonic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.48
Perfluoroheptanoic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.2
Perfluoroheptansulfonic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.011
Perfluorooctanoic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.11
Perfluorooctansulfonic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.12
1H, 1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonic acid	DIN 38407-42:2011-03	0.24

1.2 Sediment analysis

1.2.1 Particle size distribution

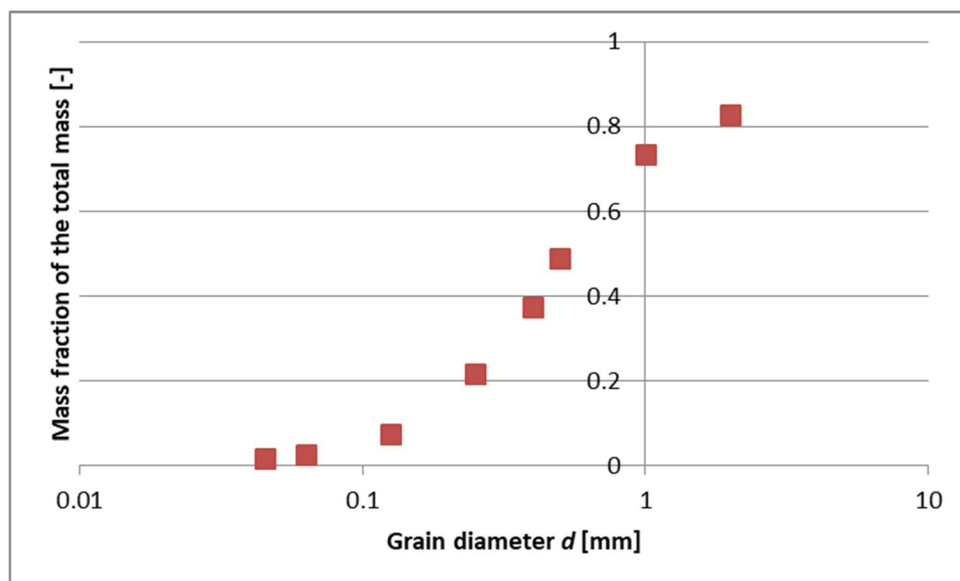


Figure S1: Representation of the particle size distribution of the sediment from the trial site.

The sediment consists mainly of medium sand with a share of 40 %. The remaining fractions are very coarse sand (15 %), coarse sand (25 %) and fine sand and smaller (20 %).

1.2.2 Leachable compounds

Experimental: In order to determine leachable compounds of the sediment, 5 g of the original sediment was shaken for several days in 50 mL deionized water. Subsequently, 1 mL of the suspension was filtrated with a 0.2 μm syringe filter (glass-fiber membrane, Sartorius) and analyzed *via* ion chromatography (Dionex IC DX 500, equipped with IonPac AS11-HC column, 4 x 250 mm), dissolved organic carbon (DOC) (Shimadzu–5050A TOC analyzer) and total organic carbon (TOC) analyzer (C-Mat 5500, Ströhlein, Germany). Dissolved iron content and pH were measured. The experiment was done in triplicate.

Results: The total amount of leachable compounds in the sediment is $< 0.1 \text{ mg g}^{-1}$ (Table S3). Therefore, only a low quenching effect of the sediment by leachable compounds is to be expected in the application studies.

Table S3: Measured leachable compounds referred to sediment concentration in mg g^{-1} . Experiment was done in triplicate.

Chloride	Nitrate	Sulfate	Iron	DOC	TOC	pH
0.0076 ± 0.0003	0.011 ± 0.001	0.03 ± 0.002	$< \text{LOD}$	$< \text{LOD}$	0.3	6.44 ± 0.07

2 Fluoride balance studies

Experimental: In order to determine whether the presence of FeS and sodium peroxydisulfate (PS) influences fluoride measurements, experiments with 2.5 g L⁻¹ FeS, 2.5 g L⁻¹ PS and 5 mg L⁻¹ fluoride were conducted. The samples were shaken for one week in PE-Vials, after which fluoride was measured *via* ion chromatography. Furthermore, the influence of the glass surface on fluoride recovery was investigated with 5 mg L⁻¹ at pH 7, 3 and 1, using glass vials with 60 mL volume and 40 mL of aqueous solution.

Results: As the fluorine balance during the PFOA degradation experiments could not be closed, it was tested how the components of the reaction affected the fluoride measurements after one week. The results are shown in Table S4 for FeS and PS influence.

Table S4: Measurable fluoride concentrations in presence of the reagents applied in this study after one week equilibration time.

Sample	FeS concentration	PS concentration	pH	Fluoride concentration start	Fluoride concentration end
Fluoride	0	0	1	5.0 mg L ⁻¹	5.0 mg L ⁻¹
Fluoride + FeS	2.5 g L ⁻¹	0	1	4.3 mg L ⁻¹	3.6 mg L ⁻¹
Fluoride + FeS + PS	2.5 g L ⁻¹	2.5 g L ⁻¹	1	4.3 mg L ⁻¹	2.6 mg L ⁻¹

The results clearly show that a gap in the fluorine balance is already created by FeS addition. This effect is even more pronounced if PS is added to the system. This observation implies a systematic underestimation of measured fluoride yields in the PFOA degradation experiments. The influence of the glass vials is even more pronounced. At pH 7 all fluoride, and at pH 3 90 % of the fluoride could be recovered after one week. In contrast, at pH 1 only 15 % was regained. This indicates an immense underestimation of fluoride yields during the degradation experiments.

3 Material characterization

Experimental: In order to determine whether the FeS changes over time during the reaction with sodium peroxydisulfate (PS), experiments with 1 g L⁻¹ FeS and 30 g L⁻¹ PS were conducted. After 24 h reaction the FeS was filtrated, dried and measured via XRD.

Results: The powder diffractogram marked in purple (FeS before reaction) shows a strongly pronounced reflex at a diffraction angle of $2\theta = 43$ and two moderately pronounced reflexes at diffraction angles $2\theta = 30, 33$ and 53 . Furthermore, three weakly pronounced reflexes can be seen at diffraction angles $2\theta = 57, 64$ and 71 . The powder diffractogram marked in red (FeS after reaction) shows almost identical reflections to the original diffractogram. Consequently,

these two samples must be the same substance and the crystal structure was not affected by the reaction.

If the two diffractograms are compared with the reference diffractogram of Troilite, an agreement of the above-mentioned reflections of both measured diffractograms with the reference diffractogram of Troilite is also clearly visible there. However, both spectra also show a reflex at a diffraction angle of $2\theta = 45$. Furthermore, a weak reflection can be seen at a diffraction angle of $2\theta = 65.0$. Comparing with the Fe(0) reference diffractograms, it is clear that it is probably a mixture of FeS and Fe(0). The reason why Fe(0) is present in the samples is unclear. It is possible that this is due to the manufacturing process of the iron sulfide. A possible explanation would be that the iron sulfide was synthesized by fumigating nano- or micro-iron with sulfide-containing gases, thus forming an iron sulfide layer on the surface of the particles, whereby the iron core remains.

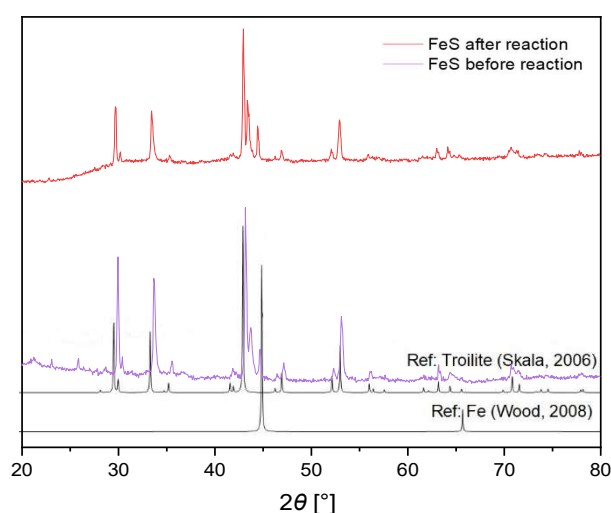


Figure S2: XRD results of iron(II) sulfide samples before and after reaction with persulfate with reference spectra.

4 Sorption of PFOA

4.1 Adsorption of PFOA on various iron minerals

Experimental: In order to determine the adsorption behavior of PFOA on FeS, maghemite, haematite and goethite, particle concentrations of 500 mg L⁻¹ and 10 mg L⁻¹ PFOA were adjusted in 30 mL PE-vials at pH = 7. The samples were equilibrated for one week at room temperature by continuous shaking. Subsequently, 1 mL of the suspension was filtered with a 0.2 µm syringe filter and the freely dissolved concentration of PFOA was measured with HPLC-MS.

Results: Figure S3 shows the loading of PFOA on different iron minerals. It can be seen that FeS has a significantly higher enrichment of PFOA on the surface at the same PFOA and particle concentrations. Since the surface of the particles also has a major influence on

sorption, the values would have to be referenced to the surface. However, there is no specific surface area for the iron oxides, as they are very small and this makes BET measurements inaccurate. Nevertheless, the trend shows that FeS adsorbs PFOA more than the iron oxides, as we assume that the SSA does not differ significantly. This supports the hypothesis that the sorption of PFOA on FeS promotes degradation, and that the ability of FeS to activate PS at the surface makes this mechanism specific to FeS.

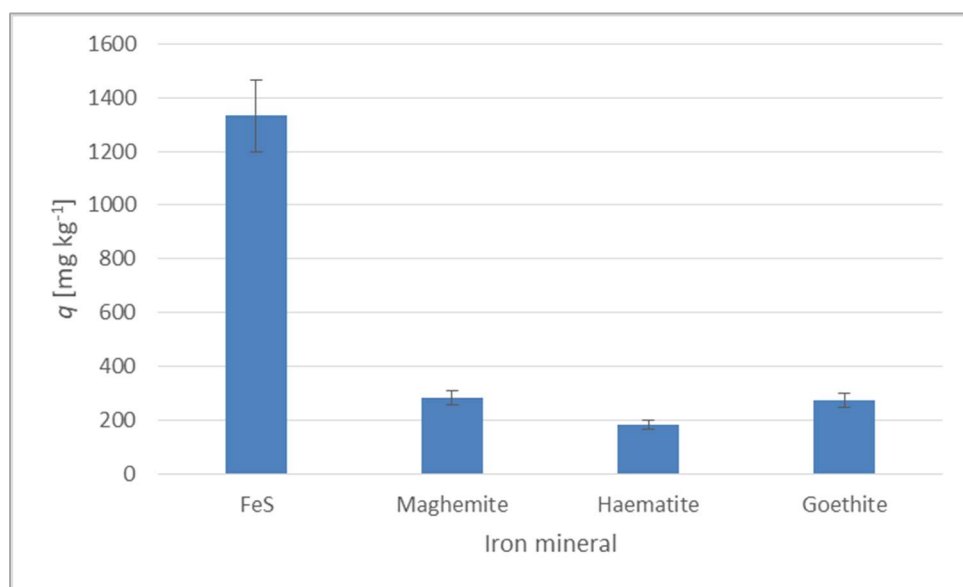


Figure S3: PFOA loadings (q) on various iron minerals ($c_{\text{particle}} = 0.5 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 7$, $c_{0,\text{PFOA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$).

4.2 Influence of the water constituents on PFOA adsorption on FeS

Experimental: In order to determine the adsorption behavior of PFOA on FeS in the presence of chloride, nitrate and NOM, particle concentrations of 500 mg L^{-1} and 1 mg L^{-1} PFOA were adjusted in 30 mL PE-vials at $\text{pH} = 7$. The samples were equilibrated for one week at room temperature by continuous shaking. Subsequently, 1 mL of the suspension was filtrated with a $0.2 \mu\text{m}$ syringe filter and the freely dissolved concentration of PFOA was measured with HPLC-MS. Afterwards, the vials were centrifuged, the supernatant discarded and the particles extracted with methanol (Sulpelco, HPLC grade).

Results: Figure S4 shows the K_D values for PFOA on FeS with various matrix components. It can be seen that the influence of NOM is small compared to the anions and interferes with the sorption of PFOA on FeS. However, this influence decreases at higher NOM concentrations. Overall, however, this influence is very low, whereby it can be said that NOM has no significant influence on the sorption of PFOA to FeS. In contrast, the anions chloride and nitrate promote sorption. Higher concentrations even increase this effect. One reason for this could be the salting-out effect. The salting-out effect is caused by the decrease of solubility of PFOA due to the increase of the ionic strength of the solution, which leads to an increased entropic driving

force for adsorption of PFOA on FeS. Another consideration is that the salts suppress the electrostatic repulsion that may occur. This has already been described for the adsorption of PFOA on activated carbon felts [1].

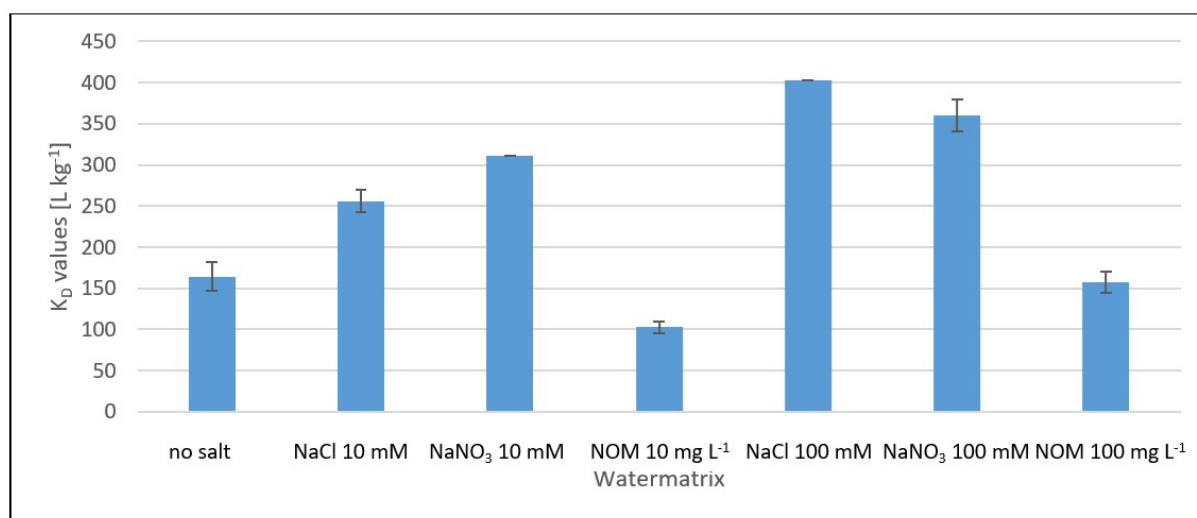


Figure S4: Adsorption coefficient of PFOA on FeS with various background salt concentration ($c_{\text{particle}} = 0.5\ g\ L^{-1}$, $pH = 7$, $c_{0,PFOA} = 1\ mg\ L^{-1}$). FeS loadings were confirmed by extraction of FeS with methanol (observed recovery between 70 and 90 %).

4.3 Adsorption of NOM on FeS

Experimental: In order to determine the adsorption behavior of NOM on FeS, particle concentrations of $18\ g\ L^{-1}$ FeS and $10\ mg\ L^{-1}$ NOM were adjusted in 20 mL vials at $pH = 7$. High FeS concentrations were used to measure a significant difference in NOM concentration before and after the adsorption. The samples were equilibrated for one day at room temperature by continuous shaking. Subsequently, the suspension was centrifuged for 10 min at 4000 rpm and the UV-VIS spectrum (250-600 nm) of the supernatant was recorded.

Results: As it can be seen in Figure S5, the adsorption of NOM on FeS is relatively low although the FeS concentration is very high. Only $3.4\ mg\ L^{-1}$ adsorb on $18\ g\ L^{-1}$ FeS, which is a loading of 0.021 wt.%. This results in a K_D value of around $32\ L\ kg^{-1}$, which is much lower than for PFOA. Furthermore, NOM concentrations in groundwater are usually lower than $10\ mg\ L^{-1}$.

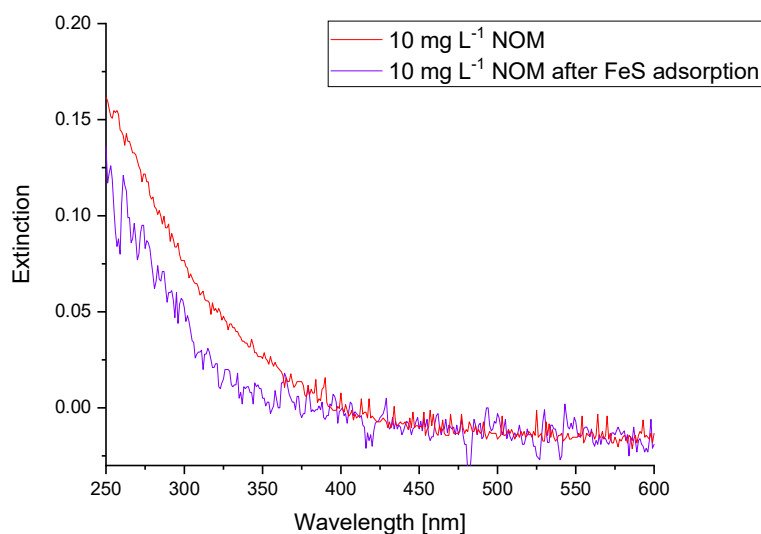


Figure S5: UV-VIS spectrum of NOM before and after adsorption on FeS.

5 Influence of reaction conditions on PFOA degradation in pure water

Figure S6 shows the PFOA concentration over time at ambient temperature with PS but without FeS.

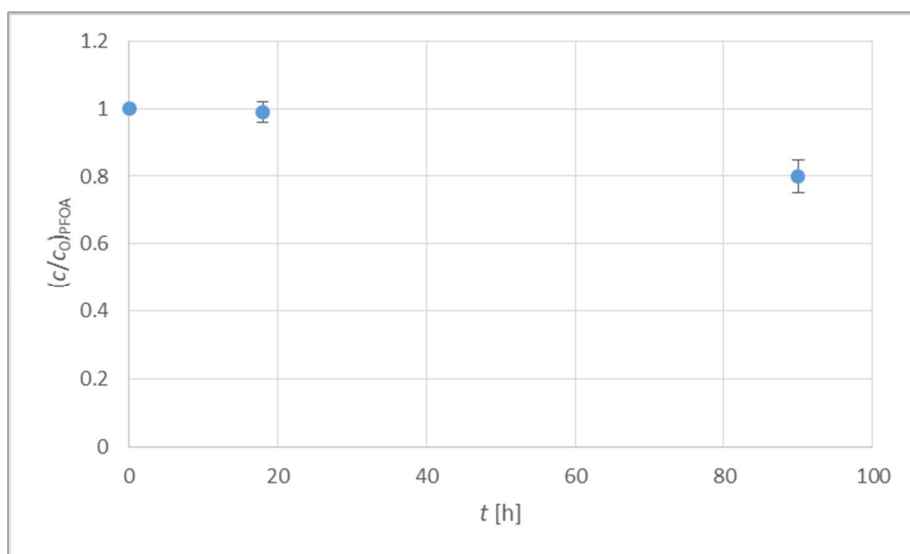


Figure S6: Control experiments of PFOA degradation with PS at ambient temperature at pH=2 ($c_{0,\text{PFOA}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $c_{0,\text{PS}} = 30 \text{ g L}^{-1}$).

An example of the pH value and iron content in solution over time is shown in Figure S7. It can be seen that the pH value decreases rapidly in the first few days and then levels off. The iron content in solution, on the other hand, increases slowly and only rises sharply at very low pH values.

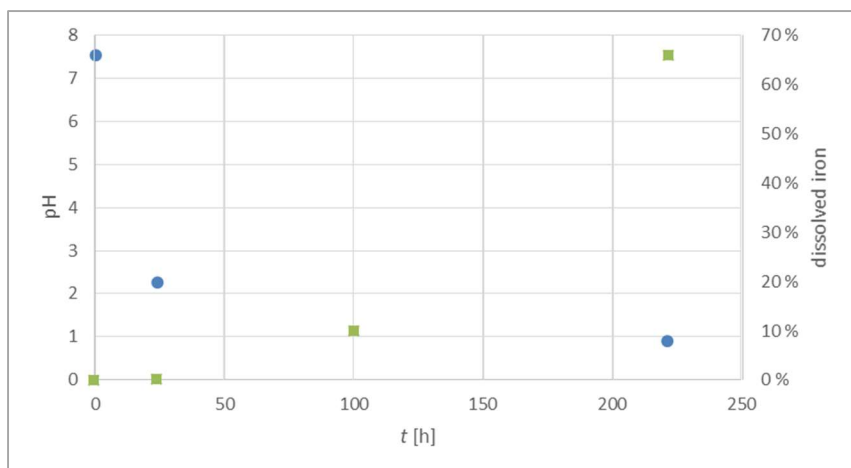


Figure S7: pH value curve (blue circles) and iron content in solution in relation to the maximum possible dissolved iron content (green squares) ($C_{0,\text{PFOA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{0,\text{FeS}} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $C_{0,\text{PS}} = 30 \text{ g L}^{-1}$).

6 Influence of the water constituents on PFOA degradation by FeS-activated PS

A comparable experiment with NaCl as a quencher was carried out using Fe(II)-citrate as PS activator in order to clarify the influence of the heterogeneous reaction on PFOA degradation.

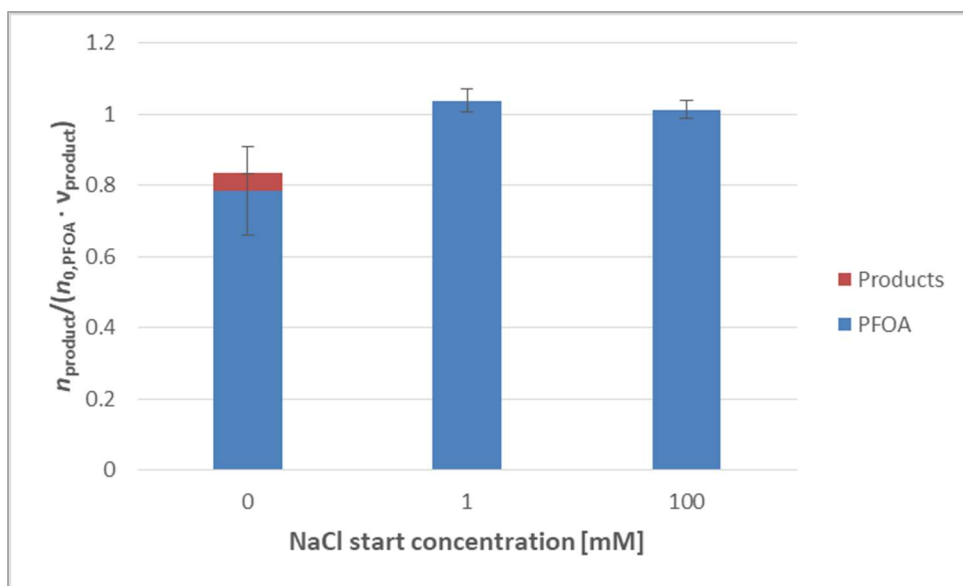


Figure S8: Influence of NaCl starting concentrations on the PFOA conversion degrees with Fe(II)-citrate-activated persulfate after 7 d of reaction time. Residual PFOA and product yields as PFOA equivalents (fluoride yield normalized to complete PFOA mineralization; v is the stoichiometric coefficient with $v = 1$ for shorter chain acids and $v = 15$ for fluoride; n is the mole number) ($C_{0,\text{PFOA}} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{0,\text{PS}} = 30 \text{ g L}^{-1}$, $C_{0,\text{Fe(II)citrat}} = 0.34 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}_{\text{start}} = 7$, $\text{pH}_{\text{final}} \leq 2$; error bars represent duplicates).

The influence of chloride upon the reaction results from the reaction of chloride with sulfate radicals. Thereby various oxidation products can occur according to reactions 1-8 [2, 3]:



7 Fate of perfluoroalkyl radicals – analysis of headspace products

This chapter comprises a number of exemplary CG-MS chromatograms which are representative of gas-phase compositions from various PFOA oxidation experiments. Characteristic ion traces were selected in order to illustrate typical product groups, e.g. $m/z = 51, 52, 69$ and 85 amu for 1H(D) -perfluoroalkanes, linear and branched perfluoroalkanes and 1Cl -perfluoroalkanes, respectively. Although all samples were initially purged with argon in order to remove O_2 , this cannot completely prevent participation of O_2 during the progress of the reaction, as the decomposition of PS generates O_2 . This may be a reason for quantitatively varying data.

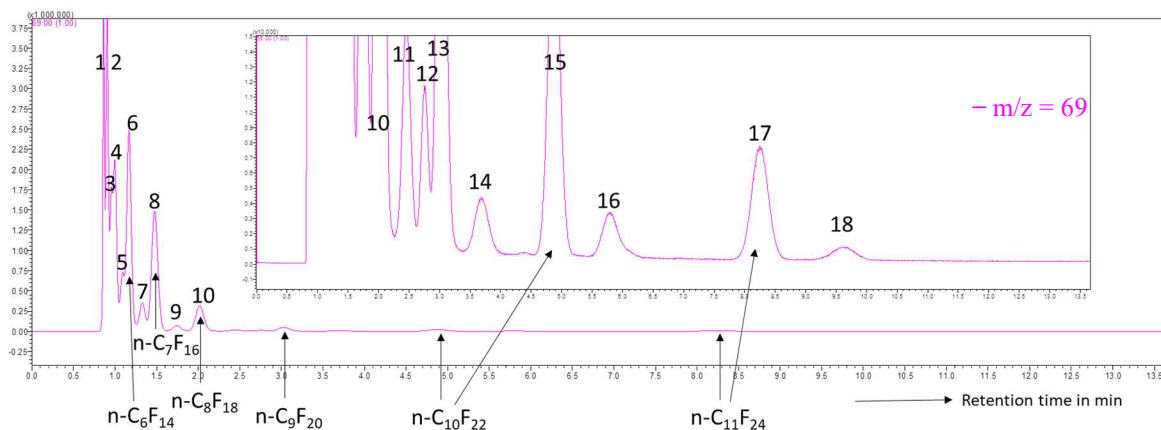


Figure S9: GS-MS analysis of the headspace phase above an aqueous solution of PFOA ($c_0 = 0.25$ mM) + PS ($c_0 = 100$ mM), $\text{pH}_0 = 2.0$, $t_{\text{reaction}} = 240$ h, volume ratio water/gas = 10:1, initially purged with Ar, $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$, conversion of PFOA = 70%, GC column: 30 m x 0.32 mm x 5 μm DB1 from J&W Scientific (Waldbronn, Germany), $T_{\text{GC}} = 30^\circ\text{C}$, 250 μL gas injection, 10:1 split ratio, MS in the SIM mode with 30 characteristic ions ($m/z = 51 - 450$), EI (70 eV), ion trace $m/z = 69$ amu presented.

Headspace sampling was done by means of gas syringes (250 μ L) at ambient temperature. Although perfluorinated hydrocarbons have high volatilities from aqueous solution, it must be assumed that higher-boiling components (e.g. $C_{12}F_{26}$ b.p. = 192°C) are discriminated against by this sampling technique, such that their relative peak areas in the gas chromatograms are smaller than their molar concentrations in the headspace. The insert shows a magnification of the original chromatogram. The ion trace $m/z = 69$ amu is characteristic of perfluoroalkanes with at least one CF_3 -group. Peaks between the series of linear chain isomers are mostly branched perfluoroalkanes.

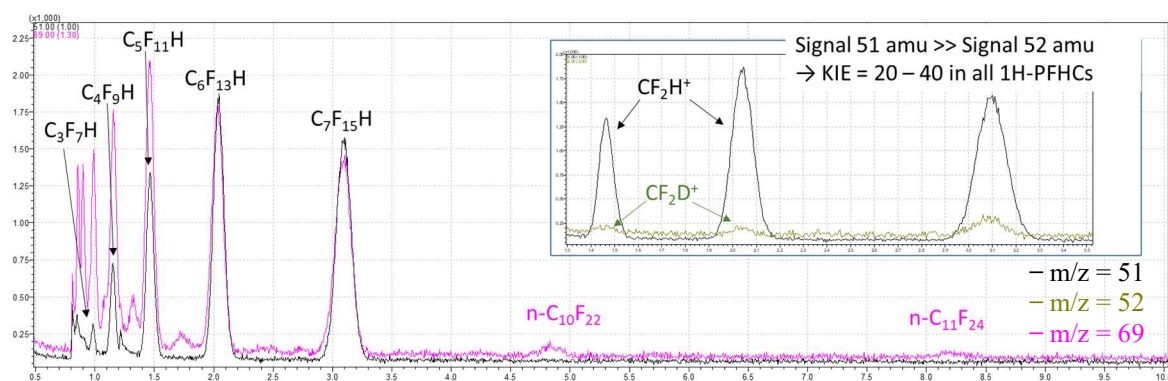


Figure S10: GS-MS analysis of the headspace phase above an aqueous suspension of PFOA ($c_0 = 0.25$ mM) + PS ($c_0 = 100$ mM) + FeS (500 mg L⁻¹), pH₀ = 5.0, $t_{\text{reaction}} = 24$ h, volume ratio water/gas = 10:1, initially purged with Ar, $T = (20 \pm 2)^\circ\text{C}$, conversion of PFOA = 25%, analytical conditions as given in the legend to Figure S9.

Figure S10 shows the homologous series of 1H(D)-perfluoroalkanes with ≤ 7 carbon atoms. The ion traces $m/z = 69$ (pink) and 51 (black) stand for CF_3^+ and CF_2H^+ as characteristic fragments of the terminal groups in the target compounds. Co-elution of these two signals indicates that the target compound contains both end groups, i.e. $CF_3-(CF_2)_m-CF_2H$. The insert shows the isotope composition of the 1H-perfluoroalkanes when a 1:1 mixture of H₂O and D₂O was applied as solvent. The ion trace $m/z = 51$ amu (CF_2H^+) dominates over $m/z = 52$ (CF_2D^+), indicating large kinetic isotope effects for the H-transfer reactions of perfluoroalkyl radicals.

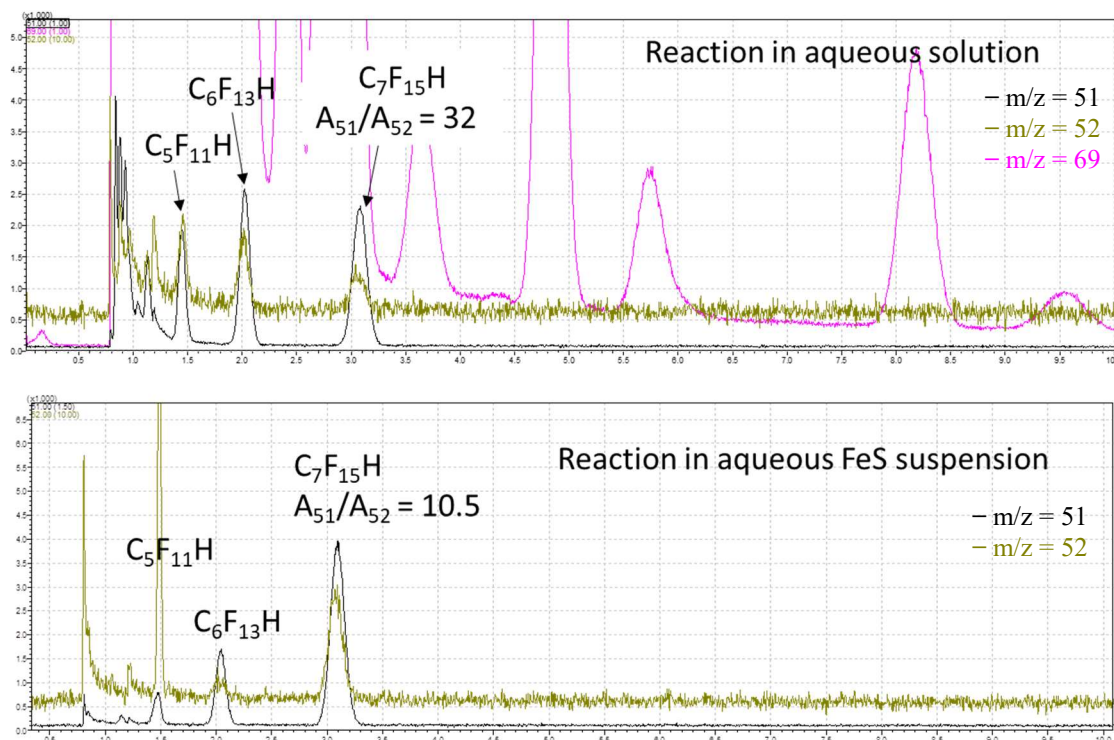


Figure S11: GS-MS analysis of the headspace samples above an aqueous suspension of PFOA. The solvent was an equimolar mixture of H₂O and D₂O. Reaction and analysis conditions as described in the legends of Figures S9 and S10.

Figure S11 shows two chromatograms of headspace samples from two PFOA oxidation experiments in an equimolar mixture of H₂O and D₂O. The first sample results from reaction in homogeneous solution at ambient temperature, the second one from reaction in a suspension with FeS as PS activator. The ion traces $m/z = 51$ and 52 amu stand for the fragment ions CF_2H^+ and CF_2D^+ , respectively. Note that 1H-perfluoroalkanes are only minor products in solution but major products in the suspension experiments. The ion trace $m/z = 69$ amu (CF_3^+ , the pink trace) represents the clearly dominant fraction of perfluoroalkanes in this sample. The high intensity of the ion trace $m/z = 52$ amu (green color) in the $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{H}$ peak from the FeS sample is an artifact, resulting from superposition with an unknown component peak.

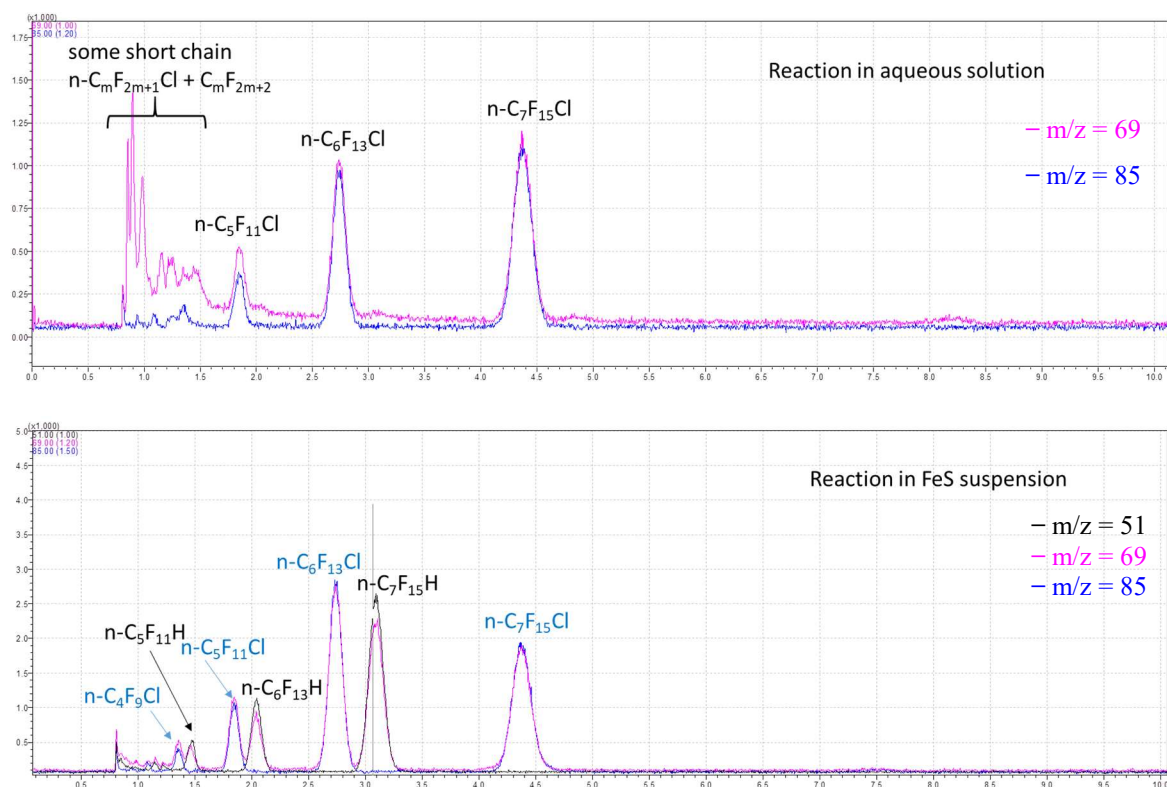


Figure S12: GC-MS analyses of the headspace phase above an aqueous solution and suspension (with FeS) of PFOA in the presence of chloride (5 mM). Reaction and analysis conditions as described in the legends of Figures S8 and S9.

Figure S12 shows two GC-MS analyses of headspace samples from two PFOA oxidation experiments in the presence of chloride. The first sample results from reaction in homogeneous solution, the second from reaction in a suspension with FeS as PS activator. The ion traces $m/z = 51$, 69 and 85 amu stand for the fragment ions CF_2H^+ , CF_3^+ and CF_2Cl^+ , respectively. The reaction in solution produces mainly 1Cl-perfluoroalkanes $\leq \text{C}_7$, whereas the FeS-containing suspension produces a mixture of 1H- and 1Cl-perfluoroalkanes, all $\leq \text{C}_7$.

In Table S5 the kinetic isotope effects (KIE) from the molar ratios of $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{H}/\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{D}$ are shown. Cradlebaugh et al. (2004) have measured KIEs for H-abstraction by perfluoroalkyl radicals from a series of organic substrates in water [4]. They also observed unusually high KIEs up to 19.6 for acetic acid (CH_3COOH vs. CD_3COOH). This is in line with our present findings with water as H-donor molecule. Such high values are outside the generally accepted semi-classical limit of H/D-transfer effects, based on zero-point-energy difference in O-H vs. O-D bonds ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} \leq 7$ at 25°C) resulting from possible tunneling effects [4].

Table S5: Kinetic isotope effects k_H/k_D for the abstraction of hydrogen by n-perfluoroalkyl radicals in an equimolar mixture of H₂O and D₂O.

m in radical n-C _m F _{2m+1} •	$k_H/k_D = A_{51}/A_{52}$ which is the ratio of peak areas for m/z = 51 (CF ₂ H ⁺) and 52 amu (CF ₂ D ⁺) in the respective GC peaks of 1H(D)-n-C _m F _{2m+1} (compare with Figure S10)	
	Homogeneous solution	FeS suspension
7	36 ± 4	15 ± 5 10.5 ± 1 with chloride
6	24 ± 3	40 ± 10 19 ± 2 with chloride
5	27 ± 5	28 ± 5
4	25 ± 3	n.d.

8 Influence of real water and sediment on PFOA degradation

For all degradation experiments, concentrations of oxidation intermediates (shorter-chain perfluorinated carboxylic acids) after the reaction time of 7 d were measured in addition to PFOA (PFHA = Perfluoroheptanoic acid, PFHxA = Perfluorohexanoic acid, PFPA = Perfluoropentanoic acid, PFBA = Perfluorobutanoic acid). Results are shown in Figure S13 when using site water and sediment.

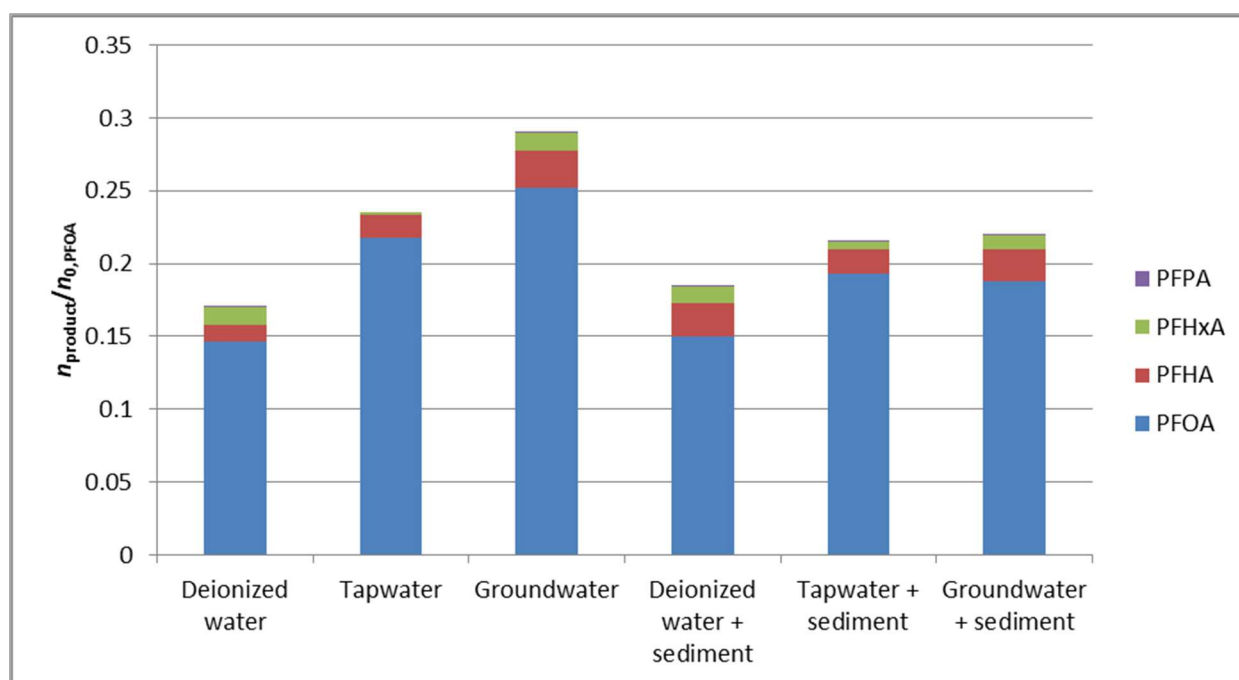
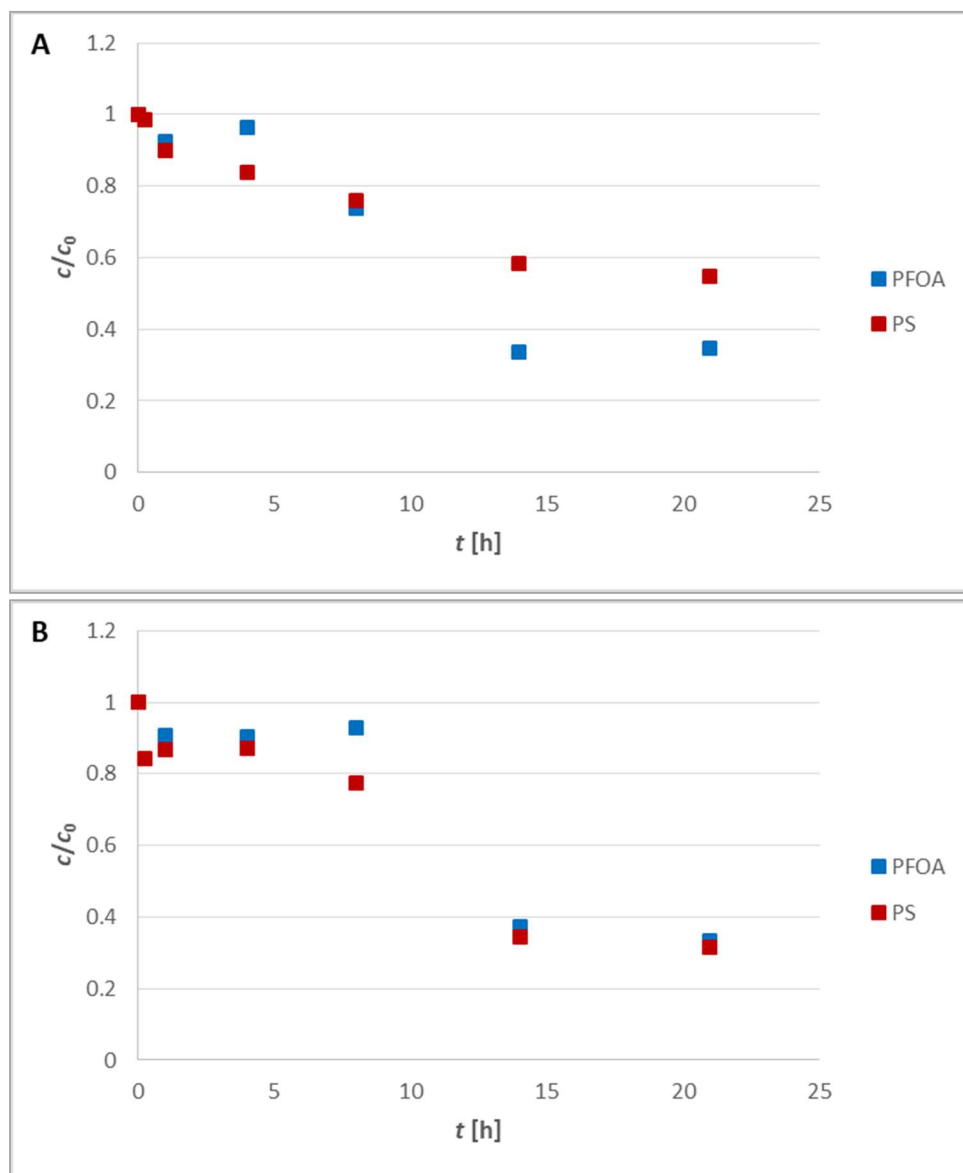


Figure S13: Residual PFOA and product yields after oxidation of PFOA with FeS-activated persulfate in various water matrices without and with addition of site sediment ($c_{0,PFOA} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $c_{0,FeS} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $c_{0,PS} = 30 \text{ g L}^{-1}$, $c_{sediment} = 100 \text{ g L}^{-1}$, $t_r = 220 \text{ h}$).

The experiment with deionized water was repeated with various commercially available FeS samples. The results are shown in Figure S14A-C. The figure shows that different FeS samples react differently. The FeS from Alfa Aesar activates PS continuously and the PFOA decomposition is also continuous (Fig. S14A). The two samples from Tributecc are also

significantly different. While one does not activate at all (Fig. S14C), the other starts very slowly at first and activates the PS later much faster (Fig. S14B). In all cases the PS activation stops after some time, which results in stagnation of PFOA degradation. The conclusion is that the mineral characteristics (e.g. crystal morphology) of the FeS are crucial for the degradation of PFOA.



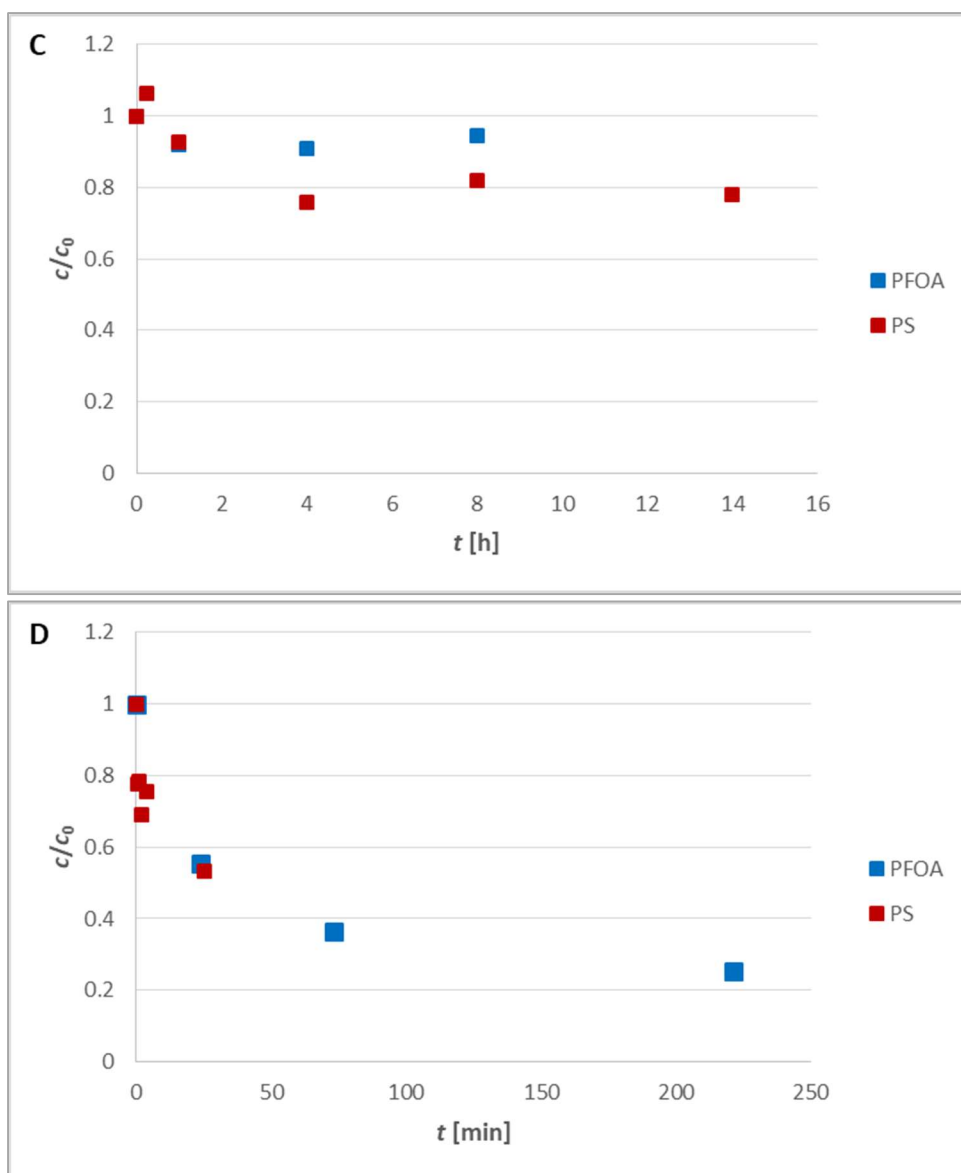


Figure S14: PFOA degradation by FeS-activated PS and PS degradation with various FeS: (A) Alpha Aesar, (B) and (C) Tributecc, and (D) Fluka as supplier ($C_{0,PFOA} = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $C_{0,FeS} = 1 \text{ g L}^{-1}$, $C_{0,PS} = 30 \text{ g L}^{-1}$, $pH_{start} = 7$ and $pH_{final} \leq 2$).

9 Estimation of cost demands

In addition to its physical or chemical efficacy, any process has to be economically feasible to reach market maturity. Therefore, treatment of PFOA-contaminated water using FeS-activated PS should be analysed in comparison with other available technologies, although this work is still in an early stage. Thereby, mainly the market prices for FeS and PS are considered, as the majority of additional costs accrue similarly for other technologies (e.g. reactor or injection/infiltration technology) and varies depending on the location of the field application. Nevertheless, assuming the use of 30 g L^{-1} PS (about $1 \text{ \$ kg}^{-1}$ according to www.alibaba.com) and 1 g L^{-1} FeS (about $2 \text{ \$ kg}^{-1}$ according to www.alibaba.com) for 1 ppm PFOA in water, it results costs for chemicals of about $32 \text{ \$ m}^{-3}$ of treated water. These costs can be further

decreased by re-usage of unconverted PS and use of FeS as a catalyst rather than a reagent. No additional costs for physical activation of PS, e.g. by heat or irradiation, arise. According to Nzeribe *et al.* [5], the costs of other approaches for PFAS removal range from 3 (plasma-assisted degradation and advanced reduction processes) to 1813 \$ m⁻³ (photochemically with UV/Fe-TiO₂). Energy demand was found to be lowest for plasma-assisted degradation (15 kWh m⁻³) and highest for photochemical and ultrasound treatments (up to 20,000 kWh m⁻³) [5]. Based on this comparison, cost demands of the PS/FeS system lie within a reasonable range. Furthermore, the broad scope of application and the comparatively simple necessary technical equipment render the technology particularly appealing. However, these are only initial estimates, as they represent only laboratory tests. Regarding field applications this price estimation needs to be re-adjusted.

References

1. Saeidi, N., F.-D. Kopinke, and A. Georgi, *Understanding the effect of carbon surface chemistry on adsorption of perfluorinated alkyl substances*. Chemical Engineering Journal, 2020. **381**: p. 122689.
2. Bruton, T.A. and D.L. Sedlak, *Treatment of perfluoroalkyl acids by heat-activated persulfate under conditions representative of in situ chemical oxidation*. Chemosphere, 2018. **206**: p. 457-464.
3. Waclawek, S., et al., *Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review*. Chemical Engineering Journal, 2017. **330**: p. 44-62.
4. Cradlebaugh, J.A., et al., *Large primary kinetic isotope effects in the abstraction of hydrogen from organic compounds by a fluorinated radical in water*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2004. **2**(14): p. 2087-2091.
5. Nzeribe, B.N., et al., *Physico-Chemical Processes for the Treatment of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019. **49**(10): p. 866-915.

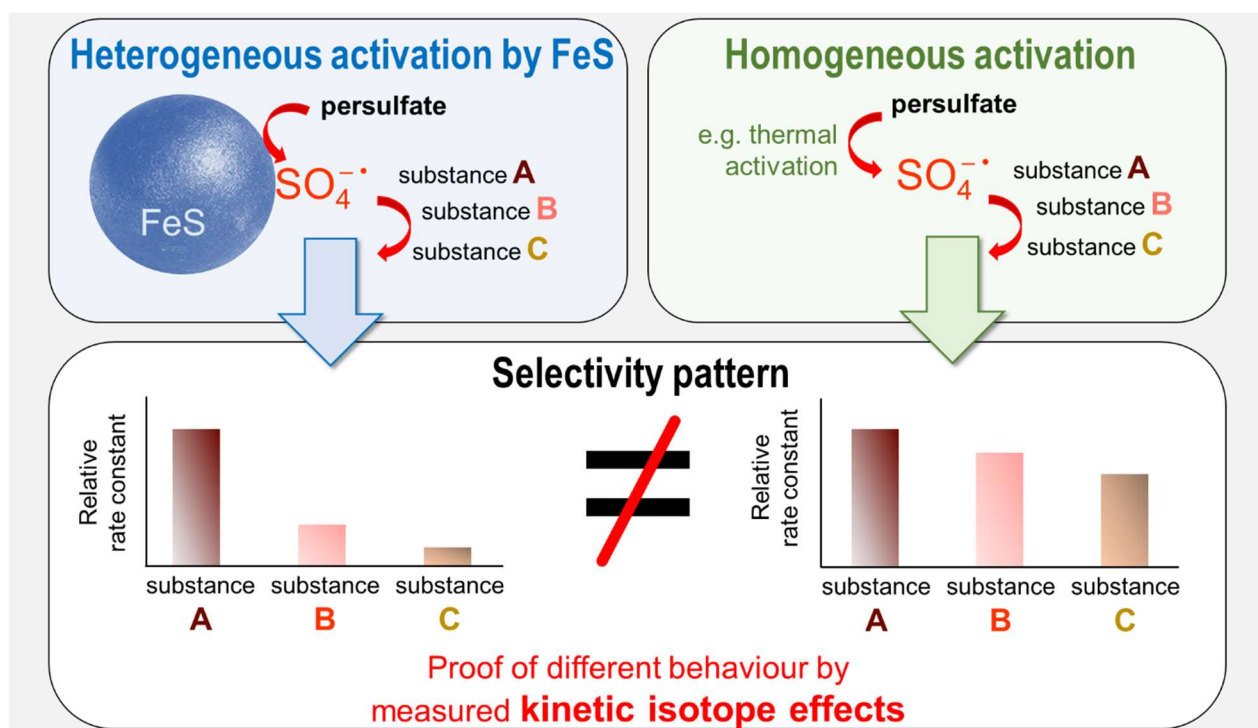
3.3 Heterogeneous activation of persulfate by FeS – Surface influence on selectivity.

Sarah Sühnholz^{*a,b}, Frank-Dieter Kopinke^a and Katrin Mackenzie^a

^aHelmholtz Centre for Environmental Research - UFZ, Department of Environmental Engineering, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, Germany

^bIntrapore GmbH, Katernberger Str. 107, D-45327 Essen, Germany

Graphical Abstract



Abstract

Recently, several studies have been published on sulfate radicals as strong oxidants and methods of their generation. A shift from homogeneous to heterogeneous methods can be observed for persulfate activation as a means of generating sulfate radicals. However, to date, the influence of the surface on the radical chemistry has not been examined in detail.

In the present study, homogeneous persulfate activation methods (elevated temperature and dissolved iron(II)) are compared with heterogeneous activation by FeS. The selectivity patterns for the oxidation of chlorinated ethenes, ethanes and benzenes differ notably depending on the persulfate activation method. The obtained kinetic data are in conformity with the hypothesis that sulfate radicals generated at the FeS surface have different selectivities than freely dissolved radicals. The assumption of different reactive species is further confirmed by the determination of hydrogen kinetic isotope effects (H-KIEs) for the oxidation of methanol isotopologues with sulfate radicals using the set of activation methods. The H-KIE obtained in the heterogeneous system ($\text{H-KIE}_{\text{FeS}} = 3.0 \pm 0.3$) is significantly higher than for the homogeneous system ($\text{H-KIE}_{\text{hom}} = 2.3 \pm 0.1$). This leads us to the conclusion that sulfate radicals generated on the FeS surface react as surface-associated radicals, which show a different selectivity pattern than freely dissolved radicals.

Furthermore, the apparent second-order rate constants in homogenous solution at ambient temperature, ranging from $5 \cdot 10^7$ to $1.7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, were determined for the reaction of sulfate radicals with various chlorinated hydrocarbons under study.

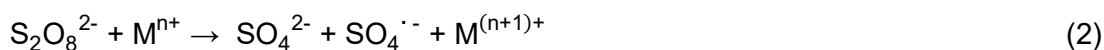
KEYWORDS: persulfate activation; surface-associated sulfate radicals; iron sulfide; hydrogen kinetic isotope effects; second-order rate constants

1 Introduction

Increasing environmental awareness and still countless cases of polluted environmental compartments have led to a wide range of publications on chemical remediation methods in recent years [1-3]. Many of them are devoted to advanced oxidation processes (AOPs) in water, most of which use hydroxyl radicals ($\text{OH}\cdot$) as oxidants [4]. As a 'newer oxidant', research is increasingly focusing on sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) [5, 6]. Both radicals are among the strongest oxidizing agents, with standard reduction potentials for $\text{OH}\cdot/\text{H}_2\text{O}$ of about 2.73 V and for $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}$ of about 2.44 V [7]. While hydroxyl radicals react mostly via hydrogen abstraction or addition to double bonds, sulfate radicals are capable of one-electron transfer reactions in addition to hydrogen abstraction, which allows them to react with substances which are nonreactive towards hydroxyl radicals [8]. Sulfate radicals are highly electrophilic and allow fast reactions with electron-rich compounds, such as various benzenes, via the electron-transfer mechanism, which is however significantly slowed down by electron-withdrawing substituents such as chlorine, nitro or cyano substituents [9]. These substituent effects are much more pronounced than in the reaction with hydroxyl radicals, which leads to the statement that sulfate radicals react more selectively [8, 9]. Overall, there are a number of studies on the reactivity of sulfate radicals with compounds of various structures and with different functional groups, which have also been supported with modeling attempts [10-16]. In general, for the hydrogen abstraction, the reaction rate constants decrease with the strength of the attacked C-H bonds and increase with the number of C-H bonds in the target molecule [11, 12, 15]. For the electron transfer from the substrate molecule to the sulfate radical, the availability of π -electrons in double bonds or aromatic groups is required [13, 15]. In this case, the reaction rate constants correlate mostly with the energy of the highest occupied molecular orbitals (E_{HOMO}) (or the difference between the energies of the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}) and E_{HOMO}) and the charge density at the most probable electron transfer site in the compounds [14-16]. In comparison to electron transfer reactions, hydrogen abstraction by sulfate radicals is usually much slower. For most compounds, the rate constant of hydrogen abstraction is at least one order of magnitude lower for sulfate radicals compared to hydroxyl radicals [11, 17].

In order to generate the above-mentioned sulfate radical anions, peroxydisulfate (PS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) activation can be used [5, 6]. This can be done either by energy input or single electron transfer to PS. By thermal activation or UV irradiation, PS is split into two free radicals (eq. 1), whereas the redox reaction only creates one radical per PS molecule (eq. 2) [18].





Since thermal or irradiation-induced activation of PS can be expensive or difficult to implement in some processes, activation via electron transfer has recently received increasing attention [19-23]. Redox-active iron species such as zero-valent iron (ZVI), dissolved Fe^{2+} and iron minerals have been most frequently studied for PS activation [5, 24-29]. The issue here, however, is that dissolved Fe^{2+} also reacts with sulfate radicals ($k = 9.9 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [30]) and thus acts as competitor for the generated sulfate radicals, which may significantly lower the overall efficiency for pollutant degradation.

One way to overcome this challenge is to use a poorly water-soluble iron source like FeS [31-35]. Initially, FeS was reported to activate PS only as a slowly leaching Fe^{2+} source which initiates sulfate radical formation by homogenous reaction according to eq. (2) [31, 32]. However, since the reaction also takes place under basic and neutral pH conditions where FeS is almost insoluble, the assumption of a purely homogeneous activation mechanism needed to be discarded. In addition, it was found that the kinetics of FeS dissolution is slow since even after 100 h only 10% of the FeS was dissolved under strongly acidic reaction conditions [35, 36]. Recent findings furthermore indicate that the activation of PS on the surface of FeS takes place catalytically by surface-assisted homolytic bond cleavage [34, 35]. This was determined by measuring the radical yield, which was 1.6 mol $\text{SO}_4^{\cdot-}$ per mol $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ indicating homolytic cleavage of the PS molecule [35]. A stoichiometric reaction of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ with Fe^{2+} could generate one mole per mole at most. These results also argue against the formation of Fe^{4+} , which was recently found as a reactive species in homogeneous PS activation with dissolved Fe^{2+} [5, 37, 38], since Fe^{4+} reacts mainly via a one-electron transfer to Fe^{3+} [39, 40] and thus would also give rise to a radical yield of at most one mole per mole. In contrast to PS, when peroxymonosulfate (PMS) was activated with FeS, Fe^{4+} species were found to be one of the reactive species [41], thus the activation of PMS was not investigated in this work. The present work is focussed exclusively on the activation of PS.

In addition, the highly recalcitrant water pollutant perfluorooctanoic acid (PFOA) was degraded by FeS-activated PS even when radical quenchers were present in the water matrix [36]. This led to the hypothesis that the sulfate radicals are formed directly on the FeS surface in close vicinity of the adsorbed PFOA. The actual reaction site at or near the surface is thus decoupled from any quenching reaction which would occur in solution [36]. Thus, FeS can activate PS heterogeneously, and the surface plays a role in the selectivity of the radicals. Through sorption at the surface, locally higher pollutant concentrations can be achieved, which can lead to a change in substrate reactivity. Furthermore, sulfate radicals which are surface-associated could well have a different selectivity compared to freely dissolved sulfate radicals. Their lower

mobility at the surface or a change in their electronic structure due to the surface influence could lead to the observed differences.

A powerful tool for characterizing selectivities of different radical species is to determine the hydrogen kinetic isotope effects ($\text{H-KIE} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$), i.e. the ratio of rate constants for conversion of isotopologues of a substrate molecule [42]. Since a C-H bond is slightly weaker than a C-D bond (by about 5 kJ mol^{-1}), different reaction rate constants occur for H or D abstraction depending on the reactive species [43]. This difference is variable for various reactive species [44]. Hydroxyl radicals, for example, differentiate little between a C-H and a C-D bonds in the water phase [42]. Sulfate radicals, on the other hand, are more selective, so that H-abstraction proceeds significantly faster than D-abstraction [35]. Thus, based on the ratio of the reaction rate constants of H- and D-abstraction, differences in the type of reactive species can be identified [44]. In the present study, this method was applied in order to compare the selectivities of reactive species resulting from the homogeneous and FeS-catalyzed activation of PS. This influence has not yet been considered in the literature and is the subject of this work. Significantly different results from homogeneous and FeS activation would be another indication that activation with FeS is of heterogeneous nature.

The objective of this study is to provide a deeper understanding of the influence of the FeS surface on the selectivity of sulfate radicals. Therefore, we used three different kinds of model substances for the comparison of the selectivity patterns: (i) chlorinated ethenes and (ii) chlorinated benzenes, which both react via the electron-transfer mechanism, and (iii) chlorinated ethanes, which are attacked by hydrogen abstraction. These substances are easy to analyze and are particularly suitable for selectivity analyses due to the large number of diverse substrate structures. In addition, the KIE of methanol oxidation with sulfate radicals was chosen in order to investigate whether the FeS surface affects the nature of the radical species, since CH_3OH and CD_3OH are expected to adsorb to FeS in a similar manner. Methanol is considered a well-suited probe molecule for KIE studies because the KIE can be determined from both (i) the reactant competition kinetics and (ii) the isotope composition of the primary oxidation product (formaldehyde). The oxidation products of the investigated chlorinated compounds were not part of this study and are described elsewhere [24, 45, 46].

2 Materials and Methods

2.1 Chemicals

1,2-Dichloroethane (1,2-DCA, 99.8%), 1,1,1,2-tetrachloroethane (1,1,1,2-TeCA, 99%), 1,1,2,2-tetrachloroethane (1,1,2,2-TeCA, 97%), *cis*-1,2-dichloroethene (*cis*-DCE, 97%), *trans*-1,2-dichloroethene (*trans*-DCE, 98%), 1,1-dichloroethene (1,1-DCE, 99%), trichloroethene (TCE, 99.5%), tetrachloroethene (PCE, 99%), 1,3-dichlorobenzene (1,3-DCB, 98%), 1,4-dichlorobenzene (1,4-DCB, 99%), 1,2,3-trichlorobenzene (1,2,3-TCB, 99%), 1,2,4-trichlorobenzene (1,2,4-TCB, 99%) and 1,2,3,4-tetrachlorobenzene (1,2,3,4-TeCB, 98%) were purchased from Sigma Aldrich. 1,1,2-Trichloroethane (1,1,2-TCA, 98%) was obtained from J & K Scientific, Belgium. 1,2,3,5-Tetrachlorobenzene (1,2,3,5-TeCB, 98%) was purchased from Riedel de Haën whereas vinyl chloride (VC, 99%) was purchased from Linde. Toluene- d_8 was obtained from Chemotrade. FeS (technical grade, $d_{50} = 20 \mu\text{m}$, $\text{SSA}_{\text{BET}} = 0.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) was received from Fluka. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (PS, >99%) was obtained from Roth whereas $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (>99%) was obtained from J.T. Baker. Benzene (SupraSolv for GC), chloroform (GC grade), chlorobenzene (CB, p.a.), 1,2-dichlorobenzene (1,2-DCB, p.a.), H_2O_2 (35%), $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (p.a.) and citric acid (CA, p.a.) were all purchased from Merck. Phenylhydrazine (>98%) was received from Lancaster and methanol isotopologues were obtained either from CDN isotopes (CHD_2OH , 98.9%), DeuChem GmbH (CD_3OH , 99.8%) or Sulpelco (CH_3OH , hypergrade for LC-MS).

2.2 Selectivity experiments

Saturated chlorinated compounds and PS (200 mM) stock solutions were prepared with deionized water. The reactions were carried out in 60 mL crimped serum bottles without pH control. In the experiments with FeS and iron(II) citrate (FeCA), 0.3 g L^{-1} FeS or 5.4 mM FeCA, respectively and a defined amount of chlorinated compound stock solution were added to 50 mL of deionized water ($c_{0,\text{each chloroethene}} = 0.12 \text{ mM}$; $c_{0,\text{each chloroethane}} = 0.03 \text{ mM}$; $c_{0,\text{each chlorobenzene}} = 0.02 \text{ mM}$). In experiments studying chlorinated ethenes, the gas phase was sampled and analyzed using a GC-MS device (GC-MS-QP2010 Shimadzu, equipped with a HP5 capillary column, carrier gas was helium). For chlorinated ethanes and benzenes, 1 mL aqueous sample (maximum 10% of the total volume over the reaction duration) was taken and extracted with chloroform (spiked with either benzene as internal standard in case of chloroethanes as target or with toluene- d_8 when chlorobenzenes were studied). The addition of 1 mL of PS stock solution to the bottles marked the reaction start (t_0). For steady mixing of the suspension, the bottles were shaken at room temperature on a horizontal shaker at 250 rpm. The experiments with thermal activation were performed at $T = 30^\circ\text{C}$ and were similar to those described above

for chlorinated ethanes and benzenes. For chlorinated ethenes, the glass vials were cooled down and equilibrated at room temperature before headspace sampling.

2.3 Kinetic isotope effects

100 mL of deionized water was spiked with 20 mM PS, 0.5 g L⁻¹ FeS, and 12 mM each of CH₃OH and CD₃OH, then shaken continuously. After certain time periods (0.5 to 7 h), aliquots (0.5 mL) of the reaction suspension were withdrawn, filtered from FeS particles, quenched by adding a surplus of thiosulfate, and analyzed for methanol and formaldehyde by means of GC-MS analysis. This allowed measurement of concentrations as well as isotope compositions. Methanol was analyzed by direct injection of aqueous samples, whereas formaldehyde was derivatized with phenylhydrazine, extracted and analyzed as phenylmethylenehydrazone. The homogenous reaction was carried out similarly, but instead of FeS, UV light at 254 nm was used for the activation of PS or H₂O₂.

In most experiments the pH was not controlled. It decreased continuously from about 5 down to 1.5 due to the formation of sulfuric acid from PS decomposition. In an experiment with controlled pH, a stepwise addition of NaOH was performed such that the pH value remained in the range 3 to 2.

2.4 Calculation of apparent second-order reaction rate constants

Competition kinetics was used in order to compare the reactivities of solutes which were present together as a mix in the same solution, and thus react under identical reaction conditions. Therefore all chlorinated ethenes, ethanes or benzenes were mixed together in three separate batches. A detailed description of the calculation of apparent second-order rate constants $k_i^{\text{SO}_4^{\cdot-}}$ is given in the SI part in section 2. The formula used to calculate the apparent second-order rate constants is shown in eq. 3, where $c_{i,t}$ is the concentration of component i at time t .

$$\frac{\ln \frac{c_{A,t}}{c_{A,0}}}{\ln \frac{c_{B,t}}{c_{B,0}}} = \frac{k_A^{\text{SO}_4^{\cdot-}}}{k_B^{\text{SO}_4^{\cdot-}}} \quad (3)$$

2.5 Methodical approach

The influence of the activator surface on the reaction is a complex phenomenon. The surface can have an influence both on the generated radicals and on the reactive substrates. Especially with the substrates, adsorption plays a major role. In particular, the competitive adsorption should be mentioned here, which changes over the course of the reaction, since the most adsorbing substances is expected to be enriched most at the surface, which in turn increases the probability of reaction with sulfate radicals formed in their neighborhood. At the same time, chloride is released into solution during the degradation of chlorinated compounds

and can also react with the sulfate radicals. The chlorine radicals generated in this way are also able to react with the target compounds and presumably show a different selectivity pattern than the sulfate radicals. Due to the complexity of this situation, we have used various methods and evaluations.

The comparison of relative rate constants obtained with different PS activation methods reflects different reaction selectivities, but does not reveal whether it is due to the 'inherent' selectivity of radical species or substrate adsorption. In order to resolve these two effects, we followed two approaches: (i) we considered the correlation between apparent reactivities and adsorption affinities of target compounds and (ii) we measured kinetic isotope effects. Following the first approach, we found higher apparent reactivities for less adsorbing substrates. Hence, the higher reactivity can be attributed to the selectivity of the radical species. The second approach is based on the assumption that isotopologues of the substrate behave very similar with respect to their adsorption but may react with significantly different rates because carbon-hydrogen bonds are broken. In addition to the *intermolecular* H-KIEs from competition experiments, we also determined *intramolecular* H-KIEs from product isotope analyses. This makes findings and mechanistic conclusions even more reliable.

As for the H-KIE, the double-logarithmic plot of the relative concentrations of two substances of a mixture can be used as tool for direct comparison of reaction systems. If the resulting slope of the regression line of the double-logarithmic plot remains constant over a broad range of conversion, it implies a consistent reaction mechanism, e.g. with a stationary radical pool. In our case it also rules out a shift of the radical pool from sulfate to chlorine radicals along the reaction progress (see also section SI 1).

3 Results and Discussion

3.1 Selectivity of sulfate radicals with various PS activation methods

For the investigation of selectivity patterns, oxidation of chloroorganic substances with homogeneous and heterogeneous PS activation were compared. The hypothesis is: if PS is activated heterogeneously, degradation of the target substances can also take place heterogeneously, i.e. in the adsorbed state. This would mean that the surface of the activator could have an influence on selectivity patterns of the degradation reaction. In addition, chlorinated ethanes are degraded by a different reaction mechanism with sulfate radicals than chlorinated ethenes and benzenes, i.e. hydrogen abstraction vs. electron transfer, respectively. These different reaction mechanisms could result in differently surface-affected selectivity patterns. Naturally, when the particulate activator FeS is used, proportions of homogeneous reaction may also occur in parallel; dissolved Fe^{2+} can react with PS and sulfate radicals formed at the FeS surface can desorb and diffuse into the aqueous bulk phase. We see a superposition of these effects.

3.1.1 Chlorinated ethenes

Figure 1 shows the double-logarithmic plot of the relative concentrations (c_0/c) of TCE and PCE in oxidation experiments with sulfate radicals (A) as well as the relative reaction rate constants of the chlorinated ethenes with sulfate radicals, normalized to that of PCE (B). The generation of the sulfate radicals was carried out with various methods of PS activation. Two different homogeneous activation methods were used to verify the results.

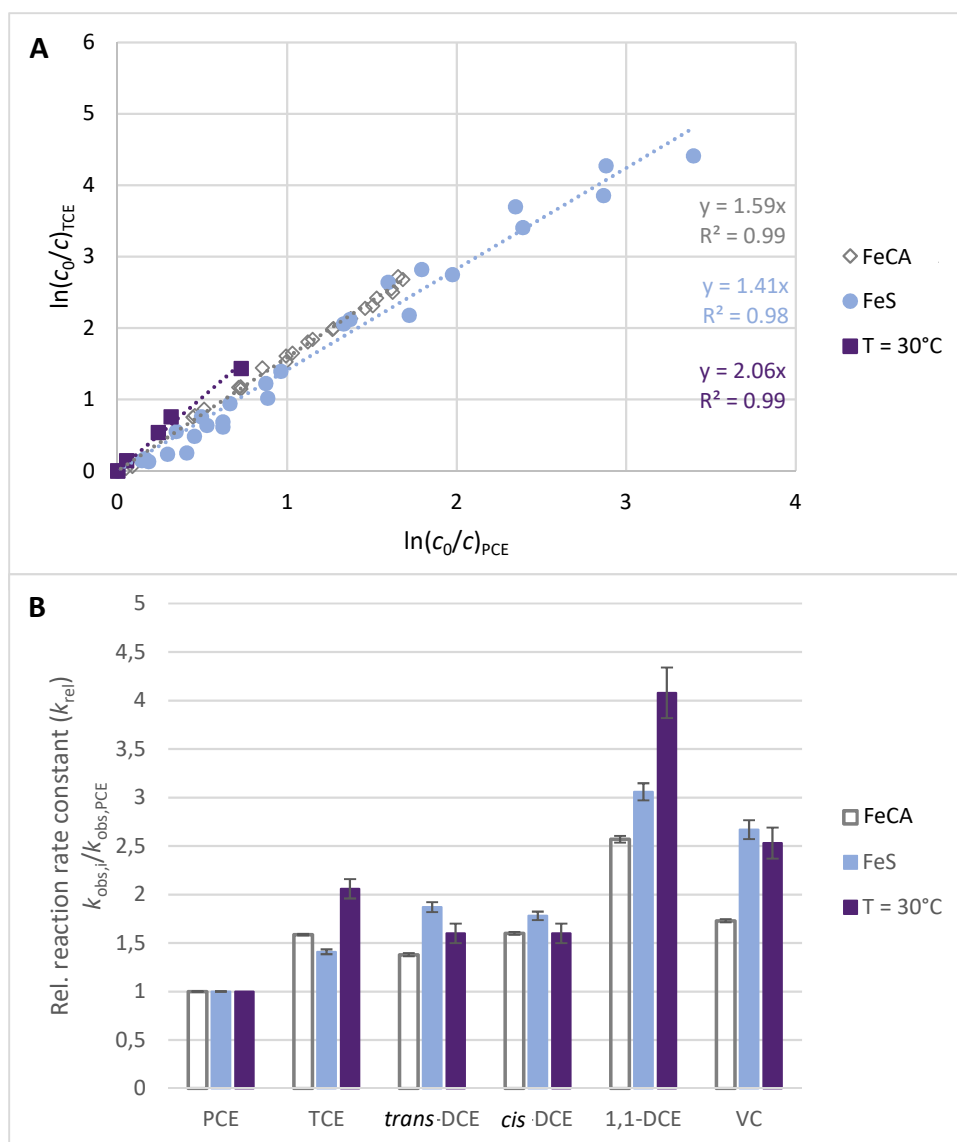


Figure 1: A) Example of the competition kinetics of TCE oxidation with sulfate radicals related to PCE oxidation. B) Relative reaction rate constants of chloroethenes oxidation with sulfate radicals. Sulfate radicals were generated by activation of PS with various activation methods ($C_{0, \text{each chloroethene}} = 120 \mu\text{M}$; $C_{0, \text{FeS}} = 0.3 \text{ g L}^{-1}$; $C_{0, \text{FeCA}} = 5.4 \text{ mM}$; $C_{0, \text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$). Error bars represent the standard deviations of the slopes of regression lines as shown in A).

The slopes of the regression lines shown in Figure 1A correspond to the relative reaction rate constant of TCE compared to PCE: $k_{\text{rel}, \text{TCE}} = k_{\text{obs}, \text{TCE}}/k_{\text{obs}, \text{PCE}}$. It can be seen that the regression lines for all three PS activation methods are strictly linear up to high TCE conversions. This indicates that there is no significant change in the pool of reactive species and no adsorption-related change in selectivity of the radicals during the reaction. Similar observations were made for the other chlorinated ethenes (Figures SI1B-3B). Figure 1B shows that there are only small differences between relative rate constants obtained by PS activation with various methods. This is as to be expected when the oxidative species are identical. Furthermore, only small differences were observed between chlorinated ethenes depending on their degree and pattern of chlorination (< factor 3 in relative rate constants). This indicates that sulfate radicals

practically do not distinguish between the substitution patterns in chlorinated ethenes. These results fit with data from the literature [13]. The similar substrate selectivity in thermally activated PS and FeS-assisted PS activation can possibly be explained by the fact that the chlorinated ethenes do not significantly adsorb to the FeS surface such that they are dominantly attacked by freely dissolved sulfate radicals. This indicates that freely dissolved sulfate radicals are the main reactive species in all three systems. When sulfate radicals are originally formed on the surface of the FeS, they are released into the water bulk phase and react as free radicals with the chlorinated ethenes. Therefore, the FeS surface does not play a major role in the oxidation reaction beyond the PS activation. In contrast, it is noticeable that the two homogeneous activation methods differ. In the literature it is described that Fe^{2+} can also react with PS to form Fe^{4+} as a reactive species [37, 47]. For this reason, PS experiments with methyl phenyl sulfoxide were carried out with FeCA as activator. This is an established method for quantification of Fe^{4+} species [37]. It was found that about 25% of the activated PS in our experimental setup yields Fe^{4+} (see Figure SI13). Even though this is only a quarter of the pool of reactive species, it may have an effect on the selectivity pattern. At the same time, it is another strong evidence that Fe^{4+} does not play a significant role in PS activation with FeS.

Table 1: Calculated apparent second-order rate constants k (in $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) at 20°C for reaction of chlorinated ethenes with sulfate radicals generated from PS with thermal activation at 30°C. k -values were calculated according to eq. 3 with PCE as reference.

Compound	k (in $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) at 20°C
PCE ¹⁾	0.67 ± 0.01
TCE	1.24 ± 0.05
<i>trans</i> -DCE	0.92 ± 0.08
<i>cis</i> -DCE	0.92 ± 0.11
1,1-DCE	2.35 ± 0.08
VC	1.44 ± 0.06

1) Value obtained from competition reaction with CB (see SI part).

3.1.2 Chlorinated ethanes

Figure 2A shows the double-logarithmic plot of 1,2-DCA oxidation versus 1,1,1,2-TeCA oxidation. As with the chloroethenes, the slope of the regression line is constant over the full range of conversion (see also Figures SI4B and 6B for the other chloroalkanes). Compared to chloroethenes, larger differences in the selectivity pattern between homogeneous and heterogeneous PS activation are obvious for chloroethanes (Figure 2B). Relative reaction rate constants vary up to a factor of 5. It should be mentioned that the homogeneous activation of persulfate using FeCA was not effective for the conversion of chloroethanes due to their low

reactivity towards sulfate radicals and Fe^{4+} , respectively. These findings are in agreement with the literature [16].

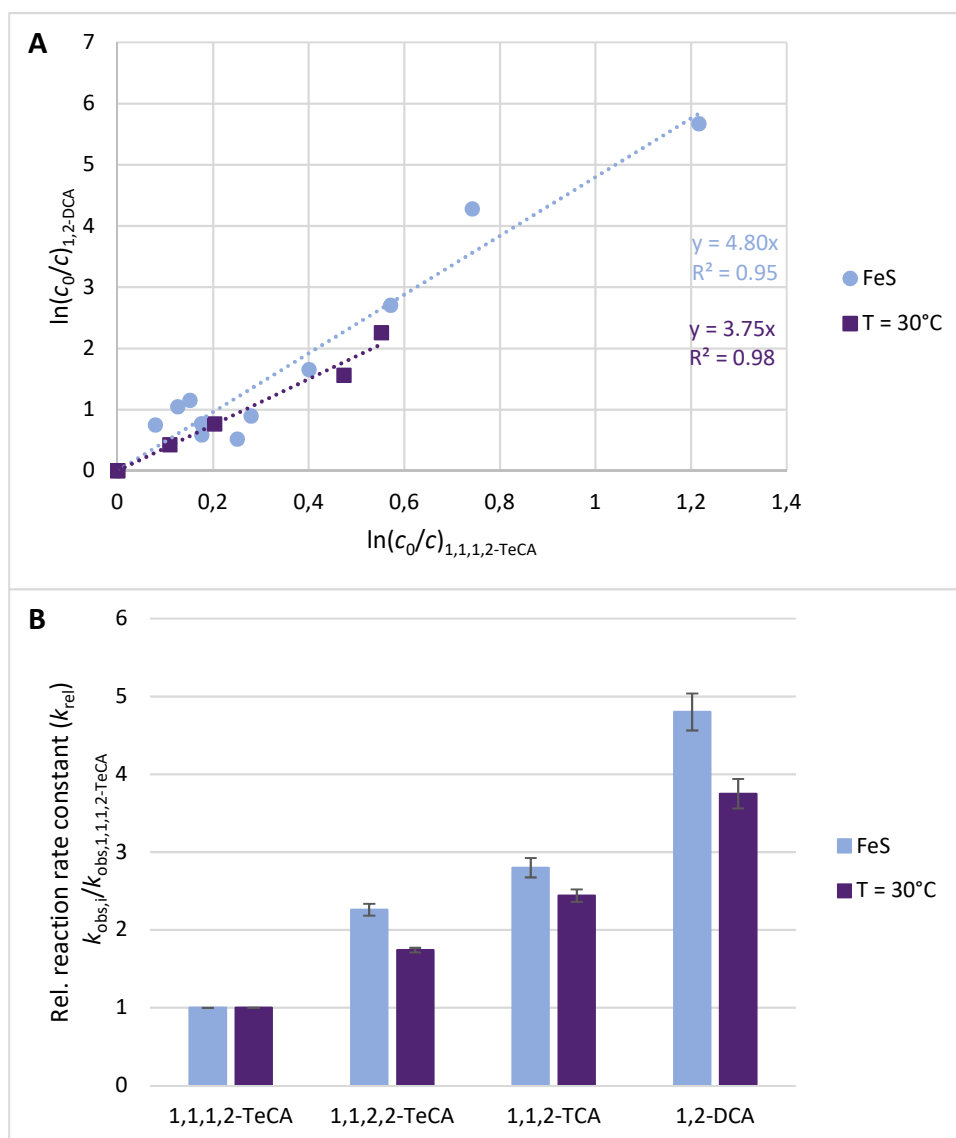


Figure 2: A) Example of the competition kinetics of 1,2-DCA oxidation with sulfate radicals related to 1,1,1,2-TeCA oxidation. B) Relative reaction rate constants of chloroethanes oxidation with sulfate radicals. Sulfate radicals were generated by activation of PS with various activation methods ($C_{0,\text{each chloroethane}} = 30 \mu\text{M}$; $C_{0,\text{FeS}} = 0.3 \text{ g L}^{-1}$; $C_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$). Error bars represent the standard deviations of the slopes of regression lines as shown in A).

The relatively low differentiation of sulfate radicals in their reaction with these chloroethanes in homogeneous solution, as shown in Figure 2B, is remarkable. This means that free sulfate radicals only slightly distinguish between the chlorine substitution patterns in the molecule (factors up to 4), although the reaction mechanism (H-abstraction) differs from that occurring with chloroethenes (one-electron transfer). When FeS is used as PS activator, the selectivity pattern varies slightly. In this context, the possibility of reductive degradation of the compounds via FeS should be examined. For this purpose, experiments were carried out with hexachloroethane. After more than 5 hours of reaction time, no degradation of the

hexachloroethane could be observed (see Figure SI5). Thus, one can exclude that reduction occurs at the FeS but also no reductive degradation by the persulfate radical, as recently shown for anaerobic conditions [48]. The reactivity of chloroethanes with sulfate radicals in aqueous solution is much lower than that of chloroethenes, which makes surface effects more significant. This is in conformity with the hypothesis that the selectivity-controlling step is surface-assisted, which indicates that surface-associated sulfate radicals and/or adsorbed substrates are involved.

Table 2: Calculated apparent second-order rate constants k (in $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) at 20°C for reaction of chlorinated ethanes with sulfate radicals generated from PS with thermal activation at 30°C. k -values were calculated according to eq. 3 with 1,2-DCA as reference.

Compound	k (in $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) at 20°C
1,1,1,2-TeCA	0.048 ± 0.001
1,1,2,2-TeCA	0.084 ± 0.003
1,1,2-TCA	0.117 ± 0.003
1,2-DCA ¹⁾	0.180 ± 0.004

1) Value obtained from competition reaction with CB (see SI part).

3.1.3 Chlorobenzenes

The third group of substances investigated in this study consists of eight chlorobenzenes. Also in this case, constant slopes of the linear regression lines in double-logarithmic coordinates were observed (see Figures 3A and SI7B, 10B, 11B). Chlorobenzenes also react with sulfate radicals via one-electron transfer, which results in high reaction rate constants. Despite the fast reaction with the radicals, we can still expect a significant influence of the FeS surface, since the substrates tend to adsorb on the FeS surface through the aromatic π -system, which should be affected by the substitution degree and pattern. The comparison of relative reaction rate constants is shown in Figure 3B.

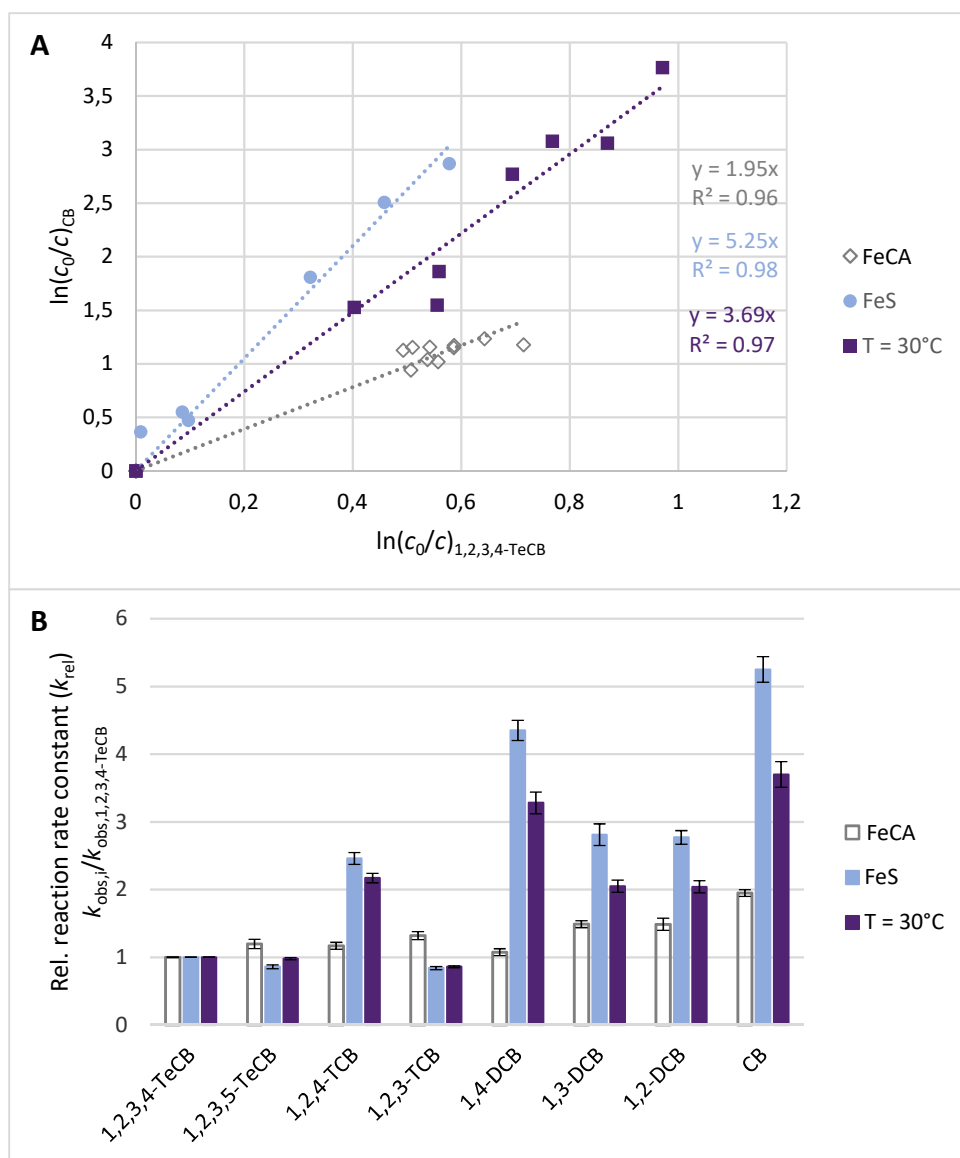


Figure 3: A) Example of the competition kinetics of CB oxidation with sulfate radicals related to 1,2,3,4-TeCB oxidation. B) Relative reaction rate constants of chlorobenzenes oxidation with sulfate radicals. Sulfate radicals were generated by activation of PS with various activation methods ($C_{0,each\ chlorobenzene} = 20\ \mu\text{M}$; $C_{0,FeS} = 0.3\ \text{g L}^{-1}$; $C_{0,FeCA} = 5.4\ \text{mM}$; $C_{0,PS} = 4\ \text{mM}$; $\text{pH}_{start} = 7$; $\text{pH}_{final} = 2.4$). Error bars represent the standard deviations of the slopes of regression lines as shown in A).

The first aspect that stands out here is that the relative reaction rate constants for the degradation of chlorobenzenes show only minor gradations when using FeCA as PS activator (up to a factor of 2 between CB and TeCBs). Thus, the influence of Fe^{4+} seems to be even more pronounced here in comparison to the degradation of chlorinated ethenes. This means that the observed selectivities with PS activation by FeCA cannot be used for the comparison between homogeneous and heterogeneous activation with respect to sulfate radicals. Therefore, if mechanistic studies on persulfate activation/production of sulfate radicals are to be done, dissolved Fe^{2+} should not be utilized. When PS is activated heterogeneously using FeS particles, the gradation is more distinct (up to a factor of 5) and also differs from thermal activation. The lower the chlorine substitution degree is, the higher are the differences between

homogeneous and heterogeneous PS activation. Although the reaction rate constants of sulfate radicals and chlorobenzenes are very high (similar to those of chloroethenes, compare Tables 1 and 3), adsorption of substrates may be expected to affect observable conversion rates. It is reasonable to assume that the adsorption affinity of chlorinated benzenes on FeS increases with rising number of chlorine atoms in the molecule. From Figure 3, we see that CB reacts 5 times faster than tetrachlorobenzenes in the FeS-activated system. This means that the difference in observable chlorobenzene selectivities is due to different *inherent* reactivities of the benzenes rather than to different adsorptive enrichment on the FeS surface. We consider this finding to be a indication for participation of surface-assisted oxidant species with a higher selectivity than freely dissolved sulfate radicals.

For the group of chlorobenzenes, some experiments with fixed pH value were also carried out in order to determine whether the differences between homogeneous and heterogeneous PS activation are due to pH changes during the reaction (see Figure S19). However, the results show no significant differences. Thus, these data support our hypothesis that the observed selectivities are controlled by the mechanism of the PS activation.

Table 3: Calculated apparent second-order rate constants k (in $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) at 20°C for reaction of chlorinated benzenes with sulfate radicals generated from PS with thermal activation at 30°C. k -values were calculated according to eq. 3 with chlorobenzene as reference.

Compound	k (in $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) at 20°C
1,2,3,4-TeCB	0.41 ± 0.02
1,2,3,5-TeCB	0.40 ± 0.03
1,2,4-TCB	0.88 ± 0.08
1,2,3-TCB	0.35 ± 0.03
1,4-DCB	1.33 ± 0.14
1,3-DCB	0.83 ± 0.09
1,2-DCB	0.83 ± 0.09
CB ¹⁾	1.50

1) Value taken from [49].

Overall, the differences in the relative reaction rate constants of the individual substance groups are significant for heterogeneous PS activation. Less-chlorinated compounds mostly react faster than the higher-chlorinated ones. However, the most prominent point is that sulfate radicals from FeS-promoted PS activation show higher selectivities than sulfate radicals from homogeneous PS activation. In addition, FeS-activated PS can also lead to freely dissolved radicals, so that a large part of the pollutant reacts in the water phase instead of at the FeS surface. This makes the difference found for FeS and homogeneous PS activation even more evident. The combined findings suggest that a different reactive species is at work - probably

surface-associated sulfate radicals. However, since the differences in selectivity are visible, but not significant enough to support the hypothesis, intra- and intermolecular hydrogen kinetic isotope effects (H-KIEs) were determined. They provide a powerful tool for distinguishing between different reactive species in homogeneous and heterogeneous chemical reactions.

3.2 Kinetic isotope effects

Although the evidence discussed in Section 3.1 points to selectivity differences of the radicals originating from the various PS activation methods, the results therein only suggest that the FeS surface has a significant effect, but provide no information about the nature of this effect, *i.e.* whether it is due to different radical species or substrate adsorption. Therefore, the H-KIE was used to investigate whether the surface influences the radical species. H-KIEs provide a versatile tool for elucidating reaction mechanisms [42, 50]. Due to the different chemical reactivity of substrate isotopologues with reactive species, it is possible to distinguish between these species and different reaction pathways. In this study, methanol isotopologues (CH_3OH , CHD_2OH and CD_3OH) were used as target compounds in order to measure inter- and intramolecular KIEs. While in intermolecular KIE the competition between H- and D-abstraction by the attacking radicals takes place on different molecules, in intramolecular KIE the competition between H- and D-abstraction takes place in the same molecule. Figure 4 shows double-logarithmic plots of the relative concentrations (c_0/c) of methanol isotopologues from two oxidation experiments, with on the one hand hydroxyl radicals (from H_2O_2) and on the other hand sulfate radicals (from PS), in homogeneous solution. The slopes of the regression lines correspond to the intermolecular H-KIEs for hydrogen abstraction by hydroxyl and sulfate radicals. It can be seen that the regression lines are strictly linear up to high methanol conversion degrees ($\geq 99.8\%$). Furthermore, the estimated KIE for hydrogen abstraction from methanol by free sulfate radicals is about 2.3.

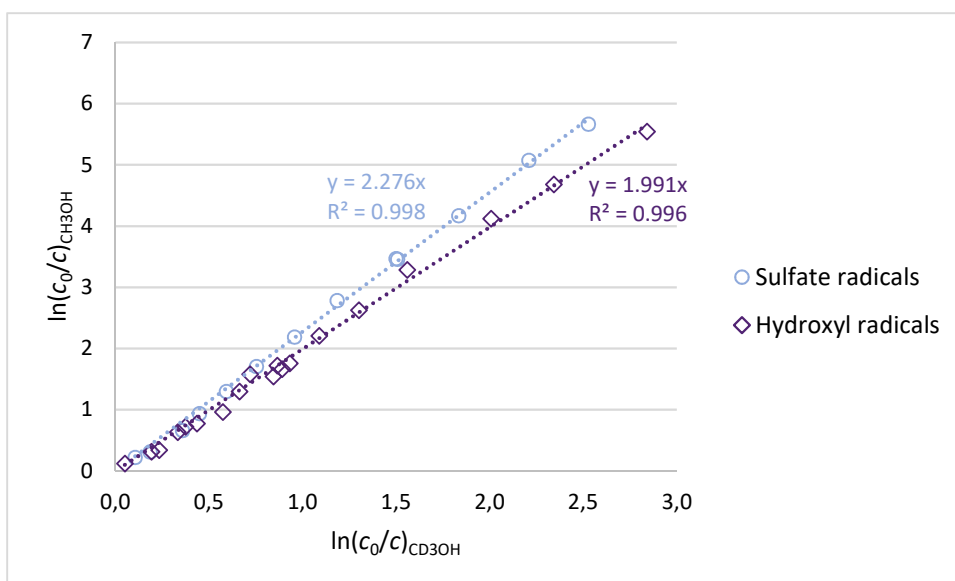


Figure 4: Oxidation of CH₃OH and CD₃OH (12 mM each) with H₂O₂ (45 mM) and PS (20 mM) in homogeneous solution, both UV (254 nm) activated.

Similar oxidation experiments with methanol as substrate and sulfate radicals as oxidant were carried out using FeS as PS activator in a heterogeneous reaction system. Figure 5 shows the same double-logarithmic plot of relative methanol concentrations as in Figure 4. In the case that the reactive species were to be the same in homogeneous and heterogeneous reactions, one would expect a straight line with the same slope as in Figure 4. However, in two independent experiments, one without and one with pH control, curved regression lines with different slopes were observed. This means that the curvature of the lines is not caused by pH changes during the reaction and shows therefore a shift in the primary H-KIEs of methanol oxidation. Interestingly, the final slopes (final H-KIEs) of 1.36 and 1.01 in the heterogeneous system are both below the characteristic H-KIEs of the sulfate (H-KIE = 2.28 ± 0.02) and hydroxyl radicals (H-KIE = 1.99 ± 0.02) in the homogenous system. Obviously, the oxidation of methanol by PS follows different kinetics or even different reaction mechanisms in homogeneous solution to those in FeS suspension.

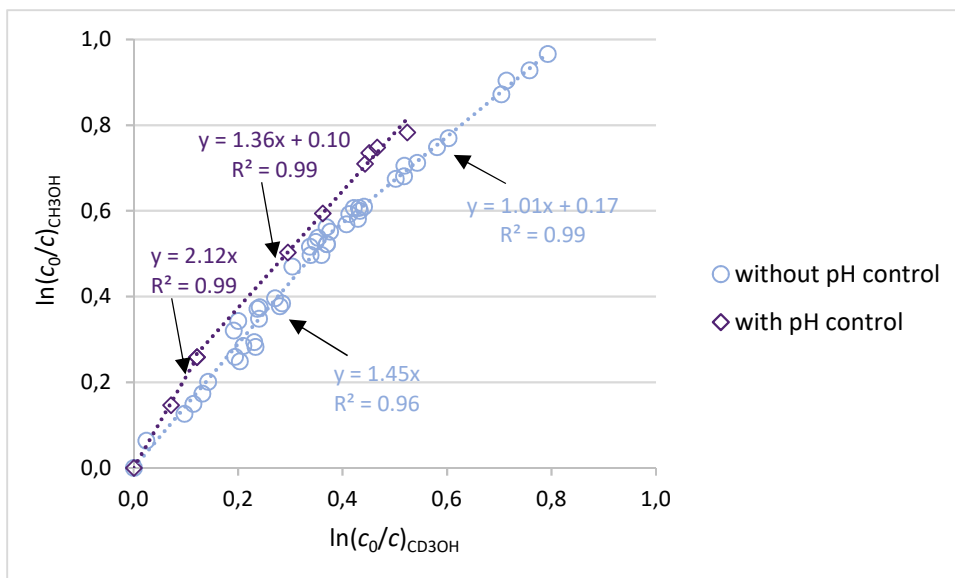
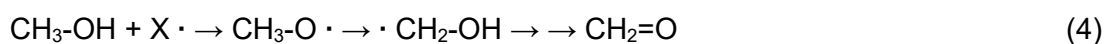


Figure 5: Oxidation of CH₃OH and CD₃OH (12 mM each) with PS (20 mM), activated by FeS (0.5 g L⁻¹) in suspension with (pH = 3-2) and without pH control (pH = 5-1.5).

The significantly smaller apparent intermolecular H-KIEs in the methanol conversion in the heterogeneous system compared to the homogeneous activation could be caused by an attack of the radicals on the hydroxyl group of the methanol. The hydroxyl group is the same in CH₃OH and CD₃OH and would therefore lead to H-KIEs around 1. Although this is not very likely, such a reaction pathway cannot be excluded. The subsequent intramolecular 1,2-hydrogen shift results in the same hydroxymethyl radical as in the abstraction of methyl hydrogen, which can also end in formaldehyde (see eq. 4).



Tracking the disappearance of reactants (as in Figures 4 and 5) yields reliable KIE values for high but hardly for low conversion degrees. In this case, isotopic analysis of the reaction products may be more suitable. The primary oxidation product of methanol is formaldehyde. Figure 6 shows the isotope composition of the formaldehyde formed along the reaction progress. The formaldehyde becomes heavier (richer in D) the higher the methanol conversion is. This tendency may have three causes: (i) the enrichment of CD₃OH over CH₃OH, (ii) the subsequent formaldehyde oxidation with its own H-KIE and (iii) a shift in the primary H-KIEs of methanol oxidation, as indicated already by the curved lines in Figure 5. Hence, in order to obtain the primary H-KIE, the initial formaldehyde composition is needed. This composition can be obtained by extrapolating the data sets towards a methanol conversion of zero ($\text{X} \rightarrow 0$, $c/c_0 \rightarrow 1.0$) (eq. 5).

$$(c_{\text{CH}_2=\text{O}}/c_{\text{CD}_2=\text{O}})_{\text{X} \rightarrow 0} / (c_{\text{CH}_3\text{OH}}/c_{\text{CD}_3\text{OH}})_0 = (k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{initial}} \quad (5)$$

k_H and k_D are the rate constants for the conversion of CH_3OH and CD_3OH , respectively. From Figure 6 we estimate $(k_H/k_D)_{\text{initial}} = 3.0 \pm 0.3$. This value is significantly higher than all the slopes taken from the educt disappearance kinetics. It indicates that the initial reaction mechanism is different from that prevailing at later reaction stages. Note that both approaches, educt- and product-based, measure apparent intermolecular H-KIEs = $(k_H/k_D)_{\text{intermolec.}}$.

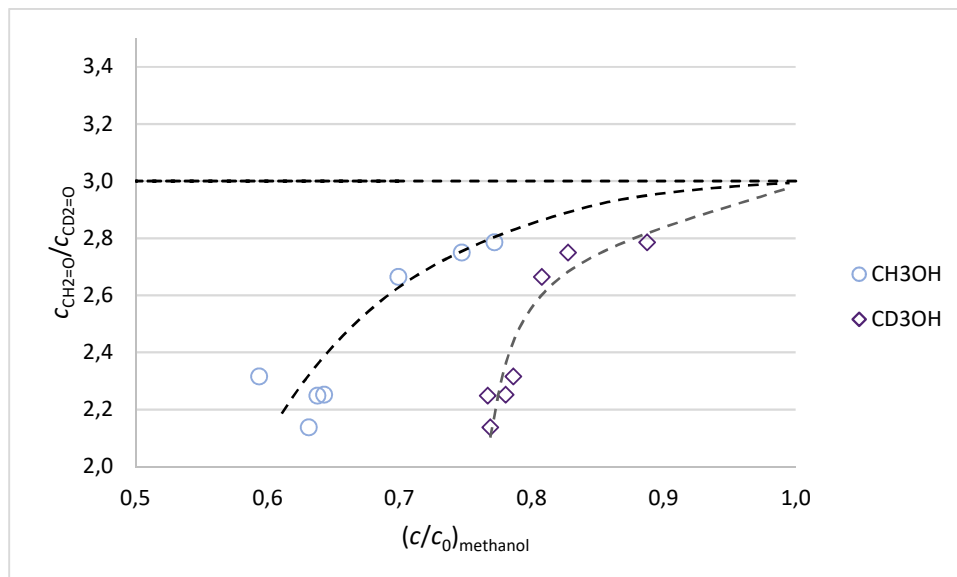


Figure 6: Oxidation of CH_3OH and CD_3OH (12 mM each) with PS (20 mM), activated by FeS (0.5 g L^{-1}) in suspension. Isotope composition of the formed formaldehyde ($c_{\text{CH}_2=\text{O}}/c_{\text{CD}_2=\text{O}}$) along the reaction progress. Extrapolation to zero methanol conversion ($c/c_0 \rightarrow 1.0$). The $c_{\text{CH}_2=\text{O}}/c_{\text{CD}_2=\text{O}}$ values are normalized to $(c_{\text{CH}_3\text{OH}}/c_{\text{CD}_3\text{OH}})_0 = 1$.

In order to verify the initial H-KIE and resolve the discrepancy of the previous values, the intramolecular H-KIE for formaldehyde formation from CHD_2OH was determined. In the case of intramolecular H-KIEs, the competition between H- and D-abstraction by the attacking radicals takes place in the same molecule. Unlike $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CD}_3\text{OH}$ mixtures, the isotopic composition of the substrate (CHD_2OH) remains constant during methanol conversion. Therefore, the slope of the isotopic composition of formaldehyde vs. methanol conversion is small and the accuracy of the extrapolated value is higher.

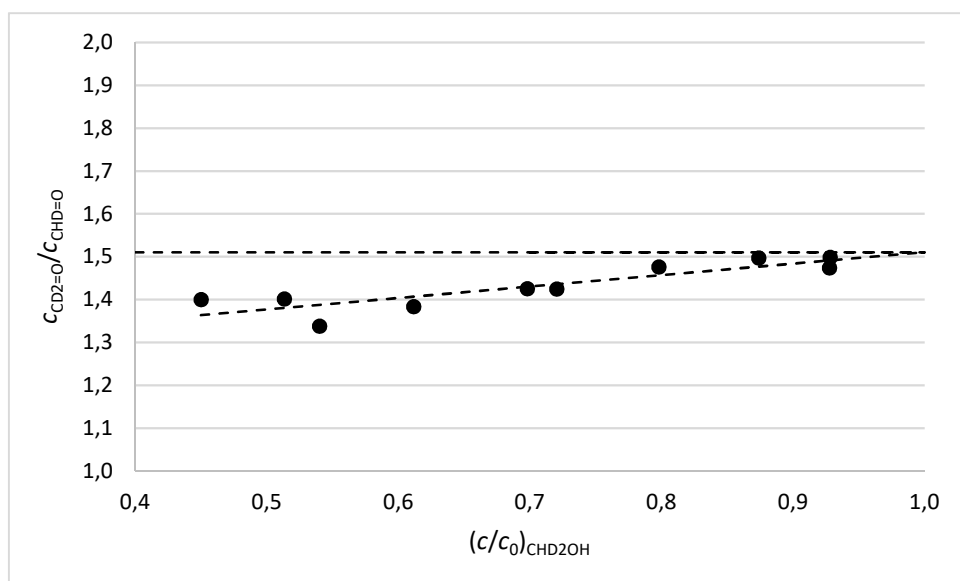


Figure 7: Oxidation of CHD₂OH (12 mM) with PS (10 mM), activated by FeS (0.5 g L⁻¹) in suspension. Isotope composition of the formed formaldehyde along the reaction progress. pH = 3.0-2.5.

Figure 7 shows the isotopic composition of formaldehyde formed from CHD₂OH. Thereby, a primary H-abstraction of methanol leads to CD₂=O, while a primary D-abstraction gives CHD=O. Due to the fact that in the parent molecule two D-abstractions and only one H-abstraction is possible, the statistical factor 2 for the intramolecular H-KIE per carbon-hydrogen bond must therefore be taken into account (eq. 6).

$$(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{intramolec}} = 2 \times (C_{\text{CD2=O}} / C_{\text{CHD=O}})_{X \rightarrow 0} \quad (6)$$

Since formaldehyde is an intermediate and not a final product of methanol oxidation, its isotopic composition must again be extrapolated to a methanol conversion of zero. The intramolecular H-KIE thus obtained after accounting for the statistical factor is: $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{\text{intramolec}} = 2 \times 1.51 = 3.02 \pm 0.05$. This value can be considered as the "true" or intrinsic KIE, as it is least affected by possible perturbations such as mass transfer limitation or previous adsorption steps. It agrees with the initial intermolecular H-KIE derived from the formaldehyde composition in the CH₃OH/CD₃OH competition experiment with FeS as activator. This means that H-KIE_{FeS} is 3.0, which is significantly higher than H-KIE_{hom} (2.3).

In summary: the measured H-KIEs for methanol oxidation in the presence of FeS do not clarify the reaction mechanism, but they give clear evidence of what it is not. The function of FeS is not (only) an assistance in the production of freely dissolved sulfate radicals from PS. Rather, FeS plays the role of a heterogeneous catalyst which assists in surface-associated substrate oxidation, as already postulated in section 3.1. This conclusion is based on the known H-KIE for hydrogen abstraction by freely dissolved sulfate radicals (Figure 4). One can hypothesize that the FeS-assisted oxidation involves surface-associated species which attack substrates

such as methanol with a higher selectivity (higher H-KIE) than free sulfate radicals. Nevertheless, this does not preclude free sulfate radicals from contributing to the overall oxidation reaction, especially in the reaction system with methanol as a weakly adsorbing substrate.

4 Conclusions

In the framework of this study, the influence of the persulfate activator FeS on the selectivity of oxidation reactions was examined. Various chlorinated compounds from three classes were degraded with sulfate radicals generated by homogeneous or heterogeneous activation of persulfate. The obtained kinetic data show that freely dissolved sulfate radicals produced by thermal activation discriminates less between chlorine substitution patterns in a molecule, whereas the heterogeneous activation with FeS converts the same substance cocktail with a higher selectivity. This leads to the hypothesis that sulfate radicals generated on the FeS surface react in the form of surface-associated radicals, which show a different selectivity than the freely dissolved sulfate radicals. This hypothesis was supported by measuring inter- and intramolecular hydrogen kinetic isotope effects for methanol oxidation, whereby the FeS-activated PS leads to a higher selectivity than the homogeneously activated PS. Therefore, it can be concluded that activation of PS using FeS as heterogeneous activator, and in most cases also the pollutant degradation itself, takes place mainly at the surface of the FeS rather than in solution. In addition, experiments using FeCA as a PS activator showed significantly different results in the selectivity pattern compared to thermal activation, which can be attributed to the formation of Fe^{4+} as a reactive species. Therefore, when using FeCA as an activator, caution should be used when interpreting rate constants and comparing activators.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. Supplementary data and methodical comments associated with this article can be found in the online version, at ...

Author Contributions

The manuscript was written with contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by funds of the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) in the frame of the project CONTASORB [grant number 03XP0090A].

References

1. Aikaterini Tsitonaki, Benjamin Petri, Michelle Crimi, Hans Mosbæk, Robert L. Siegrist, and Poul L. Bjerg, *In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2010. **40**(1): p. 55-91.
2. Fenglian Fu, Dionysios D. Dionysiou, and Hong Liu, *The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2014. **267**: p. 194-205.
3. Marek Trojanowicz, Anna Bojanowska-Czajka, Iwona Bartosiewicz, and Krzysztof Kulisa, *Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOA) – A review of recent advances*. Chemical Engineering Journal, 2018. **336**: p. 170-199.
4. Raf Dewil, Dionissios Mantzavinos, Ioannis Poulios, and Manuel A. Rodrigo, *New perspectives for advanced oxidation processes*. Journal of Environmental Management, 2017. **195**: p. 93-99.
5. Ikechukwu A. Ike, Karl G. Linden, John D. Orbell, and Mikel Duke, *Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 2018. **338**: p. 651-669.
6. Stanisław Wacławek, Holger V. Lutze, Klaudiusz Gröbel, Vinod V. T. Padil, Miroslav Černík, and Dionysios D. Dionysiou, *Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review*. Chemical Engineering Journal, 2017. **330**: p. 44-62.
7. David A. Armstrong, Robert E. Huie, Sergei Lymar, Willem H. Koppenol, Gabor Merényi, Pedatsur Neta, David M. Stanbury, Sten Steenken, and Peter Wardman, *Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals*. BioInorganic Reaction Mechanisms, 2013. p. 59-61.
8. P. Neta, V. Madhavan, Haya Zemel, and Richard W. Fessenden, *Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(1): p. 163-164.
9. Shuang Luo, Zongsu Wei, Dionysios D. Dionysiou, Richard Spinney, Wei-Ping Hu, Liyuan Chai, Zhihui Yang, Tiantian Ye, and Ruiyang Xiao, *Mechanistic insight into reactivity of sulfate radical with aromatic contaminants through single-electron transfer pathway*. Chemical Engineering Journal, 2017. **327**: p. 1056-1065.
10. Stockholm Convention. *All pops listed in the stockholm convention*. 2019 [last access 28.02.2022]; Available from: <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>.

11. Robert E. Huie and Carol L. Clifton, *Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, SO₄⁻. Alkanes and ethers*. International Journal of Chemical Kinetics, 1989. **21**(8): p. 611-619.
12. Carol L. Clifton and Robert E. Huie, *Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, SO₄⁻. Alcohols*. International Journal of Chemical Kinetics, 1989. **21**(8): p. 677-687.
13. Kun-Chang Huang, Zhiqiang Zhao, George E. Hoag, Amine Dahmani, and Philip A. Block, *Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation*. Chemosphere, 2005. **61**(4): p. 551-560.
14. Guo-Dong Fang, Dionysios D. Dionysiou, Yu Wang, Souhail R. Al-Abed, and Dong-Mei Zhou, *Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **227-228**: p. 394-401.
15. Ruiyang Xiao, Tiantian Ye, Zongsu Wei, Shuang Luo, Zhihui Yang, and Richard Spinney, *Quantitative structure–activity relationship (QSAR) for the oxidation of trace organic contaminants by sulfate radical*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(22): p. 13394-13402.
16. Xin Zhu, Erdeng Du, Haoran Ding, Yusuo Lin, Tao Long, Huajie Li, and Lei Wang, *QSAR modeling of VOCs degradation by ferrous-activated persulfate oxidation*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(27): p. 12546-12560.
17. George V. Buxton, Clive L. Greenstock, W. Phillips Helman, and Alberta B. Ross, *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (·OH/·O⁻) in aqueous solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(2): p. 513-886.
18. Laura W. Matzek and Kimberly E. Carter, *Activated persulfate for organic chemical degradation: A review*. Chemosphere, 2016. **151**(Supplement C): p. 178-188.
19. Ying-Hong Guan, Jun Ma, Yue-Ming Ren, Yu-Lei Liu, Jia-Yue Xiao, Ling-qiang Lin, and Chen Zhang, *Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals*. Water Research, 2013. **47**(14): p. 5431-5438.
20. Tao Zhang, Haibo Zhu, and Jean-Philippe Croué, *Production of sulfate radical from peroxymonosulfate induced by a magnetically separable CuFe₂O₄ spinel in water: Efficiency, stability, and mechanism*. Environmental Science & Technology, 2013. **47**(6): p. 2784-2791.
21. Tao Zeng, Xiaole Zhang, Saihua Wang, Hongyun Niu, and Yaqi Cai, *Spatial confinement of a Co₃O₄ catalyst in hollow metal – Organic frameworks as a nanoreactor*

- for improved degradation of organic pollutants*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(4): p. 2350-2357.
22. Wen-Da Oh, Zhili Dong, and Teik-Thye Lim, *Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **194**(Supplement C): p. 169-201.
 23. Chenhui Zhao, Binbin Shao, Ming Yan, Zhifeng Liu, Qinghua Liang, Qingyun He, Ting Wu, Yang Liu, Yuan Pan, Jing Huang, Jiajia Wang, Jie Liang, and Lin Tang, *Activation of peroxymonosulfate by biochar-based catalysts and applications in the degradation of organic contaminants: A review*. Chemical Engineering Journal, 2021. **416**: p. 128829.
 24. Songhu Yuan, Peng Liao, and Akram N. Alshawabkeh, *Electrolytic manipulation of persulfate reactivity by iron electrodes for trichloroethylene degradation in groundwater*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(1): p. 656-663.
 25. Yueming Ren, Lingqiang Lin, Jun Ma, Jing Yang, Jing Feng, and Zhuangjun Fan, *Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosin MFe_2O_4 ($M=Co, Cu, Mn, \text{ and } Zn$) as heterogeneous catalysts in the water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **165**(Supplement C): p. 572-578.
 26. Ya-Ting Lin, Chenju Liang, and Chun-Wei Yu, *Trichloroethylene degradation by various forms of iron activated persulfate oxidation with or without the assistance of ascorbic acid*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(8): p. 2302-2308.
 27. Yanlin Wu, Romain Prulho, Marcello Brigante, Wenbo Dong, Khalil Hanna, and Gilles Mailhot, *Activation of persulfate by Fe(III) species: Implications for 4-tert-butylphenol degradation*. Journal of Hazardous Materials, 2017. **322**: p. 380-386.
 28. Rama Pulicharla, Roggy Drouinaud, Satinder Kaur Brar, Patrick Drogui, Francois Proulx, Mausam Verma, and Rao Y. Surampalli, *Activation of persulfate by homogeneous and heterogeneous iron catalyst to degrade chlortetracycline in aqueous solution*. Chemosphere, 2018. **207**: p. 543-551.
 29. I. A. Ike and M. Duke, *Synthetic magnetite, maghemite, and haematite activation of persulphate for Orange G degradation*. Journal of Contaminant Hydrology, 2018. **215**: p. 73-85.
 30. P. Neta, Robert E. Huie, and Alberta B. Ross, *Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(3): p. 1027-1284.
 31. Seok-Young Oh, Seung-Gu Kang, Dong-Wook Kim, and Pei C. Chiu, *Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides*. Chemical Engineering Journal, 2011. **172**(2): p. 641-646.

32. Yanmei Yuan, Hong Tao, Jinhong Fan, and Luming Ma, *Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with ferrous sulfide ore particles*. Chemical Engineering Journal, 2015. **268**(Supplement C): p. 38-46.
33. Hai Chen, Zhonglei Zhang, Mingbao Feng, Wei Liu, Wenjing Wang, Qi Yang, and Yuanan Hu, *Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite)*. Chemical Engineering Journal, 2017. **313**: p. 498-507.
34. Jinhong Fan, Lin Gu, Deli Wu, and Zhigang Liu, *Mackinawite (FeS) activation of persulfate for the degradation of p-chloroaniline: Surface reaction mechanism and sulfur-mediated cycling of iron species*. Chemical Engineering Journal, 2018. **333**: p. 657-664.
35. Sarah Sühnholz, Frank-Dieter Kopinke, and Katrin Mackenzie, *Reagent or catalyst? – FeS as activator for persulfate in water*. Chemical Engineering Journal, 2020. **387**: p. 123804.
36. Sarah Sühnholz, Alina Gawel, Frank-Dieter Kopinke, and Katrin Mackenzie, *Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator*. Chemical Engineering Journal, 2021. **423**: p. 130102.
37. Zhen Wang, Wei Qiu, Su-yan Pang, Yang Zhou, Yuan Gao, Chaoting Guan, and Jin Jiang, *Further understanding the involvement of Fe(IV) in peroxydisulfate and peroxymonosulfate activation by Fe(II) for oxidative water treatment*. Chemical Engineering Journal, 2019. **371**: p. 842-847.
38. Hongyu Dong, Yang Li, Shuchang Wang, Weifan Liu, Gongming Zhou, Yifan Xie, and Xiaohong Guan, *Both Fe(IV) and radicals are active oxidants in the Fe(II)/persoxydisulfate process*. Environmental Science & Technology Letters, 2020. **7**(3): p. 219-224.
39. Virender K. Sharma, *Oxidation of inorganic contaminants by ferrates (VI, V, and IV)– kinetics and mechanisms: A review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(4): p. 1051-1073.
40. Jiahui Zhu, Fulu Yu, Jiaoran Meng, Binbin Shao, Hongyu Dong, Wenhai Chu, Tongcheng Cao, Guangfeng Wei, Hejia Wang, and Xiaohong Guan, *Overlooked role of Fe(IV) and Fe(V) in organic contaminant oxidation by Fe(VI)*. Environmental Science & Technology, 2020. **54**(15): p. 9702-9710.
41. Hengduo Xu and Yanqing Sheng, *New insights into the degradation of chloramphenicol and fluoroquinolone antibiotics by peroxymonosulfate activated with FeS: Performance and mechanism*. Chemical Engineering Journal, 2021. **414**: p. 128823.

42. Frank-Dieter Kopinke and Anett Georgi, *What controls selectivity of hydroxyl radicals in aqueous solution? Indications for a cage effect*. The Journal of Physical Chemistry A, 2017. **121**(41): p. 7947-7955.
43. Y.-R. Luo, *Comprehensive handbook of chemical bond energies (1st ed.)*. 2007: CRC Press.
44. Kousik Kundu, Sarah F. Knight, Seungjun Lee, W. Robert Taylor, and Niren Murthy, *A significant improvement of the efficacy of radical oxidant probes by the kinetic isotope effect*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(35): p. 6134-6138.
45. Bingzhi Li, Lin Li, Kuangfei Lin, Wei Zhang, Shuguang Lu, and Qishi Luo, *Removal of 1,1,1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process*. Ultrasonics Sonochemistry, 2013. **20**(3): p. 855-863.
46. R. J. Xie, J. P. Cao, X. W. Xie, D. X. Lei, K. H. Guo, H. Liu, Y. X. Zeng, and H. B. Huang, *Mechanistic insights into complete oxidation of chlorobenzene to CO₂ via wet scrubber coupled with UV/PDS*. Chemical Engineering Journal, 2020. **401**: p. 13.
47. Zhen Wang, Wei Qiu, Suyan Pang, Yuan Gao, Yang Zhou, Ying Cao, and Jin Jiang, *Relative contribution of ferryl ion species (Fe(IV)) and sulfate radical formed in nanoscale zero valent iron activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate processes*. Water Research, 2020. **172**: p. 115504.
48. Changyin Zhu, Fengxiao Zhu, Cun Liu, Ning Chen, Dongmei Zhou, Guodong Fang, and Juan Gao, *Reductive hexachloroethane degradation by S₂O₈²⁻ with thermal activation of persulfate under anaerobic conditions*. Environmental Science & Technology, 2018. **52**(15): p. 8548-8557.
49. G. Merga, C. T. Aravindakumar, B. S. M. Rao, H. Mohan, and J. P. Mittal, *Pulse-radiolysis study of the reactions of SO₄-radical-ion with some substituted benzenes in aqueous-solution*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1994. **90**(4): p. 597-604.
50. Martin Elsner, Luc Zwank, Daniel Hunkeler, and René P. Schwarzenbach, *A new concept linking observable stable isotope fractionation to transformation pathways of organic pollutants*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(18): p. 6896-6916.

Supplementary material

Heterogeneous activation of persulfate – there is more to it.

*Sarah Sühnholz^{*a,b}, Frank-Dieter Kopinke^a and Katrin Mackenzie^a*

^aHelmholtz Centre for Environmental Research - UFZ, Department of Environmental Engineering, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig, Germany

^bIntrapore GmbH, Katernberger Str. 107, D-45327 Essen, Germany

Corresponding Author

*Email: sarah.suehnholz@ufz.de. Phone: +49 3412351698.

Content

1	Kinetic considerations for system comparison.....	2
2	Selectivity of sulfate radicals generated by various PS activation methods	3
2.1	Chlorinated ethenes	3
2.2	Chlorinated ethanes	5
2.3	Chlorinated benzenes	7
3	Apparent second-order rate constants	9
4	Estimation of Fe(IV) participation	11

1 Kinetic considerations for system comparison

The double-logarithmic plot of relative concentrations of two substances is based on the following rate equations on the reaction kinetics:

$$-\frac{dc_1}{dt} = \sum (k_{1,Ri} \cdot c_1 \cdot c_{Ri}) \quad (SI1)$$

with c_1 and c_{Ri} as the concentrations of the target compound 1 (e.g. PCE or CH₃OH or CD₃OH) and the reactive radicals R_i , e.g. sulfate radicals or chlorine atoms etc. $k_{1,Ri}$ is the second-order rate constant of the H(D)-abstraction or electron transfer by the radical R_i from the target component 1. The sum is formed over all reactive radicals R_i in the solution.

When considering the conversion of a binary mixture of the components 1 and 2, it results eq. SI2.

$$\frac{dc_1}{dc_2} = \frac{\sum (k_{1,Ri} \cdot c_1 \cdot c_{Ri})}{\sum (k_{2,Ri} \cdot c_2 \cdot c_{Ri})} \quad (SI2)$$

$$\frac{\ln \frac{c_1}{c_{1,0}}}{\ln \frac{c_2}{c_{2,0}}} = \frac{\sum (k_{1,Ri} \cdot c_{Ri})}{\sum (k_{2,Ri} \cdot c_{Ri})} \quad (SI3)$$

with $c_{1,0}$ and $c_{2,0}$ as the initial concentrations of the two components 1 and 2. When plotting $\ln(c_1/c_{1,0})$ vs. $\ln(c_2/c_{2,0})$, $[\sum (k_{1,Ri} \cdot c_{Ri})] / [\sum (k_{2,Ri} \cdot c_{Ri})]$ is the slope at any point of the regression curve along the substrate conversion. In case of dominance of only one reactive radical R_i or a constant (stationary) pool of reactive radicals the slope is constant over the entire conversion range. It results a linear regression line. The slope of this line is the ratio $k_{1,Ri}/k_{2,Ri} = (k_1/k_2)_{Ri}$. In case of components 1 and 2 are isotopologues of a compound, this ratio is equivalent to a kinetic isotope effect (KIE) $(k_H/k_D)_{Ri}$.

When the pool of reactive radicals is changing along the substrate conversion ($c_1/c_{1,0}$), the value of the quotient on the right side of eqs. SI2 and 3 may vary, depending on the selectivities of the radicals $(k_1/k_2)_{Ri}$ and their concentration ratios (c_{Ri}/c_{Rj}). In case of a significant conversion of sulfate radicals into chlorine radicals (in the presence of chloride) or OH radicals (in the presence of OH⁻) this would (most likely) result in a curved regression line in the double-logarithmic concentration plot. Such a curvature was not observed in most competition experiments.

2 Selectivity of sulfate radicals generated by various PS activation methods

2.1 Chlorinated ethenes

2.1.1 PS activation with FeS

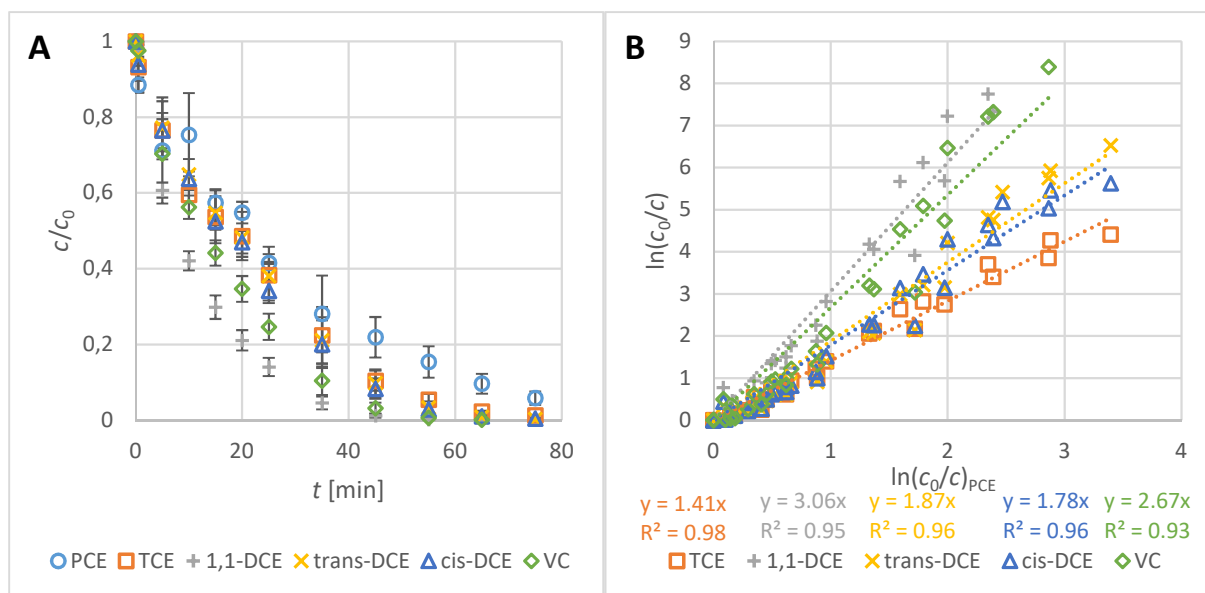


Figure S18: A) Degradation of chlorinated ethenes with sulfate radicals and B) competition kinetics of chlorinated ethenes oxidation with sulfate radicals related to PCE oxidation. Sulfate radicals were generated by activation of PS with FeS ($c_{0,\text{each chloroethene}} = 120 \mu\text{M}$; $c_{0,\text{FeS}} = 0.3 \text{ g L}^{-1}$; $c_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$). The error bars are the average deviation of single values from the mean value from three replicate experiments.

2.1.2 PS activation with FeCA

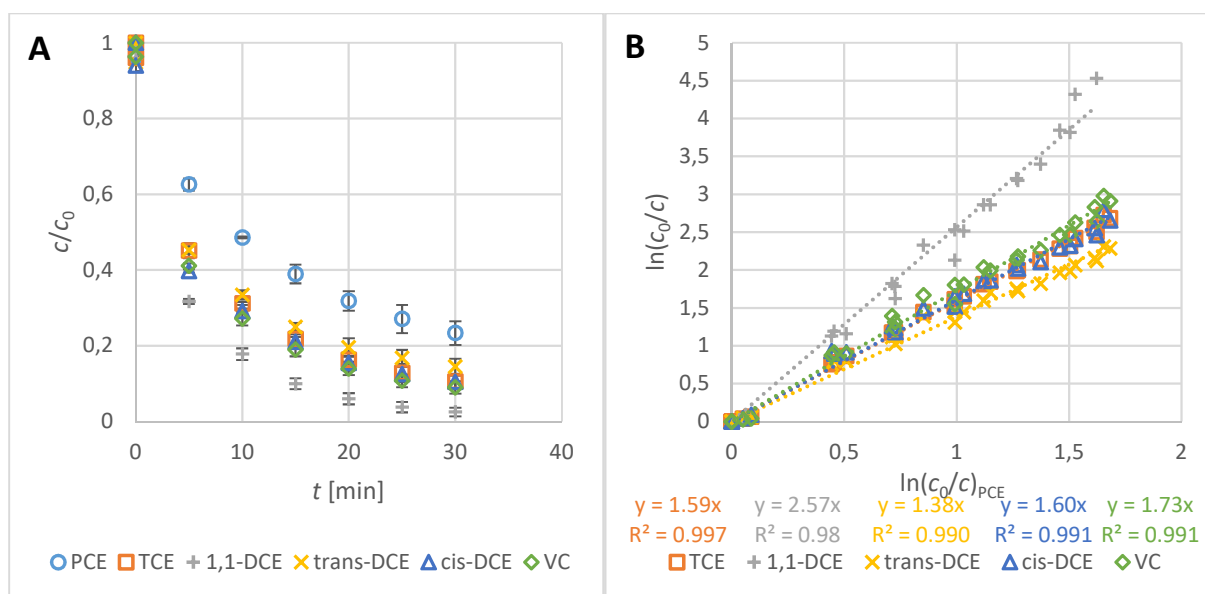


Figure SI9: A) Degradation of chlorinated ethenes with sulfate radicals and B) competition kinetics of chlorinated ethenes oxidation with sulfate radicals related to PCE oxidation. Sulfate radicals were generated by activation of PS with FeCA ($C_{0, \text{each chloroethene}} = 120 \mu\text{M}$; $C_{0, \text{FeCA}} = 5.4 \text{ mM}$; $C_{0, \text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$). The error bars are average deviations of single values from the mean value from three replicate experiments.

2.1.3 Thermal PS activation

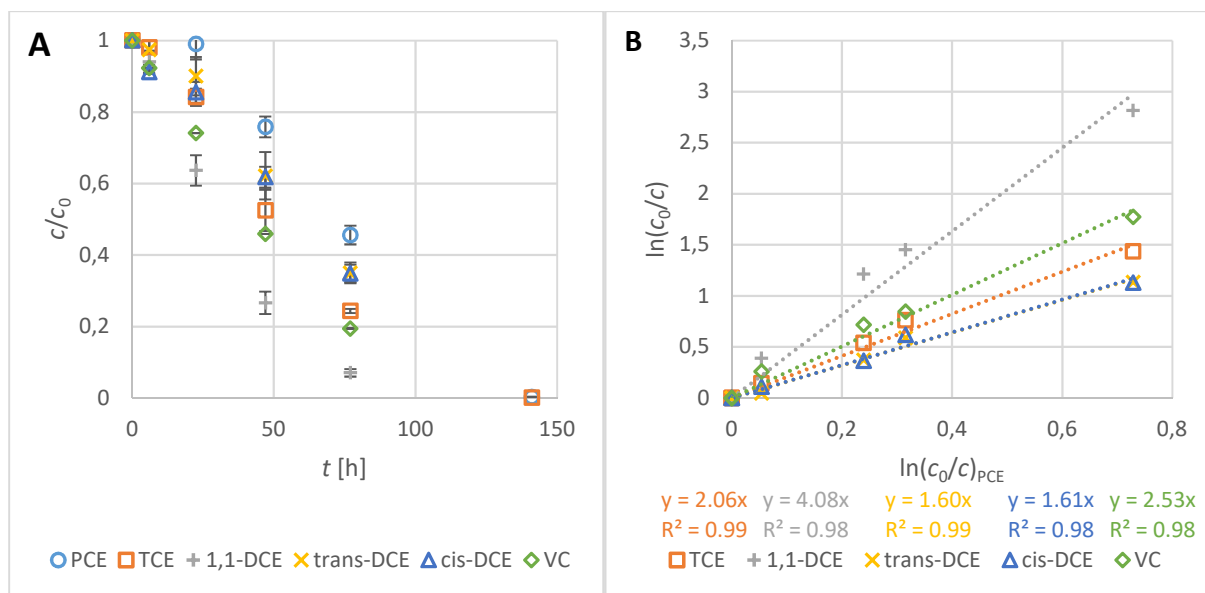


Figure SI10: A) Degradation of chlorinated ethenes with sulfate radicals and B) competition kinetics of chlorinated ethenes oxidation with sulfate radicals related to PCE oxidation. Sulfate radicals were generated by thermal activation of PS at $T = 30^\circ\text{C}$ ($C_{0, \text{each chloroethene}} = 120 \mu\text{M}$; $C_{0, \text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.5$). The indicated error bars are average deviations from the mean value from two replicate experiments.

2.2 Chlorinated ethanes

2.2.1 PS activation with FeS

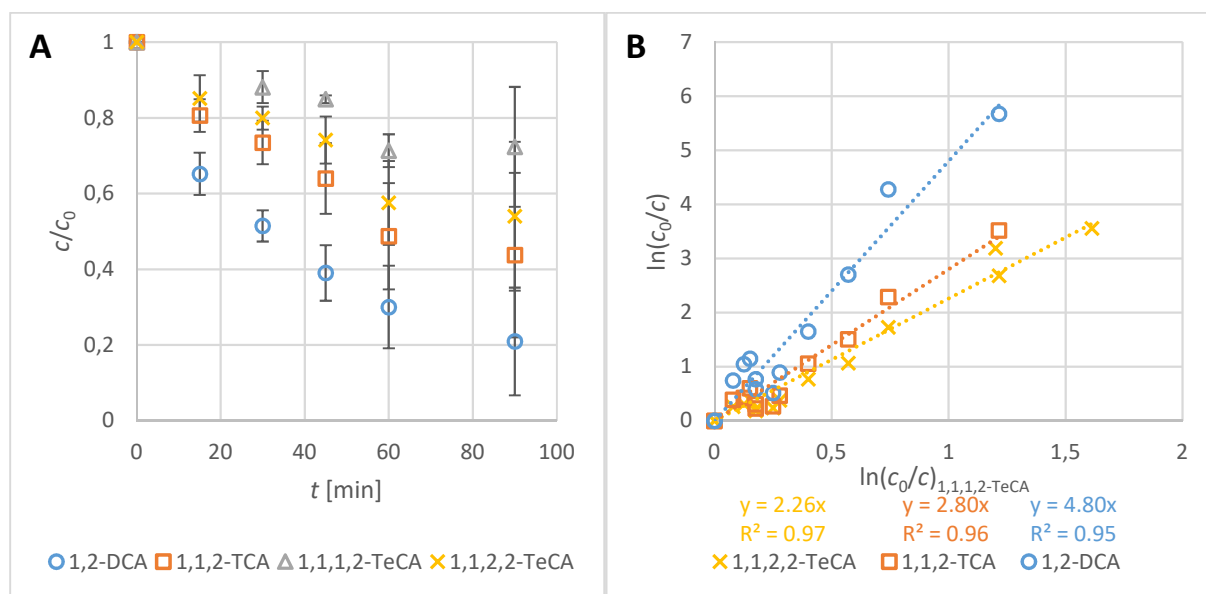


Figure SI11: A) Degradation of chlorinated ethanes with sulfate radicals and B) competition kinetics of chlorinated ethanes oxidation with sulfate radicals related to 1,1,1,2-TeCA oxidation. Sulfate radicals were generated by activation of PS with FeS ($c_{0,\text{each chloroethane}} = 30 \mu\text{M}$; $c_{0,\text{FeS}} = 0.3 \text{ g L}^{-1}$; $c_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$). The indicated error bars are average deviations from the mean value from three replicate experiments.

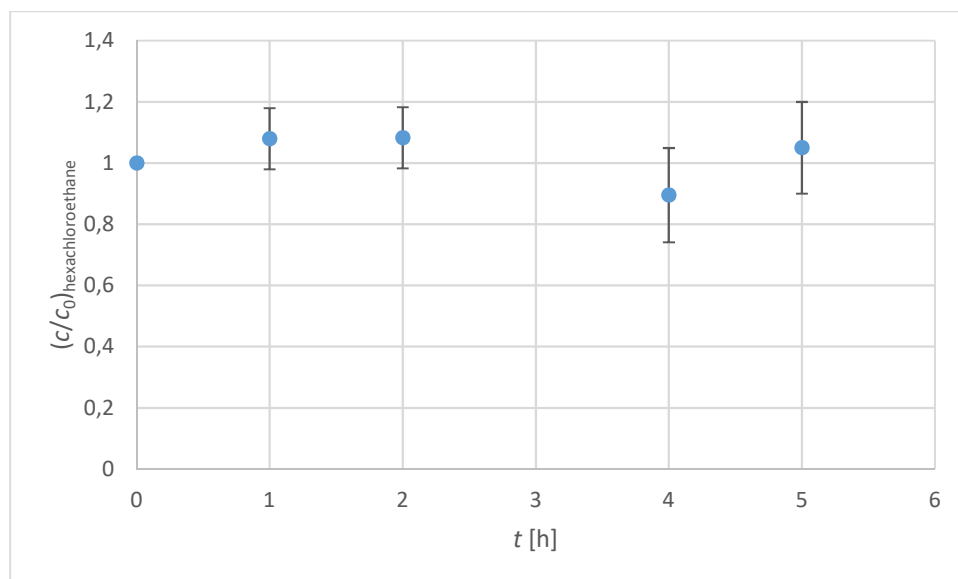


Figure SI12: Degradation of hexachloroethane with sulfate radicals. Sulfate radicals were generated by activation of PS with FeS ($c_{0,\text{hexachloroethane}} = 30 \mu\text{M}$; $c_{0,\text{FeS}} = 0.3 \text{ g L}^{-1}$; $c_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$). The indicated error bars are average deviations from the mean value from two replicate experiments.

2.2.2 Thermal PS activation

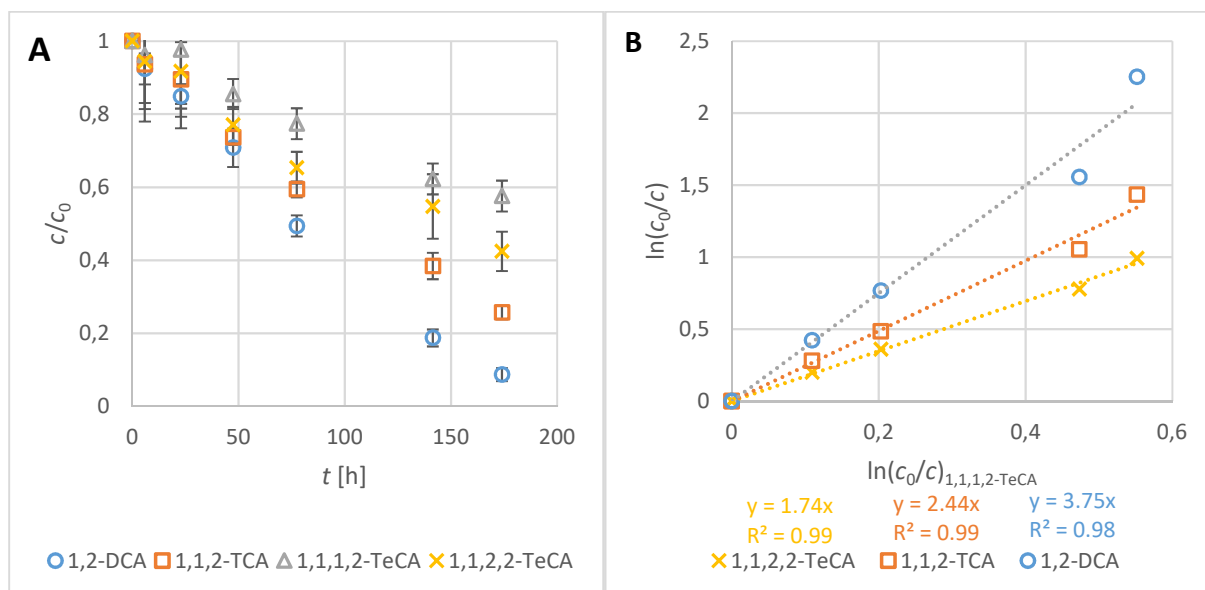


Figure SI13: A) Degradation of chlorinated ethanes with sulfate radicals and B) competition kinetics of chlorinated ethanes oxidation with sulfate radicals related to 1,1,1,2-TeCA oxidation. Sulfate radicals were generated by thermal activation of PS with $T = 30^\circ\text{C}$ ($C_{0,\text{each chloroethane}} = 30 \mu\text{M}$; $C_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.6$). The indicated error bars are the deviation from the mean value from two replicate experiments.

Figure SI6A reveals that the degradation of chloroethanes does apparently not follow first-order kinetics. However, $c_i = f(t)$ as shown in Figure SI6A does not necessarily reflect the reaction order with respect to c_i , rather it reflects the complex overall kinetics inclusive radical concentrations along the reaction time. The applicability of the used data evaluation method (eq. 3 in the main part) is validated by the linearity of correlation lines in the double-logarithmic plot (Figure SI6B).

2.3 Chlorinated benzenes

2.3.1 PS activation with FeS

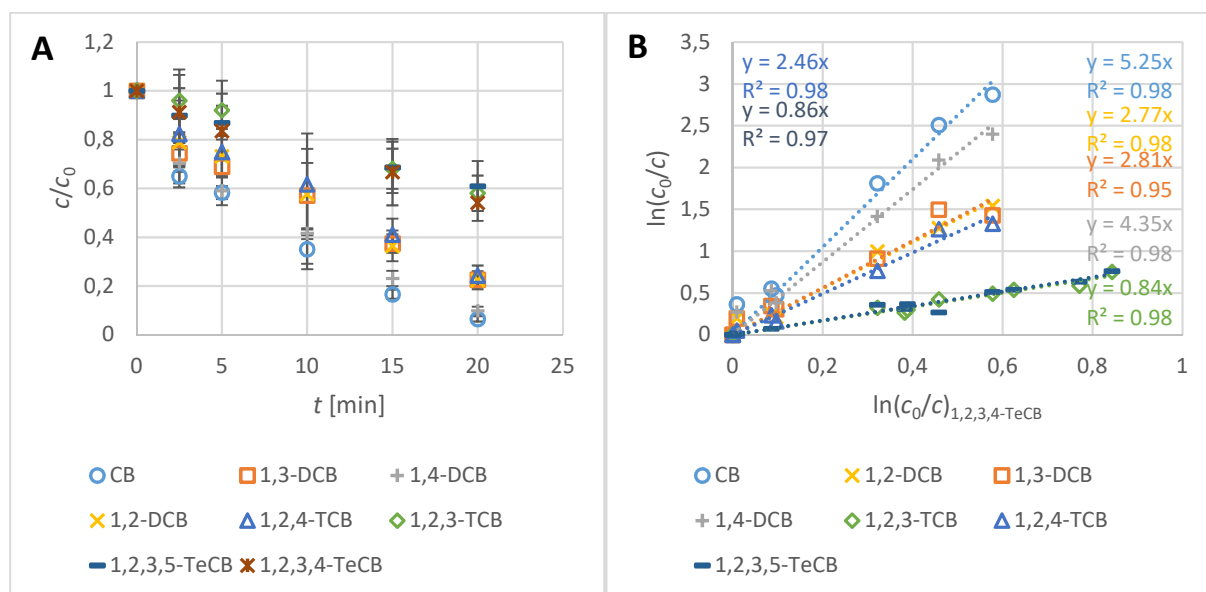


Figure SI14: A) Degradation of chlorinated benzenes with sulfate radicals and B) competition kinetics of chlorinated benzene oxidation with sulfate radicals related to 1,2,3,4-TeCB oxidation. Sulfate radicals were generated by activation of PS with FeS ($C_{0,\text{each chlorobenzene}} = 20 \mu\text{M}$; $C_{0,\text{FeS}} = 0.3 \text{ g L}^{-1}$; $C_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$). The indicated error bars are the deviation from the mean value from three replicate experiments.

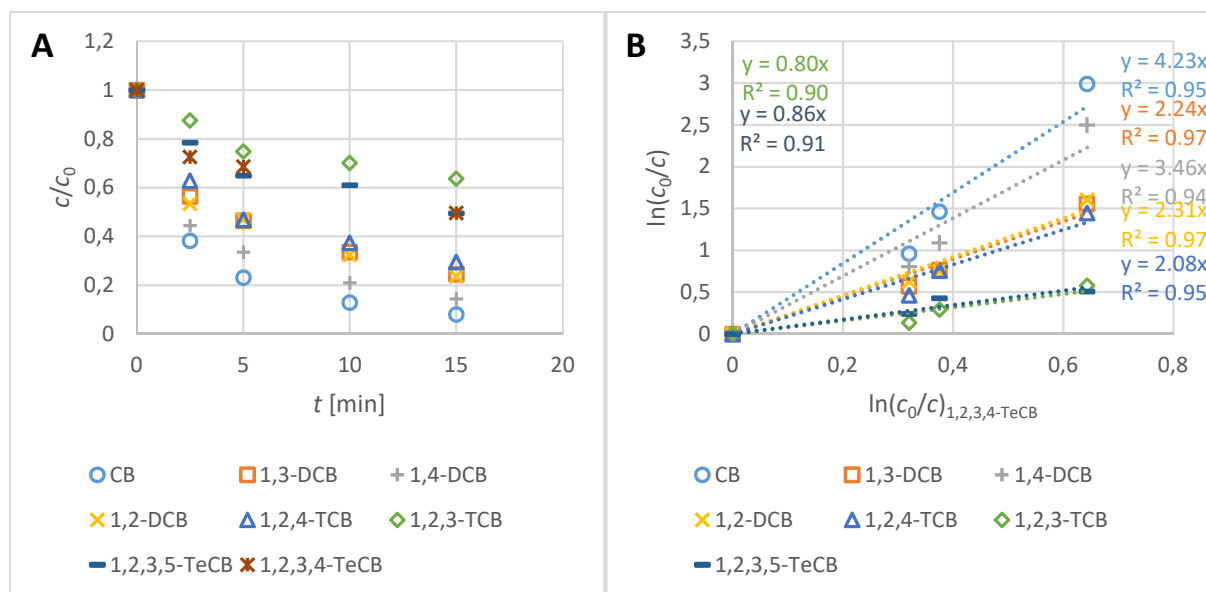


Figure SI15: A) Degradation of chlorinated benzenes with sulfate radicals and B) competition kinetics of chlorinated benzene oxidation with sulfate radicals related to 1,2,3,4-TeCB oxidation. Sulfate radicals were generated by activation of PS with FeS ($C_{0,\text{each chlorobenzene}} = 20 \mu\text{M}$; $C_{0,\text{FeS}} = 0.3 \text{ g L}^{-1}$; $C_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 3$).

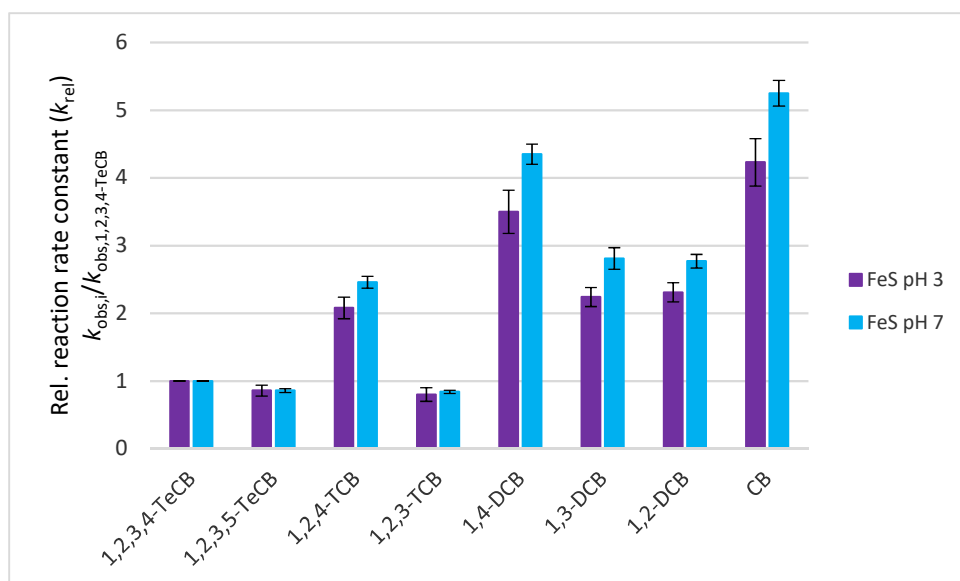


Figure SI16: Relative reaction rate constants of chlorinated benzene reaction with sulfate radicals. Sulfate radicals were generated by activation of PS with FeS at different starting pH ($c_{0,\text{each chlorobenzene}} = 20 \mu\text{M}$; $c_{0,\text{FeS}} = 0.3 \text{ g L}^{-1}$; $c_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 3 \text{ or } 7$). The error bars represent standard deviations of slopes of regression lines.

2.3.2 PS activation with FeCA

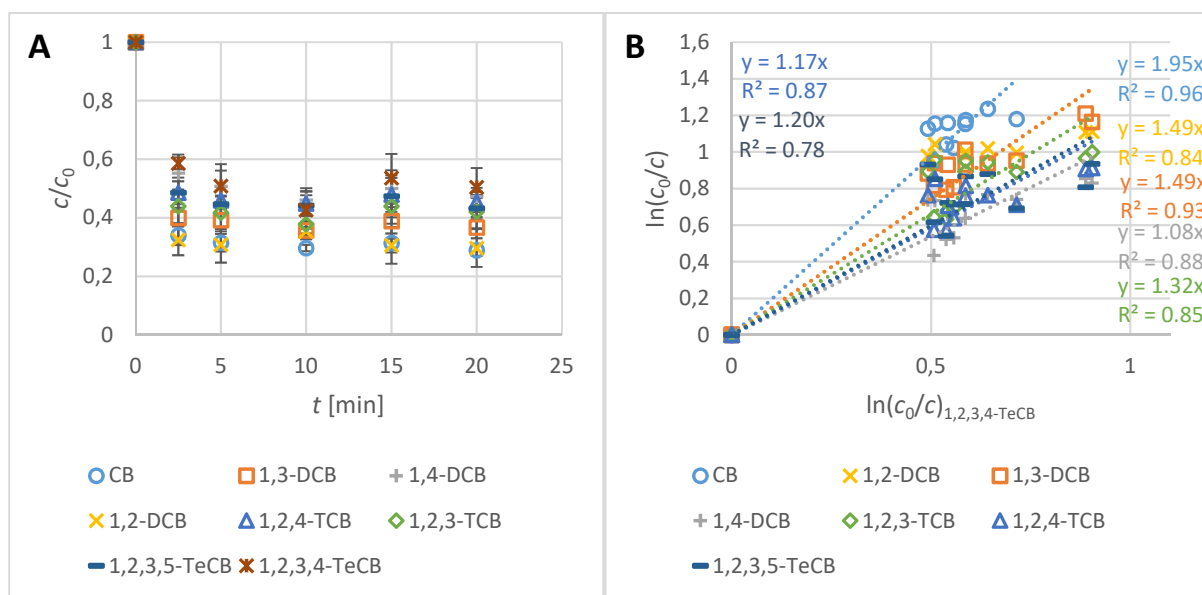


Figure SI17: A) Degradation of chlorinated benzenes with sulfate radicals and B) competition kinetics of chlorinated benzene oxidation with sulfate radicals related to 1,2,3,4-TeCB oxidation. Sulfate radicals were generated by activation of PS with FeCA ($c_{0,\text{each chlorobenzene}} = 20 \mu\text{M}$; $c_{0,\text{FeCA}} = 5.4 \text{ mM}$; $c_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$). The indicated error bars are the deviation from the mean value from three replicate experiments.

2.3.3 Thermal PS activation

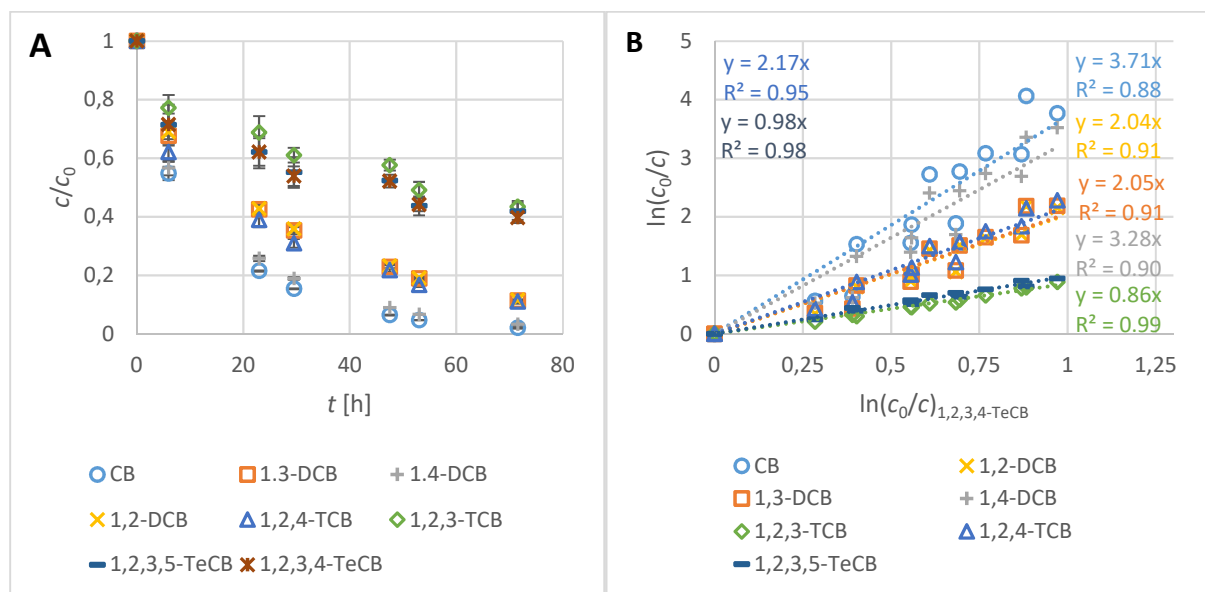


Figure SI18: A) Degradation of chlorinated benzenes with sulfate radicals and B) competition kinetics of chlorinated benzene oxidation with sulfate radicals related to 1,2,3,4-TeCB oxidation. Sulfate radicals were generated by thermal activation of PS at $T = 30^\circ\text{C}$ ($C_{0,\text{each chlorobenzene}} = 20 \mu\text{M}$; $C_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 3.4$). The indicated error bars are the deviation from the mean value from three replicate experiments.

Figure SI11A shows that the degradation is only just beginning. Due to the low degree of conversion, the measured concentrations are less than 25 % different from $C_{0,\text{chlorinated substance}}$, thus the results are prone to higher uncertainty. However, since the values are reproducible, we decided to consider the experiment and show the results here.

3 Apparent second-order rate constants

Experimental: The reactions were carried out in 60 mL crimped serum bottles with starting concentrations of PCE, 1,2-DCA and CB of 0.02 mM in 50 mL aqueous solution in two separate cocktails. In the competition kinetics experiment with 1,2-DCA and CB and PCE and CB, heat activation of PS at 30°C was used. The gas phase was sampled and analyzed using a GC-MS device for competition kinetics with PCE and CB. 1 mL aqueous samples were taken and extracted with chloroform for competition kinetics of 1,2-DCA and CB (spiked with toluene- d_8 as internal standard). The addition of 1 mL of PS stock solution (200 mM) to the bottles marked the reaction start (t_0). Periodically, the gas phase was analyzed with GC-MS directly (PCE and CB) or 1 mL aqueous samples (maximum 10% of the total volume) were collected from the bottles for extraction (1,2-DCA and CB), whereby the extracts were analyzed by means of GC-MS-QP2010.

Results: The apparent second-order rate constants of PCE and 1,2-DCA with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ were determined on the basis of competition kinetics. CB was selected as a reference compound with known second-order rate constant of $k_{\text{CB}, 20^\circ\text{C}}^{\text{SO}_4^{\cdot-}} = 1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ at 20°C [1]. This value

can also be used as reference for rate constants from competition kinetics in homogeneous activation at 30°C. The reason for this approach is that the differences between the activation energies of the individual compounds are (presumably) small and the temperature difference (10 K) is small. Together, this results in only small uncertainties in the reaction rate constant $k_{i, 20^\circ\text{C}}^{\text{SO}_4^{\cdot-}}$ (<10%). For two solutes A and B undergoing rate-limiting elementary bimolecular reactions with a common reactant, e.g. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (eq. SI4), in the same homogeneous reaction solution, the rate laws are as shown in eqs. SI5 and SI6:



$$\frac{dc_{\text{A}}}{dt} = -k_{\text{A}}^{\text{SO}_4^{\cdot-}} \cdot c_{\text{SO}_4^{\cdot-}} \cdot c_{\text{A}} \quad (\text{SI5})$$

$$\frac{dc_{\text{B}}}{dt} = -k_{\text{B}}^{\text{SO}_4^{\cdot-}} \cdot c_{\text{SO}_4^{\cdot-}} \cdot c_{\text{B}} \quad (\text{SI6})$$

$$\frac{dc_{\text{A}}}{dc_{\text{B}}} = \frac{k_{\text{A}}^{\text{SO}_4^{\cdot-}} c_{\text{A}}}{k_{\text{B}}^{\text{SO}_4^{\cdot-}} c_{\text{B}}} \quad (\text{SI7})$$

Since the concentration of $\text{SO}_4^{\cdot-}$ is identical in eqs. SI5 and SI6 at any time t , they can be combined to eq. SI7. By integration, eq. SI8 is obtained, which shows that the ratio of the rate constants for reactions with sulfate radicals for the two compounds A and B can be determined from a double-logarithmic plot of the residual relative concentrations of the two compounds (see Figure SI12).

$$\ln \frac{c_{\text{A},t}}{c_{\text{A},0}} = \frac{k_{\text{A}}^{\text{SO}_4^{\cdot-}}}{k_{\text{B}}^{\text{SO}_4^{\cdot-}}} \ln \frac{c_{\text{B},t}}{c_{\text{B},0}} \quad (\text{SI8})$$

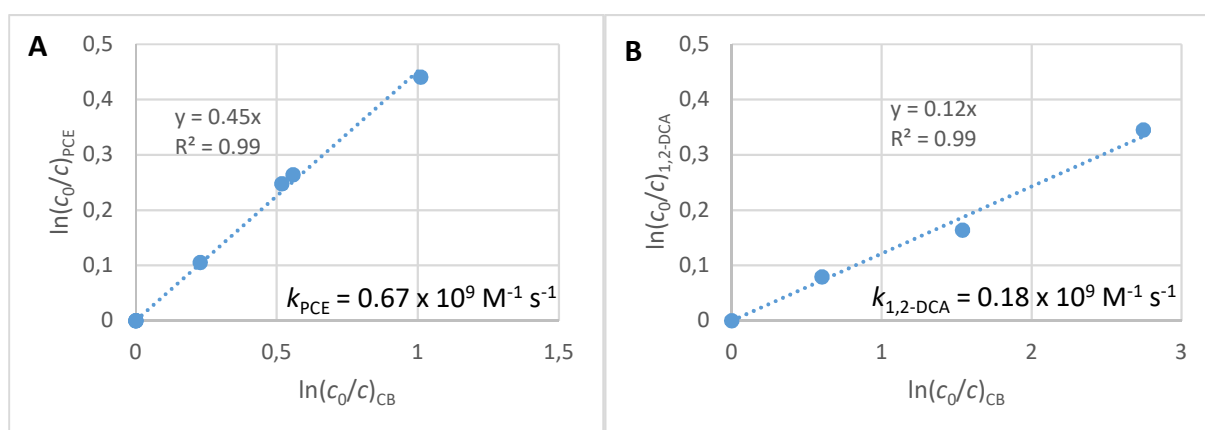


Figure SI19: A) Competition kinetic plots and the calculated apparent second-order rate constants for the reaction of PCE with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($c_{0,\text{PCE}} = c_{0,\text{CB}} = 20 \text{ } \mu\text{M}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $c_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$). B) Competition kinetic plots and the calculated apparent second-order rate constants for the reaction of 1,2-DCA with $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($c_{0,1,2\text{-DCA}} = c_{0,\text{CB}} = 20 \text{ } \mu\text{M}$; $T = 30^\circ\text{C}$; $c_{0,\text{PS}} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$).

4 Estimation of Fe(IV) participation

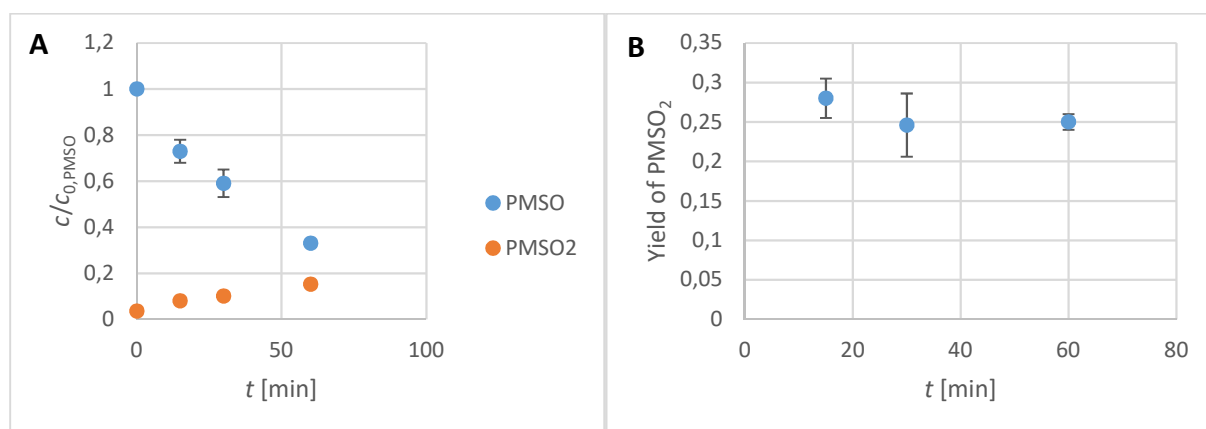


Figure SI20: A) Degradation of methyl phenyl sulfoxide (PMSO) with FeCA activated PS and formation of methyl phenyl sulfone (PMSO₂) B) Yield of PMSO₂ over time. ($c_{0,PMSO} = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $c_{0,FeCA} = 5.4 \text{ mM}$; $c_{0,PS} = 4 \text{ mM}$; $\text{pH}_{\text{start}} = 7$; $\text{pH}_{\text{final}} = 2.4$). The indicated error bars are the deviation from the mean value from two replicate experiments.

In order to evaluate the contribution of Fe^{4+} in the activation of PS with FeCA, methyl phenyl sulfoxide (PMSO) was used as a probe compound. It is known that PMSO is oxidized by Fe^{4+} species to the corresponding sulfone (methyl phenyl sulfone (PMSO₂)), while sulfate radicals oxidize PMSO to biphenyl compounds [3]. Therefore, the yield of PMSO₂ provides information about the involvement of the reactive species. As can be seen in Figure SI13, the yield of PMSO₂ is about 25% and, therefore, the oxidant Fe^{4+} could markedly influence the selectivity pattern.

References

1. G. Merga, C.T. Aravindakumar, B.S.M. Rao, H. Mohan, and J.P. Mittal, *Pulse-radiolysis study of the reactions of SO_4 -radical-ion with some substituted benzenes in aqueous-solution*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 1994. **90**(4): p. 597.
2. C.M. Dominguez, A. Romero, D. Lorenzo, and A. Santos, *Thermally activated persulfate for the chemical oxidation of chlorinated organic compounds in groundwater*. Journal of Environmental Management, 2020. **261**: p. 110240.
3. Zhen Wang, Wei Qiu, Su-yan Pang, Yang Zhou, Yuan Gao, Chaoting Guan, and Jin Jiang, *Further understanding the involvement of Fe(IV) in peroxydisulfate and peroxymonosulfate activation by Fe(II) for oxidative water treatment*. Chemical Engineering Journal, 2019. **371**: p. 842-847.

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertationsschrift leistet einen Beitrag zur Entwicklung eines heterogenen, auf Eisensulfid basierenden Systems zur Persulfat-Aktivierung, das zukünftig zum Aufbau einer *In-situ*-Reinigungsbarriere in insbesondere mit poly- und perfluorierten Carboxylsäuren (PFAAs) kontaminierten Grundwässern eingesetzt werden kann. Die Generierung von Sulfatradikalen aus Peroxodisulfat (PS) mit partikulärem FeS und der oxidative Abbau von Schadstoffen verschiedener Klassen wurden mechanistisch untersucht, wobei Effekte durch Kombination von Schadstoffanreicherung und PS-Aktivierung an der FeS-Oberfläche im Mittelpunkt der Studien standen. Die Dissertation konnte erstmalig zeigen, dass auch extrem persistente Schadstoffe, wie PFAAs, in komplexen Wässern oxidiert werden können. Die Ergebnisse der Untersuchungen liegen in Form von drei Publikationen vor, die in der Zeitschrift „Chemical Engineering Journal“ publiziert bzw. eingereicht sind. Die Ergebnisse werden im Folgenden zur besseren Übersicht thematisch zusammengefasst:

I. Mechanismus der PS-Aktivierung an Eisensulfid

In einem Screening verschiedener Eisenminerale erwies sich FeS als besonders geeignet, PS zu aktivieren. Mit Hilfe des Modellschadstoffs Trichlorethen (TCE) konnten optimierte Reaktionsbedingungen für den Schadstoffabbau ermittelt werden. Die mechanistischen Untersuchungen ergaben, dass PS am FeS in einer heterogen katalysierten Reaktion durch homolytische Bindungsspaltung aktiviert wird. Damit wird ein bislang nicht diskutierter Reaktionsmechanismus für die Aktivierung von PS durch Übergangsmetallspezies eingebracht.

- **Sulfatradikale sind die vorherrschende reaktive Spezies bei der Aktivierung von PS mittels FeS.** Messungen des kinetischen Isotopeneffekts bei der H-Abstraktion (H-KIE) bei der Oxidation eines Gemisches der Cyclohexan-Isotopologen C_6H_{12} und C_6D_{12} ermöglichten es, Sulfatradikale eindeutig als reaktive Spezies im System zu identifizieren. Die Aktivierung von PS mit FeS führt zu $H-KIE = 2,22 \pm 0,03$, was auf Sulfatradikale als die vorherrschenden angreifenden Radikale hinweist. Damit konnten widersprüchliche Aussagen in der Literatur widerlegt werden, die das Auftreten von Hydroxyl- und Sulfatradikalen postulierten.
- **Die Oxidation des Modellschadstoffs TCE mit FeS-aktiviertem PS folgt in der Regel einer Kinetik pseudo-erster Ordnung mit einer auf die anfängliche FeS Konzentration normierten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGKs) von $k'' \approx 1,2 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$.** Die Zunahme der PS-Konzentration bis ca. 5 mM und die Erhöhung der FeS-Konzentration bewirken auch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten der

TCE-Oxidation. Bei PS-Konzentrationen über 5 mM wurde, aufgrund der zunehmenden Quenchung der Sulfatradikale durch PS, kein weiterer Anstieg der Oxidationsgeschwindigkeiten für TCE beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass es einen optimalen Satz an Reaktionsbedingungen gibt, bei denen eine maximale stationäre Konzentration an Sulfatradikalen für die Substratoxidation verfügbar ist. Steigen die molaren Verhältnisse von TCE zu FeS oder zu PS, beobachtet man einen Wechsel der Reaktionskinetik von einer Kinetik pseudo-erster zu einer Kinetik nullter Ordnung. Dies steht im Einklang mit einem hohen Verbrauch an Radikalen durch TCE, wobei die Radikalbildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Reaktion bei Erhöhung der PS- und FeS-Konzentrationen aufgrund des gleichzeitig erhöhten Radikalverbrauchs durch PS selbst und Fe^{2+} -Ionen, die in die Wasserphase freigesetzt werden, nicht schneller abläuft. Sie beginnen dann mit TCE „auf Augenhöhe“ um Sulfatradikale zu konkurrieren.

- **Ohne Radikalverbraucher deaktiviert sich das FeS-PS-System selbst.** Anders als in Gegenwart von TCE nimmt in Abwesenheit des organischen Reaktionspartners die PS-Aktivierungsgeschwindigkeit mit FeS mit steigendem pH-Wert kontinuierlich ab. Bei allen getesteten pH-Werten kommt die PS-Aktivierung nach kurzer Zeit zum Erliegen. Je alkalischer die Suspensionen sind, desto schneller stagniert der PS-Abbau.
- **Die Aktivierung des PS erfolgt vorrangig an der FeS-Oberfläche.** Durch Variation des pH-Bereichs und Einstellen von sauerstofffreien oder oxidativen Bedingungen im Reaktionsmedium wurde gefunden, dass eine PS-Aktivierung direkt an der FeS-Oberfläche diskutiert werden muss. Die Bedingungen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit der TCE-Oxidation nach den Trends i) $\text{pH } 5 > \text{pH } 3 > \text{pH } 7 > \text{pH } 9$ und ii) sauerstofffreie > oxidative Bedingungen. Der langsamere TCE Abbau unter alkalischen/neutralen Bedingungen und in Gegenwart von Sauerstoff kann auf die Bildung von Hydroxid- bzw. Oxidspezies auf der Oberfläche des FeS zurückgeführt werden. Der pH-Bereich um 5 bietet die günstigsten Aktivierungsbedingungen, obwohl für eine homogene Aktivierung von PS bei $\text{pH} = 3$ mehr gelöstes Fe^{2+} zur Verfügung stehen sollte. Dieses Indiz und ein signifikanter Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit der TCE-Oxidation deuten ebenfalls auf eine heterogene Aktivierung des PS an der FeS-Oberfläche hin.
- **Erstmalig konnte gezeigt werden, dass FeS ein Katalysator bei der Aktivierung von PS ist.** Bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und einem Überschuss an radikalquenchendem Isopropanol konnte mehr als die 100-fache stöchiometrische Menge

an PS im Vergleich zum eingesetzten FeS aktiviert werden. Damit hat die Reaktion mehrere katalytische Zyklen durchlaufen.

– **Die Aktivierung an FeS führt zur homolytischen Spaltung der O-O-Bindung des PS.**

Aus vergleichenden Messungen der Umsätze von Methanol zu Formaldehyd bei der FeS-basierten Aktivierung im Vergleich zur thermischen PS-Aktivierung errechnen sich sehr ähnliche Radikalausbeuten. Daraus kann man für die Aktivierung an FeS schlussfolgern, dass diese ebenfalls, wie die thermische Aktivierung zur homolytischen Bindungsspaltung des PS führt (2 mol $\text{SO}_4^{\cdot-}$ pro mol $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ für die thermische Aktivierung und 1,6 mol $\text{SO}_4^{\cdot-}$ pro mol $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ an FeS). Damit würde sich der Aktivierungsmechanismus deutlich von dem mit gelöstem Eisen unterscheiden, bei dem ein Elektronentransfer zur Aktivierung des PS und damit zur heterolytischen PS-Spaltung führt. Diese unterschiedlichen Reaktionsmechanismen der PS-Aktivierung konnten durch signifikant unterschiedliche Aktivierungsenergien für die Oxidation des Modellschadstoffs Benzen in homogener FeSO_4 -Lösung mit $E_A = (72 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ und durch FeS-basierte PS-Aktivierung mit $E_A = (31 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ belegt werden. Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen wurde eine oberflächenunterstützte homolytische Spaltung der O-O-Bindung im PS postuliert. Das bedeutet, dass PS durch Verschiebung von Elektronen vom Sauerstoff an leere 3d-Fe-Orbitale koordinativ an Oberflächen-Fe-Atome bindet, was zur Bildung von Oberflächenzuständen vom Fe-O-Typ führt. Aufgrund der größeren Abstände zwischen den Eisenatomen (510 pm) im FeS-Gitter im Vergleich zur Länge des entsprechenden Anker-Abschnitts O S O O S O (ca. 450 pm) ist die O-O-Bindung in der Peroxofunktion (ca. 146 pm) im adsorbierten Zustand überwiegend gestreckt, was zu einer Abnahme der Bindungsstärke und einem homogenem Bindungsbruch während der Aktivierung an FeS führt.

II. Oxidation von PFOA mit FeS-aktiviertem PS

FeS wurde als Katalysator für die Oxidation von per- und polyfluorierten Carbonsäuren durch PS-Aktivierung untersucht. Zum ersten Mal konnte gezeigt werden, dass Perfluoroktansäure (PFOA) als prominenter Vertreter dieser extrem persistenten Stoffklasse unter simulierten Feldbedingungen durch FeS-aktiviertes PS chemisch oxidiert werden kann. Die dabei aufgestellte These, dass PFOA erst durch adsorptive Anreicherung an der FeS-Oberfläche in räumlicher Nähe der dort entstehenden Sulfatradikale oxidativ angegriffen werden kann, wurde durch Adsorptionsuntersuchungen, durch PFOA-Oxidation in Gegenwart von Radikalquenchern, durch Messungen von kinetischen Isotopeneffekten und durch Analyse des Produktmusters im Vergleich zur homogenen PFOA-Oxidation überprüft.

- **PFOA wird signifikant an der FeS-Oberfläche angereichert.** Sorptionsuntersuchen mit FeS bestätigen eine bemerkenswert hohe Affinität gegenüber PFOA für ein Eisenmineral ohne große innere Oberfläche ($0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Es konnte eine FeS-Beladung mit PFOA von mehr als 0,5 Gew.-% erreicht werden. Im Vergleich zu anderen Eisenmineralien ist FeS damit in der Lage, fünf- bis achtmal mehr PFOA zu adsorbieren ($c_{\text{PFOA}} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ und $c_{\text{Eisenmineral}} = 0,5 \text{ g l}^{-1}$ bei pH 7). Die errechneten Sorptionskoeffizienten (K_D -Werte) liegen zwischen 100 und 300 l kg^{-1} bei pH = 7 und 500 l kg^{-1} bei pH = 3, wenn FeS (PZC = 5-7) eine positive Oberflächenladung erhält und die elektrostatische Anziehung des PFOA-Anions eine unterstützende Rolle für die Anreicherung spielt.
- **FeS-aktiviertes PS ist in der Lage, PFOA auch in Gegenwart von Radikalfängern, wie NOM oder anorganischen Salzen, zu oxidieren.** In komplexen Wassermatrices und unabhängig vom eingesetzten Radikalfänger konnte durch FeS-aktiviertes PS ein signifikanter PFOA-Umsatz beobachtet werden, obwohl die aus den RGKs berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten der Sulfatradikale mit anderen Wasserinhaltsstoffen, einschließlich Wasser und gelöstem PS selbst, auch bei relativ hohen PFOA-Konzentrationen (10 mg l^{-1}) viel höher sind. Weder der Zusatz von Huminstoffen (natürlichem organischem Material - NOM) noch von Natriumnitrat hatten einen signifikanten Einfluss auf den PFOA-Abbau durch FeS-aktiviertes PS. NOM zeigte auch keine messbare Adsorption am kristallinen FeS. Am überraschendsten war der Befund, dass die Oxidation von PFOA durch Sulfatradikale selbst in Gegenwart hoher Chloridkonzentrationen (bis zu 100 mM) stattfindet. Auf Basis dieser Beobachtungen wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Akkumulation von PFOA an FeS-Partikeln der Schlüssel für eine erfolgreiche Oxidation ist, die selbst in Gegenwart von NOM oder gelösten Anionen stattfindet. Dabei bewirkt die höhere lokale Konzentration der PFOA in räumlicher Nähe zur Radikalbildung an der FeS-Oberfläche eine Verschiebung der relativen Reaktionsraten der beteiligten Konkurrenten. Die Anreicherung von PFOA im Einflussbereich der an FeS gebildeten kurzlebigen Radikale erhöht die Wahrscheinlichkeit der Reaktion, während die in der Wasserphase gelösten Konkurrenten weitgehend außerhalb dieses Bereichs liegen. Dies bedingt die geringere Anfälligkeit der PFOA-Oxidation in komplexeren Medien und zeigt den Vorteil von FeS-aktiviertem PS gegenüber dem in homogener Lösung aktivierten PS für diese persistente Verbindung.
- **Die Produktspektren für die PFOA-Oxidation mit homogen und heterogen aktiviertem PS unterscheiden sich signifikant voneinander und sind ein weiteres Indiz für die oberflächenvermittelte Reaktion von PFOA in Gegenwart von FeS.** Ausbeute und Zusammensetzung flüchtiger Produkte der PFOA-Oxidation, wie

Perfluoralkane und 1H-Perfluoralkane wurden für die homogene und heterogene Reaktion verglichen. Perfluoralkane entstehen durch die Rekombination von Perfluoralkylradikalen, welche durch die Abspaltung der Carboxylgruppe aus PFOA selbst und den gebildeten kurzkettigen PFAAs entstehen. Dagegen werden die 1H-Perfluoralkane durch die Reaktion von Perfluoralkylradikalen mit H-Donatoren, z.B. Wasser und Hydrogensulfat, gebildet. Die Gasphasen-Analysen ergaben signifikant unterschiedliche Produktzusammensetzungen, abhängig von der An- oder Abwesenheit von FeS. Im Headspacevolumen der homogenen Reaktion wurden mehr als 18 Perfluoralkane identifiziert, die bis zu 25 mol-% der umgesetzten PFOA ausmachen. 1H-Perfluoralkane wurden nur als Spurenkomponenten beobachtet (< 0,1 mol-% der umgesetzten PFOA). Das bedeutet, dass in homogener Lösung zum großen Teil Rekombinationen der Perfluoralkylradikale stattfinden. Das Muster der gasförmigen Produkte in Gegenwart von FeS als PS-Aktivator wurde hingegen von der Reihe linearer homologer 1H-Perfluoralkane dominiert. Betrachtet man Radikalrekombination als Hinweis auf frei gelöste Radikale, so deutet der gegenteilige Befund (Fehlen von Radikalrekombinationsprodukten) auf oberflächen-gebundene Perfluoralkylradikale an FeS hin. Diese Radikale sind nicht ausreichend mobil, um schnell andere Oberflächenradikale zu finden, aber durch den Kontakt mit Wasser oder anderen H-Donatoren können sie durch H-Abstraktion abreagieren. Dies unterstreicht die unterschiedlichen Zustände von Perfluoralkylradikalen im homogenen und im heterogenen Reaktionssystem.

- **Der oxidative Abbau von PFOA findet auch unter realitätsnahen Bedingungen statt.** In komplexeren wässrigen Medien, wie Leitungswasser, Grundwasser eines kontaminierten Standorts in Nordrheinwestfalen und dessen Sedimentaufschlammung findet die Oxidation von PFOA durch FeS-aktiviertes PS statt. Die RGKs waren im Vergleich zu denen unter „idealisierten“ Laborbedingungen und voll entsalztem Wasser als Suspensionsmedium um nahezu eine Größenordnung kleiner, wobei aber kaum Unterschiede zwischen Leitungs- und Grundwasser als Medium zu finden waren. Auch die Zugabe von aufgeschlammtem Sediment hatte keinen deutlichen negativen Einfluss. Diese Ergebnisse unter realitätsnahen Bedingungen lassen eine optimistische Leistungsprognose für einen Feldeinsatz von FeS-Partikeln als neues, in den Grundwasserleiter injizierbares Material für die Oxidation mit Sulfatradikalen zu und es bietet die Möglichkeit, ein neues Abbau-Werkzeug für perfluorierte Carbonsäuren zu entwickeln.

III. Sulfatradikale im heterogenen System

Sulfatradikale, die durch homolytische Spaltung von PS direkt an der Katalysatoroberfläche erzeugt werden, könnten sich in ihrem Reaktionsverhalten von frei in homogener Lösung generierten Sulfatradikalen unterscheiden. Am Beispiel verschiedener Klassen chlorierter Modellschubstanzen wurde erstmalig gezeigt, dass die FeS-Oberfläche einen Einfluss auf die Selektivität von Sulfatradikalen hat. Verglichen wurden relative Oxidationsgeschwindigkeiten von Chlorethenen bzw. Chlorbenzenen, die über einen Elektronentransfermechanismus reagieren und von Chlorethanen, bei denen eine Wasserstoffabstraktion stattfindet. Für die Untersuchung der Selektivitätsmuster wurden homogene und heterogene PS-Aktivierung miteinander verglichen.

- **Die vorliegende Arbeit erbrachte den Nachweis, dass Sulfatradikale, die in homogener Lösung erzeugt wurden, wenig zwischen verschiedenen Chlorsubstitutionsmustern in einem Molekül oder Typen an Organochlorverbindungen unterscheiden.** Bei der homogenen PS-Aktivierung mittels gelösten Fe^{2+} oder erhöhter Temperatur lagen die gemessenen relativen RGKs für den Abbau von chlorierten Ethenen, Ethanen und Benzenen sehr nahe beieinander.
- **Erstmalig konnte gezeigt werden, dass für die Oxidation von Organochlorverbindungen mit FeS-aktiviertem PS ein Selektivitätsmuster erhalten wird, das von jenem bei homogener PS-Aktivierung signifikant verschieden ist.** Der Vergleich beider PS-Aktivierungsmethoden zeigt insbesondere für die Oxidation von Schadstoffgemischen der langsam reagierenden Chlorethane eine größere Abstufung der relativen RGKs bei Verwendung von FeS als Aktivator. Je mehr Chlorsubstituenten im Molekül vorhanden sind, umso langsamer reagiert die Verbindung. Im Fall der Chlorbenzene, einer Substanzklasse, die einer schnelleren Oxidation unterliegt, sind die Unterschiede in den Selektivitätsmustern zwischen homogener und heterogener Reaktion ähnlich auffällig wie bei Oxidation der Chlorethane. Die Abstufungen der relativen RGKs mit FeS-aktiviertem PS folgen dem Grad der Chlorierung. Für die Stoffgruppe der Chlorethene wurde kein Unterschied in der Abstufung der relativen RGKs für die beiden PS-Aktivierungsmethoden gefunden, was darauf hindeutet, dass hier auch in FeS-Anwesenheit die Oxidation in homogener Phase abläuft. Plausibel wird dies, da Chlorethene kaum am FeS adsorbieren und schnell mit Sulfatradikalen reagieren.
- **Sulfatradikale, die auf der FeS-Oberfläche entstehen, reagieren als oberflächenassoziierte Radikale.** Mit Hilfe der Bestimmung von intra- und intermolekularen kinetischen Isotopeneffekten der H-Abstraktion (H-KIEs) bei der Oxidation von Methanol-

Isotopologen (CH_3OH , CHD_2OH , CD_3OH) mit FeS-aktiviertem PS konnte die Hypothese unterstützt werden, dass oberflächengebundene Spezies beteiligt sind, die Schadstoffe mit einer höheren Selektivität angreifen als freie Sulfatradikale. Die gemessenen H-KIEs für die Methanoxidation in Gegenwart von FeS klären zwar den Reaktionsmechanismus nicht auf, aber sie geben einen klaren Hinweis darauf, dass FeS nicht (nur) eine Unterstützung bei der Produktion von frei gelösten Sulfatradikalen aus PS ist. Vielmehr spielt FeS die Rolle eines heterogenen Katalysators, der bei der oberflächenvermittelten Substratoxidation assistiert. Damit wurde zum ersten Mal gezeigt, dass die Oberfläche des Aktivators einen signifikanten Einfluss auf die Selektivität der Sulfatradikale besitzt.

Schlussfolgerungen

Die vorliegende Dissertation leistet einen Beitrag zum besseren Verständnis des Mechanismus der PS-Aktivierung mittels Eisensulfid, des Einflusses der FeS-Oberfläche auf den PFOA-Abbau sowie die Reaktivität und Selektivität von Sulfatradikalen selbst. Das Eisensulfid ist in der Reaktion nicht nur ein Reaktand, sondern kann als Katalysator gesehen werden und erzeugt die Radikale an der Oberfläche durch homolytische Spaltung der O-O-Bindung im PS. Eisensulfid ist somit eine energiesparende Aktivierungsalternative zur thermischen oder photolytischen Aktivierung von PS mit nahezu gleicher Radikalausbeute. Gleichzeitig bietet das Eisensulfid den Vorteil, dass es durch seine eher hydrophobe Oberfläche in der Lage ist, Schadstoffe, wie PFOA anzureichern, so dass der Abbau ebenfalls an der Oberfläche stattfinden kann. Dadurch können Störstoffe, welche nicht adsorbiert werden, von der Reaktion ausgeschlossen werden und Nebenreaktionen der Radikale werden minimiert. Zusätzlich weisen die an der Oberfläche gebildeten Sulfatradikale von in Lösung vorliegenden Radikalen signifikant verschiedene Selektivitäten auf. Damit bereitet die vorliegende Dissertation eine zukünftige Anwendung von FeS-aktiviertem PS für die *In-situ*-Reinigung von z.B. PFAA-kontaminierten Aquiferen vor. Die mögliche Anwendung wird derzeit in der Praxis in einem Pilotversuch überprüft.

5 Literaturübersicht

1. Vanessa Gellrich, Hubertus Brunn, and Thorsten Stahl, *Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2013. **48**(2): p. 129-135.
2. Christy A. Barlow, Cynthia A. Boyd, Megan J. Kemp, Kimberly A. Hoppe Parr, *PFAS toxicology – What is driving the variation in drinking water standards*. GZA GeoEnvironmental, Inc., 2019. Available from: <https://portal.ct.gov/-/media/DEEP/PFASTaskForce/HHCBarlowBoydKempHoppeParr2019PFASToxicology.pdf>.
3. Suzanne E. Fenton, Alan Ducatman, Alan Boobis, Jamie C. DeWitt, Christopher Lau, Carla Ng, James S. Smith, and Stephen M. Roberts, *Per- and polyfluoroalkyl substance toxicity and human health review: Current state of knowledge and strategies for informing future research*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2021. **40**(3): p. 606-630.
4. Mohammad Feisal Rahman, Sigrid Peldszus, and William B. Anderson, *Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review*. Water Research, 2014. **50**: p. 318-340.
5. ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological profile for perfluoroalkyls: Draft for public comment*. U.S. Department of Health and Human Services, 2018.
6. Stockholm Convention. *All pops listed in the stockholm convention*. 2019 [last access 28.02.2022]; Available from: <http://chm.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>.
7. John R. Parsons, Monica Sáez, Jan Dolfing, and Pim de Voogt, *Biodegradation of perfluorinated compounds*, in *Reviews of environmental contamination and toxicology Vol 196*, D.M. Whitacre, Editor. 2008, Springer US: New York. p. 53-71.
8. Jane S.-C. Liou, Bogdan Szostek, Christopher M. DeRito, and Eugene L. Madsen, *Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid*. Chemosphere, 2010. **80**(2): p. 176-183.
9. Peidong Hu and Mingce Long, *Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 103-117.
10. Marek Trojanowicz, Anna Bojanowska-Czajka, Iwona Bartosiewicz, and Krzysztof Kulisa, *Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances*. Chemical Engineering Journal, 2018. **336**: p. 170-199.

11. David A. Armstrong, Robert E. Huie, Sergei Lyman, Willem H. Koppenol, Gabor Merényi, Pedatsur Neta, David M. Stanbury, Sten Steenken, and Peter Wardman, *Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals*. *Bioinorganic Reaction Mechanisms*, 2013. **9**(1-4): p. 59-61.
12. Laura W. Matzek and Kimberly E. Carter, *Activated persulfate for organic chemical degradation: A review*. *Chemosphere*, 2016. **151**(Supplement C): p. 178-188.
13. Aikaterini Tsitonaki, Benjamin Petri, Michelle Crimi, Hans Mosbæk, Robert L. Siegrist, and Poul L. Bjerg, *In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010. **40**(1): p. 55-91.
14. Stanisław Waclawek, Holger V. Lutze, Klaudiusz Gröbel, Vinod V. T. Padil, Miroslav Černík, and Dionysios D. Dionysiou, *Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review*. *Chemical Engineering Journal*, 2017. **330**: p. 44-62.
15. Yanmei Yuan, Hong Tao, Jinhong Fan, and Luming Ma, *Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with ferrous sulfide ore particles*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **268**(Supplement C): p. 38-46.
16. Hai Chen, Zhonglei Zhang, Mingbao Feng, Wei Liu, Wenjing Wang, Qi Yang, and Yuanan Hu, *Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite)*. *Chemical Engineering Journal*, 2017. **313**: p. 498-507.
17. Jinhong Fan, Lin Gu, Deli Wu, and Zhigang Liu, *Mackinawite (FeS) activation of persulfate for the degradation of p-chloroaniline: Surface reaction mechanism and sulfur-mediated cycling of iron species*. *Chemical Engineering Journal*, 2018. **333**: p. 657-664.
18. P. Neta, Robert E. Huie, and Alberta B. Ross, *Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988. **17**(3): p. 1027-1284.
19. Umweltbundesamt (Hrsg.), *Per- und polyfluorierte Chemikalien: Einträge vermeiden - Umwelt schützen*, in Hintergrundpapier. 2009.
20. Ying Li, Tony Fletcher, Daniel Mucs, Kristin Scott, Christian H Lindh, Pia Tallving, and Kristina Jakobsson, *Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water*. *Occupational and Environmental Medicine*, 2018. **75**(1): p. 46-51.
21. Alberto Pistocchi and Robert Loos, *A map of european emissions and concentrations of PFOS and PFOA*. *Environmental Science & Technology*, 2009. **43**(24): p. 9237-9244.

22. Ian T. Cousins, Robin Vestergren, Zhanyun Wang, Martin Scheringer, and Michael S. McLachlan, *The precautionary principle and chemicals management: The example of perfluoroalkyl acids in groundwater*. Environment International, 2016. **94**: p. 331-340.
23. Stadtwerke Rastatt. *PFC-Schadensfallübersicht*. 2021 [last access 29.09.2021]; Available from: <https://www.stadtwerke-rastatt.de/pfc-schadensfalluebersicht>.
24. LANUV. *Bewertungsmaßstäbe für PFC-Konzentrationen für NRW*. 09/2016 [last access 01.11.2019]; Available from: <https://www.lanuv.nrw.de/umwelt/gefahrstoffe/pfc/bewertungsmaassstaebe>.
25. Terrance L. Cottrell, *The strengths of chemical bonds*. Butterworths Publications Ltd., London, 1958. 2. Aufl.
26. US. EPA, *Emerging contaminants – Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA)*. Solid Waste and Emergency Response, Editor. 2014.
27. Thomas Held, *Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen*. in Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“. Geschäftsstelle des Länderfinanzierungsprogramms Wasser, Boden und Abfall Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-Vorpommern, 2015. Anhang C-Physikalisch-chemische Stoffparameter.
28. Ian Ross, Jeffrey McDonough, Jonathan Miles, Peter Storch, Parvathy Thelakkat Kochunarayanan, Erica Kalve, Jake Hurst, Soumitri S. Dasgupta, and Jeff Burdick, *A review of emerging technologies for remediation of PFASs*. Remediation Journal, 2018. **28**(2): p. 101-126.
29. Ziwen Du, Shubo Deng, Yue Bei, Qian Huang, Bin Wang, Jun Huang, and Gang Yu, *Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents – A review*. Journal of Hazardous Materials, 2014. **274**: p. 443-454.
30. Hans-Georg Edel, Daniel Klopp, Jan Drubel, Dominik Korte, Clarissa Kellner, and Udo Rehnig, *PFC-Grundwassersanierungen: Stand der Technik und Kostenvergleich*. Sonderdruck aus Handbuch Altlastensanierung und Flächenmanagement (HdA), 2018. 83. Aktualisierung, 3. Aufl.
31. Peter Bayer, Michael Finkel, and Georg Teutsch, *Kombinierte „Pump-and-Treat“-Barrieren-Systeme, Teil II: Vergleichende Kostenanalyse*. Grundwasser, 2004. **9**(3): p. 181-193.
32. Bum Gun Kwon, Hye-Jung Lim, Suk-Hyun Na, Bong-In Choi, Dong-Soo Shin, and Seon-Yong Chung, *Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant*. Chemosphere, 2014. **109**: p. 221-225.
33. Horst F. Schröder, *Determination of fluorinated surfactants and their metabolites in sewage sludge samples by liquid chromatography with mass spectrometry and tandem*

- mass spectrometry after pressurised liquid extraction and separation on fluorine-modified reversed-phase sorbents. *Journal of Chromatography A*, 2003. **1020**(1): p. 131-151.
34. Roland J. W. Meesters, and Horst F. Schröder, *Perfluorooctane sulfonate – A quite mobile anionic anthropogenic surfactant, ubiquitously found in the environment*. *Water Science and Technology*, 2004. **50**(5): p. 235-242.
 35. Jian Hao, Penghong Wang, Yufei Kang, Haitao He, Huihua Luo, Sarah Kim, Lili Niu, Haizhen Jiang, and Kesen Ma, *Degradation of perfluorooctane sulfonamide by *Acinetobacter* sp. M and its extracellular enzymes*. *Chemistry – An Asian Journal*, 2019. **14**(16): p. 2780-2784.
 36. Langbo Yi, Qingzhong Peng, Deming Liu, Lulu Zhou, Chongjian Tang, Yaoyu Zhou, and Liyuan Chai, *Enhanced degradation of perfluorooctanoic acid by a genome shuffling-modified *Pseudomonas parafulva* YAB-1*. *Environmental Technology*, 2019. **40**(24): p. 3153-3161.
 37. Langbo Yi, Liyuan Chai, Yu Xie, Qingjing Peng, and Qingzhong Peng, *Isolation, identification, and degradation performance of a PFOA-degrading strain*. *Genetics and Molecular Research*, 2016. **15**(2).
 38. Gesheng Liu, Shuai Zhang, Kun Yang, Lizhong Zhu, and Daohui Lin, *Toxicity of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid to *Escherichia coli*: Membrane disruption, oxidative stress, and DNA damage induced cell inactivation and/or death*. *Environmental Pollution*, 2016. **214**: p. 806-815.
 39. Chad D. Vecitis, Hyunwoong Park, Jie Cheng, Brian T. Mader, and Michael R. Hoffmann, *Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA)*. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2009. **3**(2): p. 129-151.
 40. Donald R. Burgess, Micheal R. Zachariah, Wilburn Tsang, and Phillip R. Westmoreland, *Thermochemical and chemical kinetic data for fluorinated hydrocarbons*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1995. **21**(6): p. 453-529.
 41. Paul J. Krusic and D. Christopher Roe, *Gas-phase NMR technique for studying the thermolysis of materials: Thermal decomposition of ammonium perfluorooctanoate*. *Analytical Chemistry*, 2004. **76**(13): p. 3800-3803.
 42. Masakazu Furuta, M. Yamaguchi, T. Tsukamoto, Byungjin Yim, Carmen E. Stavarache, Khaled Hasiba, and Y. Maeda, *Inactivation of *Escherichia coli* by ultrasonic irradiation*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004. **11**(2): p. 57-60.
 43. Pankaj Chowdhury and Thiruvengkatachari Viraraghavan, *Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review*. *Science of the Total Environment*, 2009. **407**: p. 2474-92.

44. Gareth J. Price, Muthupandian Ashokkumar, Mark Hodnett, Bajram Zequiri, and Franz Grieser, *Acoustic emission from cavitating solutions: Implications for the mechanisms of sonochemical reactions*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(38): p. 17799-17801.
45. Kenneth S. Suslick, David A. Hammerton, and Raymond E. Cline, *Sonochemical hot spot*. Journal of the American Chemical Society, 1986. **108**(18): p. 5641-5642.
46. Jie Cheng, Chad D. Vecitis, Hyunwoong Park, Brian T. Mader, and Michael R. Hoffmann, *Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(21): p. 8057-8063.
47. Blossom N. Nzeribe, Michelle Crimi, Selma Mededovic Thagard, and Thomas M. Holsen, *Physico-chemical processes for the treatment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019. **49**(10): p. 866-915.
48. Ryuichi Hayashi, Hayato Obo, Nozomi Takeuchi, and Koichi Yasuoka, *Decomposition of perfluorinated compounds in water by dc plasma within oxygen bubbles*. Electrical Engineering in Japan, 2015. **190**(3): p. 9-16.
49. Gunnar R. Stratton, Fei Dai, Christopher L. Bellona, Thomas M. Holsen, Eric R. V. Dickenson, and Selma Mededovic Thagard, *Plasma-based water treatment: Efficient transformation of perfluoroalkyl substances in prepared solutions and contaminated groundwater*. Environmental Science & Technology, 2017. **51**(3): p. 1643-1648.
50. Koichi Yasuoka, Kiyoshi Sasaki, and Robert Hayashi, *An energy-efficient process for decomposing perfluorooctanoic and perfluorooctane sulfonic acids using dc plasmas generated within gas bubbles*. Plasma Sources Science and Technology, 2011. **20**(3): p. 034009.
51. Nozomi Takeuchi, Y. Kitagawa, A. Kosugi, K. Tachibana, H. Obo, and K. Yasuoka, *Plasma-liquid interfacial reaction in decomposition of perfluoro surfactants*. Journal of Physics D Applied Physics, 2013. **47**.
52. Yu-Chi Lee, Meng-Jia Chen, Chin-Pao Huang, Jeff Kuo, and Shang-Lien Lo, *Efficient sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid using periodate*. Ultrasonics Sonochemistry, 2016. **31**: p. 499-505.
53. Jie Cheng, Chad D. Vecitis, Hyunwoong Park, Brian T. Mader, and Michael R. Hoffmann, *Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: Kinetic effects of matrix inorganics*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(1): p. 445-450.

54. Jo-Chen Lin, Shang-Lien Lo, Ching-Yao Hu, Yu-Chi Lee, and Jeff Kuo, *Enhanced sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid by sulfate ions*. Ultrasonics Sonochemistry, 2015. **22**: p. 542-547.
55. Alexander A. Pud, Galina S. Shapoval, Valeriy P. Kukhar, O. E. Mikulina, and Lev L. Gervits, *Electrochemical reduction of some saturated and unsaturated perfluorocarbons*. Electrochimica Acta, 1995. **40**(9): p. 1157-1164.
56. John A. Marsella, Andrew G. Gilicinski, Anne M. Coughlin, and Guido P. Pez, *Selective reduction of saturated perfluorocarbons*. The Journal of Organic Chemistry, 1992. **57**(10): p. 2856-2860.
57. George V. Buxton, Clive L. Greenstock, W. Phillips Helman, and Alberta B. Ross, *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988. **17**(2): p. 513-886.
58. Gideon Czapski and Harold A. Schwarz, *The nature of the reducing radical in water radiolysis*. The Journal of Physical Chemistry, 1962. **66**(3): p. 471-474.
59. Max S. Matheson, W. A. Mulac, and Joseph Rabani, *Formation of the hydrated electron in the flash photolysis of aqueous solutions*. The Journal of Physical Chemistry, 1963. **67**(12): p. 2613-2617.
60. Edwin J. Hart and J. W. Boag, *Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions*. Journal of the American Chemical Society, 1962. **84**(21): p. 4090-4095.
61. Ewa Szajdzinska-Pietek and Jerzy L. Gebicki, *Pulse radiolytic investigation of perfluorinated surfactants in aqueous solutions*. Research on Chemical Intermediates, 2000. **26**(9): p. 897-912.
62. Li Huang, Wenbo Dong, and Huiqi Hou, *Investigation of the reactivity of hydrated electron toward perfluorinated carboxylates by laser flash photolysis*. Chemical Physics Letters, 2007. **436**(1): p. 124-128.
63. Hyunwoong Park, Chad D. Vecitis, Jie Cheng, Wonyong Choi, Brian T. Mader, and Michael R. Hoffmann, *Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: Effects of ionic headgroup and chain length*. The Journal of Physical Chemistry A, 2009. **113**(4): p. 690-696.
64. Marcos N. Martins and Tiago F. Silva, *Electron accelerators: History, applications, and perspectives*. Radiation Physics and Chemistry, 2014. **95**: p. 78-85.
65. Tae-Hun Kim, Sun-Hong Lee, Hyun Young Kim, Kyle Doudrick, Seungho Yu, and Sang Don Kim, *Decomposition of perfluorooctane sulfonate (PFOS) using a hybrid process with electron beam and chemical oxidants*. Chemical Engineering Journal, 2019. **361**: p. 1363-1370.

66. Ze Zhang, Jie-Jie Chen, Xian-Jin Lyu, Hao Yin, and Guo-Ping Sheng, *Complete mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) by γ -irradiation in aqueous solution*. Scientific Reports, 2014. **4**(1): p. 7418.
67. Li Wang, Bill Batchelor, Suresh D. Pillai, and Venkata S. V. Botlaguduru, *Electron beam treatment for potable water reuse: Removal of bromate and perfluorooctanoic acid*. Chemical Engineering Journal, 2016. **302**: p. 58-68.
68. Timothy L. Johnson, Michelle M. Scherer, and Paul G. Tratnyek, *Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal*. Environmental Science & Technology, 1996. **30**(8): p. 2634-2640.
69. A. Lynn Roberts, Lisa A. Totten, William A. Arnold, David R. Burris, and Timothy J. Campbell, *Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals*. Environmental Science & Technology, 1996. **30**(8): p. 2654-2659.
70. Fenglian Fu, Dionysios D. Dionysiou, and Hong Liu, *The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2014. **267**: p. 194-205.
71. Hisao Hori, Yumiko Nagaoka, Ari Yamamoto, Taizo Sano, Nobuyoshi Yamashita, Sachi Taniyasu, Shuzo Kutsuna, Issey Osaka, and Ryuichi Arakawa, *Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals using zerovalent iron in subcritical water*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(3): p. 1049-1054.
72. Peter Wardman, *Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1989. **18**(4): p. 1637-1755.
73. Hisao Hori, Ari Yamamoto, Etsuko Hayakawa, Sachi Taniyasu, Nobuyoshi Yamashita, Shuzo Kutsuna, Hiroshi Kiatagawa, and Arakawa Ryuichi, *Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant*. Vol. 39. 2005. 2383-8.
74. Shewei Yang, Jianhua Cheng, Jian Sun, Yongyou Hu, and Xiaoyan Liang, *Defluorination of aqueous perfluorooctanesulfonate by activated persulfate oxidation*. PLOS ONE, 2013. **8**(10): p. e74877.
75. Shuang Luo, Zongsu Wei, Dionysios D. Dionysiou, Richard Spinney, Wei-Ping Hu, Liyuan Chai, Zhihui Yang, Tiantian Ye, and Ruiyang Xiao, *Mechanistic insight into reactivity of sulfate radical with aromatic contaminants through single-electron transfer pathway*. Chemical Engineering Journal, 2017. **327**: p. 1056-1065.
76. Horst F. Schröder and Roland J. W. Meesters, *Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes – A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid*

- chromatography-multiple stage mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 2005. **1082**(1): p. 110-119.
77. Jin Chen and Pengyi Zhang, *Photodegradation of perfluorooctanoic acid in water under irradiation of 254 nm and 185 nm light by use of persulfate*. Water Science and Technology, 2006. **54**(11-12): p. 317-325.
 78. Rabindra Giri, Hiroaki Ozaki, T. Morigaki, Shogo Taniguchi, and R. Takanami, *UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution*. Vol. 63. 2011. 276-82.
 79. Naoyuki Kishimoto and Koji Doda, *Effects of pH and coexisting chemicals on photolysis of perfluorooctane sulfonate using an excited xenon dimer lamp*. Water Science and Technology, 2017. **77**(1): p. 108-113.
 80. Takashi Yamamoto, Yukio Noma, Shin-ichi Sakai, and Yasuyuki Shibata, *Photodegradation of perfluorooctane sulfonate by UV irradiation in water and alkaline 2-propanol*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(16): p. 5660-5665.
 81. Nikola Getoff and Günther O. Schenck, *Primary products of liquid water photolysis at 1236, 1470 and 1849 Å*. Photochemistry and Photobiology, 1968. **8**(3): p. 167-178.
 82. Hisao Hori, Etsuko Hayakawa, Kazuhide Koike, Hisahiro Einaga, and Takashi Ibusuki, *Decomposition of nonafluoropentanoic acid by heteropolyacid photocatalyst $H_3PW_{12}O_{40}$ in aqueous solution*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004. **211**(1): p. 35-41.
 83. Hisao Hori, Ari Yamamoto, Kazuhide Koike, Shuzo Kutsuna, Issey Osaka, and Ryuichi Arakawa, *Photochemical decomposition of environmentally persistent short-chain perfluorocarboxylic acids in water mediated by iron(II)/(III) redox reactions*. Chemosphere, 2007. **68**(3): p. 572-578.
 84. Jianhua Cheng, Xiaoyan Liang, Shewei Yang, and Yongyou Hu, *Photochemical defluorination of aqueous perfluorooctanoic acid (PFOA) by VUV/ Fe^{3+} system*. Chemical Engineering Journal, 2014. **239**: p. 242-249.
 85. Lin Qian, Anett Georgi, Rafael Gonzalez-Olmos, and Frank-Dieter Kopinke, *Degradation of perfluorooctanoic acid adsorbed on Fe-zeolites with molecular oxygen as oxidant under UV-A irradiation*. Applied Catalysis B-Environmental, 2020. **278**: p. art. 119283.
 86. Lin Qian, Frank-Dieter Kopinke, and Anett Georgi, *Photodegradation of perfluorooctanesulfonic acid on Fe-zeolites in water*. Environmental Science & Technology, 2021. **55**(1): p. 614-622.
 87. Qiongfang Zhuo, Shubo Deng, Bo Yang, Jun Huang, and Gang Yu, *Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a $Ti/SnO_2-Sb-Bi$ anode*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(7): p. 2973-2979.

88. Brian P. Chaplin, *Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications*. Environmental Science: Processes & Impacts, 2014. **16**(6): p. 1182-1203.
89. Charles Schaefer, Christina Andaya, Ana Urtiaga, Erica McKenzie, and Christopher Higgins, *Electrochemical treatment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in groundwater impacted by aqueous film forming foams (AFFFs)*. Journal of Hazardous Materials, 2015. **295**: p. 170-175.
90. Andreas M. Trautmann, Heinrich Schell, Kathrin R. Schmidt, Klaus-Michael Mangold, and Andreas Tiehm, *Electrochemical degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater*. Water Science and Technology, 2015. **71**(10): p. 1569-1575.
91. Jelena Radjenovic and David L. Sedlak, *Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(19): p. 11292-11302.
92. Robert E. Huie and Carol L. Clifton, *Temperature dependence of the rate constants for reactions of the sulfate radical, SO_4^- , with anions*. The Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**(23): p. 8561-8567.
93. Hartmut Herrmann, Allan Reese, and R. Zellner, *Time-resolved UV/VIS diode array absorption spectroscopy of SO_x^- ($x = 3, 4, 5$) radical anions in aqueous solution*. Journal of Molecular Structure, 1995. **348**: p. 183-186.
94. Holger V. Lutze, Julia Brekenfeld, Sergej Naumov, Clemens von Sonntag, and Torsten C. Schmidt, *Degradation of perfluorinated compounds by sulfate radicals – New mechanistic aspects and economical considerations*. Water Research, 2018. **129**: p. 509-519.
95. Saerom Park, Linda S. Lee, Victor F. Medina, Aaron Zull, and Scott Waisner, *Heat-activated persulfate oxidation of PFOA, 6:2 fluorotelomer sulfonate, and PFOS under conditions suitable for in-situ groundwater remediation*. Chemosphere, 2016. **145**: p. 376-383.
96. Erika F. Houtz and David L. Sedlak, *Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(17): p. 9342-9349.
97. Izaak M. Kolthoff and Ines K. Miller, *The chemistry of persulfate. 1. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(7): p. 3055-3059.

98. Jianlong Wang and Shizong Wang, *Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants*. Chemical Engineering Journal, 2018. **334**: p. 1502-1517.
99. Ikechukwu A. Ike, Karl G. Linden, John D. Orbell, and Mikel Duke, *Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 2018. **338**: p. 651-669.
100. Chengdu Qi, Xitao Liu, Wei Zhao, Chunye Lin, Jun Ma, Wenxiao Shi, Qu Sun, and Hao Xiao, *Degradation and dechlorination of pentachlorophenol by microwave-activated persulfate*. Environmental Science and Pollution Research, 2015. **22**(6): p. 4670-4679.
101. Peter D. Goulden and Donald H.J. Anthony, *Kinetics of uncatalyzed peroxydisulfate oxidation of organic material in fresh water*. Analytical Chemistry, 1978. **50**(7): p. 953-958.
102. Shiyang Yang, Ping Wang, Xin Yang, Liang Shan, Wenyi Zhang, Xueting Shao, and Rui Niu, *Degradation efficiencies of azo dye acid orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **179**(1): p. 552-558.
103. Hartmut Herrmann, *On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O^-/OH , SO_x^- and Cl in aqueous solution*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(30): p. 3935-3964.
104. H. De Haan, *Solar UV-light penetration and photodegradation of humic substances in peaty lake water*. Limnology and Oceanography, 1993. **38**(5): p. 1072-1076.
105. George V. Buxton, Robin M. Sellers, and D. R. McCracken, *Pulse radiolysis study of monovalent cadmium, cobalt, nickel and zinc in aqueous solution*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 1976. **72**(6): p. 1464-1476.
106. Robert Woods, Izaak M. Kolthoff, and Edward J. Meehan, *Arsenic(IV) as an intermediate in the induced oxidation of arsenic(III) by the iron(II)-persulfate reaction and the photoreduction of iron(III). I. Absence of oxygen*. Journal of the American Chemical Society, 1963. **85**(16): p. 2385-2390.
107. John O. Edwards and Andrew R. Gallopo, *Kinetics and mechanisms of the spontaneous and metal-modified oxidations of ethanol by peroxydisulfate ion*. The Journal of Organic Chemistry, 1971. **36**(26): p. 4089-4096.
108. George P. Anipsitakis and Dionysios D. Dionysiou, *Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(13): p. 3705-3712.
109. George P. Anipsitakis and Dionysios D. Dionysiou, *Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **54**(3): p. 155-163.

110. Maria G. Antoniou, Armah A. de la Cruz, and Dionysios D. Dionysiou, *Degradation of microcystin-Lr using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e^- transfer mechanisms*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. **96**(3): p. 290-298.
111. Don A. House, *Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate*. Chemical Reviews, 1962. **62**(3): p. 185-203.
112. Xinhua Xu, Qunfeng Ye, Tingmei Tang, and Dahui Wang, *Hg^0 oxidative absorption by $K_2S_2O_8$ solution catalyzed by Ag^+ and Cu^{2+}* . Journal of Hazardous Materials, 2008. **158**(2): p. 410-416.
113. Francesco Minisci, Attilio Citterio, and Claudio Giordano, *Electron-transfer processes: Peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry*. Accounts of Chemical Research, 1983. **16**(1): p. 27-32.
114. A. Joseph Kalb and Thomas L. Allen, *The oxidation of oxalate ion by peroxodisulfate. III. The kinetics and mechanism of the catalysis by silver(I)*. Journal of the American Chemical Society, 1964. **86**(23): p. 5107-5112.
115. Piotr Polczyński, Rafal Jurczakowski, and Wojciech Grochala, *Strong and long-lived free-radical oxidizer based on silver(II). Mechanism of $Ag(I)$ electrooxidation in concentrated H_2SO_4* . The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(40): p. 20689-20696.
116. Rami Hazime, Quynh H. Nguyen, Corinne Ferronato, Arnaud Salvador, Farouk Jaber, and Jean-Marc Chovelon, *Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO_2 , $UV/K_2S_2O_8$ and $UV/TiO_2/K_2S_2O_8$* . Applied Catalysis B: Environmental, 2014. **144**: p. 286-291.
117. Liliane Ismail, Corinne Ferronato, Ludovic Fine, Farouk Jaber, and Jean-Marc Chovelon, *Elimination of sulfaclozine from water with SO_4^- radicals: Evaluation of different persulfate activation methods*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **201**: p. 573-581.
118. Sherif M. Taha, Mohamed E. Amer, Ashraf M. Elmarsafy, Mohamed Y. Elkady, and Jean-Marc Chovelon, *Degradation of boscalid by nitrogen-doped/undoped TiO_2 and persulfate ions using different activation conditions and the identification of its main degradation products using LC/MS/MS*. Chemical Engineering Journal, 2016. **288**: p. 845-857.
119. Justin Chun-Te Lin, Mark Daniel G. de Luna, Graziel L. Aranzamendez, and Ming-Chun Lu, *Degradations of acetaminophen via a $K_2S_2O_8$ -doped TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation*. Chemosphere, 2016. **155**: p. 388-394.
120. Idil Arslan-Alaton, Tuğba Olmez-Hanci, Shiva Khoei, and Hadi Fakhri, *Oxidative degradation of Triton X-45 using zero valent aluminum in the presence of hydrogen peroxide, persulfate and peroxymonosulfate*. Catalysis Today, 2017. **280**: p. 199-207.

121. Idil Arslan-Alaton, Tuğba Olmez-Hanci, Gulin Korkmaz, and Canan Puren Sahin, *Removal of iopamidol, an iodinated X-ray contrast medium, by zero-valent aluminum-activated H_2O_2 and $S_2O_8^{2-}$* . Chemical Engineering Journal, 2017. **318**: p. 64-75.
122. Si-Hyun Do, Yong-Jae Kwon, and Sung-Ho Kong, *Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **182**(1): p. 933-936.
123. Mushtaque Ahmad, Amy L. Teel, and Richard J. Watts, *Persulfate activation by subsurface minerals*. Journal of Contaminant Hydrology, 2010. **115**(1): p. 34-45.
124. Tao Zhang, Yin Chen, Yuru Wang, Julien Le Roux, Yang Yang, and Jean-Philippe Croué, *Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(10): p. 5868-5875.
125. Hai-yun Liang, Yong-qing Zhang, Shao-bin Huang, and Imtyaz Hussain, *Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate*. Chemical Engineering Journal, 2013. **218**: p. 384-391.
126. Guodong Fang, Juan Gao, Dionysios D. Dionysiou, Cun Liu, and Dongmei Zhou, *Activation of persulfate by quinones: Free radical reactions and implication for the degradation of PCBs*. Environmental Science & Technology, 2013. **47**(9): p. 4605-4611.
127. Mushtaque Ahmad, Amy L. Teel, and Richard J. Watts, *Mechanism of persulfate activation by phenols*. Environmental Science & Technology, 2013. **47**(11): p. 5864-5871.
128. Parmila Devi, Umashankar Das, and Ajay K. Dalai, *In-situ chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems*. Science of the Total Environment, 2016. **571**: p. 643-657.
129. Xiaoguang Duan, Hongqi Sun, Jian Kang, Yuxian Wang, Stacey Indrawirawan, and Shaobin Wang, *Insights into heterogeneous catalysis of persulfate activation on dimensional-structured nanocarbons*. ACS Catalysis, 2015. **5**(8): p. 4629-4636.
130. Olha S. Furman, Amy L. Teel, and Richard J. Watts, *Mechanism of base activation of persulfate*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(16): p. 6423-6428.
131. Nils Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 2008, Berlin, Boston: De Gruyter.
132. Yajie Qian, Xin Guo, Yalei Zhang, Yue Peng, Peizhe Sun, Ching-Hua Huang, Junfeng Niu, Xuefei Zhou, and John C. Crittenden, *Perfluorooctanoic acid degradation using UV–persulfate process: Modeling of the degradation and chlorate formation*. Environmental Science & Technology, 2016. **50**(2): p. 772-781.

133. Ruixia Yuan, Zhaohui Wang, Yin Hu, Baohui Wang, and Simeng Gao, *Probing the radical chemistry in UV/persulfate-based saline wastewater treatment: Kinetics modeling and byproducts identification*. Chemosphere, 2014. **109**: p. 106-112.
134. Xiao-Ying Yu, Zhen-Chuan Bao, and John R. Barker, *Free radical reactions involving $Cl^{\cdot}$, $Cl_2^{\cdot-}$, and $SO_4^{\cdot-}$ in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing $S_2O_8^{2-}$ and Cl* . The Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(2): p. 295-308.
135. Tian Xiang Wang and Dale W. Margerum, *Kinetics of reversible chlorine hydrolysis: Temperature dependence and general-acid/base-assisted mechanisms*. Inorganic Chemistry, 1994. **33**(6): p. 1050-1055.
136. Arturo Romero, Aurora Santos, Fernando Vicente, and Concepción González, *Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage*. Chemical Engineering Journal, 2010. **162**(1): p. 257-265.
137. Jing Deng, Yisheng Shao, Nai-Yun Gao, Youjun Deng, Chengxiang Tan, and Son Zhou, *Zero-valent iron/persulfate(Fe^0/PS) oxidation acetaminophen in water*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2014. **11**(4): p. 881-890.
138. Paulina Neta, Vishnu Madhavan, Haya Zemel, and Richard W. Fessenden, *Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds*. Journal of the American Chemical Society, 1977. **99**(1): p. 163-164.
139. Ruiyang Xiao, Tiantian Ye, Zongsu Wei, Shuang Luo, Zhihui Yang, and Richard Spinney, *Quantitative structure–activity relationship (QSAR) for the oxidation of trace organic contaminants by sulfate radical*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(22): p. 13394-13402.
140. Robert E. Huie and Carol L. Clifton, *Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, $SO_4^{\cdot-}$. Alkanes and ethers*. International Journal of Chemical Kinetics, 1989. **21**(8): p. 611-619.
141. Carol L. Clifton and Robert E. Huie, *Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, $SO_4^{\cdot-}$. Alcohols*. International Journal of Chemical Kinetics, 1989. **21**(8): p. 677-687.
142. Elisey S. Rudakov, Larysa K. Volkova, and Valentine P. Tretyakov, *Low selectivity reactions of OH radicals with alkanes in aqueous-solutions*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1981. **16**(4): p. 333-337.
143. Sanaullah Khan, Xuexiang He, Javed Ali Khan, Hasan M. Khan, Dominic L. Boccelli, and Dionysios D. Dionysiou, *Kinetics and mechanism of sulfate radical- and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system*. Chemical Engineering Journal, 2017. **318**: p. 135-142.

144. Amy L. Teel and Richard J. Watts, *Degradation of carbon tetrachloride by modified fenton's reagent*. Journal of Hazardous Materials, 2002. **94**(2): p. 179-189.
145. Richard J. Watts, Brett C. Bottenberg, Thomas F. Hess, Mark D. Jensen, and Amy L. Teel, *Role of reductants in the enhanced desorption and transformation of chloroaliphatic compounds by modified fenton's reactions*. Environmental Science & Technology, 1999. **33**(19): p. 3432-3437.
146. Izaak M. Kolthoff, A. I. Medalia, and Helen Parks Raaen, *The reaction between ferrous iron and peroxides. IV. Reaction with potassium persulfate*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(4): p. 1733-1739.
147. Chenju Liang, Clifford J. Bruell, Michael C. Marley, and Kenneth L. Sperry, *Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple*. Chemosphere, 2004. **55**(9): p. 1213-1223.
148. Seok-Young Oh, Hyeong-Woo Kim, Jun-Mo Park, Hung-Suck Park, and Chohee Yoon, *Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+} , and zero-valent iron*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **168**(1): p. 346-351.
149. Shizong Wang and Jianlong Wang, *Comparative study on sulfamethoxazole degradation by fenton and Fe(II)-activated persulfate process*. RSC Advances, 2017. **7**(77): p. 48670-48677.
150. Shizong Wang and Jianlong Wang, *Trimethoprim degradation by fenton and Fe(II)-activated persulfate processes*. Chemosphere, 2018. **191**: p. 97-105.
151. Jing-Ping Zhu, Yi-Li Lin, Tian-Yang Zhang, Tong-Cheng Cao, Bin Xu, Yang Pan, Xi-Tong Zhang, and Nai-Yun Gao, *Modelling of iohexol degradation in a Fe(II)-activated persulfate system*. Chemical Engineering Journal, 2019. **367**: p. 86-93.
152. Sergio Rodriguez, Aurora Santos, Arturo Romero, and Fernando Vicente, *Kinetic of oxidation and mineralization of priority and emerging pollutants by activated persulfate*. Chemical Engineering Journal, 2012. **213**: p. 225-234.
153. Fernando Vicente, Aurora Santos, Arturo Romero, and Sergio Rodriguez, *Kinetic study of diuron oxidation and mineralization by persulphate: Effects of temperature, oxidant concentration and iron dosage method*. Chemical Engineering Journal, 2011. **170**(1): p. 127-135.
154. Chenju Liang, Ching-Ping Liang, and Chi-Chin Chen, *pH dependence of persulfate activation by EDTA/Fe(III) for degradation of trichloroethylene*. Journal of Contaminant Hydrology, 2009. **106**(3): p. 173-182.
155. Cheng-Gang Niu, Ying Wang, Xue-Gang Zhang, Guang-Ming Zeng, Da-Wei Huang, Min Ruan, and Xiang-Wei Li, *Decolorization of an azo dye Orange G in microbial fuel cells using Fe(II)-EDTA catalyzed persulfate*. Bioresource Technology, 2012. **126**: p. 101-106.

156. Huiyu Dong, Zhimin Qiang, Jun Hu, and Carme Sans, *Accelerated degradation of iopamidol in iron activated persulfate systems: Roles of complexing agents*. Chemical Engineering Journal, 2017. **316**: p. 288-295.
157. Chenju Liang, Clifford J. Bruell, Michael C. Marley, and Kenneth L. Sperry, *Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion*. Chemosphere, 2004. **55**(9): p. 1225-1233.
158. Lei Zhou, Wei Zheng, Yuefei Ji, Jinfeng Zhang, Chao Zeng, Ya Zhang, Qi Wang, and Xi Yang, *Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system*. Journal of Hazardous Materials, 2013. **263**: p. 422-430.
159. Aditya Rastogi, Souhail R. Al-Abed, and Dionysios D. Dionysiou, *Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols*. Water Research, 2009. **43**(3): p. 684-694.
160. Christina E. Noradoun and I. Francis Cheng, *EDTA degradation induced by oxygen activation in a zerovalent iron/air/water system*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(18): p. 7158-7163.
161. Donghui Han, Jinqun Wan, Yongwen Ma, Yan Wang, Mingzhi Huang, Yangmei Chen, Dongya Li, Zeyu Guan, and Ying Li, *Enhanced decolorization of Orange G in a Fe(II)-EDDS activated persulfate process by accelerating the regeneration of ferrous iron with hydroxylamine*. Chemical Engineering Journal, 2014. **256**: p. 316-323.
162. Donghui Han, Jinqun Wan, Yongwen Ma, Yan Wang, Ying Li, Dongya Li, and Zeyu Guan, *New insights into the role of organic chelating agents in Fe(II) activated persulfate processes*. Chemical Engineering Journal, 2015. **269**: p. 425-433.
163. Sixia Yu, Xiaogang Gu, Shuguang Lu, Yunfei Xue, Xiang Zhang, Minhui Xu, Zhaofu Qiu, and Qian Sui, *Degradation of phenanthrene in aqueous solution by a persulfate/percarbonate system activated with CA chelated-Fe(II)*. Chemical Engineering Journal, 2018. **333**: p. 122-131.
164. Mohamed A. Salem and Ali H. Gemeay, *Kinetics of the oxidation of tartrazine with peroxydisulfate in the presence and absence of catalysts*. Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly, 2000. **131**(2): p. 117-129.
165. Sergio Rodriguez, Leonardo Vasquez, Dirceu Costa, Arturo Romero, and Aurora Santos, *Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI)*. Chemosphere, 2014. **101**: p. 86-92.
166. Yang Lei, Hui Zhang, Jiawen Wang, and Jia Ai, *Rapid and continuous oxidation of organic contaminants with ascorbic acid and a modified ferric/persulfate system*. Chemical Engineering Journal, 2015. **270**: p. 73-79.

167. Yanlin Wu, Romain Prulho, Marcello Brigante, Wenbo Dong, Khalil Hanna, and Gilles Mailhot, *Activation of persulfate by Fe(III) species: Implications for 4-tert-butylphenol degradation*. Journal of Hazardous Materials, 2017. **322**: p. 380-386.
168. Haizhou Liu, Thomas A. Bruton, Wei Li, Jean Van Buren, Carsten Prasse, Fiona M. Doyle, and David L. Sedlak, *Oxidation of benzene by persulfate in the presence of Fe(III)- and Mn(IV)-containing oxides: Stoichiometric efficiency and transformation products*. Environmental Science & Technology, 2016. **50**(2): p. 890-898.
169. Yuefei Ji, Corinne Ferronato, Arnaud Salvador, Xi Yang, and Jean-Marc Chovelon, *Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics*. Science of the Total Environment, 2014. **472**: p. 800-808.
170. Xiaoliang Wu, Xiaogang Gu, Shuguang Lu, Minhui Xu, Xueke Zang, Zhouwei Miao, Zhaofu Qiu, and Qian Sui, *Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by persulfate activated with citric acid chelated ferrous ion*. Chemical Engineering Journal, 2014. **255**: p. 585-592.
171. Zhen Wang, Jin Jiang, Suyan Pang, Yang Zhou, Chaoting Guan, Yuan Gao, Juan Li, Yi Yang, Wei Qiu, and Chengchun Jiang, *Is sulfate radical really generated from peroxydisulfate activated by iron(II) for environmental decontamination?* Environmental Science & Technology, 2018. **52**(19): p. 11276-11284.
172. Zhen Wang, Wei Qiu, Suyan Pang, and Jin Jiang, *Effect of chelators on the production and nature of the reactive intermediates formed in Fe(II) activated peroxydisulfate and hydrogen peroxide processes*. Water Research, 2019. **164**: p. 114957.
173. Zhen Wang, Wei Qiu, Su-yan Pang, Yang Zhou, Yuan Gao, Chaoting Guan, and Jin Jiang, *Further understanding the involvement of Fe(IV) in peroxydisulfate and peroxymonosulfate activation by Fe(II) for oxidative water treatment*. Chemical Engineering Journal, 2019. **371**: p. 842-847.
174. Hongyu Dong, Yang Li, Shuchang Wang, Weifan Liu, Gongming Zhou, Yifan Xie, and Xiaohong Guan, *Both Fe(IV) and radicals are active oxidants in the Fe(II)/persoxydisulfate process*. Environmental Science & Technology Letters, 2020. **7**(3): p. 219-224.
175. Xiang-Rong Xu and Xiang-Zhong Li, *Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion*. Separation and Purification Technology, 2010. **72**(1): p. 105-111.
176. Xiaoliang Wu, Xiaogang Gu, Shuguang Lu, Zhaofu Qiu, Qian Sui, Xueke Zang, Zhouwei Miao, and Minhui Xu, *Strong enhancement of trichloroethylene degradation in ferrous ion activated persulfate system by promoting ferric and ferrous ion cycles with hydroxylamine*. Separation and Purification Technology, 2015. **147**: p. 186-193.

177. Imtyaz Hussain, Yongqing Zhang, Shaobin Huang, and Xiaozhe Du, *Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron*. Chemical Engineering Journal, 2012. **203**: p. 269-276.
178. Mohammed A. Al-Shamsi and Neil R. Thomson, *Treatment of organic compounds by activated persulfate using nanoscale zerovalent iron*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(38): p. 13564-13571.
179. Seok-Young Oh, Seung-Gu Kang, and Pei C. Chiu, *Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron*. Science of the Total Environment, 2010. **408**(16): p. 3464-3468.
180. Chen Le, Jin-Hua Wu, Ping Li, Xiangde Wang, Neng-Wu Zhu, Ping-Xiao Wu, and Bo Yang, *Decolorization of anthraquinone dye reactive blue 19 by the combination of persulfate and zero-valent iron*. Water Science and Technology, 2011. **64**(3): p. 754-759.
181. Imtyaz Hussain, Yongqing Zhang, and Shaobin Huang, *Degradation of aniline with zero-valent iron as an activator of persulfate in aqueous solution*. RSC Advances, 2014. **4**(7): p. 3502-3511.
182. Chenju Liang and Ming-Chun Lai, *Trichloroethylene degradation by zero valent iron activated persulfate oxidation*. Environmental Engineering Science, 2008. **25**(7): p. 1071-1078.
183. Zhen Wang, Wei Qiu, Suyan Pang, Yuan Gao, Yang Zhou, Ying Cao, and Jin Jiang, *Relative contribution of ferryl ion species (Fe(IV)) and sulfate radical formed in nanoscale zero valent iron activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate processes*. Water Research, 2020. **172**: p. 115504.
184. Xiaoqin Li, Jiasheng Cao, and Weixian Zhang, *Stoichiometry of Cr(VI) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nZVI): A study with high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy (HR-XPS)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(7): p. 2131-2139.
185. Cheolyong Kim, Jun-Young Ahn, Tae Yoo Kim, Won Sik Shin, and Inseong Hwang, *Activation of persulfate by nanosized zero-valent iron (nZVI): Mechanisms and transformation products of nZVI*. Environmental Science & Technology, 2018. **52**(6): p. 3625-3633.
186. Huanxuan Li, Jinqun Wan, Yongwen Ma, Mingzhi Huang, Yan Wang, and Yangmei Chen, *New insights into the role of zero-valent iron surface oxidation layers in persulfate oxidation of dibutyl phthalate solutions*. Chemical Engineering Journal, 2014. **250**: p. 137-147.
187. Qiongfang Wang, Yisheng Shao, Naiyun Gao, Wenhai Chu, Jing Deng, Xiang Shen, Xian Lu, Yanping Zhu, and Xingya Wei, *Degradation of alachlor with zero-valent iron*

- activating persulfate oxidation*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016. **63**: p. 379-385.
188. Haoran Dong, Qi He, Guangming Zeng, Lin Tang, Lihua Zhang, Yankai Xie, Yalan Zeng, and Feng Zhao, *Degradation of trichloroethene by nanoscale zero-valent iron (nZVI) and nZVI activated persulfate in the absence and presence of EDTA*. Chemical Engineering Journal, 2017. **316**: p. 410-418.
 189. Xingya Wei, Naiyun Gao, Changjun Li, Yang Deng, Shiqing Zhou, and Lei Li, *Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water*. Chemical Engineering Journal, 2016. **285**: p. 660-670.
 190. Minghua Nie, Caixia Yan, Meng Li, Xiaoning Wang, Wenlong Bi, and Wenbo Dong, *Degradation of chloramphenicol by persulfate activated by Fe²⁺ and zerovalent iron*. Chemical Engineering Journal, 2015. **279**: p. 507-515.
 191. Li Zhao, Yuefei Ji, Deyang Kong, Junhe Lu, Quansuo Zhou, and Xiaoming Yin, *Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate in zero-valent iron activated persulfate oxidation process*. Chemical Engineering Journal, 2016. **303**: p. 458-466.
 192. Haoran Dong, Kunjie Hou, Weiwei Qiao, Yujun Cheng, Lihua Zhang, Bin Wang, Long Li, Yaoyao Wang, Qin Ning, and Guangming Zeng, *Insights into enhanced removal of TCE utilizing sulfide-modified nanoscale zero-valent iron activated persulfate*. Chemical Engineering Journal, 2019. **359**: p. 1046-1055.
 193. Nematollah Jaafarzadeh, Gelavizh Barzegar, and Farshid Ghanbari, *Photo assisted electro-peroxone to degrade 2,4-D herbicide: The effects of supporting electrolytes and determining mechanism*. Process Safety and Environmental Protection, 2017. **111**: p. 520-528.
 194. Christina R. Keenan and David L. Sedlak, *Factors affecting the yield of oxidants from the reaction of nanoparticulate zero-valent iron and oxygen*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(4): p. 1262-1267.
 195. Muhammad Usman, Pierre Faure, Christian Ruby, and Khalil Hanna, *Application of magnetite-activated persulfate oxidation for the degradation of PAHs in contaminated soils*. Chemosphere, 2012. **87**(3): p. 234-240.
 196. Muhammad Usman, Pierre Faure, Khalil Hanna, Mustapha Abdelmoula, and Christian Ruby, *Application of magnetite catalyzed chemical oxidation (fenton-like and persulfate) for the remediation of oil hydrocarbon contamination*. Fuel, 2012. **96**: p. 270-276.
 197. Guo-Dong Fang, Dionysios D. Dionysiou, Souhail R. Al-Abed, and Dong-Mei Zhou, *Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs*. Applied Catalysis B: Environmental, 2013. **129**: p. 325-332.

198. Xiaoxin Ruan, Xiaogang Gu, Shuguang Lu, Zhaofu Qiu, and Qian Sui, *Trichloroethylene degradation by persulphate with magnetite as a heterogeneous activator in aqueous solution*. Environmental Technology, 2015. **36**(11): p. 1389-1397.
199. Dahu Ding, Chao Liu, Yuefei Ji, Qian Yang, Lulu Chen, Canlan Jiang, and Tianming Cai, *Mechanism insight of degradation of norfloxacin by magnetite nanoparticles activated persulfate: Identification of radicals and degradation pathway*. Chemical Engineering Journal, 2017. **308**: p. 330-339.
200. Jingchun Yan, Min Lei, Lihua Zhu, M. Naveed Anjum, Jing Zou, and Heqing Tang, *Degradation of sulfamonomethoxine with Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as heterogeneous activator of persulfate*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(2): p. 1398-1404.
201. Chenju Liang, Yi-Yu Guo, Yi-Chi Chien, and Yi-Jhen Wu, *Oxidative degradation of MTBE by pyrite-activated persulfate: Proposed reaction pathways*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(18): p. 8858-8864.
202. Yongqing Zhang, Hien Phuong Tran, Xiaodong Du, Imtyaz Hussain, Shaobin Huang, Shaoqi Zhou, and William Wen, *Efficient pyrite activating persulfate process for degradation of p-chloroaniline in aqueous systems: A mechanistic study*. Chemical Engineering Journal, 2017. **308**: p. 1112-1119.
203. Zeng-Hui Diao, Jin-Jun Liu, Yong-Xia Hu, Ling-Jun Kong, Dan Jiang, and Xiang-Rong Xu, *Comparative study of rhodamine B degradation by the systems pyrite/H₂O₂ and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism*. Separation and Purification Technology, 2017. **184**: p. 374-383.
204. Shaohua Chen, Pan Xiong, Wei Zhan, and Ling Xiong, *Degradation of ethylthionocarbamate by pyrite-activated persulfate*. Minerals Engineering, 2018. **122**: p. 38-43.
205. Wenjie Lian, Xiaoyun Yi, Kaibo Huang, Ting Tang, Rui Wang, Xueqin Tao, Zeli Zheng, Zhi Dang, Hua Yin, and Guining Lu, *Degradation of tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP) in aqueous solution by using pyrite activating persulfate to produce radicals*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019. **174**: p. 667-674.
206. Seok-Young Oh, Seung-Gu Kang, Dong-Wook Kim, and Pei C. Chiu, *Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides*. Chemical Engineering Journal, 2011. **172**(2): p. 641-646.
207. Ya-Ting Lin, Chenju Liang, and Chun-Wei Yu, *Trichloroethylene degradation by various forms of iron activated persulfate oxidation with or without the assistance of ascorbic acid*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. **55**(8): p. 2302-2308.

208. Amy L. Teel, Mushtaque Ahmad, and Richard J. Watts, *Persulfate activation by naturally occurring trace minerals*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **196**: p. 153-159.
209. Miao Yu, Amy L. Teel, and Richard J. Watts, *Activation of peroxymonosulfate by subsurface minerals*. Journal of Contaminant Hydrology, 2016. **191**: p. 33-43.
210. Muhammad A. Imran, Yuzhen Tong, Qing Hu, Mingzhu Liu, and Honghan Chen, *Effects of persulfate activation with pyrite and zero-valent iron for phthalate acid ester degradation*. Water, 2020. **12**(2).
211. Yong Feng, Hailong Li, Lin Lin, Lingjun Kong, Xiao-yan Li, Deli Wu, Hongying Zhao, and Kaimin Shih, *Degradation of 1,4-dioxane via controlled generation of radicals by pyrite-activated oxidants: Synergistic effects, role of disulfides, and activation sites*. Chemical Engineering Journal, 2018. **336**: p. 416-426.
212. Howard T. Evans, *Lunar troilite: Crystallography*. Science, 1970. **167**(3918): p. 621-623.
213. Alistair R. Lennie, Simon A. T. Redfern, Paul F. Schofield, and David J. Vaughan, *Synthesis and rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS*. Mineralogical Magazine, 1995. **59**(397): p. 677-683.
214. Stefan Schorn, *Mineralienatlas*. 2022 [last access 28.02.2022]; Available from: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Pyrrhotit>.
215. Jan Čuda, Tomas Kohout, Jiri Tuček, Jan Filip, Ivo Medřík, Miroslav Mashlan, and Radek Zbořil, *Mössbauer study and magnetic measurement of troilite extract from natan iron meteorite*. AIP Conference Proceedings, 2012. **1489**(1): p. 145-153.
216. Kideok D. Kwon, Keith Refson, Sharon Bone, Ruimin Qiao, Wan-li Yang, Zhi Liu, and Garrison Sposito, *Magnetic ordering in tetragonal FeS: Evidence for strong itinerant spin fluctuations*. Physical Review B, 2011. **83**(6): p. 064402.
217. Paul Chiriță, *Evaluation and modeling of the surface characteristics of troilite (FeS)*. Applied Surface Science, 2019. **480**: p. 281-287.
218. Andreas M. Widler, and Terry M. Seward, *The adsorption of gold(I) hydrosulphide complexes by iron sulphide surfaces*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002. **66**(3): p. 383-402.
219. Mariëtte Wolthers, Laurent Charlet, Peter R. van Der Linde, David Rickard, and Cornelis H. van Der Weijden, *Surface chemistry of disordered mackinawite (FeS)*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005. **69**(14): p. 3469-3481.
220. Ian T. Sines, Dimitri D. Vaughn, Rajiv Misra, Eric J. Popczun, and Raymond E. Schaak, *Synthesis of tetragonal mackinawite-type FeS nanosheets by solvothermal crystallization*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **196**: p. 17-20.

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

CA	Zitronensäure
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
H-KIE	Kinetischer Isotopeneffekt der H-Abstraktion
NOM	natural organic matter/ natürliche organische Substanzen
PFAA	poly- und perfluorierten Carboxylsäuren
PFAS	Per- and polyfluorinated aliphatic compounds/ per- und polyfluorierte aliphatische Verbindungen
PFOA	Perfluoroktansäure
PFOS	Perfluorsulfonsäure
PMS	Peroxomonosulfat
PMSO	Phenylmethylsulfoxid
PMSO ₂	Phenylmethylsulfon
PS	Peroxodisulfat
PZC	Ladungsnullpunkt/ point of zero charge
RGK	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
UV-Strahlung	Ultraviolettstrahlung
TCE	Trichlorethen
VUV-Strahlung	Vakuumultraviolettstrahlung (< 200 nm)
ZVI	elementares Eisen/ zero-valent iron

Zusätzliche in den Publikationen vorkommende englischsprachige Abkürzungen

AFFF	Aqueous film forming foams
AOP	Advanced oxidation process
CB	Chlorobenzene
DCA	Dichloroethane
DCB	Dichlorobenzene
DCE	Dichloroethene
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazine
DOC	Dissolved organic carbon
GC-MS	Gas chromatograph–mass spectrometer
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HPLC-MS	High performance liquid chromatography coupled to mass spectrometer
HPLC-UV	High performance liquid chromatography coupled to diode array detector
ISCO	<i>in-situ</i> chemical oxidation
LOD	Limit of detection
LOQ	Limit of quantification
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
PCE	Perchloroethene
PE	Polyethylene
PFBA	Perfluorobutanoic acid
PFCA	Perfluorinated carboxylic acid
PFHA	Perfluoroheptanoic acid
PFHxA	Perfluorohexanoic acid
PFPA	Perfluoropentanoic acid

PTFE	Polytetrafluoroethylene
SSA	Specific surface area
TCA	Trichlorethane
TCB	Trichlorobenzene
TeCA	Tetrachloroethane
TeCB	Tetrachlorobenzene
TOC	Total organic carbon
VC	Vinylchloride
XRD	X-ray diffraction

6.2 Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Deutsch	Englisch
A	counts	Peakfläche	peak area
c	M, mol l ⁻¹	Konzentration	concentration
d	mm; cm	Durchmesser	diameter
D	kJ mol ⁻¹	Bindungsdissoziationsenergie	Binding dissociation energy
E	V	Reduktionspotenzial	reduction potential
E°	V	Standardreduktionspotenzial	standard reduction potential
E_A	kJ mol ⁻¹	Aktivierungsenergie	activation energy
E_{HOMO}	eV	Energie des höchsten besetzten Molekülorbitals	Energy of the highest occupied molecular orbital
E_{LUMO}	eV	Energie des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals	Energy of the lowest unoccupied molecular orbital
F	C mol ⁻¹	Faraday-Konstante	Faraday constant
k^*	M s ⁻¹	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante pseudo-nullter Ordnung	pseudo-zeroth-order rate constant
k'	M ⁻¹ s ⁻¹	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung	second-order reaction rate constant
k''	M ⁻¹ s ⁻¹	auf FeS normierte Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	FeS-normalized rate constant
K_H	Pa m ³ mol ⁻¹	Henry-Koeffizient	Henry's law coefficient
K_D	l kg ⁻¹	Ein-Punkt-Adsorptionskoeffizient	single point adsorption coefficient
k_{obs}	min ⁻¹ ; h ⁻¹	beobachtete Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung	pseudo-first-order observed reaction rate constant
K_s	M	Säurekonstante	acid dissociation constant
k_{rel}	-	relative Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	relative reaction rate constant
l	m	Länge oder Tiefe	length or depth

n	mol	Stoffmenge	amount of substance
R	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	ideale Gaskonstante	ideal gas constant
r	$\text{M s}^{-1}; \text{mol s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit	reaction rate
t	min; h	Zeit	time
T	K	Temperatur	temperature
X	-	Umsatz	conversion
z	-	Anzahl der übertragenen Elektronen	number of electrons transferred
λ	nm	Wellenlänge	wavelength

Erklärung zur Urheberschaft (Declaration of Authorship)

1. Publikation: Reagent or catalyst? – FeS as activator for persulfate in water

In diesem Teil der Arbeit war ich für die Planung und Durchführung der Experimente, die Auswertung der Ergebnisse sowie für das Verfassen des Manuskriptes zuständig. Unterstützung erhielt ich im Rahmen von Diskussionen sowie bei der Korrektur der schriftlichen Arbeit vor allem durch Katrin Mackenzie und Frank-Dieter Kopinke.

2. Publikation: Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator

In diesem Teil der Arbeit war ich für die Planung und Durchführung der Experimente, die Auswertung der Ergebnisse sowie für das Verfassen des Manuskriptes zuständig. Die Durchführung der Experimente zum kinetischen Isotopeneffekt und zu den gasförmigen Abbauprodukten und die Auswertung der Ergebnisse wurden durch Kerstin Lehmann und Frank-Dieter Kopinke ausgeführt. Unterstützung erhielt ich im Rahmen von Diskussionen sowie bei der Korrektur der schriftlichen Arbeit vor allem durch Katrin Mackenzie, sowie Alina Gawel und Frank-Dieter Kopinke.

3. Publikation: Heterogeneous activation of persulfate – there is more to it.

In diesem Teil der Arbeit war ich für die Planung und Durchführung der Experimente, die Auswertung der Ergebnisse sowie für das Verfassen des Manuskriptes zuständig. Die Durchführung der Experimente zum kinetischen Isotopeneffekt und die Auswertung der Ergebnisse wurden durch Kerstin Lehmann und Frank-Dieter Kopinke ausgeführt. Unterstützung erhielt ich weiterhin im Rahmen von Diskussionen sowie bei der Korrektur der schriftlichen Arbeit vor allem durch Katrin Mackenzie und Frank-Dieter Kopinke.

Danksagung

Die Fertigstellung dieser Arbeit wäre ohne die Hilfe meiner Mitmenschen nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund möchte ich mich bei allen bedanken, die mir während meiner Promotion zur Seite gestanden haben. An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Frank-Dieter Kopinke bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, meine Arbeit in seinem Department zu absolvieren, für die fachliche Betreuung und für die hilfreichen Diskussionen bei fachlichen Problemen. Dank ihm habe ich viel gelernt und mich beruflich weiterentwickelt.

Ein weiteres großes Dankeschön geht an meine ‚Arbeitsmutter‘ Dr. Katrin Mackenzie. Neben ihrer tollen fachlichen Betreuung, den Korrekturen meiner schriftlichen Arbeiten und der Kompetenz, Lob und Kritik im richtigen Maß zu verteilen, hat sie mir auch immer bei meinen privaten Problemen geholfen und mich aus kleinen bis großen Krisen herausgeholt. Hätte ich sie nicht gehabt, wäre ich heute nicht da, wo ich bin.

Dankbar bin ich auch für die großartige Unterstützung von Dr. Anett Georgi. Bei theoretischen aber auch privaten Fragen konnte ich sie immer um Rat bitten. Damit hat sie die Aufgabe als Mentorin mehr als erfüllt.

Selbstverständlich möchte ich mich auch bei Dr. Robert Köhler bedanken. Sein offenes Ohr für Probleme jeglicher Art hat mir die Jahre der Promotion nicht nur leichter, sondern auch schöner gemacht. Auch für seine Einführung in die "Kunst des Bastelns" an unseren elektrischen Geräten bin ich sehr dankbar.

Weiterhin möchte ich mich bei Kerstin Lehmann, Evelyn Becker und Silke Wosidlo für ihre moralische Unterstützung und ihre beständige Bereitschaft bedanken, dank derer ich jederzeit offene Fragen beantwortet bekommen konnte. Ohne ihre Erfahrung wäre die Laborarbeit sehr viel mühsamer gewesen.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen anderen Kollegen für die hilfreichen Tipps und den netten und freundlichen Umgang miteinander sowie bei meinen Studenten, die mir das Lehren beigebracht haben.

Ein besonderer Dank geht an meine Freunde, die immer an mich geglaubt haben. Bei Judith Merkel möchte ich mich für die vielen Gespräche und Ausflüge bedanken, die mir immer wieder Motivation gegeben haben. Ich bin dankbar, dass sie immer da ist, wenn ich Hilfe brauche. Alina Gawel danke ich für die fachlichen Gespräche, ihre Unterstützung und ihre motivierende Art. Sie war eine großartige ‚Laborschwester‘. Außerdem danke ich Philipp Goldmann für seine zeitweilige Entlastung bei alltäglichen Aufgaben, sein Verständnis für mein schlechtes Zeitgefühl und dafür, dass er immer für einen da ist, wenn man ihn braucht.

Natürlich möchte ich mich auch bei meinen Eltern bedanken, die mich in emotional schwierigen Situationen unterstützt haben und immer zu mir standen. Ich könnte mir keine besseren Eltern vorstellen. Ein weiteres Dankeschön geht auch an meine Oma, Tante und Cousins. Es ist schön, dass es sie gibt und sie haben mich in vielerlei Hinsicht unterstützt.

Schließlich möchte ich mich bei meinem besten Freund, Mitdiskutanten und Partner Felix Buchheim bedanken. Wenn ich ihn nicht getroffen hätte, weiß ich nicht, ob ich jemals diesen Weg eingeschlagen hätte. Er hat mich immer wieder auf den richtigen Weg gelenkt, mir gezeigt, wie beeindruckend das ist, was ich tue, und mir die nötige Kraft gegeben. Ohne ihn wäre das Leben nicht so schön und aufregend, wie es jetzt ist.

Curriculum Vitae

Sarah Sühnholz

Geburtsdatum	13.01.1992
Geburtstort	Plauen, Deutschland
Nationalität	Deutsch
E-Mail	suehnholz@gmail.com

Ausbildung

02/2017-03/2022	Doktorandin Department Technische Umweltchemie, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung - UFZ, Leipzig Projekt: Contasorb – Entwicklung von Kohlenstoff-Eisen-Kompositmaterialien für Sorption und Zerstörung von „konventionellen“ und „neuen“ halogenierten Grundwasserschadstoffen Titel der Dissertation: Mechanistische Untersuchungen zum Abbau von Perfluoroktansäure mit FeS-aktiviertem Peroxodisulfat für die <i>In-situ</i> -Grundwasserreinigung
10/2019-01/2020	Auslandsaufenthalt in Liberec, Tschechien
04/2014-05/2016	Masterandin Abschluss: Master of Science (Chemie) Universität Leipzig, Deutschland Titel der Abschlussarbeit: „Regenerierung beladener Aktivkohle mittels hydrothermalen und oxidativer Behandlung“
10/2010-08/2014	Bachelorandin Abschluss: Bachelor of Science (Chemie) Universität Leipzig, Deutschland Titel der Abschlussarbeit: „Molekulardynamische Untersuchungen von binären Mischungen phosphoniumbasierter ionischer Flüssigkeiten“

Publikationsliste

Publikationen in der vorgelegten Arbeit

Sühnholz, S., Kopinke, F.-D., Mackenzie, K. (2020). Reagent or catalyst? – FeS as activator for persulfate in water. *Chemical Engineering Journal*, 387, 123804.

Sühnholz, S., Gawel, A., Kopinke, F.-D., Mackenzie, K. (2021). Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator. *Chemical Engineering Journal*, 423, 130102.

Sühnholz, S., Kopinke, F.-D., Mackenzie, K. (2022). Heterogeneous activation of persulfate – there is more to it. *Chemical Engineering Journal*, submitted.

Weitere Publikationen

Weiner, B.; Sühnholz, S.; Riedel, G.; Poerschmann, J.; Fühner, C.; Breulmann, M.; Kopinke, F.-D. (2015): Hydrothermal carbonization of sewage sludge in the framework of the project CARBOWERT. In: Proceedings of the 23rd EU BC&E Wien, S. 1042–1047.

Weiner, B., Sühnholz, S., Kopinke, F.-D. (2017). Hydrothermal Conversion of Triclosan - The Role of Activated Carbon as Sorbent and Reactant. *Environmental Science and Technology*, 51(3), 1649-1653.

Sühnholz, S., Kopinke, F.-D., Weiner, B. (2018). Hydrothermal treatment for regeneration of activated carbon loaded with organic micropollutants. *Science of the Total Environment*, 644, 854-861.

Gawel, A., Seiwert, B., Sühnholz, S., Schmitt-Jansen, M., Mackenzie, K. (2020). *In-situ* treatment of herbicide-contaminated groundwater – Feasibility study for the cases atrazine and bromacil using two novel nanoremediation-type materials. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122470

Kopinke, F.-D., Sühnholz, S., Georgi, A., Mackenzie, K. (2020). Interaction of zero-valent iron and carbonaceous materials for reduction of DDT. *Chemosphere*, 253, 126712.

Gawel, A., Sühnholz, S., Georgi, A., Mackenzie, K. (2022). Trap-Ox Fe-zeolites for the adsorption and oxidative degradation of nitroaromatic compounds from water. Ready for submission to *Journal of Hazardous Materials*.

Konferenzen als Präsentatorin

Sühnholz, S., Kopinke, F.-D., Mackenzie, K., "Iron Minerals as Catalytic Activators for Persulfate for PFAS Degradation", Präsentation auf der internationalen Konferenz *Characterization and Remediation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Other Emerging Contaminants (PFAS-2021)*, 10.-12. May 2021, Virtual Conference

Sühnholz, S., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D., "Eisenminerale als katalytische Aktivatoren für Persulfat: Performance und mechanistische Untersuchungen“, Präsentation auf dem *Symposium Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung*, 25.-26. November 2019 Frankfurt, Deutschland

Sühnholz, S., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D., Qian, L., Saeidi, N., Georgi, A., "New Approaches for Tuned Adsorption and Oxidative Degradation of PFAS", Präsentation auf der *AOTs-25 & PFAS*, 14.-17. Oktober 2019 Niagara Falls, Canada

Sühnholz, S., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D., "Iron Minerals as Catalytic Activators for Persulfate: Performance and Mechanistic Studies", Präsentation auf der *AquaConSoil*, 20.-24. Mai 2019 Antwerpen, Belgien

Sühnholz, S., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D., "Iron Minerals as Catalytic Activators for Persulfate: Performance and Mechanistic Studies", Präsentation auf der *European Oxidation and Reduction Technologies for In-Situ Treatment of Soil and Groundwater (EORT-2018)*, 22.-25. Oktober 2018 Nancy, Frankreich

Sühnholz, S., Mackenzie, K., Georgi, A., Kopinke, F.-D., "Chemical Destruction of Persistent Organic Pollutants Using Sorption-Active Reactive Composite Materials", Poster auf der *AquaConSoil*, 26.-30. Juni 2017 Lyon, Frankreich

Kurzfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse
zur Dissertation

**Mechanistische Untersuchungen zum
Abbau von Perfluoroktansäure mit FeS-
aktiviertem Peroxodisulfat für die
In-situ-Grundwasserreinigung**

Der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig
vorgelegt von

M. Sc. (Chemie) Sarah Sühnholz
im März 2022

Angefertigt am Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ

Einleitung und Motivation

Poly- und perfluorierte aliphatische Verbindungen (PFAS) sind organische Substanzen, deren Wasserstoffatome in der aliphatischen Kette vollständig durch Fluoratome substituiert sind. PFAS sind anthropogenen Ursprungs und weisen aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften, vor allem wegen ihres wasser- und fettabweisenden Verhaltens und ihrer thermischen und chemischen Stabilität, ein sehr breites Anwendungsspektrum auf. Die Stabilität und Mobilität von PFAS haben jedoch auch zur weltweiten Verbreitung dieser Substanzen in der Umwelt geführt. PFAS, die den Boden passieren, gelangen in das Grundwasser und breiten sich meist ungehindert in langen Fahnen im Grundwasserleiter aus. Über diesen Pfad gelangen sie schließlich in Trinkwässer, was zu einem Eintrag in die menschliche Nahrungskette führen kann [1]. Einmal vom menschlichen Körper aufgenommen, akkumulieren sich die PFAS und können schwerwiegende negative Auswirkungen auf die Gesundheit des Menschen haben [2]. Die PFAS werden zunehmend als Problem erkannt, wodurch die am meisten detektierten PFAS Perfluoroktansäure (PFOA) und Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) aufgrund ihrer Toxizität sogar in die *Stockholm-Konvention über persistente organische Schadstoffe aufgenommen wurden*.

Herkömmliche Wasserbehandlungsanlagen nach dem Stand der Technik sind in vielen Fällen nicht in der Lage, PFAS effektiv zu entfernen und vor allem nicht, sie zu zerstören. Daraus leitet sich die Motivation zur Suche nach effizienten Methoden zur PFAS-Entfernung aus Wasser ab, aber auch nach Methoden, die diese persistenten Stoffe chemisch zerstören. Die für die vielen Anwendungsbereiche der PFAS gewünschten Stoffeigenschaften, wie die thermische und chemische Stabilität, sind nun für die Entfernbarekeit aus der Umwelt extrem hinderlich. Für die chemische Zerstörung stehen nur wenige Methoden zur Verfügung. Reduktiv sind ausschließlich starke Reduktionsmittel, wie solvatisierte Elektronen, in der Lage, PFAS anzugreifen. Ihre Oxidation ist nur über einen Elektronentransfermechanismus an der Kopfgruppe möglich, wodurch typische Oxidationsmittel wie Ozon, Permanganat oder Hydroxylradikale nicht genutzt werden können [3]. Als „neueres“ Oxidationsmittel stehen Sulfatradikale verstärkt im Fokus der Forschung. Sie können durch Aktivierung von z.B. Peroxodisulfat (PS) erhalten werden. Derzeit werden für die Aktivierung von PS hauptsächlich Aktivierungsmethoden in homogener Lösung eingesetzt, wie die thermische Aktivierung, Eintrag von UV-Strahlung, Zugabe von gelöstem Eisen oder die basische Aktivierung [4]. Die Sulfatradikale entstehen dabei im gesamten wässrigen Medium und sind hochreaktiv. Wenn allerdings Sulfatradikale eine höhere Reaktivität gegenüber Komponenten realer Wässer, wie Salze oder natürliche organische Stoffe haben oder die Komponenten in höherer Konzentration vorliegen als wenig reaktive persistente Schadstoffe, haben die Störstoffe oft eine größere Wahrscheinlichkeit mit den kurzlebigen Radikalen zu reagieren als die

eigentlichen Zielkontaminanten. Dadurch werden für den Abbau von Schadstoffen im Allgemeinen auch deutlich mehr Oxidationsäquivalente benötigt als stöchiometrisch erforderlich sind. Auf der Suche nach Alternativen zur homogenen PS-Aktivierung werden heterogene Aktivierungsmethoden in den letzten Jahren stärker beforscht. Dabei werden die Radikale an Oberflächen von partikulären Aktivatoren erzeugt, welche im besten Fall die Schadstoffe zusätzlich anreichern. Auf diese Weise würden beide Reaktanden – Radikal und Schadstoff – in räumlicher Nähe zueinander reagieren. Es gibt bereits erste Varianten für die heterogene Aktivierung von PS, die bislang keine technische Option für die Anwendung im Grundwasser sind [5]. Kostengünstige und umweltverträgliche Eisenminerale sind deshalb als potenzielle, in den Grundwasserleiter einspülbare PS-Aktivatoren besonders interessant. In der vorliegenden Dissertation wird partikuläres Eisensulfid näher untersucht. In der Literatur wurde die Aktivierung von PS mit Eisensulfid bereits beschrieben, wobei angenommen wurde, dass Fe(II)-Spezies an der Oberfläche in der Lage sind, ein Elektron abzugeben und dadurch PS zu aktivieren. Gleichzeitig wird jedoch auch eine Langzeitaktivität des Eisensulfids in diesem Prozess erwähnt, welche im Widerspruch zum diskutierten nichtkatalytischen Mechanismus steht [6]. Das wirft die Fragen auf, ob Eisensulfid wirklich in Gegenwart von PS langzeitstabil ist und unter welchen Bedingungen. Welchen Einfluss haben die Konzentrationen der Reaktionspartner und der pH-Wert auf die Reaktion? Wenn eine Langzeitaktivierung von PS möglich ist, wie ist dann der Mechanismus der Aktivierung? In der vorliegenden Arbeit werden diese Fragestellungen unter anderem für den Abbau von Trichlorethen (TCE) untersucht. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sollen dazu beitragen, das Reaktionsverhalten von FeS-PS-Systemen besser zu verstehen, damit ein möglichst effizienter Schadstoffabbau erzielt werden kann.

Wenn die Zielschadstoffe nun PFAS sind, in sehr geringen Konzentrationen auftreten und dazu mit Sulfatradikalen nur sehr langsam reagieren, ist dann Eisensulfid noch ein geeigneter PS-Aktivator? Eisensulfid ist selbst Quelle von Radikalquenchern, da die aus dem Mineral herausgelösten Eisen(II)-Ionen mit hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) mit Sulfatradikalen reagieren. Die vorliegende Arbeit untersucht, ob dieses System geeignet ist für den oxidativen Abbau von PFAS, insbesondere von PFOA, und ob FeS in der Lage ist, PFOA an der Oberfläche anzureichern. Wenn eine adsorptive Schadstoffanreicherung erfolgt, unterstützt oder inhibiert sie den oxidativen Abbau? Neben idealisierten Bedingungen wurden auch anwendungsnahe Szenarien in Gegenwart von realem Grundwasser und Sediment von kontaminierten Feldstandorten untersucht. Grundwässer enthalten natürliches organisches Material und Salze, wie Chloride in mg/l-Konzentrationen. Diese Substanzen weisen gegenüber Sulfatradikalen meist hohe Geschwindigkeitskonstanten auf. Eine Kernfrage, die in dieser Arbeit beantwortet werden soll, ist, ob die Aktivierung von PS an der Oberfläche des

Eisensulfides Vorteile gegenüber der homogenen Aktivierung für den PFOA-Abbau hat und welche weiteren Auswirkungen der Mineraloberfläche auf die Reaktion sichtbar werden. Die Ermittlung des kinetischen Isotopeneffekts (KIE) soll den Mechanismus der heterogenen Aktivierung näher beleuchten und den Oberflächeneinfluss des Minerals charakterisieren.

Diese Dissertation soll ein verbessertes mechanistisches Verständnis der Aktivierung von PS mit Eisensulfid liefern und den Einfluss der Mineraloberfläche auf den oxidativen PFOA-Abbau näher beleuchten. Durch Bestimmung der beteiligten Radikalspezies sowie deren Selektivitäten und Reaktivitäten soll das FeS-PS-System effizient gestaltet werden, um es auf eine mögliche Anwendung in der In-situ-Grundwassersanierung vorzubereiten.

Ergebnisse

Der Mechanismus der Persulfataktivierung an Eisensulfid

- Die Oxidation des Modellschadstoffs TCE mit FeS-aktiviertem PS folgt in der Regel einer Kinetik pseudo-erster Ordnung. Bei PS-Konzentrationen über 5 mM wurde, aufgrund der zunehmenden Quenchung der Sulfatradikale durch PS, kein weiterer Anstieg der Oxidationsgeschwindigkeiten für TCE beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass es einen optimalen Satz an Reaktionsbedingungen gibt, bei denen eine maximale stationäre Konzentration an Sulfatradikalen für die Substratoxidation verfügbar ist. Steigen die molaren Verhältnisse von TCE zu FeS oder zu PS, beobachtet man einen Wechsel der Reaktionskinetik von einer Kinetik pseudo-erster zu einer Kinetik nullter Ordnung. Dies steht im Einklang mit einem hohen Verbrauch an Radikalen durch TCE, wobei die Radikalbildung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Reaktion bei Erhöhung der PS- und FeS-Konzentrationen aufgrund des gleichzeitig erhöhten Radikalverbrauchs durch PS selbst und Fe^{2+} -Ionen, die in die Wasserphase freigesetzt werden, nicht schneller abläuft. Sie beginnen dann mit TCE „auf Augenhöhe“ um Sulfatradikale zu konkurrieren.
- Ohne Radikalverbraucher deaktiviert sich das FeS-PS-System selbst. Anders als in Gegenwart von TCE nimmt in Abwesenheit des organischen Reaktionspartners die PS-Aktivierungsgeschwindigkeit mit FeS mit steigendem pH-Wert kontinuierlich ab. Bei allen getesteten pH-Werten kommt die PS-Aktivierung nach kurzer Zeit zum Erliegen. Je alkalischer die Suspensionen sind, desto schneller stagniert der PS-Abbau.
- Die Aktivierung des PS erfolgt vorrangig an der FeS-Oberfläche. Durch Variation des pH-Bereichs wurde gefunden, dass eine PS-Aktivierung direkt an der FeS-Oberfläche diskutiert werden muss. Die Bedingungen beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit der TCE-Oxidation nach den Trends i) $\text{pH } 5 > \text{pH } 3 > \text{pH } 7 > \text{pH } 9$. Der langsamere TCE Abbau

unter alkalischen/neutralen Bedingungen kann auf die Bildung von Hydroxid- bzw. Oxidspezies auf der Oberfläche des FeS zurückgeführt werden. Der pH-Bereich um 5 bietet die günstigsten Aktivierungsbedingungen, obwohl für eine homogene Aktivierung von PS bei pH = 3 mehr gelöstes Fe^{2+} zur Verfügung stehen sollte. Dieses Indiz und ein signifikanter Einfluss der Schüttelgeschwindigkeit auf die Reaktionsgeschwindigkeit der TCE-Oxidation deuten ebenfalls auf eine heterogene Aktivierung des PS an der FeS-Oberfläche hin.

- Erstmalig konnte gezeigt werden, dass FeS ein Katalysator bei der Aktivierung von PS ist. Bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und einem Überschuss an radikalquenchendem Isopropanol konnte mehr als die 100-fache stöchiometrische Menge an PS im Vergleich zum eingesetzten FeS aktiviert werden. Damit hat die Reaktion mehrere katalytische Zyklen durchlaufen.
- Die Aktivierung an FeS führt zur homolytischen Spaltung der O-O-Bindung des PS. Aus vergleichenden Messungen der Umsätze von Methanol zu Formaldehyd bei der FeS-basierten Aktivierung im Vergleich zur thermischen PS-Aktivierung errechnen sich sehr ähnliche Radikalausbeuten. Daraus kann man für die Aktivierung an FeS schlussfolgern, dass diese ebenfalls, wie die thermische Aktivierung zur homolytischen Bindungsspaltung des PS führt (2 mol $\text{SO}_4^{\cdot-}$ pro mol $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ für die thermische Aktivierung und 1,6 mol $\text{SO}_4^{\cdot-}$ pro mol $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ an FeS). Damit würde sich der Aktivierungsmechanismus deutlich von dem mit gelöstem Eisen unterscheiden, bei dem ein Elektronentransfer zur Aktivierung des PS und damit zur heterolytischen PS-Spaltung führt. Diese unterschiedlichen Reaktionsmechanismen der PS-Aktivierung konnten durch signifikant unterschiedliche Aktivierungsenergien für die Oxidation des Modellschadstoffs Benzen in homogener FeSO_4 -Lösung mit $E_A = (72 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ und durch FeS-basierte PS-Aktivierung mit $E_A = (31 \pm 1) \text{ kJ mol}^{-1}$ belegt werden. Basierend auf den erhaltenen Ergebnissen wurde eine oberflächenunterstützte homolytische Spaltung der O-O-Bindung im PS postuliert. Das bedeutet, dass PS durch Verschiebung von Elektronen vom Sauerstoff an leere 3d-Fe-Orbitale koordinativ an Oberflächen-Fe-Atome bindet, was zur Bildung von Oberflächenzuständen vom Fe-O-Typ führt. Aufgrund der größeren Abstände zwischen den Eisenatomen (510 pm) im FeS-Gitter im Vergleich zur Länge des entsprechenden Anker-Abschnitts O-S-O-O-S-O (ca. 450 pm) ist die O-O-Bindung in der Peroxofunktion (ca. 146 pm) im adsorbierten Zustand überwiegend gestreckt, was zu einer Abnahme der Bindungsstärke und einem homogenem Bindungsbruch während der Aktivierung an FeS führt.

Oxidation von PFOA mit FeS-aktiviertem PS

- PFOA wird signifikant an der FeS-Oberfläche angereichert. Sorptionsuntersuchen mit FeS bestätigen eine bemerkenswert hohe Affinität gegenüber PFOA für ein Eisenmineral ohne große innere Oberfläche ($0,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Es konnte eine FeS-Beladung mit PFOA von mehr als 0,5 Gew.-% erreicht werden. Im Vergleich zu anderen Eisenmineralien ist FeS damit in der Lage, fünf- bis achtmal mehr PFOA zu adsorbieren ($c_{\text{PFOA}} = 10 \text{ mg l}^{-1}$ und $c_{\text{Eisenmineral}} = 0,5 \text{ g l}^{-1}$ bei pH 7). Die errechneten Sorptionskoeffizienten (K_D -Werte) liegen zwischen 100 und 300 l kg^{-1} bei pH = 7 und 500 l kg^{-1} bei pH = 3, wenn FeS (Ladungsnullpunkt bei pH = 5-7) eine positive Oberflächenladung erhält und die elektrostatische Anziehung des PFOA-Anions eine unterstützende Rolle für die Anreicherung spielt.
- FeS-aktiviertes PS ist in der Lage, PFOA auch in Gegenwart von Radikalfängern, wie NOM oder anorganischen Salzen, zu oxidieren. In komplexen Wassermatrizes und unabhängig vom eingesetzten Radikalfänger konnte durch FeS-aktiviertes PS ein signifikanter PFOA-Umsatz beobachtet werden, obwohl die aus den Geschwindigkeitskonstanten berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten der Sulfatradikale mit anderen Wasserinhaltsstoffen, einschließlich Wasser und gelöstem PS selbst, auch bei relativ hohen PFOA-Konzentrationen (10 mg l^{-1}) viel höher sind. Am überraschendsten war der Befund, dass die Oxidation von PFOA durch Sulfatradikale selbst in Gegenwart hoher Chloridkonzentrationen (bis zu 100 mM) stattfindet. Auf Basis dieser Beobachtungen wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Akkumulation von PFOA an FeS-Partikeln der Schlüssel für eine erfolgreiche Oxidation in realen Wässern ist. Dabei bewirkt die höhere lokale Konzentration der PFOA in räumlicher Nähe zur Radikalbildung an der FeS-Oberfläche eine Verschiebung der relativen Reaktionsraten der beteiligten Konkurrenten.
- Die Produktspektren für die PFOA-Oxidation mit homogen und heterogen aktiviertem PS unterscheiden sich signifikant voneinander und sind ein weiteres Indiz für die oberflächenvermittelte Reaktion von PFOA in Gegenwart von FeS. Ausbeute und Zusammensetzung flüchtiger Produkte der PFOA-Oxidation, wie Perfluoralkane und 1H-Perfluoralkane wurden für die homogene und heterogene Reaktion verglichen. Perfluoralkane entstehen durch die Rekombination von Perfluoralkylradikalen, welche durch die Abspaltung der Carboxylgruppe aus PFOA selbst und den gebildeten kurzkettigen PFAAs entstehen. Dagegen werden die 1H-Perfluoralkane durch die Reaktion von Perfluoralkylradikalen mit H-Donatoren, z.B. Wasser und Hydrogensulfat, gebildet. Die Gasphasen-Analysen ergaben signifikant unterschiedliche Produktzusammensetzungen, abhängig von der An- oder Abwesenheit von FeS. Im Headspacevolumen der homogenen Reaktion wurden mehr als 18 Perfluoralkane identifiziert, die bis zu

25 mol-% der umgesetzten PFOA ausmachen. 1H-Perfluoralkane wurden nur als Spurenkomponenten beobachtet (< 0,1 mol-% der umgesetzten PFOA). Das bedeutet, dass in homogener Lösung zum großen Teil Rekombinationen der Perfluoralkylradikale stattfinden. Das Muster der gasförmigen Produkte in Gegenwart von FeS als PS-Aktivator wurde hingegen von der Reihe linearer homologer 1H-Perfluoralkane dominiert. Betrachtet man Radikalrekombination als Hinweis auf frei gelöste Radikale, so deutet der gegenteilige Befund (Fehlen von Radikalrekombinationsprodukten) auf oberflächen-gebundene Perfluoralkylradikale an FeS hin. Diese Radikale sind nicht ausreichend mobil, um schnell andere Oberflächenradikale zu finden, aber durch den Kontakt mit Wasser oder anderen H-Donatoren können sie durch H-Abstraktion abreagieren. Dies unterstreicht die unterschiedlichen Zustände von Perfluoralkylradikalen im homogenen und im heterogenen Reaktionssystem.

- Der oxidative Abbau von PFOA findet auch unter realitätsnahen Bedingungen statt. In komplexeren wässrigen Medien, wie Leitungswasser, Grundwasser eines kontaminierten Standorts in Nordrheinwestfalen und dessen Sedimentaufschlammung findet die Oxidation von PFOA durch FeS-aktiviertes PS statt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten waren im Vergleich zu denen unter „idealisierten“ Laborbedingungen und voll entsalztem Wasser als Suspensionsmedium um nahezu eine Größenordnung kleiner, wobei aber kaum Unterschiede zwischen Leitungs- und Grundwasser als Medium zu finden waren. Auch die Zugabe von aufgeschlammtem Sediment hatte keinen deutlichen negativen Einfluss. Diese Ergebnisse unter realitätsnahen Bedingungen lassen eine optimistische Leistungsprognose für einen Feldeinsatz von FeS-Partikeln als neues, in den Grundwasserleiter injizierbares Material für die Oxidation mit Sulfatradikalen zu und es bietet die Möglichkeit, ein neues Abbau-Werkzeug für perfluorierte Carbonsäuren zu entwickeln.

Sulfatradikale im heterogenen System

- Die vorliegende Arbeit erbrachte den Nachweis, dass Sulfatradikale, die in homogener Lösung erzeugt wurden, wenig zwischen verschiedenen Chlorsubstitutionsmustern in einem Molekül oder Typen an Organochlorverbindungen unterscheiden. Bei der homogenen PS-Aktivierung mittels gelösten Fe^{2+} oder erhöhter Temperatur lagen die gemessenen relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Abbau von chlorierten Ethenen, Ethanen und Benzenen sehr nahe beieinander.
- Erstmalig konnte gezeigt werden, dass für die Oxidation von Organochlorverbindungen mit FeS-aktiviertem PS ein Selektivitätsmuster erhalten wird, das von jenem bei homogener PS-Aktivierung signifikant verschieden ist. Der Vergleich beider PS-

Aktivierungsmethoden zeigt insbesondere für die Oxidation von Schadstoffgemischen der langsam reagierenden Chlorethane eine größere Abstufung der relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei Verwendung von FeS als Aktivator. Je mehr Chlorsubstituenten im Molekül vorhanden sind, umso langsamer reagiert die Verbindung. Im Fall der Chlorbenzene, einer Substanzklasse, die einer schnelleren Oxidation unterliegt, sind die Unterschiede in den Selektivitätsmustern zwischen homogener und heterogener Reaktion ähnlich auffällig wie bei Oxidation der Chlorethane. Die Abstufungen der relativen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit FeS-aktiviertem PS folgen dem Grad der Chlorierung. Für die Stoffgruppe der Chlorethene wurde kein Unterschied in der Abstufung der relativen Geschwindigkeitskonstanten für die beiden PS-Aktivierungsmethoden gefunden, was darauf hindeutet, dass hier auch in FeS-Anwesenheit die Oxidation in homogener Phase abläuft. Plausibel wird dies, da Chlorethene kaum am FeS adsorbieren und schnell mit Sulfatradikalen reagieren.

- Sulfatradikale, die auf der FeS-Oberfläche entstehen, reagieren als oberflächen-assoziierte Radikale. Mit Hilfe der Bestimmung von intra- und intermolekularen kinetischen Isotopeneffekten der H-Abstraktion (H-KIEs) bei der Oxidation von Methanol-Isotopologen (CH_3OH , CHD_2OH , CD_3OH) mit FeS-aktiviertem PS konnte die Hypothese unterstützt werden, dass oberflächengebundene Spezies beteiligt sind, die Schadstoffe mit einer höheren Selektivität angreifen als freie Sulfatradikale. Die gemessenen H-KIEs für die Methanoxoxidation in Gegenwart von FeS klären zwar den Reaktionsmechanismus nicht auf, aber sie geben einen klaren Hinweis darauf, dass FeS nicht (nur) eine Unterstützung bei der Produktion von frei gelösten Sulfatradikalen aus PS ist. Vielmehr spielt FeS die Rolle eines heterogenen Katalysators, der bei der oberflächenvermittelten Substratoxidation assistiert. Damit wurde zum ersten Mal gezeigt, dass die Oberfläche des Aktivators einen signifikanten Einfluss auf die Selektivität der Sulfatradikale besitzt.

Schlussfolgerungen

Die vorliegende Dissertation leistet einen Beitrag zum besseren Verständnis des Mechanismus der PS-Aktivierung mittels Eisensulfid, des Einflusses der FeS-Oberfläche auf den PFOA-Abbau sowie die Reaktivität und Selektivität von Sulfatradikalen selbst. Das Eisensulfid ist in der Reaktion nicht nur ein Reaktand, sondern kann als Katalysator gesehen werden und erzeugt die Radikale an der Oberfläche durch homolytische Spaltung der O-O-Bindung im PS. Eisensulfid ist somit eine energiesparende Aktivierungsalternative zur thermischen oder photolytischen Aktivierung von PS mit nahezu gleicher Radikalausbeute. Gleichzeitig bietet das Eisensulfid den Vorteil, dass es durch seine eher hydrophobe Oberfläche in der Lage ist, Schadstoffe, wie PFOA anzureichern, so dass der Abbau ebenfalls

an der Oberfläche stattfinden kann. Dadurch können Störstoffe, welche nicht adsorbiert werden, von der Reaktion ausgeschlossen werden und Nebenreaktionen der Radikale werden minimiert. Zusätzlich weisen die an der Oberfläche gebildeten Sulfatradikale von in Lösung vorliegenden Radikalen signifikant verschiedene Selektivitäten auf. Damit bereitet die vorliegende Dissertation eine zukünftige Anwendung von FeS-aktiviertem PS für die *In-situ*-Reinigung von z.B. PFAA-kontaminierten Aquiferen vor. Die mögliche Anwendung wird derzeit in der Praxis in einem Pilotversuch überprüft.

Referenzliste

1. Gellrich, V., Brunn, H., Stahl, T. (2013). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in mineral water and tap water. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, **48**(2): p. 129-135.
2. Sznajder-Katarzyńska, K., Surma, M., Cieřlik, I. (2019). A review of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in terms of sources, applications, human exposure, dietary intake, toxicity, legal regulation, and methods of determination. *Journal of Chemistry*, 2717528.
3. Trojanowicz, M., Bojanowska-Czajka, A., Bartosiewicz, I., Kulisa, K. (2018) Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances. *Chemical Engineering Journal*, **336**: p. 170-199.
4. Tsitonaki, A., Petri, B., Crimi, M., Mosbæk, H., Siegrist, R.L., Bjerg, P.L. (2010). In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **40**(1): p. 55-91.
5. Waclawek, S., Lutze, H.V., Gröbel, K., Padil, V.T., Černík, M., Dionysiou, D.D. (2017). Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, **330**: p. 44-62.
6. Chen, H., Zhang, Z., Feng, M., Liu, W., Wang, W., Yang, Q., Hu, Y. (2017) Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by persulfate activated with FeS (mackinawite). *Chemical Engineering Journal*, **313**: p. 498-507.

Publikationen zum Promotionsthema

- Sühnholz, S., Kopinke, F.-D., Mackenzie, K. (2020). Reagent or catalyst? – FeS as activator for persulfate in water. *Chemical Engineering Journal*, 387, 123804.
- Sühnholz, S., Gawel, A., Kopinke, F.-D., Mackenzie, K. (2021). Evidence of heterogeneous degradation of PFOA by activated persulfate – FeS as adsorber and activator. *Chemical Engineering Journal*, 423, 130102.
- Sühnholz, S., Kopinke, F.-D., Mackenzie, K. (2022). Heterogeneous activation of persulfate – there is more to it. *Chemical Engineering Journal*, submitted.

Weitere Publikationen

- Weiner, B., Sühnholz, S., Kopinke, F.-D. (2017). Hydrothermal Conversion of Triclosan - The Role of Activated Carbon as Sorbent and Reactant. *Environmental Science and Technology*, 51(3),1649-1653.

- Sühnholz, S., Kopinke, F.-D., Weiner, B. (2018). Hydrothermal treatment for regeneration of activated carbon loaded with organic micropollutants. *Science of the Total Environment*, 644, 854-861.
- Gawel, A., Seiwert, B., Sühnholz, S., Schmitt-Jansen, M., Mackenzie, K. (2020). *In-situ* treatment of herbicide-contaminated groundwater–Feasibility study for the cases atrazine and bromacil using two novel nanoremediation-type materials. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122470
- Kopinke, F.-D., Sühnholz, S., Georgi, A., Mackenzie, K. (2020). Interaction of zero-valent iron and carbonaceous materials for reduction of DDT. *Chemosphere*, 253, 126712.

ISSN 2941-3885 (Online)
ISSN 1860-0387 (Print)

Helmholtz-Zentrum für
Umweltforschung – UFZ
Permoserstraße 15
04318 Leipzig
www.ufz.de

NICHT ZUM VERKAUF BESTIMMT.