



UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN BACĂU  
FACULTATEA DE INGINERIE  
DOMENIU DE DOCTORAT: INGINERIA MEDIULUI

**Tratarea solurilor contaminate cu produse  
petroliere, folosind tehnici electrocinetice moderne**

**Treatment of soils contaminated with oil products,  
by using modern electrokinetic techniques**

**- REZUMAT -**

Conducători științifici,

Prof. univ. dr. ing. Lazăr Gabriel Octavian

Prof. dr. M<sup>a</sup> Ángeles Sanromán Braga

Doctorand,

Ing. Sandu Ciprian Nicolae



Cu ocazia definitivării acestei lucrări,

Îmi exprim întreaga recunoștință față de conducătorii științifici, domnul **Prof. univ. dr. ing. LAZĂR Gabriel Octavian** și doamna **Prof. dr. M<sup>a</sup> ÁNGELES Sanromán Braga**, cărora le adresez sincere mulțumiri pentru sprijinul constant și pentru încrederea acordată, pentru coordonarea și încurajarea permanentă, pentru experiențele împărtășite și pentru răbdarea cu care au ghidat cercetările și elaborarea tezei de doctorat.

Mulțumesc îndrumătorilor de doctorat, **Prof. univ. dr. STAMATE Marius, Conf. univ. dr. ing. IFRIM Irina, Dr. FÂCIU Ema Maria**, pentru analiza și aprecierea imparțială a activității de cercetare și a rezultatelor obținute, pentru discuțiile, remarcile și sfaturile utile.

Adresez mulțumiri doamnei **Conf. univ. dr. ing. LAZĂR Iuliana-Mihaela**, pentru încurajări și pentru susținerea acordată pe parcursul desfășurării studiilor de doctorat.

Doresc să mulțumesc **colegilor doctoranzi** de la Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău și de la Universitatea din Vigo, pentru atmosfera colegială plăcută și pentru suportul moral.

Vreau să adresez sincere mulțumiri **echipei de cercetare BIOSUV** (Bioengineering and Sustainable Processes Group) din cadrul Universității din Vigo, Departamentul de Inginerie Chimică, în special doamnei **Prof. dr. MARTA M<sup>a</sup> Pazos Currás** și domnului **EMILIO Rosales Villanueva** – **cercetător postdoctoral**, cât și **cercetătorilor postdoctorali: JOSÉ Gómez Sieiro, ELVIRA Bocos Álvarez, JÉSSICA Meijide Fernández**, respectiv **doctorandei AIDA Díez Sarabia**, pentru suportul tehnic și pentru sprijinul acordat, pentru șansa de a învăța de la oameni cu o vastă experiență în domeniu, pentru mediul plăcut în care mi-am desfășurat activitatea, pentru motivare, pentru încrederea acordată, pentru contribuția la formarea și dezvoltarea mea ca cercetător.

Adresez mulțumiri **Uniunii Europene** și **Primăriei Municipiului Bacău** pentru susținerea financiară în cadrul programelor Erasmus+.

De asemenea, adresez mulțumiri doamnei **LEONTE Silvia** și doamnei **dr. POPESCU Roxana-Iuliana**, din cadrul Biroului de Relații Internaționale și Programe Comunitare, Universitatea "Vasile Alecsandri" din Bacău, pentru facilitarea demersurilor necesare pentru mobilitatea de plasament, pentru informațiile oferite, pentru suport și asistență pe tot parcursul plasamentului.

Mulțumesc **conducerii Universității "Vasile Alecsandri" din Bacău** și **conducerii Universității din Vigo** pentru cadrul propice creat în vederea finalizării cu succes a acestei lucrări științifice.

Îmi exprim recunoștința și adresez mulțumiri **distinșilor membri ai comisiei de evaluare**, pentru analizarea și aprecierea acestei teze, pentru sugestiile formulate și pentru acceptarea participării la susținerea publică a tezei de doctorat.

Doresc să le mulțumesc **părinților mei**, pentru toate eforturile depuse în creșterea și educarea mea, pentru sfaturile utile și exemplele pozitive, pentru modul în care m-au călăuzit și m-au determinat să mă raportez la viață și la societate, pentru încrederea acordată și pentru sprijinul constant și necondiționat.

Sunt recunoscător **soției mele**, care m-a încurajat să urmez studiile universitare de doctorat. Îi mulțumesc din suflet pentru că a fost mereu alături de mine, oferindu-mi toată dragostea, înțelegerea și susținerea de care aveam nevoie. De asemenea, îi mulțumesc în mod deosebit pentru cei doi copii minunați pe care îi avem și care ne fac viața mai frumoasă. Zâmbetul, blândețea și dragostea lor nemărginită sunt cele care nu doar că mă fac fericit dar mă și motivează, mă determină să vreau mai mult, să pot mai mult în fiecare zi .

Bacău, septembrie 2018  
Ing. SANDU Ciprian Nicolae

## **PREFAȚĂ**

*Această teză este rezultatul activității de cercetare desfășurate pe parcursul studiilor universitare de doctorat, în domeniul **Ingineria Mediului**, organizate de **Școala de Studii Doctorale din cadrul Universității „Vasile Alecsandri” din Bacău**, în perioada octombrie 2013 – septembrie 2016, sub îndrumarea domnului prof. univ. dr. ing. Gabriel Octavian LAZĂR.*

*Pe parcursul pregătirii acestei teze de doctorat autorul a beneficiat de mobilități de plasament (SMP) în cadrul Programului **ERASMUS+**, în anii 2015 și 2016.*

*În anul 2015 s-a semnat acordul de doctorat în cotutelă internațională între **Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău** și **Universitatea din Vigo**, îndrumători de doctorat fiind **prof. univ.dr. ing. Gabriel Octavian LAZĂR** din partea română, respectiv **prof. dr. M<sup>a</sup> Ángeles Sanromán Braga** din partea spaniolă.*

*O mare parte din **cercetările** prezentate în această teză au fost efectuate în timpul stagiilor în Spania, la **Universitatea din Vigo**, în perioada 23.03 – 24.07.2015, respectiv 01.04 – 30.06.2016.*

# CUPRINSUL TEZEI DE DOCTORAT

PREFAȚĂ.....	- 5 -
INTRODUCERE.....	14/8
II. CERCETARE EXPERIMENTALĂ. CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	44/13
<b>CAPITOLUL 3</b>	
<b>TEHNOLOGIA EK-FENTON ÎN TRATAREA SOLURILOR CONTAMINATE ISTORIC CU HIDROCARBURI.....</b>	
<b>44/13</b>	
<b>3.2. REZULTATE ȘI DISCUȚII .....</b>	<b>58/13</b>
<b>3.2.1. Caracterizarea probelor de sol contaminate istoric cu hidrocarburi.....</b>	<b>58/13</b>
<b>3.2.2. Experimentele EK-Fenton ex-situ.....</b>	<b>63/18</b>
<b>3.2.3. Experimentele EK-Fenton simulate in-situ.....</b>	<b>66/20</b>
<b>3.2.3.1 Tratarea EK-Fenton, îmbunătățită, a probelor de sol din Spania.....</b>	<b>68/22</b>
<b>3.2.3.2 Tratarea EK-Fenton, îmbunătățită, a probelor de sol din România.....</b>	<b>70/25</b>
<b>3.3 CONCLUZII.....</b>	<b>71/26</b>
<b>CAPITOLUL 4</b>	
<b>TRATAREA SOLURILOR CONTAMINATE ISTORIC CU HIDROCARBURI PRIN PROCESUL CUPLATE. SISTEMUL EKOSF .....</b>	
<b>72/27</b>	
<b>4.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII .....</b>	<b>78/27</b>
<b>4.2.1 Caracterizarea solului contaminat istoric cu hidrocarburi.....</b>	<b>78/27</b>
<b>4.2.2 Experimentele ex-situ.....</b>	<b>81/30</b>
<b>4.2.3 Experimentele in-situ EKOSF.....</b>	<b>83/32</b>
<b>4.3 CONCLUZII.....</b>	<b>90/39</b>
<b>CAPITOLUL 5</b>	
<b>EVALUAREA MATERIALULUI DE ELECTROD ȘI A PARAMETRILOR DE REACȚIE ÎN PROCESUL DE OXIDARE ELECTRO – FENTON .....</b>	
<b>91/40</b>	
<b>STUDIUL DE CAZ: DEGRADAREA METILPARABENULUI .....</b>	<b>92/41</b>
<b>5.2. REZULTATE ȘI DISCUȚII .....</b>	<b>95/42</b>
<b>5.2.1. Oxidarea anodică și procesele electro – Fenton.....</b>	<b>95/42</b>
<b>5.2.2. Procese heterogene electro – Fenton.....</b>	<b>98/44</b>
<b>5.2.3. Caracterizarea electrozilor modificați.....</b>	<b>98/44</b>
<b>5.2.4. Voltametrie ciclică. Curbele de polarizare.....</b>	<b>99/45</b>
<b>5.2.5. Evaluarea performanțelor catozilor modificați.....</b>	<b>100/46</b>
<b>5.2.6. Reutilizarea CF-M2.....</b>	<b>101/47</b>
<b>5.2.7. Mineralizarea MePa.....</b>	<b>101/47</b>
<b>5.2.8. Mecanismul de degradare MePa .....</b>	<b>101/47</b>

5.3. CONCLUZII.....	102/48
III. CONCLUZII.....	104/50
CAPITOLUL 6.....	104/50
CONCLUZII FINALE.....	104/50
6.1. TEHNOLOGIA EK-FENTON ÎN TRATAREA SOLURILOR CONTAMINATE ISTORIC CU HIDROCARBURI.....	104/50
6.2. TRATAREA SOLURILOR CONTAMINATE ISTORIC CU HIDROCARBURI PRIN PROCESE CUPLATE. SISTEMUL EKOSF.....	104/50
6.3. EVALUAREA MATERIALULUI DE ELECTROD ȘI A PARAMETRILOR DE REAȚIE ÎN PROCESUL DE OXIDARE ELECTRO – FENTON.....	105/51
CRITERII DE CALITATE.....	106/52
DISEMINAREA REZULTATELOR.....	107/53
Articole publicate în reviste cotate și proceedings-uri indexate ISI.....	107/53
Proceedings Conferințe Internaționale.....	107/53
Prezentări în cadrul Conferințelor Naționale și Internaționale.....	108/54
BIBLIOGRAFIE (SELECTIVĂ).....	110/56
Capitolul 3.....	120/56
Capitolul 4.....	126/58
Capitolul 5.....	131/60
ANEXE.....	135/64

Obs. Numerotarea capitolelor, figurilor și a tabelelor corespunde cu cea din teză.

**Motto**

***„The nation that destroys its soil  
destroys itself”***

**Franklin D. Roosevelt**

## **INTRODUCERE**

Problema siturilor industriale contaminate istoric, ca urmare a desfășurării activităților industriale trecute și recente în lipsa unui cadru legislativ adecvat de prevenire a poluării și protecție a solului, capătă o atenție deosebită în ultimii ani. Orice stat membru al Uniunii Europene trebuie să se supună cerințelor impuse de reglementările legislației comunitare care urmăresc inventarierea, investigarea siturilor (potențial) contaminate și punerea în aplicare a proceselor de remediere a siturilor contaminate.

Pentru România, investigarea și remedierea terenurilor contaminate istoric este o prioritate. România și-a asumat prin Strategia Națională de Gestionare a Siturilor Poluate ca până în anul 2015 să traseze principiile în domeniul gestionării siturilor contaminate (termen scurt), până în 2020 să rezolve problema siturilor contaminate care necesită acțiune urgentă (termen mediu), urmând să finalizeze acțiunea până în 2050 (termen lung).

Conform inventarului național privind siturile potențial contaminate/contaminate, actualizat de ANPM și de Ministerul Mediului în anul 2014, în România existau 1183 situri potențial contaminate, din care 861 situri potențial contaminate din industria petrolieră – cu toate activitățile conexe (extracție, prelucrare, transport, depozitare și distribuție).

Tehnologiile convenționale utilizate în vederea remedierii solurilor contaminate cu produse petroliere au propriile caracteristici și limitări în ceea ce privește îndepărtarea conținutului total de hidrocarburi petroliere (THP) din solurile contaminate. Prin urmare, dezvoltarea unor tehnologii mai eficiente și mai durabile, care să contribuie la îmbunătățirea procesului de remediere a solurilor real contaminate, este esențială.

Dintre tehnicile actuale de remediere a solurilor contaminate trebuie evidențiate tehnicile în care tratarea se realizează local, fără excavare, fie prin extragerea poluantului, fie prin degradarea sau fixarea acestuia în sol, acestea fiind cunoscute sub denumirea de tehnici in situ. Din acest grup face parte și electroremediarea sau remedierea electrocinetică.



Remedierea electrocinetică a solului este o tehnologie în curs de dezvoltare, care constă în mișcarea și antrenarea contaminanților, în principal prin electromigrarea speciilor ionice și prin electroosmoză. Este o metodă relativ sigură, ușor de implementat, care poate fi aplicată pentru diferite tipuri de soluri și o mare varietate de poluanți care sunt organici, anorganici, sau cu o compoziție mixtă. În ciuda eficienței dovedite a acestei tehnici, există unele limitări în special datorită proprietăților THP. Acești compuși sunt hidrofobi, cu solubilitate redusă în apă și sunt rezistenți la degradare.

Pe de altă parte, procesele de oxidare avansată (POA), care se bazează pe reactivitatea speciilor cu potențial ridicat de oxidare, apar ca o alternativă eficientă pentru degradarea unor astfel de poluanți. Dintre acestea, procesul Fenton reprezintă o opțiune deosebit de interesantă, după cum putem deduce din numărul mare de manuscrise care tratează acest subiect. Cu toate acestea, există și câteva limitări care trebuie abordate.

Una din principalele probleme ale procesului omogen electro-Fenton o reprezintă generarea de nămol, bogat în fier, la sfârșitul procesului și necesitatea completării acestui reactiv pe tot parcursul procesului de remediere, ceea ce poate fi o problemă de mediu și poate presupune costuri suplimentare. Cu toate acestea, după cum s-a investigat deja și s-a demonstrat printr-o serie de studii, această problemă poate fi evitată prin utilizarea catalizatorilor heterogeni.

Oxidarea electrochimică a compușilor organici în timpul tratamentului electro-Fenton este puternic influențată de natura materialului electrodului. Mulți cercetători au investigat deja efectul și proprietățile diferitelor tipuri de anodi. Deoarece generarea principalului oxidant ( $H_2O_2$ ) are loc prin reducerea oxigenului la catod, este importantă evaluarea materialelor de electrod care favorizează această reacție.

În plus, un alt dezavantaj important al procesului electro-Fenton îl reprezintă consumul ridicat de energie. Astfel, în ultimii ani, prin combinarea diferitelor tehnologii s-a redus consumul de energie și s-a asigurat o alternativă eficientă, minimizând sau chiar eliminând unele dezavantaje ale proceselor de remediere aplicate individual, prin cuplarea acestora.

Deși procesul de oxidare electro-Fenton a fost considerat unul dintre cele mai eficiente în privința eliminării diferiților poluanți, în condițiile în care nu este întotdeauna posibil să se aplice acest tratament și având în vedere că poate fi mai costisitor comparativ cu alte tehnologii, este necesar un studiu aprofundat în vederea îmbunătățirii procesului și identificării acelor tehnologii care pot conduce la o creștere a eficienței procesului de

decontaminare, care sunt fezabile economic și care nu prezintă riscul producerii unei poluări secundare.

### ***Sinteza tezei de doctorat. Scopul și obiectivele cercetării.***

Lucrarea intitulată “**Tratarea solurilor contaminate cu produse petroliere, folosind tehnici electrocinetice moderne**”, prezentată ca teză de doctorat, are drept scop proiectarea și dezvoltarea unui sistem adecvat, în care metoda electrocinetică este cuplată cu procesul Fenton, denumit în continuare EK – Fenton (**E**lectro**k**inetic – **F**enton), în vederea remedierii *in situ* a solurilor contaminate cu produse petroliere. În plus, s-a urmărit dezvoltarea metodelor de remediere a solurilor contaminate, prin combinarea proceselor, în vederea obținerii unor tehnologii alternative mai eficiente.

Teza de doctorat este structurată pe trei părți, 6 capitole, însumând 153 pagini, inclusiv anexe.

Introducerea prezintă importanța și necesitatea demersului științific, precum și direcțiile de cercetare actuale, corelate cu obiectivul general și obiectivele specifice stabilite în cadrul tezei.

**Partea I – Cercetare documentară**, structurată în două capitole, abordează problema poluării solului în general și a siturilor contaminate cu produse petroliere în special. Sunt prezentate principalele prevederi legislative care reglementează activitățile în domeniul protecției solului și strategia privind managementul siturilor contaminate (**capitolul 1**). De asemenea, s-a realizat o trecere în revistă a metodelor, tehnologiilor convenționale utilizate în procesul de remediere a solurilor contaminate și a cercetărilor semnificative, la nivel internațional, care au vizat remedierea solurilor contaminate cu produse petroliere. Aceste lucrări sunt relevante pentru a evalua eficiența, respectiv avantajele, limitările tehnologiilor aplicate și pentru a stabili liniile de cercetare care urmează a fi abordate în teză (**capitolul 2**).

**Partea a II-a – Cercetare experimentală. Contribuții originale**, prezintă o serie de studii experimentale (capitolele 3-5), care cuprind cercetările originale întreprinse în vederea îmbunătățirii metodei de remediere, selectate, a solurilor contaminate cu produse petroliere și identificării unor tehnologii alternative cât mai eficiente și ecologice în același timp. Prin aplicarea tratamentelor electrocinetice și prin cuplarea acestora cu alte tehnologii s-au analizat eficiența și parametrii cheie ai procesului de remediere în vederea îmbunătățirii acestora și dezvoltării unor tehnologii alternative viabile. Pentru aceasta, s-au stabilit o serie de obiective specifice, care sunt prezentate în această lucrare pe capitole:

### **Capitolul 3**

- evaluarea eficienței metodei EK-Fenton în remedierea solurilor contaminate cu hidrocarburi;
- evaluarea fezabilității tratamentului, prin oxidare EK-Fenton îmbunătățită în urma adăugării agenților de solubilizare (surfactanți).

În acest sens, s-au urmărit:

- identificarea hidrocarburilor din solurile poluate istoric;
- creșterea solubilității THP și îndepărtarea acestora prin adăugarea surfactanților în tratamentul ex situ;
- transportul  $H_2O_2$  prin sol, de la anod la catod, prin procesul electrocinetic;
- reacțiile Fenton care au loc în matricea solului, conducând la degradarea THP in situ;
- creșterea eficienței tratamentului EK-Fenton, îmbunătățit prin adăugarea surfactanților.

### **Capitolul 4**

- evaluarea diferiților agenți de oxidare în vederea determinării relației dintre poluanții prezenți în sol și parametrii cheie ai procesului;
- evaluarea eficienței unei tehnologii alternative, care constă în spălarea solului utilizând diferiți oxidanți cuplată cu metoda electrocinetică (tehnologie denumită în continuare EKOSF/Electrokinetic Oxidant Soil Flushing), în cazul solurilor contaminate cu hidrocarburi, prin aplicarea in situ, la scară de laborator.

În literatura de specialitate, majoritatea studiilor abordează evaluarea solurilor contaminate artificial cu poluanți individuali. Pentru a evalua sistemul într-un mediu apropiat de condițiile reale, studiul de față a fost realizat cu un sol contaminat istoric, dintr-o zonă industrială cu activitate istorică, din apropierea orașului Bacău (România). Tehnologia de spălare in situ a solului, în care oxidantul este introdus în soluția de spălare (oxidare chimică in situ), cuplată cu procesul electrocinetic (EKOSF) a fost evaluată. EKOSF a fost realizat folosind diferiți oxidanți, hipocloritul de sodiu ( $NaOCl$ ), permanganatul ( $KMnO_4$ ) și persulfatul de sodiu ( $Na_2S_2O_8$ ), care au fost transportați din camerele electrozilor în secțiunile matricei solide sub acțiunea câmpului electric. Inițial, solul a fost caracterizat și s-au efectuat mai multe experimente ex-situ în vederea determinării relației dintre poluanții prezenți în sol și parametrii cheie ai procesului și pentru a evalua eficiența fiecărui oxidant în procesul de degradare THP prezente în sol. Pe baza rezultatelor preliminare obținute s-a evaluat eficiența acestei tehnologii hibride

EKOSF în cazul solurilor contaminate cu hidrocarburi, prin aplicarea in situ la scară de laborator.

### **Capitolul 5**

- analiza fezabilității utilizării procesului de oxidare electro-Fenton în vederea degradării metilparabenului;
- îmbunătățirea procesului prin fixarea Fe pe suprafața catodului, care să permită autogenerarea catalizatorului și să faciliteze operarea în mod continuu.

Din analiza literaturii de specialitate, rezultă că degradarea compușilor organici prin procedeul electro – Fenton este influențată, în general, de efectele pH-ului inițial, concentrației de ioni feroși, concentrației de peroxid de hidrogen și ale materialelor de electrod.

Pentru aplicarea tehnicilor de remediere electrochimică pot fi utilizate diverse configurații, iar electrozii pot fi fabricați din diferite materiale. În ultima perioadă, se acordă o importanță deosebită materialelor de electrod și eficienței acestora.

În acest studiu s-a urmărit îmbunătățirea procesului de oxidare electro – Fenton, prin pregătirea unor electrozi catodici, prin metode diferite, care să permită electrogenerarea  $H_2O_2$  cu concentrație mare și fixarea Fe (pe suprafața electrozilor), favorizând reacția rapidă între cei doi reactivi și conducând astfel la creșterea ratei de degradare a poluanților. Eficiența electrozilor propuși a fost analizată și comparată cu oxidarea anodică (OA) și tratamentul omogen EF, în procesul de degradare a unui paraben model. Electrocul care s-a dovedit a fi mai eficient a fost reutilizat în vederea confirmării performanțelor obținute și evaluării potențialului de operare în mod continuu. În final, degradarea și mineralizarea metilparabenului a fost verificată prin identificarea compușilor intermediari (acizi carboxilici și compuși fenolici). În urma analizei acestor compuși prin GC-MS s-a propus o cale de degradare plauzibilă pentru parabenul studiat.

**Partea a III-a** – capitolul 6, cuprinde concluziile generale referitoare la cercetările realizate, criteriile de calitate, date privind diseminarea rezultatelor, bibliografie și anexe.

Rezultatele originale ale tezei au fost diseminate astfel: 2 articole în reviste cotate ISI Web of Science (prim autor), 2 articole în reviste cotate ISI Web of Science (co-autor), 2 lucrări în extenso (tip proceedings), publicate în volumele unor conferințe internaționale (în calitate de co-autor), 3 lucrări (din care o lucrare sub formă de comunicări orale) prezentate la conferințe naționale și internaționale în calitate de prim autor, 6 lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale în calitate de co-autor.

## II. CERCETARE EXPERIMENTALĂ.

### CONTRIBUȚII ORIGINALE

#### CAPITOLUL 3

### TEHNOLOGIA EK-FENTON ÎN TRATAREA SOLURILOR CONTAMINATE ISTORIC CU HIDROCARBURI

#### 3.2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Inițial, o caracterizare detaliată a solurilor analizate a fost necesară pentru a determina condițiile optime ale tratamentului EK-Fenton. Unii factori, cum ar fi originea solului, pH-ul, conținutul de materie organică și conținutul de metale, conductivitatea și capacitatea tampon, în mediu acid, a solului au fost analizate.

În continuare s-a efectuat o serie preliminară de experimente EK-Fenton ex-situ pentru a determina fezabilitatea acestui proces în condițiile strategiei abordate. În final, s-au realizat unele experimente EK-Fenton, simulate in-situ, în vederea evaluării eficienței acestei tehnologii aplicate celor două soluri contaminate istoric cu hidrocarburi.

##### 3.2.1. Caracterizarea probelor de sol contaminate istoric cu hidrocarburi

Ambele probe de sol contaminate, din Spania (SP) și România (RO), au avut o culoare închisă și un miros slab de motorină, conținând pietre și moloz. Pentru omogenizare, probele de sol au fost sitate printr-o sită standard de 2 mm. De asemenea, a fost efectuată o caracterizare chimică a probelor de sol omogenizate, în ceea ce privește conținutul de metale grele și THP (Tabelul 3.1).

Tabel 3 3 Hidrocarburi identificate, prin GC-MS, în probele de sol analizate  
(Sandu et al., 2016)

Compuși	Abreviere	Număr C	Retenție (min)	$A_{\text{identif.}}/\Sigma A_{\text{identif.}} \cdot 100$		Solubilitate în apă (mg.L <sup>-1</sup> )
				RO (%)	SP (%)	
Motorină	TDE	14	11.68	2.04	< 0.10	$2.2 \cdot 10^{-3}$
(C <sub>10</sub> - C <sub>20</sub> )	DDE	15	12.66	1.30	3.14	$51.5 \cdot 10^{-3}$
Trimethyldodecane						

	(Farnesane)						
	Pentadecane	PDE	15	13.25	3.53	< 0.10	7.6·10 <sup>-5</sup>
	Hexadecane	HXE	16	14.73	4.80	-	9.0·10 <sup>-4</sup>
	2,6,10-						
	Trimethylpentadecane	PDT	18	15.41	2.37	13.23	n.s.
	(Norpristane)						
	Heptadecane	HDE	17	16.14	5.36	< 0.10	2.9·10 <sup>-4</sup>
	Pentadecane,						
	2,6,10,14-tetramethyl-	PDP	19	16.22	5.23	37.72	n.s.
	(Pristane)						
	Octadecane	ODE	18	17.47	4.72	< 0.10	2.1·10 <sup>-3</sup>
	Hexadecane,						
	2,6,10,14-tetramethyl-	HDP	20	17.59	2.33	37.15	n.s.
	(Phytane)						
	Nonadecane	NDE	19	18.75	4.94	8.55	n.s.
	Eicosane	ECO	20	19.97	4.63	-	1.9·10 <sup>-3</sup>
	Heneicosane	HIO	21	21.13	4.85	-	n.s.
	Docosane	DCO	22	22.25	4.25	-	n.s.
	Tricosane	TCO	23	23.32	4.31	-	n.s.
	Tetracosane	TTCO	24	24.35	4.29	-	n.s.
	Pentacosane	PCO	25	25.34	4.46	-	n.s.
	Hexacosane	HCO	26	26.30	3.99	-	1.7·10 <sup>-3</sup>
	Heptacosane	HPCO	27	27.24	4.17	-	n.s.
	Octacosane	OCO	28	28.12	4.18	-	n.s.
	Nonacosane	NCO	29	28.98	4.59	-	n.s.
	Triacontane	TC	30	29.82	4.26	-	n.s.
	Hentriacontane	HTC	31	30.63	3.40	-	n.s.
	28-Nor-17β(H)-						
	hopane (Moretane)	NHO	29	30.91	1.18	-	n.s.
	Dotriacontane	DTC	32	31.41	2.38	-	n.s.
	Tritriacontane	TTC	33	32.17	1.55	-	n.s.
	Tetracontane	TTTC	34	32.92	1.49	-	n.s.
	Pentatriacontane	PTC	35	33.64	1.39	-	n.s.
	Hexatriacontane	HXTC	36	34.34	1.13	-	1.7·10 <sup>-3</sup>
	Heptatriacontane	HPTC	37	35.03	1.10	-	n.s.
	Octatriacontane	OTC	38	36.66	0.65	-	n.s.

Ulei motor  
(C<sub>21</sub> - C<sub>40</sub>)

Conținutul de THP în probele de sol atinge valori semnificativ mai mari decât cele raportate ca valori de prag de către legislațiile de mediu spaniolă și română: 50 mg .kg<sup>-1</sup> prevăzut în Real Decreto 9/2005 ([Ministerio de Presidencia, 2005](#)), respectiv 500 – 2000 mg .kg<sup>-1</sup> prevăzut în Ordinul 756/1997 ([Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, 1997](#)).

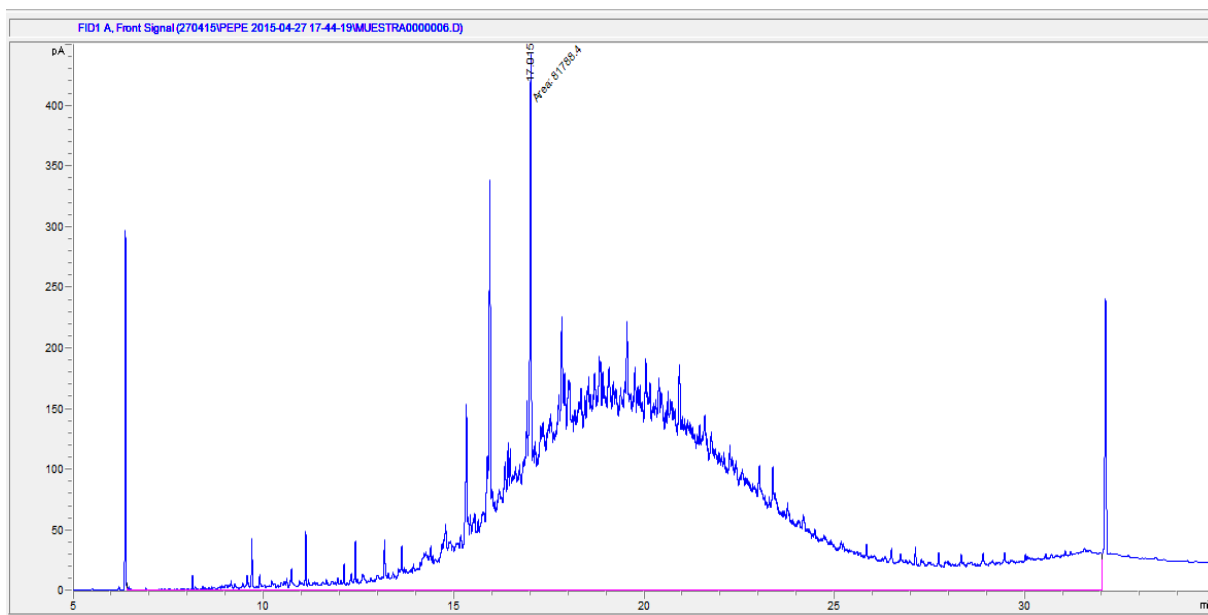
Identificarea și cuantificarea hidrocarburilor conținute în sol, care poate fi utilizată ca amprentă a poluării în zonele industriale, s-a realizat prin GC-MS și GC-FID (Tabelul 3.3). Rezultatele obținute au indicat diferite surse de poluare a solurilor analizate. Analiza hidrocarburilor a condus la identificarea n-alkanilor și hidrocarburilor izoprenoide drept componente ale solurilor analizate. Solul din Spania conține în principal hidrocarburi din domeniul C10-C20 (figura 3.12 a), care sunt asociate motorinei. Solul din România prezintă o distribuție largă a hidrocarburilor (C10-C40; figura 3.12 b), cu origine atât în motorină cât și în ulei de motor.

Este important de subliniat riscul ridicat asociat cu periculozitatea acestor hidrocarburi și gama largă de proprietăți chimice ale acestora, cum ar fi solubilitatea redusă în apă (Tabelul 3.3), care influențează în mod semnificativ eficiența proceselor de remediere.

Este cunoscut faptul că ratele de biodegradare pasivă, a motorinei, în soluri sunt destul de uniforme; prin urmare, schimbările în compoziție pot fi utilizate pentru estimarea vârstei contaminării cu motorină ([Christensen et al., 1993](#)).

Conform datelor din literatura de specialitate, compoziția carburanților puternic degradați (învechiți) este dominată de izoprenoide, în timp ce n-alkanii domină compoziția combustibililor “proaspeți”. Acest fapt se datorează faptului că biodegradarea izoprenoidelor este mai lentă în comparație cu cea a n-alkanilor. Prin urmare, modificările în timp ale raportului de abundență n-alcani /izoprenoide, atunci când biodegradarea se produce în prealabil prelevării probelor, pot fi utilizate pentru estimarea vârstei motorinei în soluri.

a)



b)

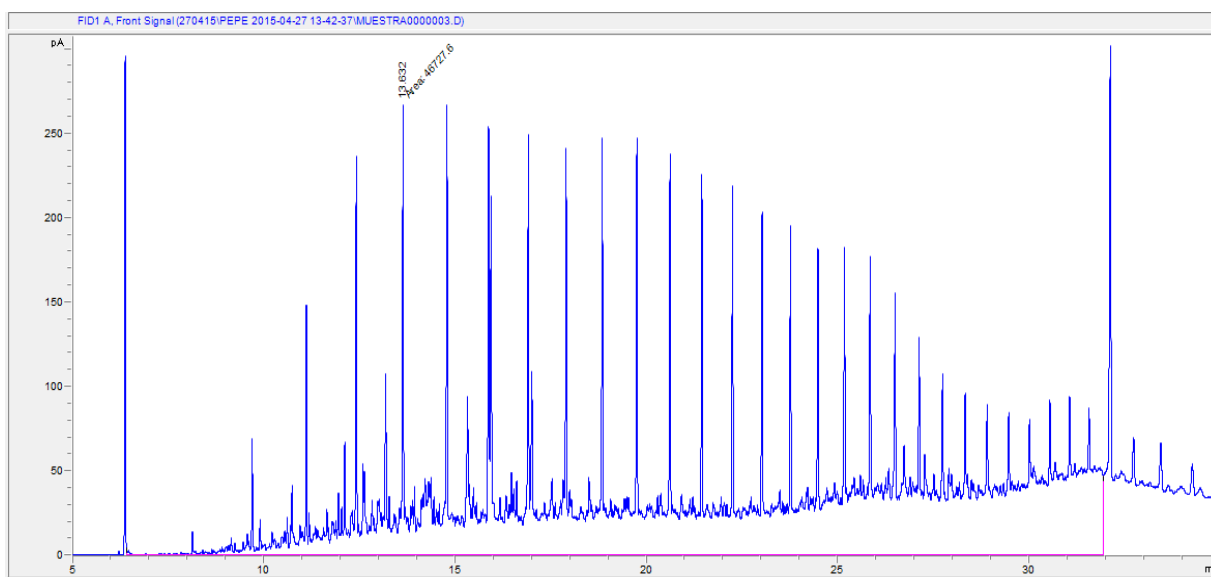


Figura 3 12 Analiza cromatografică (cromatograma probelor de sol)

a) cromatogramă sol Spania; b) cromatogramă sol România

Pe baza studiului realizat de Christensen (Christensen et al., 1993) s-a estimat vârsta motorinei în soluri. Motorina prezentă în probele de sol din Spania a prezentat gradul cel mai avansat de îmbătrânire (19,7 ani) și s-a demonstrat a fi un sol poluat istoric. În cazul probelor de sol din România, vârsta contaminantului (motorina) s-a estimat la aproximativ 11 ani.



În plus, posibilă biodegradare naturală a poluanților poate fi evaluată prin fracțiile  $C_{17}$  / pristan și  $C_{18}$  / fitan (Weiner, 2009). Cantitatea mare de pristan și fitan, detectată în probele de sol din Spania, a condus la un raport mai mic de 1,0 pentru fiecare dintre ele și a demonstrat că un anumit proces de biodegradare a avut loc în soluri, înaintea colectării probelor. Un comportament similar se poate concluziona din raportul calculat pentru probele de sol din România, unde au fost detectate concentrații destul de similare ale n-alcanilor ( $C_{17}$  și  $C_{18}$ ) și izoprenoidelor (pristan și fitan) descrise.

Se poate concluziona că s-a produs o scurgere de motorină / benzină pe cele două soluri. În plus, aceste rezultate confirmă faptul că probele de sol utilizate în acest studiu au fost contaminate istoric cu hidrocarburi.

Referitor la conținutul de metale din solurile studiate, în solul din România a rezultat o concentrație totală a metalelor superioară, comparativ cu solul din Spania (Tabelul 3.1).

Este important de subliniat că, în ambele soluri s-au detectat concentrații mari de fier, mangan, zinc și magneziu, care ar putea fi utilizate pentru a acționa ca un catalizator al reacției Fenton (Pimentel et al., 2008; Fernández de Dios et al., 2015). Totuși, concentrația mare de fier în ambele probe de sol face ca acestea să fie mai adecvate pentru reacțiile Fenton care au loc în matricea solului.

În cazul în care probele de sol sunt poluate cu metale grele, capacitatea tampon în mediu acid a pH-ului are o mare influență asupra procesului de remediere, deoarece desorbția poluanților metalici din sol este favorizată de un pH scăzut. Este cunoscut faptul că, caolin-ul are o capacitate tampon în mediu acid redusă (Saichek et al., 2003). Din acest motiv, capacitatea tampon a caolin-ului a fost comparată cu profilurile ambelor probe de sol (figura 3.13). Deși solul din România a avut un pH inițial similar, s-a observat, comparativ cu comportamentul caolin-ului, o ușoară schimbare a pH-ului în suspensie. O evoluție similară s-a înregistrat și în cazul solului spaniol. pH-ul ambelor probe de sol s-a redus practic, constant, odată cu adăugarea acidului clorhidric. O valoare acidă a pH-ului, în jur de 4, s-a menținut un timp după adăugarea a 20 meq / 100g de acid clorhidric.

În vederea menținerii unui mediu acid în sol, pentru a favoriza solubilizarea metalelor și reacțiile Fenton, adăugarea unor agenți de complexare, cum ar fi acidul citric, este necesară pentru a îmbunătăți disponibilitatea metalului în procesul de remediere.

În plus, valoarea conductivității electrice poate fi folosită pentru a extrage informații cu privire la comportamentul solului sub acțiunea câmpului electric. Solurile

studiate au o conductivitate electrică mare. Prin urmare, este de așteptat o rezistență electrică redusă, care va favoriza tratamentul electrocinetic.

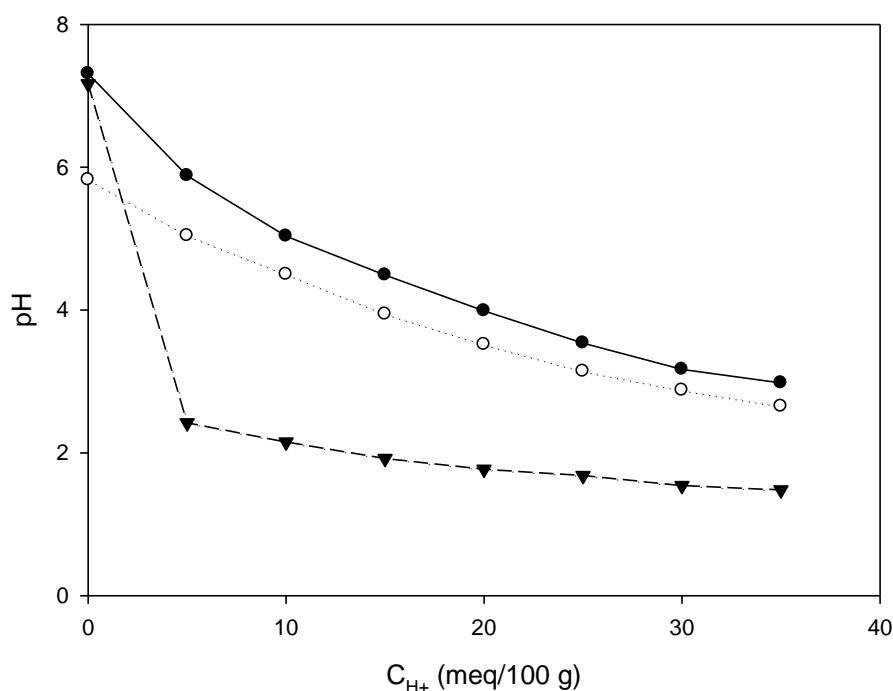


Figura 3.13 Capacitatea tampon, în mediu acid, a solurilor (▼) caolin, (□) spaniol și (●) românesc

### 3.2.2. Experimentele EK-Fenton ex-situ

Procedeul de decontaminare electrochimică a solurilor poluate reprezintă o tehnologie promițătoare de remediere in situ. Cu toate acestea, succesul acestei tehnici depinde în mare măsură de capacitatea poluanților de a migra sub acțiunea câmpului electric. Este esențial ca speciile contaminate să fie îndepărtate din matricea solului și aduse într-o stare solubilă sau dizolvate (Hamdan et al., 2014). Solubilitatea redusă, în apă, a hidrocarburilor prezente în probele de sol (Tabelul 3.3) face dificilă disponibilitatea acestora de a fi transportate sau dizolvate.

În plus, în prezența câmpului electric au loc mai multe fenomene, cum ar fi reacțiile electrochimice, generarea proceselor de curgere și a gradientului de pH, mobilitatea, sorbția, desorbția, precipitarea substanțelor poluante, complexarea. Prin urmare, în vederea îmbunătățirii eficienței de îndepărtare și garantării unei performanțe optime, este necesar să se utilizeze tehnici îmbunătățite pentru a permite rezolvarea acestor probleme și controlarea procesului de îndepărtare a poluanților (Yeung et al., 2011).

În acest studiu, planul de lucru conceput s-a axat pe parcurgerea a trei etape cheie: i) solubilizarea hidrocarburilor absorbite de pe suprafața particulelor de sol, pentru a facilita transportul acestora și reacțiile de oxidare; ii) controlarea pH-ului în sistem, menținând pH-ul solului la o valoare care să favorizeze reacțiile Fenton și fluxul electroosmotic și care să evite precipitarea speciilor metalice; și iii) complexarea fierului prezent în sol pentru a menține o parte din acesta solubil, în mediu, permițând reacția cu peroxidul de hidrogen.

Pe baza unui studiu anterior (Bocos et al., 2015), pentru a obține condițiile dorite menționate la punctele ii) și iii), în toate experimentele, o soluție de acid citric (0.1 M) a fost utilizată pentru o tehnică îmbunătățită. În plus, alegerea unui agent tensioactiv (surfactant) adecvat, capabil să solubilizeze hidrocarburile prezente în proba de sol, este esențială pentru a obține cu succes o îndepărtare eficientă a poluanților din sol.

Din acest motiv, s-au evaluat două tipuri de surfactanți nonionici, Tween 80 și Triton X100, la o concentrație stabilită ca fiind optimă pentru îndepărtarea hidrocarburilor aromatice policiclice din probele de caolin contaminat artificial (Alcántara et al., 2009).

Pe baza rezultatelor lui Mousset (Mousset, et al., 2014), în complexul format Tween 80-fenantren, fenantrenul este prins în nucleul micellei, ceea ce duce la o disponibilitate mai mică față de speciile de oxidare. În consecință, radicalii hidroxil trebuie să degradeze micela înainte de a degrada contaminantul. Din acest motiv, o serie de experimente EK-Fenton ex-situ, preliminare, au fost efectuate pentru a evalua capacitatea surfactanților (Tween 80 și Triton X 100) de solubilizare și degradare a hidrocarburilor prezente în solurile contaminate istoric cu hidrocarburi. Astfel, a fost făcut un studiu comparativ între experimentele EK-Fenton, ex-situ, în care s-au utilizat surfactanți și experimentele realizate în absența surfactanților.

După cum se poate observa în Tabelul 3.4, este clar că pentru ambele probe de sol s-au obținut cele mai bune rezultate atunci când procesul a fost efectuat în prezența surfactanților.

Procentele de îndepărtare a contaminanților, obținute după 24 de ore de tratament fără surfactant, au fost de 25,72 și 15,09% pentru probele de sol din Spania, respectiv România. Aceste procente au crescut considerabil odată cu utilizarea Tween 80 pentru proba de sol din Spania (până la 81,82%) și Triton X 100 pentru proba de sol din România (până la 71,57%).

În toate experimentele, concentrația de hidrocarburi detectată în mediul lichid a fost neglijabilă. Este de remarcat gradul superior de îndepărtare a poluanților, obținut

pentru proba de sol din Spania, comparativ cu solul din România. Acesta poate fi explicat pe baza structurii diferite a celor două probe de sol. După cum s-a menționat anterior, solul din Spania conține în principal hidrocarburi din domeniul C10 până la C20, în timp ce solul din România prezintă o distribuție largă a hidrocarburilor din domeniul C10-C40. Din acest motiv, deși conținutul de THP din proba de sol din Spania este mai mare față de cel din proba de sol din România, aria restrânsă a tipurilor de hidrocarburi favorizează solubilizarea acestor compuși și în consecință favorizează reacțiile de oxidare.

Tabel 3 4 Degradarea THP, după tratarea ex situ a probelor de sol timp de 24 de ore, prin tehnica EK-Fenton

Experiment	Probă sol	Surfactant (1%)	Decontaminare (%)
1	SP	-	25.72
2	SP	Tween 80	81.82
3	SP	Triton X100	76.16
4	RO	-	15.09
5	RO	Tween 80	58.80
6	RO	Triton X100	71.57

Condițiile experimentale: voltaj – 5 V, soluție electrolit -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.01 M, 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  și acid citric 0.1 M.

Pe baza rezultatelor menționate mai sus, următorul pas a constat în evaluarea potențialului de cuplare a remedierii electrocinetice cu alte tehnici de remediere, cum ar fi oxidarea Fenton, în vederea optimizării gradului de îndepărtare a poluanților.

### 3.2.3. Experimentele EK-Fenton simulate in-situ

Experimentele EK-Fenton s-au efectuat prin aplicarea unei tensiuni de  $3 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  între doi electrozi (anod și catod) din bară de grafit, folosind ca electrolit o soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,1 M), acid citric (0,1 M) și  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10%).

În experimentele îmbunătățite (optimizarea parametrilor de proces), în soluția de electrolit s-a adăugat Tween 80 sau Triton X-100 într-o concentrație finală de 1%.

În timpul experimentelor EK-Fenton, o serie de parametri de proces, cum ar fi intensitatea curentului electric, fluxul electroosmotic și pH-ul, au fost monitorizați. La începutul și la sfârșitul fiecărui experiment EK-Fenton, s-au colectat probe lichide din soluțiile de la catod și anod, precum și probe din matricea solidă pentru analize chimice.

La finalul experimentelor, probele de sol analizate au fost împărțite în trei secțiuni egale (notate S1, S2 și S3, de la anod la catod). Acestea au fost analizate pentru determinarea conținutului de umiditate, pH-ului, THP și a concentrațiilor metalelor din sol.

Pentru ambele probe de sol (SP și RO), s-a obținut o rată de degradare a THP mai mică de 10%, în cazul experimentelor EK-Fenton care s-au realizat fără adaos de surfactant.

Rezultate mai bune s-au obținut în cazul experimentelor EK-Fenton cu adaos de surfactanți (Figura 3.14, Figura 3.15).

De obicei, în studiile anterioare, rezultatele arată doar conversia totală a THP. Cu toate acestea, pentru a analiza ce tipuri de hidrocarburi sunt mai afectate de tratamentul EK, compușii mai reprezentativi din probele inițiale au fost evaluați. Pentru selectarea acestor hidrocarburi, a fost calculat raportul dintre aria compusului specific și suma ariilor tuturor compușilor identificați și s-au luat în calcul doar compușii/ hidrocarburi cu procentaje egale sau mai mari de 4% (Tabelul 3.3).

În figurile 3.14 și 3.15 este prezentată eficiența de îndepărtare, în procente, a celor mai reprezentative hidrocarburi. Se poate observa reducerea conținutului inițial de hidrocarburi, în urma experimentelor EK îmbunătățite (cu adaos de surfactanți).

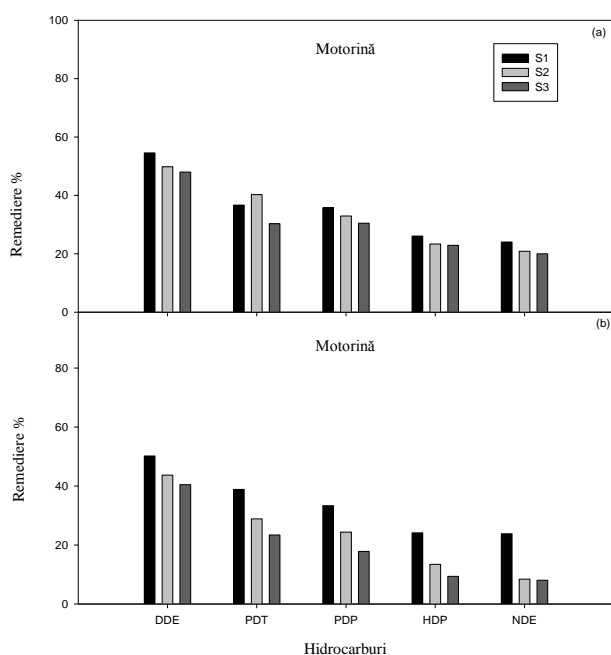


Figura 3 2 Degradarea hidrocarburilor reprezentative (S1, negru; S2, gri deschis; S3, gri închis) în proba de sol din Spania  
 (a) EK-Fenton+Tween 80 și (b) EK-Fenton+Triton X100 (condiții de lucru  $3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ , acid citric  $0.1\text{M}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $10\%$ ).

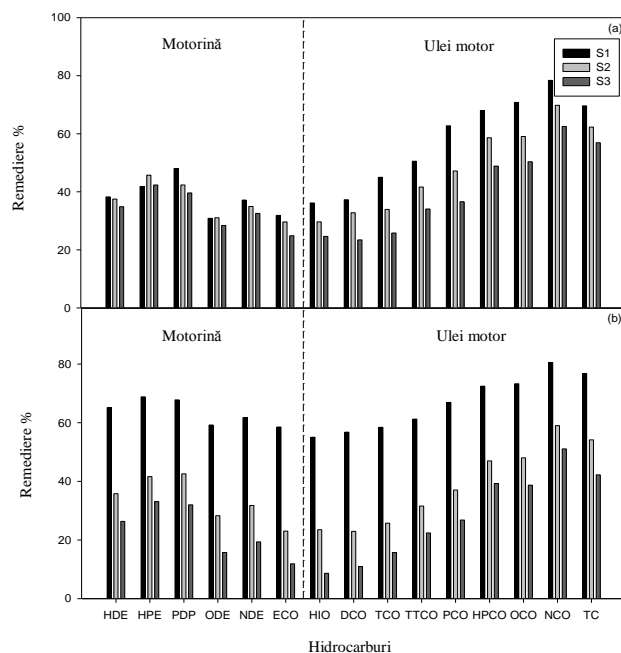


Figura 3 13 Degradarea hidrocarburilor reprezentative (S1, negru; S2, gri deschis; S3, gri închis) în proba de sol din România

(a) EK-Fenton+Tween 80 și (b) EK-Fenton+Triton X100 (condiții de lucru  $3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ , acid citric  $0.1\text{M}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.1 \text{ M}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $10\%$ )

### 3.2.3.1 Tratarea EK-Fenton, îmbunătățită, a probelor de sol din Spania

În tratarea îmbunătățită a ambelor probe de sol, utilizând Tween 80 și Triton X100, s-a observat același tipar, în care DDE (C15) este hidrocarbura cu un grad ridicat de îndepărtare din matricea solului, în timp ce NDE (C19) este mai rezistentă la tratament. În plus, analiza conținutului total de hidrocarburi, pentru fiecare secțiune a solului, a indicat o degradare superioară în secțiunea S1 comparativ cu S2 și S3. Acest fapt poate fi explicat ca urmare a faptului că  $\text{H}_2\text{O}_2$  a fost inclus doar în camera anodului pentru a fi transportat de fluxul electroosmotic în sol în vederea începerii reacțiilor Fenton. De asemenea, hidrocarburile solubilizate sunt transportate de la anod către catod prin intermediul fluxului electroosmotic, obținând o ușoară creștere a concentrației în secțiunea apropiată camerei catodului.

În aceste experimente au rezultat rate aproape constante ale fluxului electroosmotic, în jurul valorilor de 45,38 și 42,25 cm /zi, pentru experimentele cu Tween 80 și Triton X100, respectiv. Caracterul hidrofил (echilibrul polar) al unui surfactant este reflectat de balanța hidrofил-lipofилă BHL (15.4 și 13.5 pentru Tween 80, respectiv pentru Triton X100). Acest parametru este în relație liniară cu constanta dielectrică a surfactantului (Gorman et al.,1963).

Conform teoriei Helmholtz-Smoluchowski, fluxul electroosmotic scade odată cu constanta dielectrică. Aceasta poate explica fluxul electroosmotic inferior pentru Triton X100 în raport cu Tween 80.

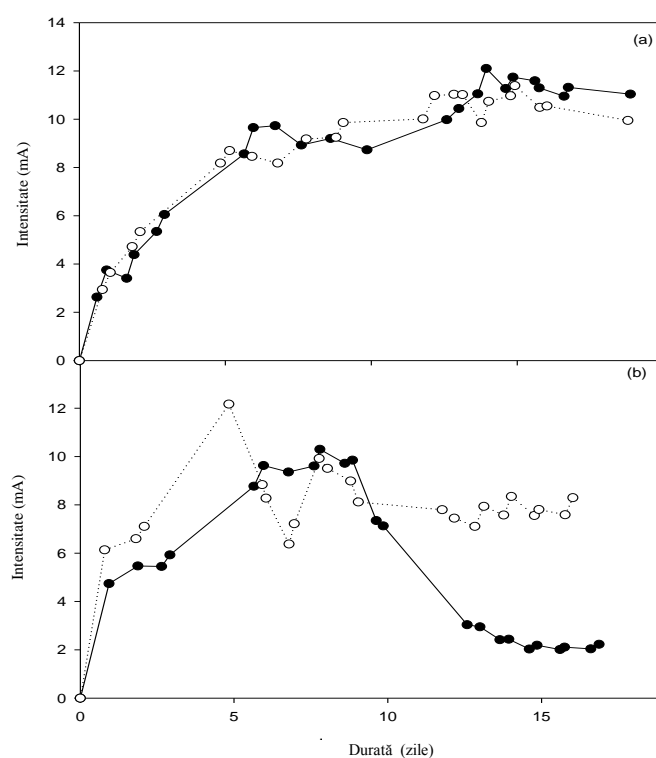


Figura 3 14 Profilurile intensității curentului electric (□) EK-Fenton+Tween 80 și (●) EK-Fenton+Triton X100 pentru (a) probă sol SP și (b) probă sol RO

Inițial, valoarea intensității curentului electric a fost crescută datorită prezenței în probele de sol a speciilor ionice care sunt transportate sub efectul câmpului electric și migrează spre electrodul încărcat cu sarcină opusă.

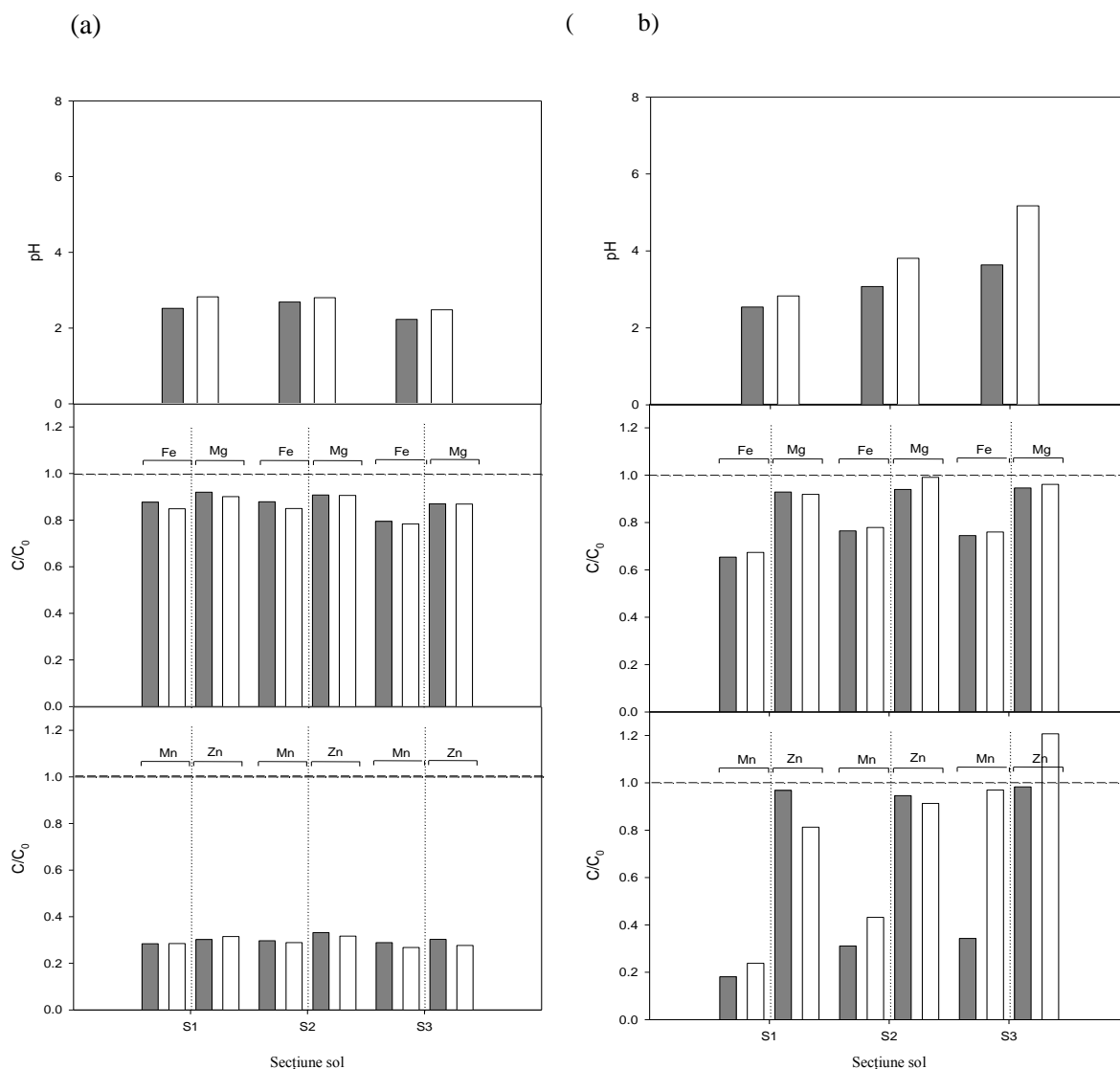


Figura 3.15 Profilurile pH-ului și distribuției metalelor ( $C/C_0$ ) în (a) proba de sol SP și (b) proba de sol RO (pe secțiuni), după experimentele EK-Fenton (gri închis) EK-Fenton+Tween 80 și (alb) EK-Fenton+Triton X100

Această tendință este redusă pe parcursul procesului de electromigrare și deplasare a speciilor ionice către camerele electrozilor. O scădere a pantei graficului intensității curentului electric se înregistrează de-a lungul timpului, cu unele fluctuații. Aceasta ar putea fi din cauza schimbărilor în chimia soluției și a reacțiilor care au loc în matricea solului.

În figura 3.17 (a) sunt prezentate evoluția pH-ului și distribuția metalelor (Fe, Mg, Zn și Mn) în sol după tratamentul EK. În acest caz, pentru toate experimentele, acidul citric a permis menținerea pH-ului la o valoare apropiată, aproximativ 3, de-a lungul solului în celula electrocinetică. La această valoare a pH-ului, solubilitatea speciilor feroase și reacțiile Fenton au fost favorizate. În plus, așa cum a fost menționat anterior, aceste probe



de sol au o capacitate tampon, în mediu acid, redusă. Acest mediu acid forțează poluanții să rămână în soluția interstițială pentru ca mai apoi aceștia să fie transportați spre camera electrozului sub acțiunea câmpului electric (Ribeiro et al.,2005). Astfel, se poate explica distribuția similară a metalelor identificată în ambele tratamente.

### **3.2.3.2 Tratarea EK-Fenton, îmbunătățită, a probelor de sol din România**

În ceea ce privește tratamentul EK-Fenton al probelor de sol din România, folosind Tween 80, rezultatele au arătat o tendință similară cu cea a probelor de sol din Spania, cu o degradare ușor superioară în secțiunea S1 a solului față de S2 și S3 (Figura 3.15). Cu toate acestea, atunci când a fost utilizat Triton X100 diferențele au fost mai mari în cazul tuturor hidrocarburilor. Acest comportament poate fi explicat în urma evaluării distribuției metalelor în sol. După cum se poate observa în figura 3.17 (b), distribuțiile metalelor în sol, pentru cazul în care s-a utilizat Tween 80, au fost destul de asemănătoare.

După tratamentul în care s-a adăugat Triton X100 în soluția de electrolit, acumularea Mn și Zn în secțiunile S2 și S3 ale solului indică precipitarea metalelor în sol ca urmare a creșterii valorii pH-ului (de la 3 la 5). În plus, fluxul electroosmotiv s-a epuizat după 15 zile. Până în acel moment, s-a înregistrat o rată constantă de debit a fluxului electroosmotiv, în jur de 56,98 și 52,84 cm /zi, pentru tratamentul cu Tween 80, respectiv Triton X100. De asemenea, o evoluție asemănătoare se observă și în cazul profilului intensității curentului electric Figura 3.16 (b)). Inițial, datorită conținutului ridicat de metale în probele de sol din România, a rezultat o pantă a graficului valorilor intensității curentului electric mai mare comparativ cu panta graficului corespunzător probelor de sol din Spania. Cu toate acestea, în cazul tratamentului cu Triton X100, după 10 zile intensitatea curentului electric s-a redus ca urmare a precipitării metalelor în matricea solului, fapt ce a condus la reducerea transportului speciilor prin sol.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute de Pazos (Pazos et al.,2008; Pazos et al.,2009). În tratamentele lor electrocinetice apariția precipitatelor în sol a condus la reducerea transportului de specii prezente în sol și prin urmare la reducerea eficienței tratamentului solului. De aceea, pe baza acestor rezultate, atunci când solul prezintă un conținut ridicat de metale, se impune utilizarea unei concentrații mai mari de acid citric sau cuplarea la un sistem de control al pH-ului pentru a evita creșterea pH-ului solului și ca urmare pentru a evita precipitarea speciilor metalice în sol.

### 3.3 CONCLUZII

Câteva concluzii pot fi trase din acest studiu experimental cu privire la extracția îmbunătățită cu surfactanți și degradarea hidrocarburilor din solurile poluate istoric.

Analiza degradării compușilor principali, identificați, poate conduce la o cunoaștere mai bună a degradării diferitelor tipuri de hidrocarburi.

Utilizarea Tween 80 și Triton X100 ca surfactanți a crescut eficiența tratamentului EK-Fenton, în tratarea ex-situ atât a probelor de sol din Spania cât și a probelor de sol din România. De asemenea, o eficiență crescută s-a înregistrat și în cazul metodei de tratare simulate in-situ.

Stabilizarea valorii pH-ului (capacitatea tampon) asociată cu adăugarea unui agent de complexare s-a dovedit a fi necesară în tratamentul in situ, astfel încât să faciliteze disponibilitatea metalelor, să evite precipitarea acestora în sol și să favorizeze transportul agenților peroxidului de hidrogen.

Procesul EK-Fenton a fost cuplat cu succes cu surfactanții selectați și utilizați în scopul de a obține o decontaminare in situ a solurilor poluate istoric. Studii suplimentare sunt necesare în vederea extinderii procesului la scară largă.

## CAPITOLUL 4

### TRATAREA SOLURILOR CONTAMINATE ISTORIC CU HIDROCARBURI PRIN PROCESE CUPLATE. SISTEMUL EKOSF

#### 4.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII

##### 4.2.1 Caracterizarea solului contaminat istoric cu hidrocarburi

Proba de sol omogenizată a fost obținută după trecerea eșantioanelor prin mai multe site standard, caracterizarea chimică a acestora în ceea ce privește metalele și conținutul de TPH fiind prezentată în Tabelul 4.2.

Solul studiat este unul ușor alcalin, cu un pH de 7.99. Ca și textură, majoritatea probelor au constat în nisip (2-0.5 mm) și silice (0.5-0.062 mm), cu un procent mic de argilă. Trebuie subliniat faptul că conținutul THP a atins valori substanțial mai mari comparativ cu valorile raportate ca prag (500 - 2000 mg · kg<sup>-1</sup>), conform legislației de mediu din România, prin Ordinul 756/1997 ([Ministerul Apelor, Pădurilor și Protecției Mediului, 1997](#)). Identificarea și cuantificarea hidrocarburilor conținute în sol, care poate fi utilizată ca amprentă a poluării în zonele industriale, s-a realizat prin GC-MS și GC-FID (Tabelul 4.3). Este clar că eșantioanele de sol conțin în principal hidrocarburi din domeniul C10 - C40, cu origine atât în motorină cât și în ulei de motor. Aceste hidrocarburi se caracterizează printr-o solubilitate scăzută în apă care reduce eficiența tratamentelor in situ.

Tabel 4 3 Hidrocarburi identificate, prin GC-MS, în probele de sol analizate

Compuși	Abreviere	Număr C	Retenție (min)	$\frac{A_{\text{identif.}}}{\Sigma A_{\text{identif.}}} \cdot 100$ RO Soil	Solubilitate (mg.L <sup>-1</sup> )
Decane	DEC	10	4.741	1.948	83 · 10 <sup>-3</sup>
Tridecane	TRD	13	9.722	0.422	4.7 · 10 <sup>-3</sup>
Tetradecane	TDE	14	11.349	1.519	2.2 · 10 <sup>-3</sup>
Motorină (C <sub>10</sub> to C <sub>20</sub> )					
2,6,10- Trimethyldodecane (Farnesane)	DDE	15	12.319	2.811	51.5 · 10 <sup>-3</sup>
Pentadecane	PDE	15	12.902	2.306	7.6 · 10 <sup>-5</sup>
Hexadecane	HXE	16	14.375	2.784	9.0 · 10 <sup>-4</sup>
2,6,10-	PDT	18	15.069	3.347	n.s.

	Trimethylpentadecane (Norpristane)					
	Heptadecane	HDE	17	15.781	3.750	$2.9 \cdot 10^{-4}$
	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (Pristane)	PDP	19	15.878	9.697	n.s.
	Octadecane	ODE	18	17.117	3.995	$2.1 \cdot 10^{-3}$
	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (Phytane)	HDP	20	17.240	5.377	n.s.
	Nonadecane	NDE	19	18.388	4.188	n.s.
	Eicosane	ECO	20	19.604	4.369	$1.9 \cdot 10^{-3}$
	Heneicosane	HIO	21	20.764	4.575	n.s.
	Docosane	DCO	22	21.882	3.588	n.s.
	Tricosane	TCO	23	22.949	3.458	n.s.
	Tetracosane	TTCO	24	23.983	3.608	n.s.
	Pentacosane	PCO	25	24.979	3.539	n.s.
	Hexacosane	HCO	26	25.934	2.914	$1.7 \cdot 10^{-3}$
	Heptacosane	HPCO	27	26.804	2.843	n.s.
	Octacosane	OCO	28	27.754	3.102	n.s.
	Nonacosane	NCO	29	28.620	3.743	n.s.
	Triacontane	TC	30	29.454	3.897	n.s.
Ulei motor (C <sub>21</sub> to C <sub>40</sub> )	Hentriacontane	HTC	31	30.269	2.555	n.s.
	28-Nor-17 $\beta$ (H)- hopane (Moretane)	NHO	29	29.796	1.497	n.s.
	Dotriacontane	DTC	32	31.052	2.133	n.s.
	Tritriacontane	TTC	33	31.814	1.900	n.s.
	Tetratriacontane	TTTC	34	32.556	1.936	n.s.
	Pentatriacontane	PTC	35	33.281	1.968	n.s.
	Hexatriacontane	HXTC	36	33.979	1.309	$1.7 \cdot 10^{-3}$
	Heptatriacontane	HPTC	37	34.662	0.977	n.s.
	Octatriacontane	OTC	38	35.216	0.968	n.s.
	Tetracontane	TEC	40	36.793	2.973	n.s.

Pe baza studiului realizat de Christensen (L.B. Christensen et al., 1993) s-a estimat vârsta motorinei în sol. Motorina identificată în solul studiat a prezentat un grad avansat

de îmbătrânire (peste 16 ani) și s-a demonstrat a fi un sol poluat istoric. În plus, posibilă biodegradare naturală a poluanților poate fi evaluată prin fracțiile C17 / pristan și C18 / fitan (Weiner, 2009). Cantitatea mare de izoprenoide (pristan și fitan) comparativ cu concentrațiile n-alcanilor (C17 și C18) detectate în probele de sol din România a condus la un raport mai mic de 1.0 pentru fiecare dintre ele (0.39, respectiv 0.74) și a demonstrat că un anumit proces de biodegradare a avut loc în soluri, înaintea colectării probelor. Aceste rezultate confirmă faptul că solul utilizat pentru acest studiu este unul contaminat istoric cu hidrocarburi.

Proprietățile fizice și chimice ale solului sunt prezentate în Tabelul 4.2. Datorită prezenței în sol a fierului natural, a manganului și a magneziului, reacțiile de oxidare sunt favorizate. Astfel, s-a constatat că prezența acestor metale poate provoca modificări ale procesului de oxidare; fierul este considerat cel mai bun agent de activare pentru procesul de remediere prin oxidare folosind persulfat (H. Wu et al., 2016). Prezența acestor metale are o mare influență asupra procesului de remediere, dar comportamentul acestora este influențat de pH-ul sistemului. Astfel, desorbția poluanților metalici din sol este favorizată de un pH scăzut; cu toate acestea, la valori ridicate, metalele pot precipita provocând probleme în transportul speciilor în sol. Din acest motiv, este important să se cunoască capacitatea de tamponare a solului în mediu acid sol și mediu bazic pentru a determina modul în care pH-ul solului se modifică atunci când se adaugă acid puternic sau bază. După cum se poate observa în Figura 4.2, solul prezintă o capacitate tampon în mediu acid mărită. pH-ul solului a prezentat un comportament diferit, comparativ cu caolinul, când s-a adăugat acid, scăzând ușor odată cu adăugarea inițială de HCl și după adăugarea a 9 ml de HCl (1 M) pH-ul a fost de aproximativ 6. Totuși, profilul ambelor matrici a fost destul de similar când s-a adăugat NaOH (1 M), atingând un pH maxim în jur de 12 care a fost menținut după ce s-au adăugat 2-3 ml de NaOH. În plus, conductivitatea electrică a solului a fost de aproximativ  $418 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  care ar putea fi considerată potrivită pentru aplicarea câmpului electric așteptând ca rezistența electrică scăzută să favorizeze fenomenele electrocinetice.

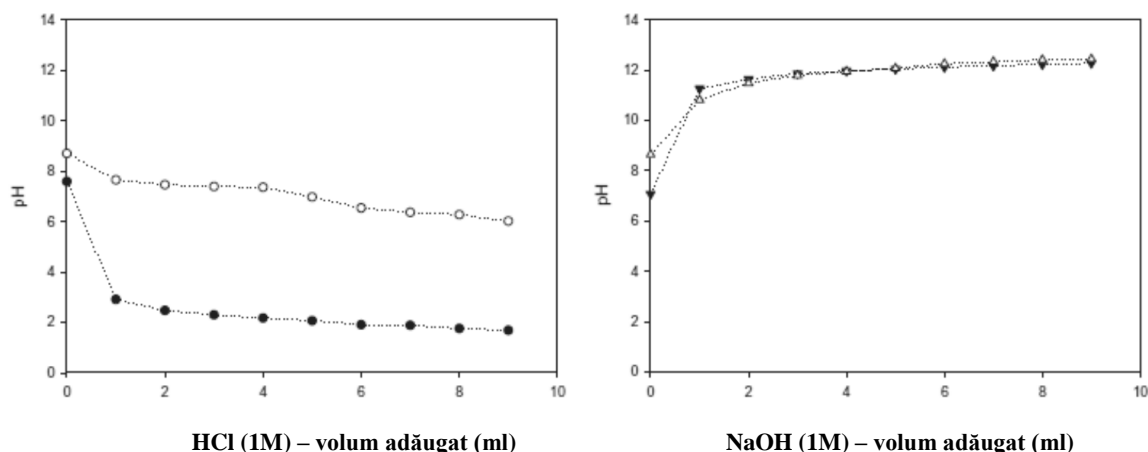


Figura 4 2 Capacitatea tampon, în mediu acid (dreapta) și mediu bazic (stânga), a solului poluat din România (simbol spațiu gol) și a caolinului (simbol spațiu plin)

#### 4.2.2 Experimentele ex-situ

În primul rând, experimentele de oxidare chimică au fost efectuate în probă de sol cu cei trei oxidanți selectați ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KMnO}_4$  și  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

Pe baza studiilor anterioare, în care acești oxidanți au fost utilizați pentru degradarea altor poluanți organici, concentrațiile și pH-urile prezentate în Tabelul 4.4 au fost selectate pentru a evalua capacitatea lor oxidativă în prezența metalelor reactive conținute în sol. Este important să se cunoască efectul pH-ului asupra sistemului, deoarece în procesul EK reacția de electroliză modifică pH-ul solului crescându-l de la anod la catod, variind de la acid la alcalin. În Tabelul 4.4, este prezentat rezultatul îndepărtării THP după 40 de ore. Este clar că toți oxidanții sunt capabili să atingă niveluri maxime de degradare mai mari de 65%.

Tabel 4 4 Degradarea TPH în urma experimentelor ex situ cu oxidanții selectați

THP			
Oxidant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Degradare (%)		
	pH 5	pH 7	pH 9
	76.96	37.12	38.54
Degradare (%)			

<b>Oxidant KMnO<sub>4</sub></b>	pH 3,5	pH 5,5	pH 7,5
	71.89	69.17	65.74
<b>Oxidant NaOCl</b>	<b>Degradare (%)</b>		
	pH 8	pH 9,5	pH 12
	32.54	67.61	31.40

O valoare optimă a pH-ului a fost determinată pentru fiecare oxidant care este în raport cu tipul de reacție care are loc. Astfel, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> a fost examinat la trei niveluri de pH (5, 7 și 9), iar degradarea TPH a fost mai bună în condiții mai acide (pH = 5). Anionul persulfat (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) este în sine un oxidant puternic cu o valoare a potențialului redox (E<sup>0</sup>) de 2.01 V. Prin activare, anionul persulfat (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) produce radicali sulfat, care sunt mai puternici (E<sup>0</sup> = 2.6 V) (P. Neta et al., 1977).

Datorită tranziției, metalele sunt agenții de inițiere a activării persulfatului și aceștia ar trebui să fie disponibili în locul în care are loc reacția. Este cunoscut faptul că speciile metalice, cum ar fi fierul, sunt relativ insolubile într-un ambient cu pH-ul ≥ 5 al majorității sistemelor acvatic; prin urmare, acidul citric a fost adăugat ca agent chelator evitând precipitarea speciilor metalice și favorizând activarea persulfatului (A. Rastogi et al., 2009; C. Liang et al., 2004). Rezultatele au arătat că operarea la o valoare a pH = 5 a condus la obținerea celui mai bun nivel de degradare (76,96%), care este de aproximativ două ori mai mare față de valoarea atinsă la pH 9.

Starea de oxidare ridicată (+7) a atomilor de mangan în KMnO<sub>4</sub> degradează poluanții fără a forma specii radicalice și se consideră un oxidant favorabil în ruperea dublei legături carbon-carbon a unei structuri hidrocarbonice fără formare de specii radicalice (L. Rauscher et al., 2012; Y.J. Shih et al., 2016). S-a constatat că KMnO<sub>4</sub> a fost eficient într-o gamă largă de valori ale pH-ului (3.5-7.5). Cu toate acestea, cele mai bune rezultate s-au obținut la valori ale pH-ului cuprinse între 3.5 și 5.5.

În ceea ce privește NaOCl, se știe că la valori ale pH-ului cuprinse între 2 și 7 este favorizat echilibrul HOCl, în timp ce pH-ul cu valoarea 7-8 corespunde coexistenței speciilor HClO și ClO<sup>-</sup> și pe măsură ce pH-ul depășește valoarea 8 se înregistrează o creștere a speciilor OCl<sup>-</sup>. Cu toate acestea, NaOCl este stabil la pH > 12, caz în care predomină OCl<sup>-</sup> mai puțin reactiv și HClO este practic inexistent. Aceste experimente preliminare permit demonstrarea capacității oxidative a diferiților agenți de oxidare studiați și determinarea efectului pH-ului. Pe baza acestor rezultate și a faptului că utilizarea

procesului EK are potențialul de a crește livrarea oxidantului în sol îmbunătățind eficiența remedierii, combinarea ambelor tehnologii a fost evaluată prin intermediul mai multor experimente EKOSF. În aceste încercări, oxidanții au fost incluși în solul poluat cu permeabilitate redusă ca soluție de spălare, sub acțiunea câmpului electric.

#### 4.2.3 Experimentele in-situ EKOSF

Oxidarea chimică in situ este o tehnică de remediere prin care se urmărește reducerea concentrațiilor de poluanți vizati, în matricea solidă în cazul de față, la niveluri acceptabile. Aceasta se realizează prin injectarea de oxidanți chimici puternici direct în solul poluat. Cu toate acestea, o dificultate semnificativă în această tehnologie este promovarea contactului dintre oxidant și contaminant, în special în substratul cu permeabilitate redusă. În acest context, este propusă utilizarea EKOSF pentru a depăși această limitare. Din acest motiv, pe baza texturii solului studiat, s-au efectuat mai multe experimente, în care oxidantul a fost injectat în sol prin aplicarea unei tensiuni de  $3 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$  între două bare de grafit urmărind condițiile determinate de studiile anterioare (M. Pazos et al., 2007). În timpul experimentelor EKOSF au fost monitorizați mai mulți parametri, cum ar fi curentul electric, fluxul electroosmotiv, pH-ul și conținutul de hidrocarburi în camerele electrozilor. După tratarea solului, s-au evaluat pH-ul, conductivitatea, conținutul de hidrocarburi și concentrația de metal în cele trei secțiuni ale solului (în apropiere de anod - S1, în zona centrală - S2 și aproape de secțiunea catodică - S3).

În prima fază, pentru a determina transferul oxidantului în sol, persulfatul a fost injectat într-una din camerele electrozilor (anod sau catod) în două experimente diferite. Similar cu cele raportate de Fan (G. Fan et al., 2014), persulfatul, ca anion, a migrat în sol prin electromigrare către anod atunci când acesta a fost injectat în camera catodului, dar transportul ionic poate fi împiedicat atunci când fluxul electroosmotiv se opune electromigrației (G. Fan et al., 2014; G. Fan et al., 2016). Pentru a evita această problemă, s-a decis injectarea oxidanților în ambele camere ale electrozilor.



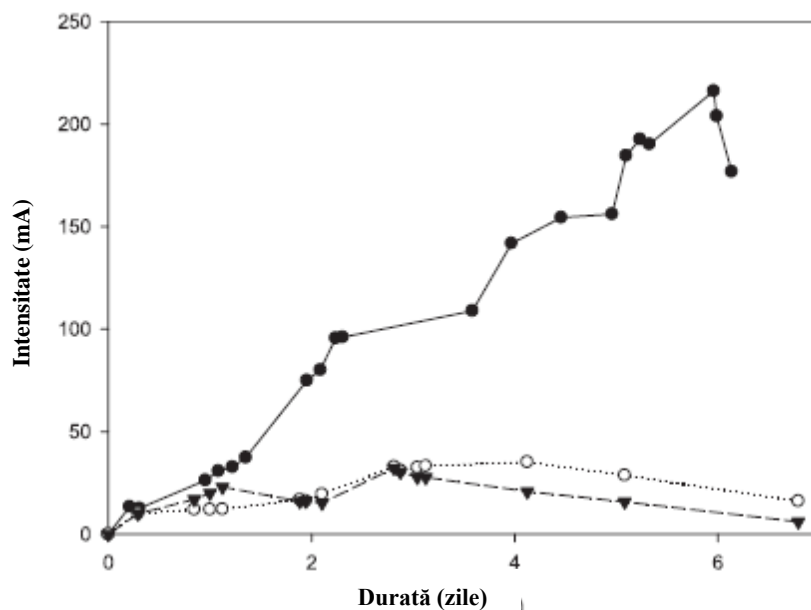


Figura 4.3 Profilurile intensității curentului electric în cazul experimentelor EKOSF, la tensiune constantă ( $3 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) cu diferiți oxidanți ca soluție de spălare în ambele camere ale electrozilor:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\bullet$ ),  $\text{KMnO}_4$  (o),  $\text{NaOCl}$  ( $\blacktriangledown$ )

După cum se poate observa în Figura 4.3, tratamentele în prezența persulfatului conduc la intensități de curent mai mari comparativ cu ceilalți oxidanți evaluați. În momentul injectării persulfatului, curentul a crescut treptat și aproape a depășit 220 mA, scăzând după 6 zile. Doza mai mare de persulfat a determinat o concentrație ionică mai mare în soluția interstițială prezentă în sol. În celelalte experimente, curentul a crescut la începutul procesului, atingând valori maxime de 25-30 mA care s-au redus treptat după 3 zile. Acest lucru se datorează probabil variației pH-ului solului. pH-ul inițial al solului a fost 7.99.

În Figura 4.4 este prezentat pH-ul diferitelor secțiuni după 7 zile de tratament. Este clară diferența dintre persulfat și ceilalți oxidanți. Datorită reacției de electroliză, pH-ul solului a crescut de la S1 la S3, variind de la 4 și 6 până la 10 pentru  $\text{KMnO}_4$  și respectiv  $\text{NaOCl}$ . Adăugarea persulfatului a condus la un pH scăzut al solului, acesta crescând de la 1.96 la 2.25 de la anod către catod. Acest fapt poate fi explicat pe baza descompunerii persulfatului care scade pH-ul și permite, de asemenea, dizolvarea mai multor minerale din sol în soluție (G. Fan et al., 2014; S. Waisner et al., 2008). Apoi, curentul electric a crescut datorită solubilizării speciilor ionice din probele de sol, care sunt transportate sub efectul câmpului electric migrând spre electrodul de semn opus.

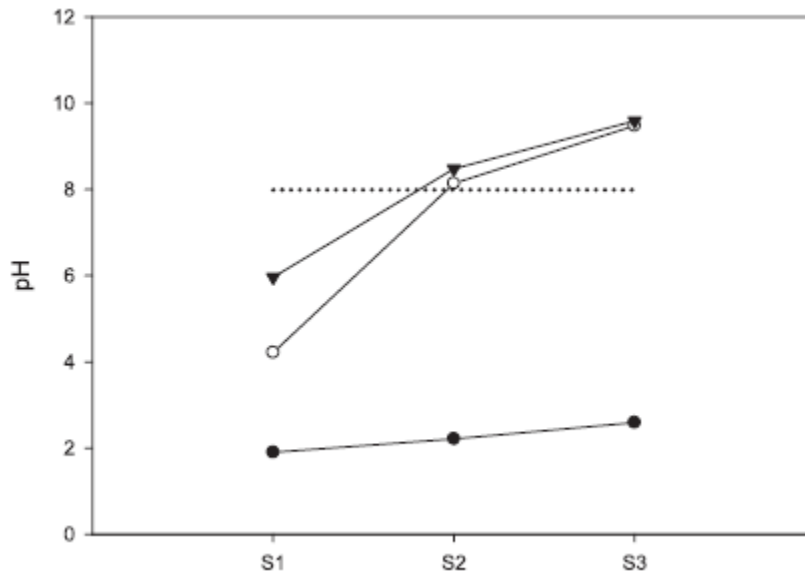


Figura 4.4 Profilurile pH-ului solului, pe secțiuni (S1-S3, de la anod la catod) în urma experimentelor EKOSF: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (●), KMnO<sub>4</sub> (○), NaOCl (▼) comparativ cu pH-ul inițial al solului

Figura 4.5 descrie variația fluxului electroosmotic concomitent în timpul celor trei experimente.

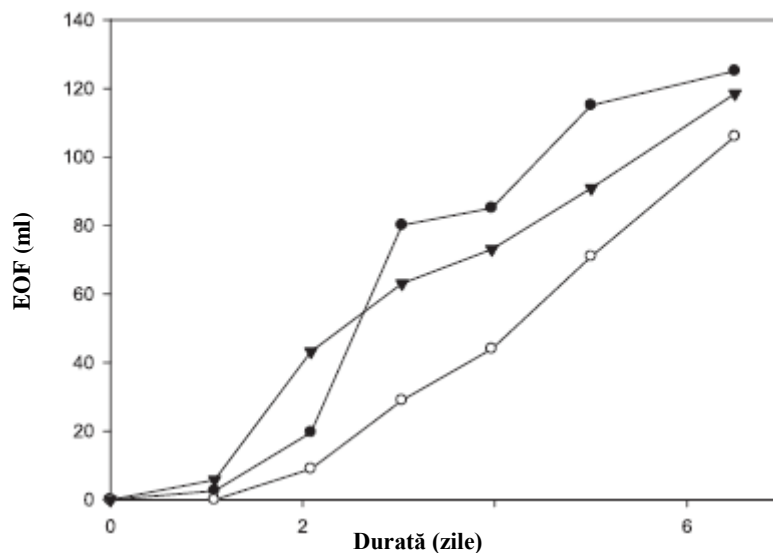


Figura 4.5 Fluxul electroosmotic măsurat în timpul experimentelor EKOSF, la tensiune constantă (3 V•cm<sup>-1</sup>), cu diferiți oxidanți ca soluție de spălare în ambele camere ale electrozilor: Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (●), KMnO<sub>4</sub> (○), NaOCl (▼)

Deși în cazul experimentelor cu persulfat intensitatea curentului a fost de câteva ori mai mare față de experimentele cu ceilalți doi oxidanți, fluxul electroosmotic nu a fost

proporțional cu aceasta. Acest lucru ar putea fi atribuit faptului că, atunci când concentrația ionică este ridicată, grosimea stratului dublu difuz este redusă, ceea ce poate determina micșorarea fluxului electroosmotic (J.K. Mitchell et al., 1976).

În plus, așa cum s-a menționat anterior, adăugarea persulfatului a determinat o scădere a pH-ului în sol și în camera catodului iar fluxul electroosmotic poate fi, de asemenea, inhibat pe măsură ce potențialul zeta al solului scade (G. Fan et al., 2014).

În Figura 4.6 este prezentat un rezumat al eficienței de îndepărtare THP, exprimată în procente în raport cu conținutul inițial de THP. Procentele cele mai mari de degradare au fost obținute în cazul tratamentului cu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  cu o medie de 59%, urmat de  $\text{KMnO}_4$  cu un nivel global de 38%. În plus, conținutul de hidrocarburi analizat pentru fiecare secțiune a evidențiat o degradare mai avansată în secțiunea S3 comparativ cu S1 și S2. Acest fapt poate fi explicat prin includerea ambilor oxidanți ca anioni care pot fi transportați în sol, prin electromigrare de la catod către anod, pentru a porni reacțiile de oxidare. Totodată, acești oxidanți sunt de asemenea introduși în camera anodului și pot fi transportați de la anod la catod prin intermediul fluxului electroosmotic, crescând ușor concentrația lor în secțiunea S1, provocând creșterea degradării în comparație cu secțiunea S2.

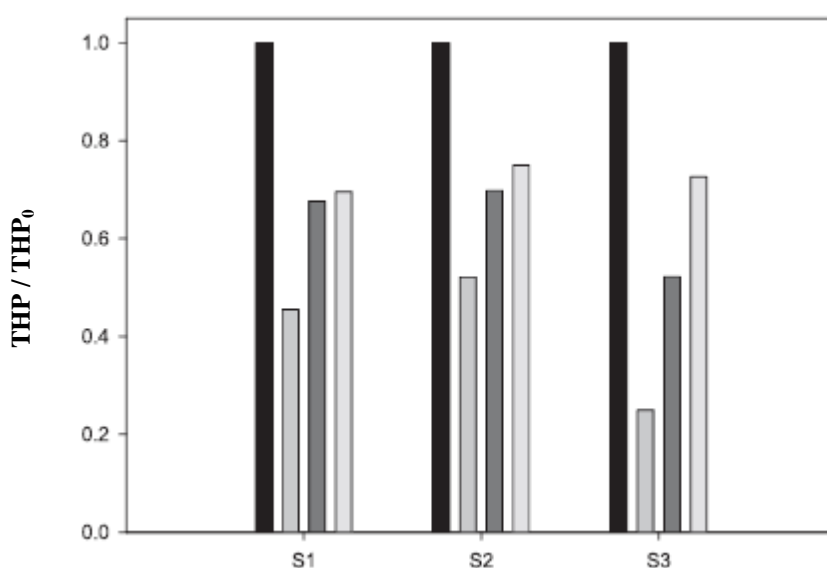


Figura 4 6 Concentrația THP normalizată, în diferitele secțiuni ale celulei EK: înainte (negru) și după experimentele EKOSF la tensiune constantă ( $3 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) cu diferiți oxidanți ca soluție de spălare în ambele camere ale electrozilor:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (gri),  $\text{KMnO}_4$  (gri închis),  $\text{NaOCl}$  (gri deschis)

În aceste experimente, după o zi, s-a menținut o rată aproape constantă a fluxului electroosmotic la rate medii pentru fiecare oxidant într-un interval de 20 până la 17,5

ml.zi<sup>-1</sup> înregistrat pentru tratamentele cu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> și respectiv NaOCl. Fluxul electroosmotic redus ar putea fi motivul pentru care nivelul de degradare obținut în secțiunea S1 este mai scăzut în raport cu nivelul atins în secțiunea S3.

pH-ul solului are o mare influență și poate explica diferitele niveluri de degradare obținute în aceste experimente. După cum s-a concluzionat în cazul experimentelor ex-situ cu Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, în condiții acide, cum ar fi pH-ul solului în urma tratamentului, în acest experiment EKOSF nivelul de degradare este mai mare decât în cazul condițiilor neutre sau bazice. Cu toate acestea, în cazul experimentelor cu NaOCl, valoarea 6 a pH-ului în S1 favorizează prezența HOCl în vreme ce valorile pH-ului în S2 și S3 corespund creșterii speciilor mai puțin reactive OCl<sup>-</sup>. Prin urmare, deși pH-ul inițial al soluției utilizate în ambele camere ale electrozilor a fost determinat în tratamentele ex-situ anterioare, în timpul EKOSF pH-ul solului se modifică și acest aspect are un mare efect asupra eficienței procesului de degradare.

Deși este important să se cunoască conversia THP, este de asemenea necesar să se determine tipurile de hidrocarburi care sunt mai afectate de tratament. Din acest motiv, au fost selectate hidrocarburile cele mai reprezentative din probele de sol inițiale (în Tabelul 4.3  $A_i / \sum A_i \cdot 100 > 3\%$ ) (Figura 4.7).

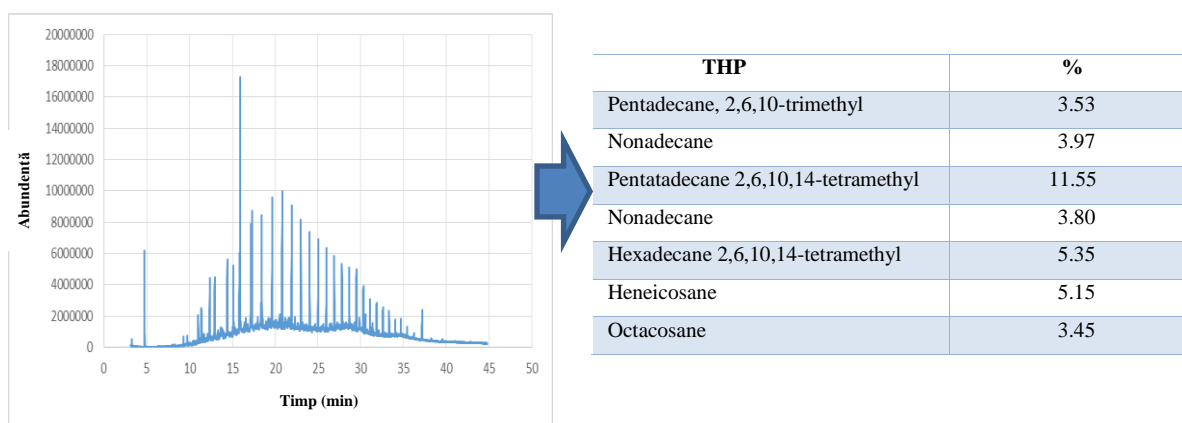


Figura 4 7 Analiza cromatografică (cromatograma) a probelor de sol din România

În figura 4.8, sunt ilustrate modificările amprentei solului în cele trei secțiuni, după tratamentul cu persulfat. În ceea ce privește îndepărtarea diferitelor hidrocarburi, s-a observat că cea mai mare conversie corespunde fracțiilor de uleiuri minerale, în timp ce motorina prezintă o reactivitate ușor mai scăzută. Acest fapt ar putea fi datorat transformării mai multor hidrocarburi în hidrocarburi mai mici și din acest motiv degradarea acestor fracțiuni poate fi încetinită. Se observă, de asemenea, că valorile cele

mai reduse de îndepărtare sunt legate de cele prezente în secțiunea S2, iar cele mai ridicate nivele de degradare sunt detectate în secțiunea S3.

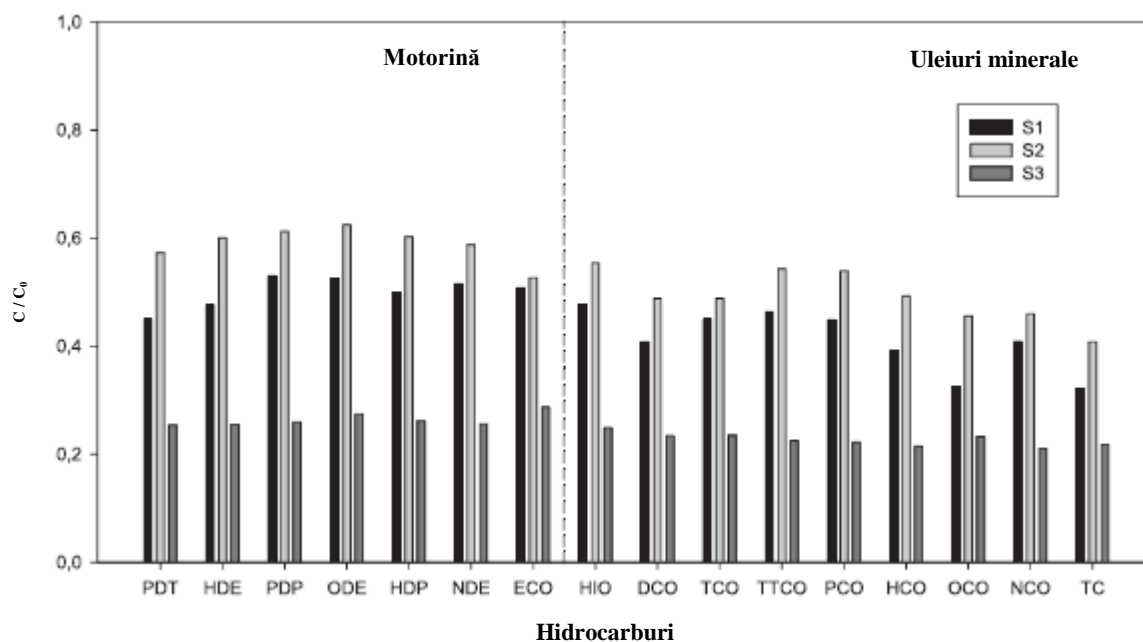


Figura 4.8 Concentrația normalizată a diferitelor tipuri de hidrocarburi identificate în diferite secțiuni ale solului în urma experimentelor EKOSF, la tensiune constantă ( $3V \cdot cm^{-1}$ ) cu  $Na_2S_2O_8$  ca soluție de spălare în ambele camere ale electrozilor

Aceste rezultate arată că fiecare hidrocarbură a urmat același model detectat în evaluarea THP totală. Se subliniază faptul că este posibil să se obțină niveluri ridicate de degradare, într-un timp scurt de tratament, prin EKOSF folosind persulfat ca oxidant. Rezultatele obținute permit concluzionarea că această tehnologie ar putea fi o tehnologie promițătoare pentru tratarea rapidă in situ a solurilor poluate istoric cu hidrocarburi, deși este nevoie de un timp mai mare de tratament pentru a reduce concentrația în raport cu limitele legislației din România.

Conținutul metalelor din sol a fost de asemenea evaluat la sfârșitul experimentelor și distribuția lor în camera reactivă a fost determinată în cele trei secțiuni. Îndepărtarea metalelor a fost determinată ca reducere a concentrației de metale în raport cu concentrațiile inițiale prezentate în Tabelul 4.2. În cazul selectării  $Na_2S_2O_8$  ca oxidant (Figura 4.9) în tratamentul cuplat, s-a observat eliberarea metalelor din sol și deplasarea acestora. Astfel, în urma aplicării unui câmp electric în sol este generat transportul de metale prezente în sol, prin electromigrare și electroosmoză, spre catod.

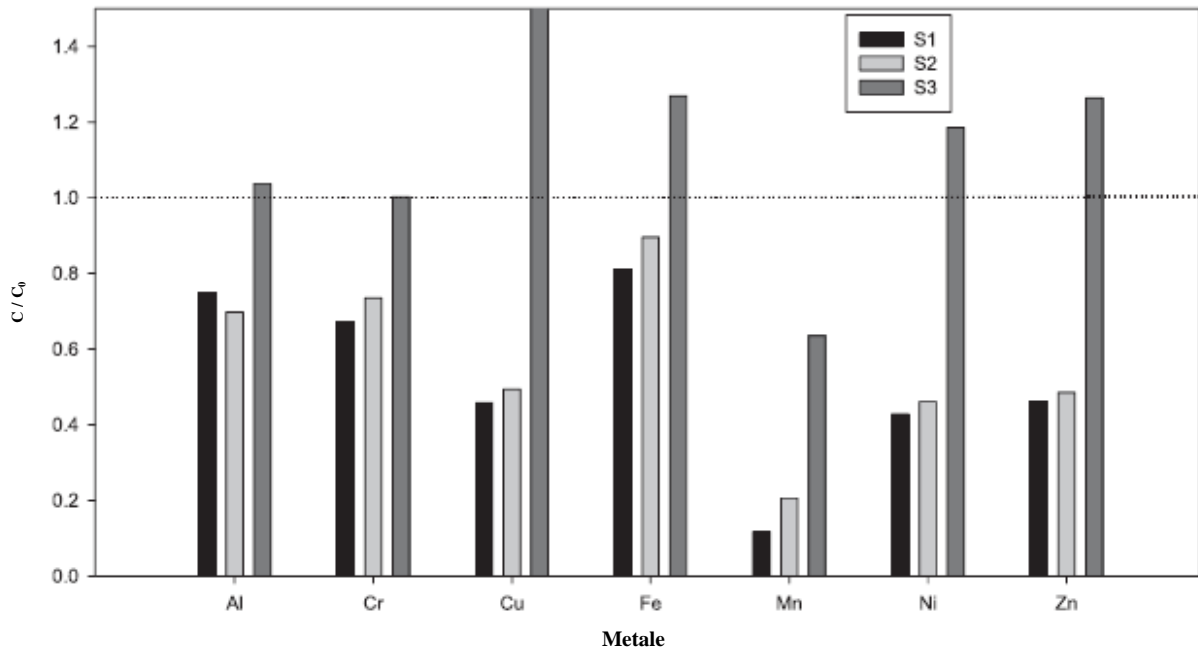


Figura 4 9 Concentrația normalizată a metalelor identificate în diferite secțiuni ale solului în urma experimentelor EKOSF, la tensiune constantă ( $3 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) cu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ca soluție de spălare în ambele camere ale electrozilor

Înlocuirea cationilor ușor schimbabili în sol de către o altă specie depinde de capacitatea de schimb cationic și de ordinea de adsorbție a cationilor metalici,  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$  și  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+}$  (J.K. Mitchell et al., 1976). În consecință, Fe și Al au prezentat cea mai mică variație în sol. A fost detectată o eliberare substanțială de Zn, Ni și Cu și o scădere a concentrațiilor acestora din S1 spre S2 în timp ce în apropierea secțiunii dinspre catod S3 a fost observată o acumulare ca urmare a mobilizării și transportului ionilor. Acest lucru este, de asemenea, în concordanță cu faptele expuse mai sus în legătură cu profilul pH-ului solului prezentat în Figura 4.4 pentru tratamentul cu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  și efectul acestuia în eliberarea metalelor. Un model similar a fost detectat și în cazul testării tratamentelor cu  $\text{NaOCl}$  și  $\text{KMnO}_4$ . Prin urmare, s-a obținut, de asemenea, un efect sinergetic al tratamentului aplicabil mobilizării și îndepărtării metalelor toxice din sol.

În acest studiu, în timpul tratamentului EKOSF, hidrocarburile au fost degradate in situ. În aceste tipuri de tratamente, în cazul în care există hidrocarburi libere în soluția interstițială, ele pot fi transportate prin intermediul fluxului electroosmotic în camera catodului. În plus, a fost detectată o reducere semnificativă a concentrației de metale din sol, atingând valori cu până la 35% mai mici față de conținutul inițial. Metalele sunt

transportate din sol către camera catodului unde sunt concentrate. Această soluție de electrod ar trebui extrasă pentru a remedia poluanții prezenți prin procedee convenționale de tratare, cum ar fi precipitarea chimică.

### **4.3 CONCLUZII**

Combinăția tehnologiilor studiate s-a demonstrat a fi eficientă în reducerea poluării solurilor și a arătat o reducere semnificativă a diferitelor hidrocarburi (motorină și uleiuri minerale), conținute în solul contaminat istoric, după o scurtă perioadă de tratament.

Adăugând NaClO sau  $\text{KMnO}_4$  reacțiile de oxidare au loc, obținând niveluri de degradare de cca. 60%. Pentru a crește eficiența remedierii solurilor contaminate, este nevoie de o perioadă mai lungă de tratament. Persulfatul a fost cel mai bun agent de oxidare utilizat în tratamentul EKOSF, dar pentru a obține o eliminare totală a THP sunt necesare perioade mai lungi de tratament. S-a obținut, de asemenea, reducerea concentrației metalelor în sol.

## CAPITOLUL 5

### EVALUAREA MATERIALULUI DE ELECTROD ȘI A PARAMETRILOR DE REACȚIE ÎN PROCESUL DE OXIDARE ELECTRO – FENTON

În ultimii ani, tratamentul electro-Fenton a fost folosit ca o alternativă promițătoare pentru eliminarea poluanților organici persistenti din apele de suprafață, apele subterane, sol și sedimente (Moreira et al., 2017; Ayadi et al., 2013; Bañuelos et al., 2013). Un rol important în eficiența acestei tehnologii îl au materialul și configurația catodului, pH-ul inițial sau reactivul Fenton (I. Sirés et al., 2014).

Una din principalele probleme ale procesului omogen electro-Fenton o reprezintă generarea nămolului feros în timpul procesului și necesitatea completării, în permanență, a acestui reactiv, ceea ce determină limitări ale proceselor care se desfășoară în sistem continuu sau la scară mare (Bocos, 2016). Pentru a depăși această problemă, utilizarea catalizatorilor heterogeni ca sursă de fier este studiată în această teză de doctorat. La prima vedere, această strategie are avantajul recuperării mai ușoare și reutilizării catalizatorului.

Dincolo de rolul crucial al catalizatorului (Fe) în tratamentul electro-Fenton, agentul oxidant ( $H_2O_2$ ) influențează semnificativ procesul, ambii reactivi având un caracter limitativ în reacția Fenton.

Unul dintre obiectivele acestei teze a fost de a continua investigarea materialelor catodice noi cu stabilitate mecanică și chimică ridicată. În timpul tratamentului, concentrația de  $H_2O_2$  electrogenerată continuu la catod prin reducerea  $O_2$  poate fi mărită prin selectarea unui material catodic adecvat. În acest sens, este esențială alegerea materialelor care să rețină puternic fierul pe suprafața lor.

Utilizarea mai multor materiale de electrozi, inclusiv mercur, aur (D. Pletcher et al., 1999) și nichel (Bocos et al., 2016), este menționată în literatură; catozii pe bază de carbon reprezintă alternative bune pentru generarea  $H_2O_2$  (Bañuelos et al., 2014) datorită eficienței lor ridicate, costului redus și toxicității scăzute (Steter et al., 2018).

În prezent sunt analizate posibilitățile modificării materialelor catodice, prin fixarea fierului pe suprafața electrodului, în vederea facilitării reacțiilor Fenton (Rosales et al., 2018).

După cum am menționat în introducere, în această etapă s-au modificat/configurat doi electrozi catodici, prin metode diferite, care să permită electrogenerarea  $H_2O_2$  cu



concentrație mare și fixarea Fe pe suprafața lor, favorizând reacția rapidă între cei doi reactivi și conducând astfel la creșterea ratei de degradare a poluanților.

## **STUDIU DE CAZ: DEGRADAREA METILPARABENULUI**

Parabenii sunt utilizați pe scară largă, ca și conservanți, în produse cosmetice precum creme de piele, deodorante sau în diferiți compuși farmaceutici (Wang and Wang, 2016). În ciuda proprietăților lor antimicrobiene, parabenii sunt clasificați ca și substanțe chimice cu potențial perturbator la nivel endocrin (Barrios-Estrada et al., 2018). În plus, cercetările actuale au arătat că produsele farmaceutice și produsele de îngrijire personală pot modifica sistemul endocrin al peștilor și pot produce efecte toxice asupra algelor și nevertebratelor. Din acest motiv, parabenii sunt considerați poluanți emergenți de către Agenția pentru Protecția Mediului din SUA (Dhaka et al., 2017).

Tratamentele convenționale nu asigură o degradare eficientă a produselor farmaceutice și a produselor de îngrijire personală, acestea fiind de obicei rezistente la biodegradare (Wang and Wang, 2016, Gomes, J.F., Leal et al., 2017). Prin urmare, este necesară dezvoltarea unor tehnologii alternative, eficiente, de tratare a acestor poluanți. În prezent, se acordă o atenție deosebită proceselor de oxidare avansată utilizate în vederea asigurării îndepărtării și degradării poluanților organici persistenti din mediul înconjurător (Gomes et al., 2017; Salazar et al., 2017; Cuerda-Correa et al., 2016; Steter et al., 2018).

Procesul clasic de oxidare avansată este oxidarea anodică, în care oxidarea completă a substanțelor organice se produce ca urmare a electrogenerării radicalilor hidroxil  $\bullet\text{OH}$ , pe suprafața electrodului catodic. Generarea radicalului hidroxil este raportată în literatura de specialitate ca parametru cheie în acest proces, fiind influențată de materialul catodului și de catalizatorul utilizat. După cum am menționat în introducerea acestui capitol, catozii pe bază de carbon reprezintă alternative bune pentru generarea  $\text{H}_2\text{O}_2$  datorită eficienței lor ridicate, costului redus și toxicității scăzute.

Eficiența electrozilor propuși a fost analizată și comparată cu oxidarea anodică (OA) și tratamentul omogen EF, în procesul de degradare a unui paraben model - metilparabenul. Electrocul care s-a dovedit a fi mai eficient a fost reutilizat în vederea confirmării performanțelor obținute și evaluării potențialului de operare în mod continuu. În final, degradarea și mineralizarea metilparabenului a fost verificată prin identificarea compușilor intermediari (acizi carboxilici și compuși fenolici). În urma analizei acestor compuși prin GC-MS s-a propus o cale de degradare plauzibilă pentru parabenul studiat.

## 5.2. REZULTATE ȘI DISCUȚII

### 5.2.1. Oxidarea anodică și procesele electro – Fenton

Inițial, degradarea MePa a fost evaluată prin metoda electrochimică, utilizând două POA: (i) OA și (ii) procesul omogen EF, folosind un BDD ca anod și CF ca și catod. În plus, pentru a determina efectul materialului catodic asupra degradării, au fost luați în considerare doi electrozi modificați care au fost configurați prin metode diferite, urmărindu-se dezvoltarea unor catalizatori heterogeni (prin fixarea Fe pe suprafața acestora).

După cum se poate observa în Figura 5.1, OA care operează cu BDD ca anod și, în consecință, ca sursă unică de  $\cdot\text{OH}$  (Ec. 5.3), s-a dovedit a fi mai puțin eficientă în procesul de degradare MePa comparativ cu procesele EF. Pentru acest tratament, după 120 de minute, nivelul de degradare a fost de cca. 93%. În cazul tratamentului EF cu catod CF s-a obținut degradarea MePa în proporție de 99,5% după primele 30 de minute și în proporție de 100% după 45 de minute. Pentru CF-M1 s-a obținut degradarea MePa în proporție de 94.8% după 30 de minute, respectiv 99.81% după 45 de minute de tratament. Pentru CF-M2 94.6% din MePa au fost degradate după 30 de minute și după 45 de minute s-a obținut o degradare de 99.83%. Pentru tratamentele heterogene EF (CF-M1, CF-M2) degradarea MePa s-a produs în totalitate (100%) în mai puțin de 60 de minute. În cazul acestor tratamente evoluția degradării a fost una asemănătoare. Prin urmare, putem deduce că degradarea este influențată mai degrabă de producția  $\cdot\text{OH}$  pe suprafața anodului decât de materialul catodului (Ec. 5.2).



În experimentele EF s-au adăugat un debit constant de aer ( $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) și  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,2 mM (Electro – Fenton CF),  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Fe/C 30% w/w (CF – M1) și  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  28 mM în amestec cu  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  14 mM (CF – M2) ca și catalizatori. În ambele cazuri (oxidare anodică și electro – Fenton), degradarea MePA în timp a fost una exponențială, fiind descrisă în mod satisfăcător prin reacția cinetică de pseudo-ordin I ( $R^2 > 0.96$ ; Ec. (5.3), Tabelul 5.1).

$$\frac{dC}{dt} = -k_{ap} \cdot C_{MePa} \quad (\text{Ec. 5.3})$$

în care:

$k_{ap}$  – coeficient aparent cinetic ( $\text{min}^{-1}$ );

$C_{\text{MePa}}$  – concentrația MePa ( $\text{mg/l}$ ).

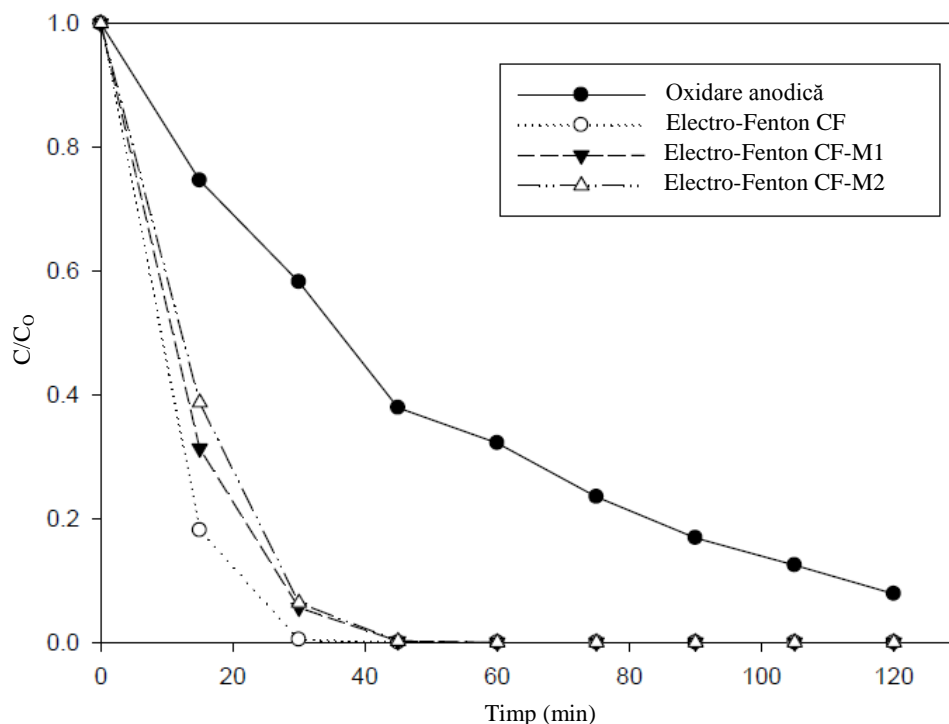


Figura 5.1 Degradarea MePa în urma proceselor OA și EF (utilizând catodi diferiți).

Condiții experimentale: Concentrație inițială MePa - 100 mg/l, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0.01 M, I - 100 mA, pH - 3

Tabel 5.1 Stabilirea reacției cinetice de pseudo-ordin I pe baza datelor obținute în urma tratamentelor de oxidare anodică și electro-Fenton

Tratament	Catod	Kap ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>
Electro-Fenton (EF)	CF	0.169	0.9777
	CF-M1	0.0924	0.985
	CF-M2	0.0861	0.9625
Oxidare anodică (OA)	CF	0.0202	0.9936

În procesul omogen EF s-a observat o îmbunătățire în ceea ce privește reducerea concentrației MePa comparativ cu OA. Această îmbunătățire se poate datora generării in situ a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și generării catalitice a radicalului hidroxil  $\cdot\text{OH}$  dintr-o a doua sursă independentă de anod. De asemenea, în urma utilizării catozilor configurați prin metode

diferite, s-a constatat o reducere a timpului necesar tratării și o creștere a ratei de degradare (Figura 5.1). Aceste rezultate sunt în concordanță cu mai multe studii (Oturán and Aaron, 2014; Rodrigo et al., 2014; Moreira et al., 2017), în care utilizarea procedurii omogen EF a crescut semnificativ eficiența tratamentului datorită generării suplimentare de  $\cdot\text{OH}$  în volumul soluției. În mod similar, (Mousset et al., 2018) a stabilit că, în prezența catodului CF, cantitatea de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a fost mai mare decât în cazul catodului din oțel inoxidabil. Prin urmare, superioritatea catodului carbonic trebuie atribuită naturii materialului catodic propriu-zis și activității catalitice reduse pentru descompunerea  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Constanta cinetică asociată proceselor EF este net superioară constantei cinetice asociate OA, demonstrând eficiența acestui tratament care a condus la o rată mai mare de degradare.

### 5.2.2. Procese heterogene electro – Fenton

Generarea de  $\text{H}_2\text{O}_2$  este strâns legată de catodul selectat. Unii autori au investigat modificarea catozilor utilizând materiale precum polimerii, oxizii metalici sau nanoparticulele pentru a îmbunătăți proprietățile catodice și pentru a crește conductivitatea electrică (Poza-Nogueiras et al., 2018). O altă alternativă este includerea metalelor într-o matrice carbonică pentru a acționa ca un catalizator eterogen. Astfel, (García-Rodríguez et al., 2016) a proiectat o serie de catodi modificați prin electrodepunerea fierului pe diferite materiale de carbon (pânză de carbon, pâslă de carbon și burete de carbon). În toate cazurile, aceste procese heterogene au condus la o degradare avansată și la reducerea timpului necesar tratării, comparativ cu procesul omogen. Prin urmare, pentru a îmbunătăți procesul EF și pentru a facilita operarea în mod continuu, în acest studiu s-au testat doi electrozi catodici modificați, prin aplicarea unor proceduri diferite de fixare a fierului pe suprafața acestora, descrise în materiale și metode.

### 5.2.3. Caracterizarea electrozilor modificați

În urma experimentelor electro-Fenton efectuate și descrise anterior, morfologia suprafeței electrozilor catodici modificați a fost investigată cu ajutorul SEM (Figura 5.2). Distribuția fierului pe suprafața electrozilor a fost una relativ uniformă. Fierul, a cărui prezență a fost identificată atât pe suprafața CF-M1 (catalizator  $\text{FeCl}_3$ ) cât și pe suprafața CF-M2 (catalizator  $\text{FeCl}_3 + \text{FeSO}_4$ ), indică reușita procesului de fixare a acestuia pe suprafețele electrozilor.

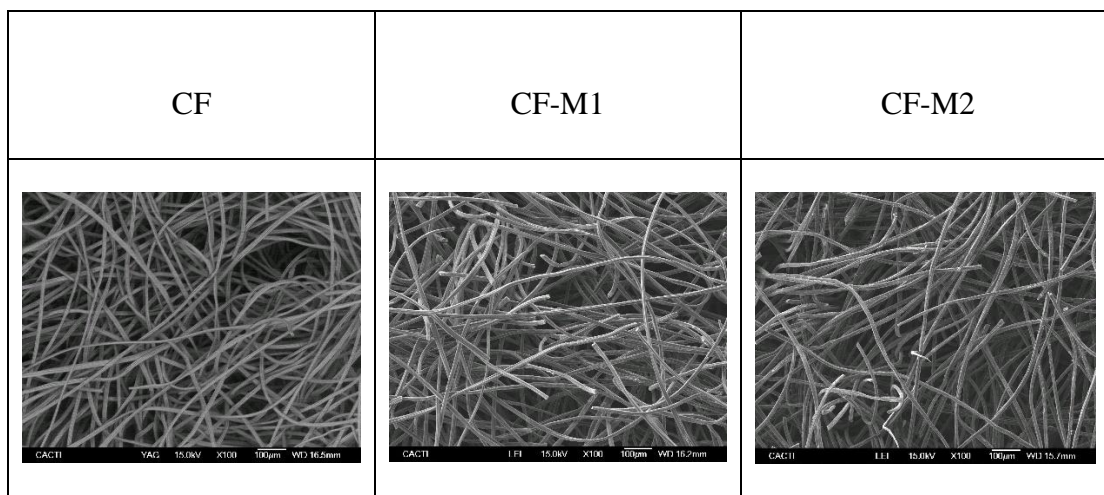


Figura 5 2 Imagini SEM de înaltă rezoluție

Cantitatea de fier fixată în materialul carbonic a fost destul de similară, reprezentând 23%, respectiv 32% din compoziția materialului. Asta poate fi o explicație a comportamentului aproape identic al catozilor modificați în procesul de degradare al MePa.

#### 5.2.4. Voltametrie ciclică. Curbele de polarizare

Voltametria ciclică permite caracterizarea sistemului electrochimic și este de obicei folosită pentru a confirma generarea  $H_2O_2$  și, de asemenea, pentru a evalua procesele de oxidare / reducere a Fe. Electrozii modificați au fost studiați și rezultatele obținute pentru M1 Fe-CF și M2 Fe-CF sunt prezentate în Figura 5.3. Voltamogramele celor doi electrozi modificați au arătat un caracter ireversibil al reacțiilor electrochimice și prezența a două picuri principale în secțiunile curbelor asociate oxidării, la variații mici ale potențialului aplicat ( $E = -0.53V$  (M1 Fe - CF);  $E = -0.62V$  (M2 Fe - CF)). Aceste picuri ar putea fi atribuite generării  $Fe^{3+}$  prin oxidarea  $Fe^{2+}$ , ținând cont de potențialul de oxidare  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  calculat (Bard and Faulkner, 2001), cu ajutorul electrodului Ag/AgCl. În secțiunile curbelor asociate reducerii nu s-a identificat nici un pic bine definit în relație cu producerea de  $H_2O_2$  prin oxidarea  $O_2$  (Ec. 2.3, Figura 5.3). Aceasta se poate datora reacției suplimentare a  $H_2O_2$  electrogenerat și a Fe fixat pe suprafața electrodului, cu impact asupra picului legat de producerea  $H_2O_2$ .

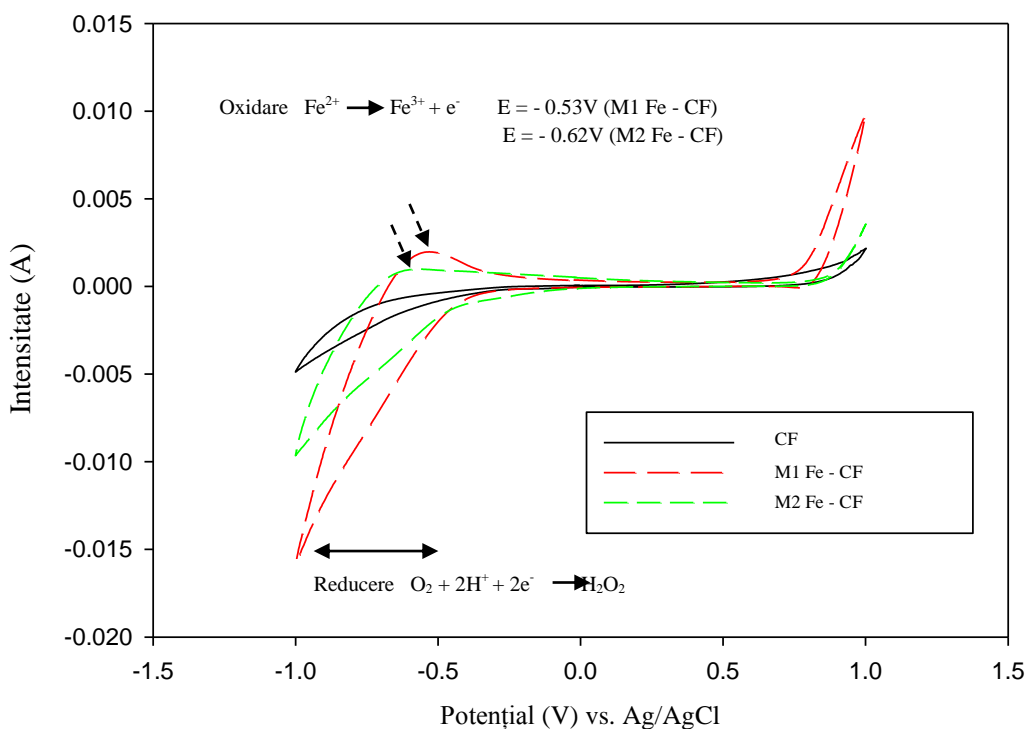


Figura 5 3 Curbele voltametrice obținute pentru catozii modificați (M1 Fe-CF, M2 Fe -CF) și catodul CF

### 5.2.5. Evaluarea performanțelor catozilor modificați

După cum am menționat la pct. 5.2.1, după 45 de minute de tratament s-a atins un nivel de degradare de 99.81% pentru CF-M1, respectiv 99.83% pentru CF-M2. În ambele cazuri, s-a obținut o degradare totală a MePa în mai puțin de 60 de minute. În plus, pentru a confirma degradarea, reducerea COT a fost măsurată după 120 de minute, atingând valori de 55,1% pentru CF-M1 și 94,61% pentru CF-M2 (Figura 5.4).

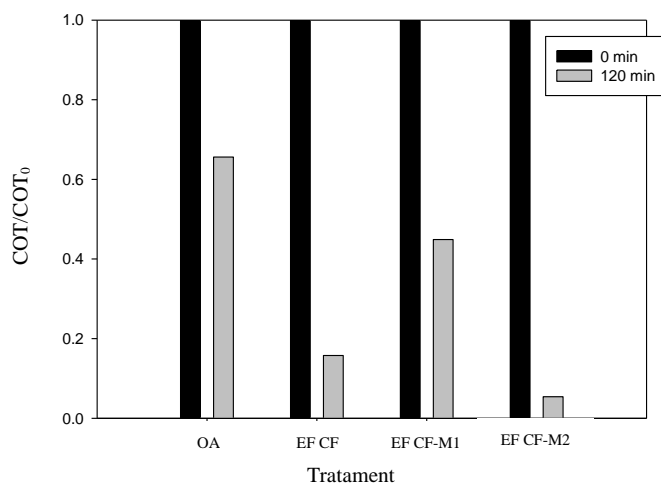


Figura 5 4 Reducerea COT după 120 de minute de tratare prin procese OA și EF

În cazul tratamentului heterogen EF cu CF-M2 s-a obținut o degradare avansată a MePa în comparație cu celelalte tratamente. Totuși, este necesar să se demonstreze stabilitatea structurală și activitatea catalitică a acestui electrod în mai multe cicluri de reacție.

#### **5.2.6. Reutilizarea CF-M2**

Atunci când a fost reutilizat acest catod modificat, CF-M2, s-a obținut degradarea MePa în proporție de 87.18% după 30 de minute, respectiv 98.77% după 45 de minute. Degradarea MePa s-a produs în totalitate (100%) după 60 de minute de tratament. În plus, după 120 de minute, COT s-a redus cu 89.64%. Putem spune că acest catod, CF-M2, prezintă stabilitate structurală, cu bune proprietăți electrice și catalitice, care pot fi un indicator al potențialului aplicării acestui electrod în cicluri succesive de tratament.

#### **5.2.7. Mineralizarea MePa**

Pe parcursul degradării poluanților organici, prezenți în soluția apoasă, prin procedeul EF, are loc formarea și combinarea compușilor intermediari ai reacției electrochimice. De regulă, este necesar un tratament suplimentar pentru a obține un grad ridicat de mineralizare a acestor compuși (Panizza et al., 2014). În cazul de față, pentru a determina gradul de mineralizare MePa, s-au efectuat măsurători periodice ale COT pe parcursul tratamentului EF. Așa cum s-a menționat anterior, după 120 de minute de tratament EF s-a obținut degradarea completă a MePa. Asta se datorează conversiei totale a produșilor secundari ai reacției de degradare în CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O și ioni anorganici (Fenoll et al., 2015). Prin urmare trebuie elucidată ruta de degradare MePa.

#### **5.2.8. Mecanismul de degradare MePa**

Pe baza analizelor GC/MS, efectuate în vederea identificării produșilor intermediari generați de degradarea MePa, s-a propus mecanismul de reacție pentru degradarea MePa prin procesul heterogen EF (Figura 5.5). Atacul radicalilor •OH asupra moleculei MePa conduce la apariția acidului para-hidroxibenzoic, ca urmare a hidrolizei grupării ester a metilparabenului (Steter et al., 2014). Prin decarboxilare, acidul para-hidroxibenzoic furnizează fenol. În continuare, prin hidroxilarea fenolului se obțin resorcinol și catecol. În urma oxidării catecolului rezultă o-benzochinona. De asemenea, hidroxilarea fenolului poate genera hidrochinonă care, prin oxidare, conduce la p-benzochinonă. Reacția •OH cu resorcinolul și o-benzochinona generează pirogalol. O parte din acești compuși au fost

raportați de către [Feng et al., 2014](#) ca intermediari în procesele de fotodegradare MePa. În final, ruperea inelului are loc, sugerând un mecanism bine cunoscut care a fost introdus în literatura de specialitate de diferiți autori ([Mejjide et al., 2017](#); [Mousset et al., 2016 a,b](#)). Deschiderea inelului a permis identificarea acidului fumaric/maleic și a acidului succinic care, ulterior, generează acid glicolic. Reacția  $\bullet\text{OH}$  cu acidul fumaric conduce la apariția acidului malic și acesta din urmă furnizează acidul tartaric. Acidul malonic rezultă în urma decarboxilării acidului malic, conducând în final la formarea acidului acetic. Între timp, acidul tartronic se obține în urma reacției acidului malonic cu radicalii  $\bullet\text{OH}$ . Acidul oxalic, generat în urma decarboxilării acizilor tartaric și tartronic, conduce la apariția acidului formic. În final, acidul formic conduce la mineralizarea completă a MePa, fiind descompus în  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 5.3. CONCLUZII

În acest studiu, degradarea MePa a fost obținută în urma aplicării diferitelor procese de oxidare avansată. Rezultatele au scos în evidență tratamentul EF care s-a dovedit a fi cel mai eficient. Ulterior, tratamentul heterogen EF a fost realizat prin fixarea fierului pe suprafața CF. În urma unor studii preliminare, în care CF-M1 și CF-M2 au fost folosiți ca și catodi, s-a dovedit că acești electrozi modificați îmbunătățesc procesul omogen EF. CF-M2, utilizat în cicluri succesive de tratament, a prezentat o stabilitate structurală ridicată, cu bune proprietăți electrice și catalitice.

În plus, mecanismul de degradare MePa a fost propus, iar evoluția acizilor carboxilici și evoluția COT au confirmat mineralizarea MePA. În concluzie, CF-M2 s-a dovedit a fi un catod eficient care îmbunătățește procesul EF de degradare a parabenilor și indică posibilitatea aplicării acestui proces heterogen EF în vederea remedierii in situ a apelor reziduale contaminate.



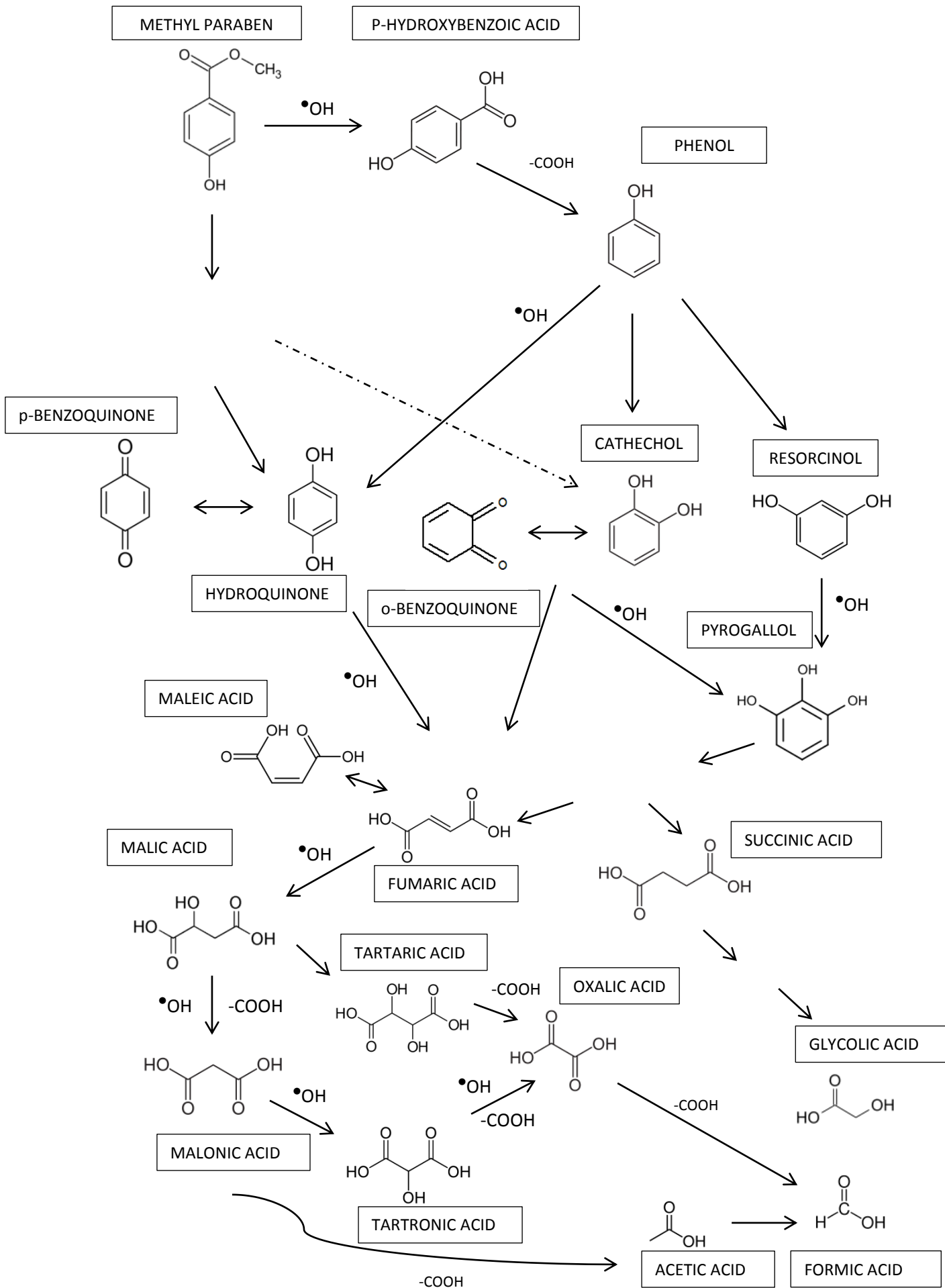


Figura 5.5 Mecanismul propus pentru degradarea MePa prin procesul heterogen EF

### **III. CONCLUZII**

#### **CAPITOLUL 6 CONCLUZII FINALE**

##### **6.1. TEHNOLOGIA EK-FENTON ÎN TRATAREA SOLURILOR CONTAMINATE ISTORIC CU HIDROCARBURI**

Experimentele de remediere au fost realizate cu două soluri diferite, contaminate istoric cu hidrocarburi, care diferă atât în compoziție cât și ca sursă de contaminare. Inițial, o configurație experimentală pentru tratamentul electrochimic-Fenton aplicat ex-situ, în care solul este menținut în suspensie, cu adaos simultan de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și surfactanți (Triton X100 și Tween 80), a fost realizată. Pe baza rezultatelor preliminare obținute, testele EK-Fenton s-au efectuat în mod asemănător procesului EK clasic și influența compoziției solului a fost, de asemenea, determinată. Prezența fierului în solurile contaminate și generarea in situ a peroxidului de hydrogen au permis producerea reacțiilor Fenton și degradarea THP in situ. În plus, reacția Fenton a fost favorizată de acidul citric utilizat pentru controlul pH-ului. Pentru ambele soluri, s-au obținut rezultate mai bune atunci când s-au utilizat surfactanți.

##### **6.2. TRATAREA SOLURILOR CONTAMINATE ISTORIC CU HIDROCARBURI PRIN PROCESE CUPLATE. SISTEMUL EKOSF**

Principalele bariere în remedierea solurilor poluate cu hidrocarburi sunt reprezentate de permeabilitatea redusă a solului și de varietatea amestecurilor complexe de hidrocarburi, care este mult mai dificilă de tratat comparativ cu solurile model, contaminate artificial. Acesta este unul dintre puținele studii referitoare la spălarea in situ aplicată într-un mediu care simulează condițiile reale, folosind un sol contaminat istoric, cu permeabilitate redusă.

Comparația tehnologiilor studiate s-a demonstrat a fi eficientă în reducerea poluării solurilor și a arătat o reducere semnificativă a diferitelor hidrocarburi (motorină și uleiuri minerale), conținute în solul contaminat istoric, după o scurtă perioadă de tratament.

Reducerea conținutului de hidrocarburi se datorează generării speciilor oxidante care au permis oxidarea/distrugerea in situ a contaminanților.

Adăugând NaClO sau KMnO<sub>4</sub> reacțiile de oxidare au loc, obținând niveluri de degradare de cca. 60%. Persulfatul a fost cel mai bun agent de oxidare utilizat în tratamentul EKOSF, dar pentru a obține o eliminare totală a THP sunt necesare perioade mai lungi de tratament. S-a obținut, de asemenea, reducerea concentrației metalelor în sol. În vederea aplicării soluției propuse pe teren, sunt necesare studii pilot la scară mai largă.

### **6.3. EVALUAREA MATERIALULUI DE ELECTROD ȘI A PARAMETRILOR DE REACȚIE ÎN PROCESUL DE OXIDARE ELECTRO – FENTON**


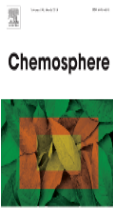

În relație cu degradarea metilparabenului, rezultatele obținute în cazul experimentelor electro-Fenton au fost mai bune comparativ cu cele obținute în procesele electrochimice.

Caracterizarea fizică a catozilor modificați prin SEM demonstrează fixarea și distribuția omogenă a fierului pe suprafața catozilor. Voltametria ciclică confirmă generarea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> și reacțiile de reducere datorate prezenței Fe pe suprafața electrozilor.

Rezultatele inițiale au arătat că degradarea MePa a urmat cinetica de tip pseudo-ordin I. În procesul de oxidare anodică s-au obținut rezultate mai bune atunci când CF-M1 și CF-M2 au fost utilizați ca și catozi. Pentru ambii catozi, degradarea MePa s-a produs aproape complet după 45 de minute. Cu toate acestea, reducerea COT a fost mai mică atunci când s-a utilizat CF-M1. În plus, în cazul CF-M2 utilizat în cicluri successive de tratament s-a confirmat menținerea Fe fixat pe suprafața materialului carbonic, ceea ce indică potențialul acestui catod în regim de operare continuă. Rezultatele indică faptul că CF-M2 ar putea fi o alternativă viabilă la catozii actuali, permițând electrogenerarea H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cu concentrație mare și fixarea Fe, favorizând reacția rapidă între cei doi reactivi și conducând astfel la creșterea ratei de degradare a poluanților.

În final, degradarea și mineralizarea metilparabenului a fost verificată prin identificarea compușilor intermediari (acizi carboxilici și compuși fenolici). În urma analizei acestor compuși prin GC-MS s-a propus o cale de degradare plauzibilă pentru parabenul studiat.

## CRITERII DE CALITATE

Nr. crt.	JURNAL	Citări (CiteScore)	Factor de impact (Impact Factor)	Factor de impact – ultimii 5 ani (5-Year Impact Factor)	H - Index	SCImago Journal Rank (SJR) (2016) <a href="http://www.scimagojr.com/index.php">http://www.scimagojr.com/index.php</a>
1.	 <p>Journal of Electroanalytical Chemistry ISSN: 1572-6657 <a href="http://www.journals.elsevier.com/journal-of-electroanalytical-chemistry">www.journals.elsevier.com/journal-of-electroanalytical-chemistry</a></p>	2.97	3.012	2.833	135	0.741
2.	 <p>Chemosphere ISSN: 0045-6535 <a href="http://www.journals.elsevier.com/chemosphere">www.journals.elsevier.com/chemosphere</a></p>	4.39	4.208	4.506	187	1.417
3.	 <p>Process Safety and Environmental Protection ISSN: 0957-5820 <a href="http://www.journals.elsevier.com/process-safety-and-environmental-protection">www.journals.elsevier.com/process-safety-and-environmental-protection</a></p>	3.00	2.905	3.119	48	0.685

## DISEMINAREA REZULTATELOR

### Articole publicate în reviste cotate și proceedings-uri indexate ISI

**Ciprian Sandu**, Marius Popescu, Emilio Rosales, Marta Pazos, Gabriel Lazar, and M. Ángeles Sanromán, 'Electrokinetic Oxidant Soil Flushing: A Solution for in Situ Remediation of Hydrocarbons Polluted Soils', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799 (2017), 1-8.

**C. Sandu**, M. Popescu, E. Rosales, E. Bocos, M. Pazos, G. Lazar, M.A. Sanromán, Electrokinetic-Fenton technology for the remediation of hydrocarbons historically polluted sites, *Chemosphere* 156 (2016) 347–356.

Popescu, M., **Sandu, C.**, Rosales, E., Pazos, M., Lazar, G., Sanromán, M.Á., 2018. Evaluation of different cathodes and reaction parameters on the enhancement of the electro-Fenton process. *J. Electroanal. Chem.* 808, 455–463.

M. Popescu, E. Rosales, **C. Sandu**, J. Meijide, M. Pazos, G. Lazar, M.A. Sanromán, Soil flushing and simultaneous degradation of organic pollutants in soils by electrokinetic-Fenton treatment, *Process Safety and Environmental Protection* 108 ( 2017 ) 99–107.

### Proceedings Conferințe Internaționale

E. Bocos, M. Cobas, E. Rosales, **C. Sandu**, M. Popescu, G. Lazăr, M. Pazos, M.A. Sanroman, Application of advanced oxidation processes for the treatment of solid matrixes polluted by hydrocarbons, Conference Poster, Proceedings of the 3rd International Conference: WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities, Viana do Castelo, Spain, 14- 16 September 2015, 140-142, ISSN 2183-0568.

M.A. Sanromán, **C. Sandu**, M. Popescu, E. Rosales, E. Bocos, G. Lazar, M. Pazos, Electrokinetic-Fenton Technology: A Solution in the in situ Remediation of Hydrocarbons Polluted Soils, Conference Poster, EAAOP4's Book of Proceedings: 4th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes (EAAOP4),

Athens, Greece, 21 – 24 October 2015. (Eds.) Mantzavinos, D.; Poullos, I.; Berberidou, C.; Kitsiou, V.; Tsoumachidou

### **Prezentări în cadrul Conferințelor Naționale și Internaționale**

**C. Sandu**, M. Popescu, O. Acatrinei-Insuratelu, C.I. Cenușă, I. Ifrim – Health Risks Induced By Total Petroleum Hydrocarbons Extraction Methods, Conference Poster, 04 – 07.06.2014, Second International Conference on NATURAL AND ANTHROPIC RISKS – ICNAR, Bacău;

A. Rusei, M. Popescu, **C. Sandu**, O. Acatrinei, A. Diaconescu, M.E. Făciu - Environmental risk assessment lesson design using real life study case of aquatic system, Conference Poster, 04 – 07.06.2014, Second International Conference on NATURAL AND ANTHROPIC RISKS ICNAR, Bacău;

S. Zîrnea, M. Stamate, M.E. Făciu, M. Popescu, **C. Sandu**, G. Lazăr – Correlation between alpha, beta and gamma activities of the phosphogypsum dump near Bacău town - Oral presentation - 04 – 07.06.2014, Second International Conference on NATURAL AND ANTHROPIC RISKS – ICNAR, Bacău;

**Ciprian Sandu**, Elvira Bocos, Emilio Rosales, Marta Pazos, M. Ángeles Sanromán, Marius Popescu, Gabriel Lazar - Surfactant-Enhanced Solubilization and Simultaneous Degradation of Hydrocarbons in Real Soils by Electro-Fenton Treatment, Oral presentation, 09 – 12.09.2015, Conference Poster - 8th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM 08), Iasi, Romania

M.E. Făciu, M. Nadejde, E. Goldan, O. Acatrinei, P. Bran, E. Sarghe, **C. Sandu**, M. Popescu, I. Ifrim, A. Fânaru, I. Lazar - Effect of dwellings placement on street canyon flow: an educational perspective, 09 – 12.09.2015, Conference Poster - 8th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM 08), Iasi, Romania

E. Rosales, M. Pazos, M.A. Sanroman, M. Popescu, **C. Sandu**, G. Lazăr – Electrokinetic Fenton applied to the removal of model pollutants in a low permeability clay: experimental

and numerical approach, 09 – 12.09.2015, Conference Poster - 8th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM 08), Iasi, Romania

M. Popescu, **C. Sandu**, E. Rosales, M. Pazos, G. Lazăr, M.A. Sanroman - Evaluation of Cathode Material and Configuration to Enhance the Electro-Fenton Process, Conference Poster, 2nd E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy" 14-16 september, Gargnano Italia

**C. Sandu**, M. Popescu, E. Rosales, M. Pazos, G. Lazăr, M.A. Sanroman, Soil Flushing by Application of Low Intensity Current: A solution for in situ Remediation of Hydrocarbons Polluted Soils, Conference Poster, 2nd E3 Mediterranean Symposium: Electrochemistry for Environment and Energy" 14-16 september, Gargnano Italia

**C. Sandu**, M. Popescu, E. Rosales, M. Pazos, G. Lazăr, M.A. Sanroman - Degradation of parabens by heterogeneous electro-fenton process, Conference Poster, 9th International Conference on Environmental Engineering and Management – Circular Economy and Environmental Sustainability, ICEEM 09, 6-9 september 2017, Bologna, Italy

# BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

## Capitolul 3

### A

-----  
Alcantara, M.T., Gomez, J., Pazos, M., Sanroman, M.A., 2009. PAHs soil decontamination in two steps: desorption and electrochemical treatment. *J. Hazard. Mater.* 166, 462-468.

### B

-----  
Bocos, E., Fernandez-Costas, C., Pazos, M., Sanroman, M.A., 2015. Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment. *Chemosphere* 125, 168-174.

### C

-----  
Christensen, L.B., Larsen, T.H., 1993. Method for determining the age of diesel oil spills in the soil. *Ground Water Monit. Rem.* 13, 142-149.

### F

-----  
Fernandez de Dios, M.A., Rosales, E., Fernandez-Fernandez, M., Pazos, M., Sanroman, M.A., 2015. Degradation of organic pollutants by heterogeneous electro-Fenton process using Mn-alginate composite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90, 1439-1447.

### G

-----  
Gorman, W.G., Hall, G.D., 1963. Use of dielectric constants in the classification of surfactants. *J. Pharm. Sci.* 52, 442-446.

### H

-----  
Hamdan, S.H., Molelekwa, G.F., Van der Bruggen, B., 2014. Electrokinetic remediation technique: an integrated approach to finding new strategies for restoration of saline soil and to control seawater intrusion. *ChemElectroChem.* 1, 1104-1117.



## I

-----  
Iglesias, O., de Dios, M.A.F., Rosales, E., Pazos, M., Sanroman, M.A., 2013. Optimisation of decolourisation and degradation of Reactive Black 5 dye under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 2172-2183.

## M

-----  
Ministerul Apelor, Padurilor si Protectiei Mediului, 1997. Ordin Nr. 756 din 3 noiembrie 1997 pentru aprobarea Reglementarii privind evaluarea poluarii mediului, Romania (accessed 21.04.16.). <http://legislatie.just.ro/Public/DetaliiDocument/13572>

Ministerio de Presidencia, Madrid, 2005. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relacion de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estandares para la declaracion de suelos contaminados, Spain (accessed 21.04.16.).

Mousset, E., Oturan, N., van Hullebusch, E.D., Guibaud, G., Esposito, G., Oturan, M.A., 2014. Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process e study of soil washing recycling possibilities and environmental impact. *Water Res.* 48, 306-316.

## P

-----  
Pazos, M., Gouveia, S., Sanroman, M.A., Cameselle, C., 2008. Electromigration of Mn, Fe, Cu and Zn with citric acid in contaminated clay. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 43, 823-831.

Pazos, M., Alcantara, M.T., Cameselle, C., Sanroman, M.A., 2009. Evaluation of electrokinetic technique for industrial waste decontamination. *Sep. Sci. Technol.* 44, 2304-2321.

Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M.A., 2008. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Appl. Catal. B Environ.* 83, 140-149.

## **R**

-----  
Ribeiro, A.B., Rodríguez-Maroto, J.M., Mateus, E.P., Gomes, H., 2005. Removal of organic contaminants from soils by an electrokinetic process: the case of atrazine. Experimental and modeling. *Chemosphere* 59, 1229-1239.

## **S**

-----  
Saichek, R.E., Reddy, K.R., 2003. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere* 51, 273-287.

## **W**

-----  
Weiner, E.R., 2009. General properties of nonaqueous phase liquids and the behavior of light nonaqueous phase liquids in the subsurface. In: Weiner, E.R. (Ed.), *Applications of Environmental Aquatic Chemistry. A Practical Guide* Taylor & Francis Group, Boca Raton.

## **Y**

-----  
Yeung, A.T., Gu, Y.Y., 2011. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 195, 11-29.

## **Capitolul 4**

### **A**

-----  
A. Rastogi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols, *Water Res.* 43 (2009) 684–694.

### **C**

-----  
C. Liang, C.J. Bruell, M.C. Marley, K.L. Sperry, Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion, *Chemosphere* 55 (2004) 1225–1233.

## **G**

---

G. Fan, L. Cang, G. Fang, W. Qin, L. Ge, D. Zhou, Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: effect of injection spot, *Chemosphere* 117 (2014) 410–418.

G. Fan, L. Cang, H.I. Gomes, D. Zhou, Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: Effect of different activation methods, *Chemosphere* 144 (2016) 138–147.

## **H**

---

H. Wu, L. Sun, H. Wang, X. Wang, Persulfate oxidation for the remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soils, *Pol. J. Environ. Stud.* 25 (2016) 851–857.

## **L**

---

L.B. Christensen, T.H. Larsen, Method for determining the age of diesel oil spills in the soil, groundwater, *Monit. Rem.* 13 (1993) 142–149.

L. Rauscher, C. Sakulthaew, S. Comfort, Using slow-release permanganate candles to remediate PAH-contaminated water, *J. Hazard. Mater.* 241–242 (2012) 441–449.

## **M**

---

M. Pazos, M.T. Ricart, M.A. Sanromán, C. Cameselle, Enhanced electrokinetic remediation of polluted kaolinite with an azo dye, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3393–3398.

Ministerul Apelor, Padurilor si Protectiei Mediului, Ordin Nr. 756 din 3 noiembrie 1997 pentru aprobarea Reglementarii privind evaluarea poluarii mediului, 1997.

## **P**

---

P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, R. Fessende, Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 163–164.

## S

-----  
S. Waisner, V.F. Medina, A.B. Morrow, C.C. Nestler, Evaluation of chemical treatments for a mixed contaminant soil, *J. Environ. Eng.* 134 (2008) 743–749.

## Y

-----  
Y.J. Shih, N.T. Binh, C.W. Chen, C.F. Chen, C.D. Dong, Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate, persulfate and Fenton oxidation processes, *Chemosphere* 150 (2016) 294–303.

## Capitolul 5

### A

-----  
Ayadi, S., Jedidi, I., Rivallin, M., Gillot, F., Lacour, S., Cerneaux, S., Cretin, M., Ben Amar, R., 2013. Elaboration and characterization of new conductive porous graphite membranes for electrochemical advanced oxidation processes, *J. Membr. Sci.* 446, 42-49.

### B

-----  
Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, second ed. Wiley, New York.

Bañuelos, J.A., Rodríguez, F.J., Manríquez Rocha, J., Bustos, E., Rodríguez, A., Cruz, J.C., Arriaga, L.G., Godínez, L.A., 2013. Novel electro-fenton approach for regeneration of activated carbon, *Environ. Sci. Technol.* 47, 7927-7933.

Barrios-Estrada, C., de Jesús Rostro-Alanis, M., Muñoz-Gutiérrez, B.D., Iqbal, H.M.N., Kannan, S., Parra-Saldívar, R., 2018. Emergent contaminants: endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – a review. *Sci. Total Environ.* 612,1516–1531.

Bocos, E., 2016. Remediation of contaminated environments by combination of environmentally friendly processes (Thesis). University of Vigo.

## C

-----  
Cuerda-Correa, E.M., Domínguez, J.R., Muñoz-Peña, M.J., González, T., 2016. Degradation of parabens in different aqueous matrices by several O<sub>3</sub>-derived advanced oxidation processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 5161–5172

## D

-----  
Dhaka, S., Kumar, R., Khan, M.A., Paeng, K., Kurade, M.B., Kim, S., Jeon, B., 2017. Aqueous phase degradation of methyl paraben using UV-activated persulfate method. *Chem. Eng. J.* 321, 11–19.

D. Pletcher, Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide, *Acta Chem. Scand.* 53 (1999) 745–750.

## F

-----  
Feng, X., Chen, Y., Fang, Y., Wang, X., Wang, Z., Tao, T., Zuo, Y., 2014. Photodegradation of parabens by Fe(III)-citrate complexes at circumneutral pH: matrix effect and reaction mechanism. *Sci. Total Environ.* 472, 130–136.

Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Navarro, S., 2015. Photodegradation of neonicotinoid insecticides in water by semiconductor oxides. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 15055–15066.

## G

-----  
García-Rodríguez, O., Banuelos, J.A., Rico-Zavala, A., Godínez, L.A., Rodríguez-Valadez, F.J., 2016. Electrocatalytic activity of three carbon materials for the in-situ production of hydrogen peroxide and its application to the electro-fenton heterogeneous process. *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 14, 843–850.

Gomes, J.F., Leal, I., Bednarczyk, K., Gmurek, M., Stelmachowski, M., Diak, M., Quinta-Ferreira, M.E., Costa, R., Quinta-Ferreira, R.M., Martins, R.C., 2017. Photocatalytic ozonation using doped TiO<sub>2</sub> catalysts for the removal of parabens in water. *Sci. Total Environ.* 609, 329–340.

## I

---

I. Sirés, E. Brillas, M.A. Oturan, M.A. Rodrigo, M. Panizza, Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 8336–8367.

## M

---

Meijide, J., Rosales, E., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2017. p-Nitrophenol degradation by electro-Fenton process: pathway, kinetic model and optimization using central composite design. *Chemosphere* 185, 726–736.

Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P., 2017. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl. Catal. B Environ.* 202, 217–261.

Mousset, E., Frunzo, L., Esposito, G., Hullebusch, E.D.V., Oturan, N., Oturan, M.A., 2016a. A complete phenol oxidation pathway obtained during electro-Fenton treatment and validated by a kinetic model study. *Appl. Catal. B Environ.* 180, 189–198.

Mousset, E., Wang, Z., Hammaker, J., Lefebvre, O., 2016b. Physico-chemical properties of pristine graphene and its performance as electrode material for electro-Fenton treatment of wastewater. *Electrochim. Acta* 214, 217–230.

Mousset, E., Oturan, N., Oturan, M.A., 2018. An unprecedented route of [rad]OH radical reactivity evidenced by an electrocatalytical process: ipso-substitution with perhalogenocarbon compounds. *Appl. Catal. B Environ.* 226, 135–146.

## O

---

Oturan, M.A., Aaron, J., 2014. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44, 2577–2641.

## P

---

Panizza, M., Dirany, A., Sirés, I., Haidar, M., Oturan, N., Oturan, M.A., 2014. Complete mineralization of the antibiotic amoxicillin by electro-Fenton with a BDD anode. *J. Appl. Electrochem.* 44, 1327–1335.

Poza-Nogueiras, V., Rosales, E., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2018. 2018. Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts—a review. *Chemosphere* 201, 399–416.

## **R**

-----  
Rodrigo, M.A., Oturan, M.A., Oturan, N., 2014. Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review. *Chem. Rev.* 114, 8720–8745.

Rosales, E., et al. (2018). "Highly active based iron-carbonaceous cathodes for heterogeneous electro-Fenton process: Application to degradation of parabens." *Process Safety and Environmental Protection* 117: 363-371.

## **S**

-----  
Salazar, C., Ridruejo, C., Brillas, E., Yáñez, J., Mansilla, H.D., Sirés, I., 2017. Abatement of the fluorinated antidepressant fluoxetine (Prozac) and its reaction by-products by electrochemical advanced methods. *Appl. Catal. B Environ.* 203, 189–198.

Steter, J.R., Rocha, R.S., Dionísio, D., Lanza, M.R.V., Motheo, A.J., 2014. Electrochemical oxidation route of methyl paraben on a boron-doped diamond anode. *Electrochim. Acta* 117, 127–133.

Steter, J.R., Brillas, E., Sirés, I., 2018. Solar photoelectro-Fenton treatment of a mixture of parabens spiked into secondary treated wastewater effluent at low input current. *Appl. Catal. B Environ.* 224, 410–418.

## **W**

-----  
Wang, J., Wang, S., 2016. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review. *J. Environ. Manage.* 182, 620–640.

## **ANEXE**

**C. Sandu**, M. Popescu, E. Rosales, E. Bocos, M. Pazos, G. Lazar, M.A. Sanromán, Electrokinetic-Fenton technology for the remediation of hydrocarbons historically polluted sites, *Chemosphere* 156 (2016) 347–356.

**Ciprian Sandu**, Marius Popescu, Emilio Rosales, Marta Pazos, Gabriel Lazar, and M. Ángeles Sanromán, 'Electrokinetic Oxidant Soil Flushing: A Solution for in Situ Remediation of Hydrocarbons Polluted Soils', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799 (2017), 1-8.





## Electrokinetic-Fenton technology for the remediation of hydrocarbons historically polluted sites



Ciprian Sandu<sup>a,b</sup>, Marius Popescu<sup>a,b</sup>, Emilio Rosales<sup>a</sup>, Elvira Bocos<sup>a</sup>, Marta Pazos<sup>a</sup>, Gabriel Lazar<sup>b</sup>, M. Angeles Sanromán<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, University of Vigo, Campus As Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo, Spain

<sup>b</sup> Faculty of Engineering, "Mihail Alecsandri" University of Bacau, Căminul Muzicilor 157, 600115 Bacău, Romania

### HIGHLIGHTS

- Hydrocarbons were identified in historically polluted soils.
- Surfactants addition enhanced TPHs removal for *ex situ* treatment.
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is transported from anode through the soil by electrokinetic process.
- Fenton's reactions take place into the soil matrix degrading TPHs *in situ*.
- Enhanced electrokinetic-Fenton treatment shows high removal efficiency.

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 31 March 2016

Received in revised form

30 April 2016

Accepted 30 April 2016

Available online 14 May 2016

Handling Editor: E. Brillas

#### Keywords:

Electrokinetic-Fenton

Hydrogen peroxide

Real polluted soils

Surfactants

### ABSTRACT

The feasibility of the electrokinetic-Fenton technology coupled with surfactants in the treatment of real historically hydrocarbons polluted soils has been studied. The characterisation of these soils from Spain and Romania was performed and identified as diesel and diesel-motor oil spillages, respectively. Moreover, the ageing of the spillages produced by the soil contamination was estimated showing the historical pollution of the sites (around 11 and 20 years for Romanian and Spanish soils, respectively). An *ex-situ* electrochemical treatment was performed to evaluate the adequacy of surfactants for the degradation of the hydrocarbons present in the soils. It was found an enhancement in the solubilisation and removal of TPHs with percentages increasing from 25.7 to 81.8% by the presence of Tween 80 for Spanish soil and from 15.1% to 71.6% for Triton X100 in Romanian soil. Therefore, the viability of coupling enhanced electrokinetic and Fenton remediation was evaluated through a simulated *in-situ* treatment at laboratory scale. The results demonstrated that the addition of the selected surfactants improved the solubilisation of the hydrocarbons and influenced the electroosmotic flow with a slight decrease. The efficiency of the treatment increased for both considered soil samples and a significant degradation level of the hydrocarbons compounds was observed. Buffering of pH coupled with the addition of a complexing agent showed to be important in the treatment process, facilitating the conditions for the degradation reactions that take place into the soil matrix. The results demonstrated the effectiveness of the selected techniques for remediation of the investigated soils.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

### 1. Introduction

The demand for petroleum has been progressively expanded in the last decades, increasing its negative effect on the environment.

Petroleum fuels and oils are complex mixtures of hydrocarbons that vary, not only among the fuel types, but also within each fuel type depending upon manufacturer, geographic location, and seasonal use. The compositions of these products are made up of several hundred hydrocarbon compounds. Once deposited on the surface, these hydrocarbons may persist and bioaccumulate in environmental media and infiltrate into groundwater aquifers via leaching or into surface aquifers by runoff with severe effects on plants, humans, and animals (Amadi et al., 1996; Masakoral et al.,

\* Corresponding author. Department of Chemical Engineering, University of Vigo, Campus As Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo, Spain.  
E-mail address: [sanroman@uvigo.es](mailto:sanroman@uvigo.es) (M.A. Sanromán).

2013; Mykhailova et al., 2013). It is estimated that the levels of TPHs around the highly contaminated sites reach 30%–50% in the surface soil (0–20 cm) (Cunningham et al., 1996; Sun and Zhou, 2007). Many of the possible treatments involve the excavation and removal of the polluted soil for treatment using physical or chemical methods (Juck et al., 2000; Liste and Alexander, 2000). These treatments, although effective, are expensive and implicate extensive site disturbance. Searching for more economical solutions, several *in situ* technologies have been investigated, such as bioremediation and phytoremediation, in which living bacteria, fungi or green plants are used to clean-up the contaminated lands (Mykhailova et al., 2013). However, these biological treatments are characterised by the request of a long treatment time. Several efforts have made and other technologies have been applied, in order to achieve a shortening of time. Soil electrokinetic remediation is an emerging technology than can be applied for different types of soils and a wide variety of pollutants, either organic, inorganic, or mixed contaminants, offering the advantage of a shorter treatment time. The method is relatively safe, effective, easily implemented, economical and flexible, having also the versatility of being applied in soil with moisture ranging from unsaturated to saturated. Moreover, one of the main advantages of this technology is the fact that the process can be applied to low permeability soils, like clays (Pazos et al., 2010; Pérez-Corona et al., 2013).

The soil electrokinetic remediation effectiveness may be diminished by sorption of contaminants on soil particle surfaces and several effects induced by the  $H^+$  and  $OH^-$  generated at the electrodes (Gomes et al., 2012). Recently, its use has evolved to include distinct enhancement techniques and the combination with other technologies in order to overcome the problems detected (Gomes et al., 2012; Pazos et al., 2011; Yeung and Gu, 2011). In the literature, there are several examples of studies that have reported the enhancement of this technique by pH control, chemical conditioning of electrode chamber, as well by addition of facilitating agents (Bocos et al., 2015; Hamed and Bhadra, 1997; Murillo-Rivera et al., 2009; Pazos et al., 2006, 2013; Popov, 1997). Regarding the combination of technologies, several researches have been performed, such as the inclusion of reactive barriers into the soil matrix (Fonseca et al., 2012; Ramírez et al., 2015b; Ruiz et al., 2011) and the integration of bioremediation and phytoremediation (Li et al., 2016; Mao et al., 2016; Ramírez et al., 2015a). Another approach has been the combination of electrokinetic remediation with advanced oxidation processes (AOPs). AOPs are based on the *in situ* generation of hydroxyl radicals, which are very reactive and short-lived oxidants able to destroy target pollutants up to their mineralization or, at least, transform them into harmless or biodegradable products in short treatment times (Rosas et al., 2013). The inclusion of the reactive agents into the soil could be carried out by soil flushing or by the direct addition into the soil. Recently, the addition of Fenton's reagents is considered as a cost-effective method; this technology named electrokinetic-Fenton has been proposed as a solution for the treatment of organic polluted soils (Kim et al., 2009; Ng et al., 2014; Oonnittan et al., 2013; Seo et al., 2015). In this combined technology, the *in situ* generation of hydroxyl radicals takes place due to the decomposition of  $H_2O_2$  by the catalytic action of iron present in the matrix, included and mobilized along the soil by means the electric field action. To improve the process the addition of chelating agents is necessary, such as citric acid, to maintain the iron soluble, as soluble Fe-citrate, which remains available for the Fenton's reaction (Bocos et al., 2015). Moreover, the addition of surfactants in order to enhance the desorption and/or solubilisation of hydrocarbons adsorbed into the soil is also needed.

The majority of these studies have been carried out using models of polluted soils. As it is mentioned by Trellu et al. (2016),

the removal of pollutants in real aged contaminated soils is much more difficult than in spiked samples. This fact may be due to strongest retention mechanisms, increase of the heterogeneity contamination levels or change in the physical-chemical properties (Tang et al., 2013). For this reason, this technique must be tested with different historically contaminated soils.

The objective of this study is to determine the effectiveness of the electrokinetic-Fenton technology in two historically contaminated soils and to evaluate the effect of important key variables such as the surfactant addition. Initially, an experimental set-up for *ex-situ* electrochemical-Fenton treatment was performed, in which the soil was kept in suspension, with the simultaneous addition of  $H_2O_2$  and surfactants (Triton X100 and Tween 80). Based on the preliminary results, the electrokinetic-Fenton assays were carried out in comparison with the traditional electrokinetic process; the influence of soil composition was also determined.

## 2. Material and methods

### 2.1. Reagents

Sodium sulphate and citric acid were obtained from Sigma-Aldrich and hydrogen peroxide 30% w<sup>-1</sup> (110 vol) from Foret. The selected surfactants Triton X100 and Tween 80 were purchased from Panreac and Scharlau, respectively.

### 2.2. Industrial polluted soils

Two historically hydrocarbon contaminated soil samples were collected from areas of elevated industrial activity in the nearby of Bacau (Romania) and Valladolid (Spain). These samples were collected from the topsoil by using an Eijkelkamp sampler. They were kept in polyethylene bags, carried to the laboratory, passed through a sieve (2 mm) and homogenised. Then, the samples were stored at room temperature until their use.

### 2.3. *Ex-situ* and simulated *in-situ* electro-Fenton treatment

The experimental set-ups used in these treatments are shown in Fig. 1a and b.

#### 2.3.1. *Ex-situ* electro-Fenton experiments

Preliminary *ex-situ* electro-Fenton experiments were carried out in order to determine the feasibility of this process with the proposed strategies. Experiments were performed in an electrochemical cylindrical reactor with a working volume of 0.6 L where 22.5 g of the selected soil were mixed with 0.45 L of the selected electrolyte,  $Na_2SO_4$  (0.01 M), and citric acid (0.1 M). The soil sample was maintained in suspension by magnetic stirring avoiding concentration gradients in the cell. The electrodes consisted of a graphite bar and carbon felt (CARBON LORRAINE, France) used as anode and cathode, respectively. Carbon felt was placed on the inner wall of the cell (6 cm × 12 cm), covering the total internal perimeter. A constant potential drop of 5 V was applied using a power supply HP model 3662 (Rosales et al., 2009).  $H_2O_2$  was electrochemically generated via oxygen reduction on the cathode. For this purpose, constant air flow of 1 L min<sup>-1</sup> was distributed in order to achieve the oxygen saturation in the liquid. All the experiments were carried out at ambient temperature.

#### 2.3.2. Simulated *in-situ* electrokinetic-Fenton experiments

Finally, the simulated *in-situ* electrokinetic-Fenton experiments were performed to evaluate the efficiency of this technology applied to two historically hydrocarbon contaminated soils.

Electrokinetic-Fenton was studied using an electrokinetic cell

developed by our research group (Fig. 1b) (Pazos et al., 2011). This set-up consisted of two electrode chambers (working volume 0.3 L) and a central tube (length 100 mm × diameter 32 mm). The soil samples with initial moisture around 40% were compacted manually in the central tube, favouring their homogeneous distribution to avoid preferential paths for the fluid transport. In order to separate the soil samples from the electrode chambers, porous stones and filter papers were used. Graphite bar electrodes were used as anode and cathode and a constant voltage drop ( $3 \text{ V cm}^{-1}$ ) was applied with a power supply HP model 3662 (Pazos et al., 2013).

In all experiments, the electrode flushing solution was  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M) as electrolyte, citric acid (0.1 M) as buffer (pH 2) as well as complexing agent. Furthermore, in the anode compartment  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10%) was added as Fenton's reagent. For the acquisition of electrical parameters over time, we had developed automatic data acquisition software called EK-Data. The purpose of this software is the automatization of the data recording and storing tasks needed for the control of the experiments. Thus, there is a continuous flow of information about the evolution of electrical parameters and electrode chamber pHs in the systems.

#### 2.4. Analytical procedures

For analytical purposes, initial and final soil samples were taken. At the end of the EK-Fenton experiments the soil contained in the central tube was divided into three equal sections named S1 to S3 from anode to cathode (Fig. 1b). Each section was carefully homogenised, and representative samples were taken for the different analytical procedures.

##### 2.4.1. Soil characterisation

Initially, the selected soils were characterised, and organic matter, carbonate and Total Organic Carbon (TOC) were quantified. Moisture, pH, and conductivity were measured in the initial and final samples. The main properties of the studied soils are shown in Table 1.

Total organic carbon (TOC) was determined based on the dichromate method proposed by Schumacher (2002) as difference of total carbon and inorganic carbon (carbonates) measured in a LECO CN-2000 elemental analyser equipped with a LECO CC-100 module.

The soil pH was measured by adding 1 M KCl solution to a dry soil sample in a ratio  $2.5 \text{ mL g}^{-1}$  and after 1 h contact time, pH was measured in the supernatant using a pH meter (Jenway 3520 pH

Meter).

Conductivity determination was accomplished adding 100 mL of distilled water to 20 g of the sample and shaking them for 30 min. Afterwards, suspensions were filtered, and conductivity was measured into the liquid fraction with a conductivity meter Crison Basic 30.

Soil acid buffering capacity was assayed by titration, based on the procedure described by Reddy et al. (1999). A suspension of soil sample in water ( $6.7\% \text{ w v}^{-1}$ ) was stirred for 30 min and the pH was analysed. Successive 1 mL additions of HCl 1 M were made every 30 min and pH was measured thereafter. This procedure was repeated until the pH value was constant. The obtained results were plotted as pH versus HCl added (mL). The results were elucidated in qualitative form, comparing the profiles corresponding to soil sample with those of kaolin, which is commonly known to have low acid buffering capacity.

##### 2.4.2. Identification and quantification of TPHs

TPHs in soil samples were extracted from dry samples by a pressurized solvent extraction system using an OnePSE instrument (Applied Separations Inc.). Briefly, the dry sample was thoroughly mixed with pelletized diatomaceous earth and when a free-flowing powder was obtained it was placed into an extraction vessel in the instrument. The extraction solution was composed of acetone/hexane (1:1, v/v). After four cycles of 5 min at  $175^\circ\text{C}$  and 100 kPa, the extraction was complete and the collected sample was used to determine pollutant concentration. Liquid sample purification, for both identification and quantification of TPHs, was performed by preliminary clean-up, liquid-liquid extraction and florisil column fraction (Dual Layer Florisil/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  6 mL PP SPE Tube, SUPELCO). Hexane was removed in a concentrator (RVC2-25, CHRIST) at  $50^\circ\text{C}$  and samples were dissolved in heptane.

Identification of TPHs was performed using GC Agilent GC 6850 equipped with an HP5 MS capillary column ( $30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ ), operating with hydrogen as carrier gas with a flow of  $1.2 \text{ mL min}^{-1}$ , and coupled to an Agilent MD 5975 mass spectrometer. The GC injector was operated in splitless mode.  $1 \mu\text{L}$  of the organic aliquots were injected using an autosampler. The GC oven was programmed to hold to  $50^\circ\text{C}$  for 1 min, and then raise the temperature at  $8^\circ\text{C min}^{-1}$  until  $320^\circ\text{C}$ , which was held for 10 min.

Quantification of TPHs in the range C10 to C40 was determined in accordance with EN ISO 16703:2011. The samples were analysed using a gas chromatograph GC Agilent 7820A that was equipped

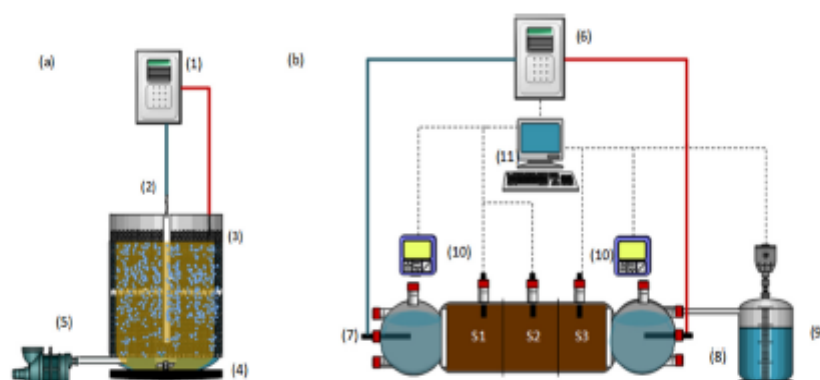


Fig. 1. Experimental set-up. (a) In-situ experiments: (1) power supply, (2) anode, (3) cathode, (4) magnetic stirrer and stirring plate, (5) air inlet; (b) Simulated in-situ experiments: (6) power supply, (7) anode, (8) cathode, (9) electro-osmotic flow reservoir, (10) pH measure, (11) EK-data register system.

**Table 1**  
Soil characterisation.

Parameters	Spanish soil (SP)	Romanian soil (RO)
pH	5.66	6.85
Conductivity ( $\mu\text{S}$ )	510.3	836.7
Organic matter (%)	20.1	13.1
Carbonate (%)	<2.0	<2.0
TOC (%)	11.9	7.6
Cation exchange capacity ( $\text{meq } 100 \text{ g}^{-1}$ )	43.48	50.97
<i>Soil texture</i>		
Gravel (>2 mm)	27.57	16.49
Sand (0.5–2 mm)	59.71	74.57
Silt (0.062–0.5 mm)	9.86	11.65
Clay (0–0.063 mm)	0.00	0.17
<i>Metals (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</i>		
As	10.40	6.70
Co	3.73	12.60
Cr	10.40	27.17
Cu	21.57	17.80
Fe	8911.00	18,220.00
Mn	176.00	533.13
Ni	8.23	23.73
Zn	104.50	53.47
Ba	39.97	109.35
Ca	3817.33	2849.67
Mg	2090.67	3218.67
Na	1577.67	2238.33
<i>Total Petroleum Hydrocarbons (<math>\text{mg kg}^{-1}</math>)</i>		
TPH	80,356.42	45,557.10

with a flame ionization detector (FID). The hydrocarbons were separated in an HP5 column (30 m  $\times$  0.32 mm i.d.  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ). The detector was scheduled at a temperature of 325  $^{\circ}\text{C}$ , and the used thermal ramps were as follows: initial temperature of 40  $^{\circ}\text{C}$  for 1 min followed by a gradient of 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  until a temperature of 60  $^{\circ}\text{C}$  to be maintained for 2 min, and then, another gradient of 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  until a final temperature of 325  $^{\circ}\text{C}$  maintained during 5 min. The used carrier gas was high purity air, hydrogen and nitrogen, with a flow of 200, 30 and 25  $\text{mL min}^{-1}$ , respectively. Finally, the injection volume was 1  $\mu\text{L}$  and a split injection mode was employed.

#### 2.4.3. Heavy metal concentration

Previously to the determination of the metal concentration, acid digestions of the soil samples were performed according to the Danish standard DS 259. Metals analyse was done using a Perkin Elmer Optima 4300 DV Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES).

#### 2.4.4. Hydrocarbons ageing

The ageing of the diesel fuel hydrocarbons in the soil was calculated according to Kaplan et al. (1997) (Eq. (1)) based on the statistical analysis reported by Christensen and Larsen (1993):

$$\text{Age of diesel fuel (y)} = -8.4 \cdot (C_{17}/\text{pristane}) + 19.8 \quad (1)$$

where the  $C_{17}/\text{pristane}$  is the relation between hydrocarbon with a number of C equal to 17 and the pristane content.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Historically hydrocarbon contaminated soil samples characterisation

Both contaminated soil samples from Spain (SP) and Romania (RO) had a dark colour with a slight diesel odour and contained stones and debris. For this reason, homogenised soil samples were obtained after to pass the samples through a 2-mm standard sieve.

The chemical characterisation of homogenised soil samples, in terms of their heavy metals and TPHs content was performed (Table 1). Hydrocarbon contamination involves a complex mixture of compounds and their behaviour in the subsoil is defined by the physical and chemical characteristics of these compounds and the affected soil. Table 1 shows the TPHs content in the different soil samples reaching values substantially higher than those reported as threshold values by Spanish and Romanian legislations: 50  $\text{mg kg}^{-1}$  in the Real Decreto 9/2005 (Ministerio de Presidencia, 2005) and 500–2000  $\text{mg kg}^{-1}$  in the Order 756/1997 (Ministerul Apelor, Padurilor si Protectiei Mediului, 1997), respectively.

The identification and quantification of the hydrocarbons contained in the soil can be used as fingerprint of pollution in industrial sites and it was performed by GC-MS and GC-FID (Table 2). The obtained results indicated different pollution sources in the selected soils. The analysis of the hydrocarbons conducted to the identification of n-alkanes and isoprenoids as components of the selected soils. Among them, the SP soil contained mainly hydrocarbons from  $C_{10}$  to  $C_{20}$  which are related to diesel fuel. Meanwhile, the RO soil presented a wide distribution of the hydrocarbons ( $C_{10}$ – $C_{40}$ ) with origin in both diesel fuel and motor oil. It is important to highlight the high risk associated with the hazardousness of these hydrocarbons and their wide range of chemical properties such as low water solubility (Table 2) that significantly influence the efficiency of the remediation processes.

It is known that the passive biodegradation rates of diesel in soils are quite uniform; therefore, the changes in composition can be used for estimating the age of the diesel contamination (Christensen and Larsen, 1993). In the literature is reported that the composition of the highly degraded fuels is dominated by isoprenoids, meanwhile n-alkanes dominate the fresh fuels composition. This is because biodegradation of the isoprenoids is slower than n-alkanes. Therefore, the abundance ratio of n-alkanes to isoprenoids changes over time, when biodegradation is happening previously to the sampling, can be used for estimating the age of the diesel fuel in the soils. Based on the Christensen and Larsen (1993) study, the estimation of the age of the diesel fuel in the soils was performed. The SP diesel fuel exhibited the oldest ageing

of the selected soils (19.7 years old) and demonstrated to be a historically polluted soil. However, the RO diesel fuel in soil showed an estimated ageing around 11 years old. In addition, the possible natural biodegradation of the pollutants can be evaluated through the  $C_{17}$ /pristane and  $C_{18}$ /phytane ratio (Weiner, 2009). The high amount of pristane and phytane detected in SP soil conducted to a ratio lower than 1.0 for both of them and demonstrated that some biodegradation process had occurred in the soils previously to be collected. A similar behaviour could be concluded from the calculated ratio in RO soil where quite similar concentrations of the described *n*-alkanes ( $C_{17}$  and  $C_{18}$ ) and isoprenoids (pristane and phytane) were detected. It can be concluded that there has been produced a leakage of diesel/gasoline in the two soils. In addition, these results confirm that the soil samples used in this study came from two historically hydrocarbon contaminated soils.

Regarding the metal content, the RO soil exhibited a higher total metal concentration than SP (Table 1). It is important to point out that in both soils was detected a high concentration of iron, manganese, zinc and magnesium that could be used to act as the catalyst for the Fenton's reaction (Fernández de Dios et al., 2015; Pimentel et al., 2008). However, the high concentration of iron in both soil samples makes them more adequate to have Fenton's reactions into the soil matrix.

When the soil samples are polluted by heavy metals, the acid buffering capacity has a great influence on the remediation process, due to desorption of metal pollutants from soil is favoured at low pH. It is known that kaolin has a low acid buffering capacity (Saichek and Reddy, 2003). For this reason, the acid buffering capacity of kaolin was compared with the profiles of both samples (Fig. SM1, supplementary materials). Although the RO soil has a similar initial pH, it was detected, compared to the kaolin

behaviour, a slight pH change in the suspension. Similar behaviour was exhibited by the SP soil. The pH of both soil samples decreased practically constant with the HCl addition. Acid pH around 4 was slightly kept after the addition of 20 meq 100 g<sup>-1</sup> of HCl. In order to keep an acid environment into the soil to favour the metal solubilisation and Fenton's reactions, the addition of complexing agents, such as citric acid, is necessary to improve the metal availability for remediation process.

In addition, the electrical conductivity value can be used to extract information on the behaviour of the soil under the electric field action. In this study, the soil has high conductivity (Table 1); therefore, it is expected that the low electrical resistance favour the electrokinetic treatment.

### 3.2. Ex-situ electro-Fenton experiments

The electrokinetic removal of pollutants from soils is a promising *in-situ* remediation technology. However, the success of this technique is highly dependent on the ability of the pollutants to migrate under the electric field action. Notably, it is essential that the contaminated species are desorbed from the soil matrix and converted into a soluble or dissolved state (Hamdan et al., 2014). Thus, the low water solubility of the hydrocarbons present in the soil samples (Table 1) makes difficult their availability to be transported or dissolved. In addition, when the electric field is applied to a soil several phenomena take place such as electrochemical reactions, generation of flow processes and pH gradient, mobility, sorption, desorption, precipitation of pollutants, complexation. Therefore, in order to improve the removal efficiency and guarantee an optimal performance, it is necessary to use enhanced techniques to overcome these problems and control the

**Table 2**  
Hydrocarbon compounds identified by GC-MS in the selected soil samples. Water solubility (<sup>a</sup>Shaw and Macynski, 2009; <sup>b</sup>European Chemicals Agency, 2016).

Compounds	Abbrev.	Number of C	Ret. time (min)	$\frac{A_{\text{identified}}}{\sum A_{\text{identified}}} \cdot 100$		Water solubility (mg L <sup>-1</sup> )	
				RO (%)	SP (%)		
Diesel (C <sub>10</sub> to C <sub>20</sub> )	Tetradecane	TDE	14	11.68	2.04	<0.10	
	2,6,10-Trimethyltridecane (Farnesane)	DDE	15	12.66	1.30	3.14	
	Pentadecane	PDE	15	13.25	3.53	<0.10	
	Hexadecane	HDE	16	14.73	4.80	–	
	2,6,10-Trimethylpentadecane (Norpristane)	PDI	18	15.41	2.37	13.23	
	Heptadecane	HPE	17	16.14	5.36	<0.10	
	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (Pristane)	PDP	19	16.22	5.23	37.72	
	Octadecane	ODE	18	17.47	4.72	<0.10	
	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (Phytane)	HDP	20	17.59	2.33	37.15	
	Nonadecane	NDE	19	18.75	4.94	8.55	
	Eicosane	ECO	20	19.97	4.63	–	
	Motor oil (C <sub>21</sub> to C <sub>40</sub> )	Henicosane	HIO	21	21.13	4.85	–
		Docosane	DCO	22	22.25	4.25	–
Tricosane		TCO	23	23.32	4.31	–	
Tetracosane		TTCO	24	24.35	4.29	–	
Pentacosane		PCO	25	25.34	4.46	–	
Hexacosane		HCO	26	26.30	3.99	–	
Heptacosane		HPCO	27	27.24	4.17	–	
Octacosane		OCO	28	28.12	4.18	–	
Nonacosane		NCO	29	28.98	4.59	–	
Triacosane		TC	30	29.82	4.26	–	
hentriacontane		HTC	31	30.63	3.40	–	
28-Nor-17(H)-hopane (Moretane)		NHO	29	30.91	1.18	–	
Dotriacontane		DTC	32	31.41	2.38	–	
Tritriacontane		TTC	33	32.17	1.55	–	
Tetraatriacontane		TTTC	34	32.92	1.49	–	
Pentatriacontane		PTC	35	33.64	1.39	–	
Hexatriacontane		HTC	36	34.34	1.13	–	
Heptatriacontane	HPTC	37	35.03	1.10	–		
Octatriacontane	OTC	38	36.66	0.65	–		

<sup>a</sup> $A_{\text{identified}}$  = Chromatogram peak area for each hydrocarbon.

**Table 3**  
TPHs degradation levels after 24 h by *ex-situ* electro-Fenton treatments. All the assays were performed with voltage 5 V, 0.01 M  $\text{MnSO}_4$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$  and 0.1 M citric acid.

Experiment	Soil	Surfactant (1%)	Removal (%)
1	SP	–	25.7
2	SP	Tween 80	81.8
3	SP	Triton X100	76.2
4	RO	–	15.1
5	RO	Tween 80	58.8
6	RO	Triton X100	71.6

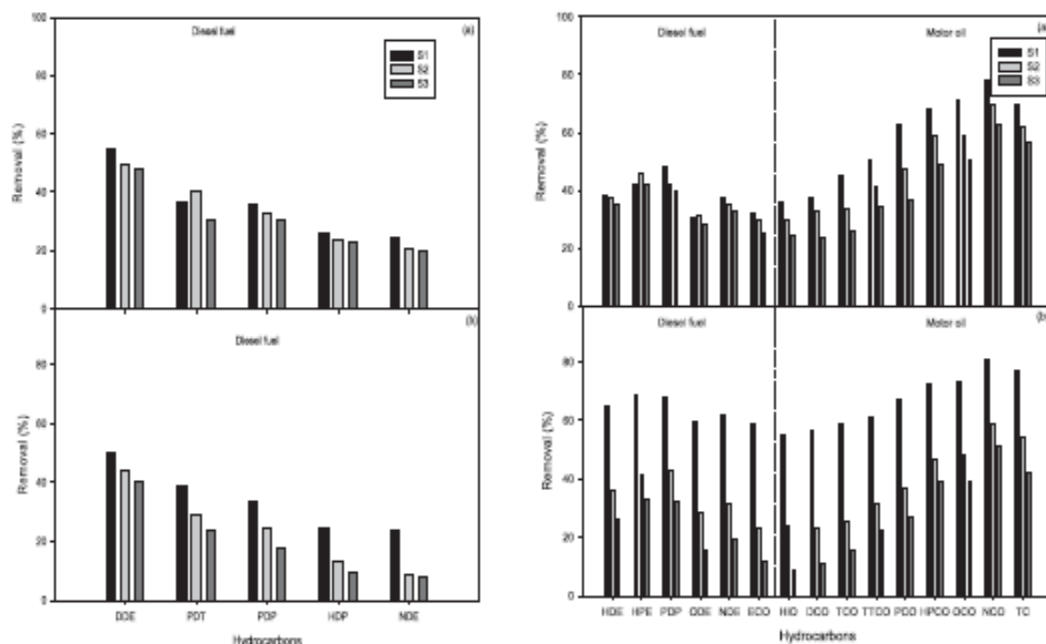
removal process (Yeung and Gu, 2011).

In this study, it is designed the action on three key points: i) to solubilize the adsorbed hydrocarbons from the soil particles surfaces facilitating their mobility and the oxidation reactions; ii) to control the pH in the system keeping the soil pH at a desirable level to favour the Fenton's reactions and electroosmotic flow and to avoid the precipitation of the metallic species; and iii) complexation of iron present into the soil to maintain part of it soluble, in the medium, allowing the reaction with hydrogen peroxide. Based on our previous study (Bocos et al., 2015), to obtain the desirable conditions in the last two actions, in all experiments, a solution of citric acid (0.1 M) has been used as enhanced technique. Moreover, the choice of a suitable surfactant, able to convert into a soluble state the hydrocarbons present in the soil sample, is crucial to achieve successful removal efficiency. For this reason, two non-ionic surfactants, Tween 80 and Triton X100, have been evaluated at the concentration determined as optimal for removal of polycyclic aromatic hydrocarbon from spiked contaminated kaolinite samples (Alcántara et al., 2009). Non-ionic surfactants were chosen because of their higher solubilisation capacities; these surfactants do not bear an electrical charge and are less sensitive to electrolytes than ionic surfactants (Pazos et al., 2011). Furthermore, these

surfactants are biodegradable (Prieto and Calvo, 2013) and they are cheaper than other cationic or anionic ones.

Based on the results of Mousset et al. (2014), in the complex formed between Tween 80 and phenanthrene, the phenanthrene is trapped in the micelle core, leading to a lower availability toward oxidizing species. Consequently, hydroxyl radicals have to degrade the micelle before degrading the contaminant. For this reason, preliminary *ex-situ* electro-Fenton experiments were performed to evaluate the ability of Tween 80 and Triton X100 to solubilize and to degrade the hydrocarbons present in both historically hydrocarbon contaminated soils. Thus, a comparative study between *ex-situ* electro-Fenton treatment in presence or absence of surfactants was done. The experiments were carried out under a voltage drop of 5 V taking into account that this value was determined as optimum in previous study developed by Iglesias et al. (2013). In that study, the chemical oxygen demand reduction and energy consumption were studied and the results demonstrate that high voltages increase the degradation rate, however it is also the main factor that has an influence on energy consumption. Therefore, it is necessary to take a compromise solution in which the voltage permits the operation at adequate degradation rate with low energy consumption.

As can be seen in Table 3, it is clear that for both soil samples the best results were obtained when the process was carried out in the presence of surfactants. The removal percentages obtained after 24 h of treatment with out surfactant were 25.7 and 15.1% for SP and RO soil samples, respectively. These removal levels were enhanced by the presence of Tween 80 for SP soil (up to 81.8%) and Triton X100 for RO soil (up to 71.6%). In all experiments, negligible hydrocarbon concentration was detected in the liquid medium. It is remarkable the higher removal level obtained for the SP soil in comparison to RO soil. This fact could be explained based on the different composition of both soil samples. As it was mentioned



**Fig. 2.** Degradation of representative hydrocarbons (S1, black; S2, light grey; S3, dark grey) in SP (right) and RO (left) soil sample: (a) electrokinetic-Fenton + Tween 80 and (b) electrokinetic-Fenton + Triton X100 (working conditions: 3 V  $\text{cm}^{-1}$ , 0.1 M citric acid, 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

before, the SP soil contained mainly hydrocarbons from C<sub>10</sub> to C<sub>20</sub> while the RO soil presented a wide distribution of the hydrocarbons from C<sub>10</sub> to C<sub>40</sub>. For this reason, although the TPHs content of SP is higher than the RO its narrow composition in different hydrocarbons favours the solubilisation of these compounds and consequently favours that the oxidation reactions take place.

Based on the aforementioned results, the next step was the evaluation of the potential of coupling electrokinetic remediation with other remediation technique such as Fenton oxidation to provide further improvement for pollutants removal and to enhance their individual remediation efficiencies.

### 3.3. Simulated in-situ electrokinetic-Fenton experiments

Electrokinetic-Fenton experiments were performed by applying 3 V cm<sup>-1</sup> between two graphite bars, the selection of this voltage was based on previous studies (Pazos, 2007) in which was concluded that low voltages increase the treatment time and high voltages provoke elevate energy consumptions. In the experiments, a solution of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 M), citric acid (0.1 M) and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10%) was used as flushing fluid. In the enhanced experiments, at this solution, Tween 80 or Triton X-100 was added at final concentration of 1%. During electrokinetic-Fenton process, several parameters such as electrical current, electroosmotic flow and pH and hydrocarbons content in the electrode chambers were monitored. After the treatment, pH, conductivity, hydrocarbons content and heavy metal concentration in three soil sections (near to anodic S1, central S2 and near to cathodic section S3) were evaluated (Fig. 1).

In both soil samples, degradation values lower than 10% were achieved when the electrokinetic-Fenton experiments were developed without the addition of surfactant. However, these values have been increased by the addition of surfactants (Fig. 2). Usually, in previous studies the results only show the conversion of total TPHs. However, to analyse which kinds of hydrocarbons are more affected by the treatment, the most representative compounds found in the initial samples have been evaluated. For the selection of these hydrocarbons, it was calculated the ratio between the area of the specific compound and the sum of areas of all identified compounds, and it was only considered those with equal or higher percentages than 4% (Table 2).

Fig. 2 summarizes the removal efficiency, in terms of percentage, of these most representative hydrocarbons. It is clearly observed a significant reduction of the TPH in both soils in the section S1 using both surfactants. The degradation showed the lowest value in the section S3. When the comparison is performed considering the TPH content in the soils, the behaviour is different between the SP and RO soils displaying different profiles. It can be observed that the lowest removal values are related to those compounds which demonstrated to be initially in highest proportions in soils (Table 2).

#### 3.3.1. Enhanced electrokinetic-Fenton treatment of SP samples

In both enhanced treatments using Tween 80 and Triton X100, it was observed the same pattern in which DDE (C<sub>15</sub>) is the hydrocarbon with the higher removal level, and NDE (C<sub>19</sub>) is the more resilient to the treatment (Fig. 2). In addition, the hydrocarbons content analyse from each section revealed the high degradation of S1 in comparison to S2 and S3. This fact can be explained by the inclusion of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> only in the anode chamber to be mobilized by the electroosmotic flow along the soil to start the Fenton's reactions. In addition, the solubilized hydrocarbons are also transported from anode towards cathode by electroosmotic flow, slightly increasing the concentration in the section closer to the cathode chamber. In these experiments, near constant electroosmotic flow rates around 45.38 and 42.25 cm day<sup>-1</sup> were measured for the treatment with

Tween 80 and Triton X100, respectively. The polar balance of a surfactant is reflected by its hydrophile-lipophile balance (15.4 and 13.5 for Tween 80 and Triton X100, respectively) and this parameter is in a linear relationship with the dielectric constant of the surfactant (Gorman and Hall, 1963). It is known that according to the Helmholtz-Smoluchowski theory, the electroosmotic flow is decreased when the dielectric constant decreases and it may be responsible for the lower electroosmotic flow of Triton X100 in relation to Tween 80.

As can be seen in Fig. 3, both experiments followed similar electric current profiles with some fluctuations. Initially, the electric current increased due to the solubilisation of the ionic species from the soil samples that are mobilized under the effect of the electric field and migrate towards the opposite charged electrode. This trend is depleted as they electromigrate and move into the electrode chambers. A decrease in the slope of current intensity along the time with fluctuations is recorded, which could be due to the changes in the solution chemistry and to reactions that take place in the soil matrix.

Fig. 4a depicts the pH and metal (Fe, Mg, Zn, and Mn) distribution in the soil after treatment. In this case, for all assays, citric acid allowed keeping the pH at an appropriate level, around 3, along the soil in the electrokinetic cell. At this pH value, the solubility of iron species and the Fenton's reactions are favoured. In addition, as it was aforementioned, these soil samples have a low acid buffering capacity and so it can be easily acidified. This acid environment forces the pollutants to remain in the interstitial

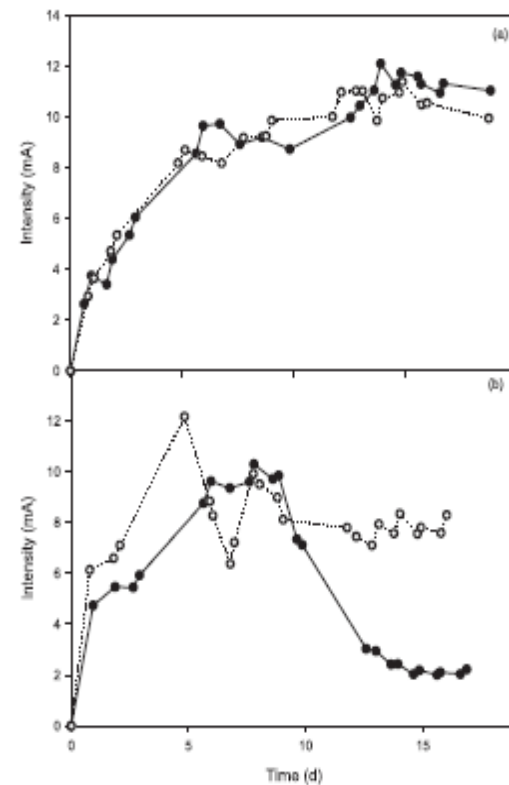
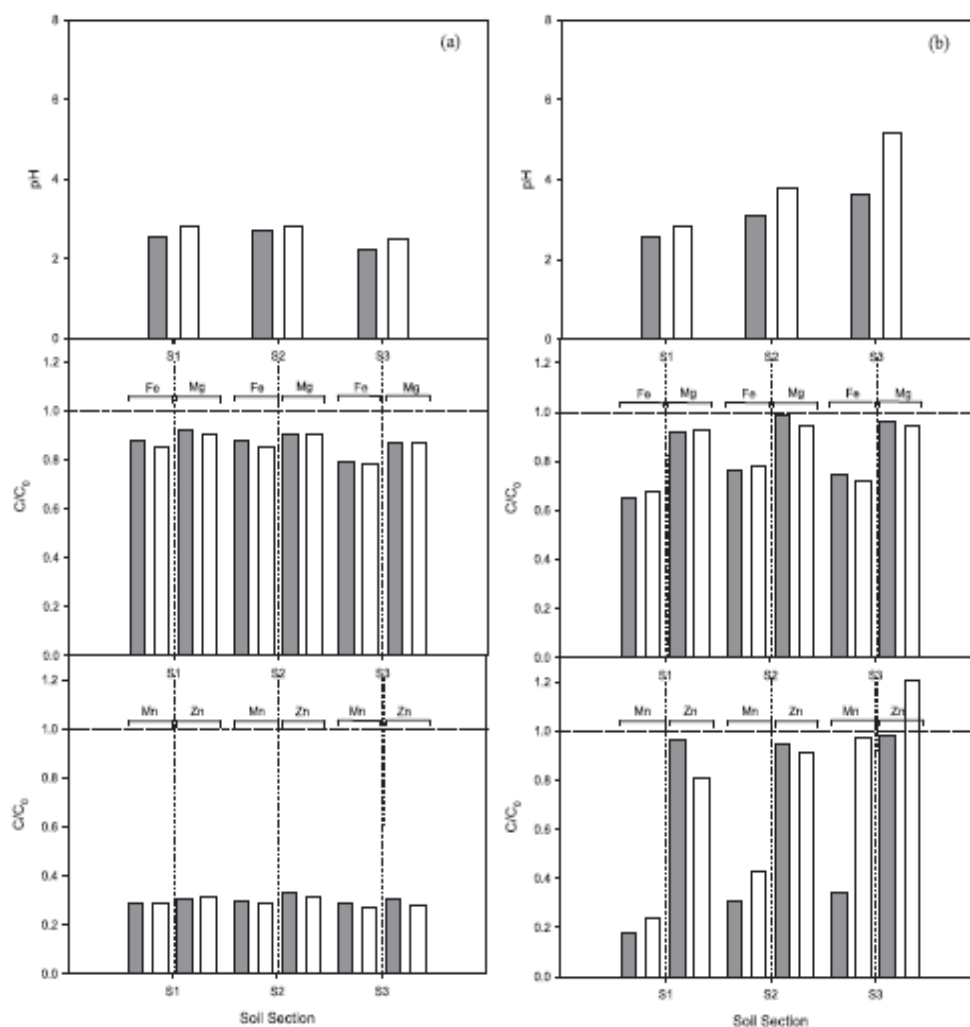


Fig. 3. Electric current profiles for (○) electrokinetic-Fenton + Tween 80 and (●) electrokinetic-Fenton + Triton X100 to (a) SP and (b) RO soil samples.



**Fig. 4.** pH profiles and metal distribution ( $C/C_0$ ) in (a) SP soil and (b) RO soil sections after the electrokinetic-Fenton soil experiments in the different soil sections after the selected treatments: (dark grey) electrokinetic-Fenton + Tween 80 and (white) electrokinetic-Fenton + Triton X100.

solution and then, they are transported towards the electrode chamber fostered by the action of the electric field (Ribeiro et al., 2005). This fact can explain the similar metal distribution found in both treatments.

### 3.3.2. Enhanced electrokinetic-Fenton treatment of RO samples

Regarding the electrokinetic-Fenton treatment of RO samples using Tween 80, the results showed a similar pattern with SP samples, with a slightly high degradation of S1 in comparison to S2 and S3 (Fig. 2). However, when Triton X100 has been used, the differences were higher in all hydrocarbons. This behaviour can be explained after the evaluation of metal distribution in soil. As can be observed in Fig. 4h, the metal distributions when Tween 80 was added were quite similar. However, after the treatment using Triton X100 in flushing fluid, the accumulation of Mn and Zn in the last

sections indicates that the metals are precipitated into the soil due to the increase of the pH value (from 3 to 5). In addition, the electroosmotic flow was depleted after 15 d. Until that moment, near constant electroosmotic flow rates around 56.98 and 52.84  $\text{cm d}^{-1}$  were recorded for the treatment with Tween 80 and Triton X100, respectively. This fact it is also detected in the profile of electric current (Fig. 4b). Initially, due to the high metallic content of RO samples, the electric current presented a higher slope than SP samples. However, in the case of treatment with Triton X100 after 10 d, the electric current decreases because of the precipitation of metals into the soil matrix causing the reduction of transport species through the soil. These results are in concordance with the results obtained by Pazos et al. (2008, 2009). In their electrokinetic treatments, the appearance of precipitates goes down the transport of species present into the soil, reducing the efficiency of the



treatment. Therefore, based on these results, when the soil has high metal content, high citric acid concentration or the use of a pH control system are requested in order to avoid the increase of soil pH and the precipitation of the metallic species into the soil.

#### 4. Conclusions

Several conclusions can be drawn from this experimental study on surfactant-enhanced extraction and degradation of hydrocarbons from historically polluted soils. The utilisation of Tween 80 and Triton X100 as surfactants has achieved the highest performance in the *ex-situ* treatment for SP and RO soil samples, respectively. These facts were also confirmed for the simulated *in-situ* electrokinetic-Fenton treatments. The buffering of pH, coupled with the addition of a complexing agent demonstrated to be necessary for the *in-situ* treatment to facilitate the availability of metals, to avoid their precipitation into the soil and to favour the transport of hydrogen peroxide agents.

Electrokinetic Fenton has been successfully combined with surfactants in order to get an *in-situ* decontamination of the historically polluted soils, and further studies are required in order to scale up the process.

#### Acknowledgments

This research has been funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness, Xunta de Galicia and ERDF Funds (Projects CTM2014-52471-R and GRC 2013/003). The authors would like to thank to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for the financial support of Marta Pazos under the Ramón y Cajal program and Elvira Bocos under the FPI program, Xunta de Galicia for financial support of the researcher Emilio Rosales under a postdoctoral grant and to the European Union for the financial support of Ciprian Sandu and Marius Popescu under the Erasmus + program.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.133>.

#### References

Alcántara, M.T., Gómez, J., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2009. PAHs soil decontamination in two steps: desorption and electrochemical treatment. *J. Hazard. Mater.* 166, 462–468.

Anadi, A., Abbey, S.D., Nima, A., 1996. Chronic effects of oil spill on soil properties and microflora of a rainforest ecosystem in Nigeria. *Water Air Soil Pollut.* 86, 1–11.

Bocos, E., Fernández-Costas, C., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2015. Removal of PAHs and pesticides from polluted soils by enhanced electrokinetic-Fenton treatment. *Chemosphere* 125, 168–174.

Christensen, L.R., Larsen, T.H., 1993. Method for determining the age of diesel oil spills in the soil. *Ground Water Monit. Rem.* 13, 142–149.

Cunningham, S.D., Anderson, T.A., Schwab, A.P., Hsu, F.C., 1996. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. *Adv. Agron.* 56, 55–114.

European Chemicals Agency, 2016. 2,6-Di-Trimethyldecane.

Fernández de Dios, M.A., Rosales, E., Fernández-Fernández, M., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2015. Degradation of organic pollutants by heterogeneous electro-Fenton process using Mn-alginate composite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90, 1439–1447.

Fonseca, B., Pazos, M., Tavares, T., Sanromán, M.A., 2012. Removal of hexavalent chromium of contaminated soil by coupling electrokinetic remediation and permeable reactive barriers. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 1800–1808.

Gomes, H.I., Dias-Ferreira, C., Ribeiro, A.B., 2012. Electrokinetic remediation of organochlorines in soil: enhancement techniques and integration with other remediation technologies. *Chemosphere* 87, 1077–1090.

Gorman, W.G., Hall, G.D., 1963. Use of dielectric constants in the classification of surfactants. *J. Pharm. Sci.* 52, 442–446.

Hamdan, S.H., Molelelewa, G.F., Van der Bruggen, B., 2014. Electrokinetic remediation technique: an integrated approach to finding new strategies for restoration

of saline soil and to control seawater intrusion. *ChemElectroChem.* 1, 1104–1112.

Hamid, J.T., Bhadra, A., 1997. Influence of current density and pH on electrokinetics. *J. Hazard. Mater.* 55, 279–294.

Iglesias, O., de Dios, M.A.F., Rosales, E., Pazos, M., Sanromán, M.A., 2013. Optimisation of decolourisation and degradation of Reactive Black 5 dye under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 2172–2183.

Jack, D., Charles, T., Whyte, L.G., Greer, C.W., 2000. Polyphasic microbial community analysis of petroleum hydrocarbon-contaminated soils from two northern Canadian communities. *FEMS Microbiol. Ecol.* 33, 241–249.

Kaplan, I.R., Galperin, Y., Lu, S., Lee, R., 1997. Forensic environmental geochemistry: differentiation of fuel-types, their sources and release time. *Org. Geochem.* 27, 289–317.

Kim, J.H., Kim, J.Y., Kim, S.S., 2009. Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl in the anode purging solution for the electrokinetic-Fenton remediation of soil contaminated with phenanthrene. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 44, 1111–1119.

Li, T., Wang, Y., Guo, S., Li, X., Xu, Y., Wang, Y., Li, X., 2016. Effect of polarity-reversal on electrokinetic enhanced bioremediation of Pyrene contaminated soil. *Electrochim. Acta* 187, 567–575.

Liste, H.H., Alexander, M., 2000. Plant-promoted pyrene degradation in soil. *Chemosphere* 40, 7–10.

Mao, X., Han, F.X., Shao, X., Guo, X., McComb, J., Arslan, Z., Zhang, Z., 2016. Electrokinetic remediation coupled with phytoremediation to remove lead, arsenic and cesium from contaminated paddy soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 125, 16–24.

Masakawa, K., Yao, J., Gao, H., Chandankore, R., Wang, J., Cai, M., Liu, H., Choi, M.M.F., 2013. Phytotoxicity of long-term total petroleum hydrocarbon-contaminated soil – a comparative and combined approach. *Water Air Soil Pollut.* 224, 1–12.

Ministerul Apelor, Padurilor si Protectiei Mediului, 1997. Ordin Nr. 756 din 3 noiembrie 1997 pentru aprobarea Regulamentari privind evaluarea polarii mediului, Romania (accessed 21.04.16). <http://legislatie.just.ro/Public/DetaliuDocument/13572>.

Ministerio de Presidencia, Madrid, 2005. Real Decreto 9/2005, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados, Spain (accessed 21.04.16). [https://www.boe.es/diario\\_boe/txt.php?id=BOE-A-2005-805](https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-2005-805).

Mousser, E., Oturan, N., van Hullebusch, E.D., Guibaud, G., Esposito, G., Oturan, M.A., 2014. Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process – study of soil washing recycling possibilities and environmental impact. *Water Res.* 48, 306–316.

Murillo-Rivera, B., Labastida, I., Barrón, J., Oropeza-Guzmán, M.T., González, I., Teutli-León, M.M., 2009. Influence of anolyte and catholyte composition on TPHs removal from low permeability soil by electrokinetic reclamation. *Electrochim. Acta* 54, 2119–2124.

Mykhailova, L., Rochez, T., Luchenko, V., 2013. Distribution and fractional composition of petroleum hydrocarbons in roadside soils. *Appl. Environ. Soil Sci.* 2013, 1–6.

Ng, Y.S., Sen Gupta, B., Hashim, M.A., 2014. Stability and performance enhancements of electrokinetic-Fenton soil remediation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 13, 251–263.

Oonnittan, A., Isozari, P., Sillanpää, M., 2013. Effect of polarity reversal on hexachlorobenzene removal during electrokinetic Fenton process. *J. Environ. Eng.* 139, 1228–1232.

Pazos, M., 2007. Aplicación de técnicas electrocinéticas en el tratamiento de suelos contaminados (Thesis). University of Vigo.

Pazos, M., Sanromán, M.A., Cameselle, C., 2006. Improvement in electrokinetic remediation of heavy metal spiked kaolin with the polarity exchange technique. *Chemosphere* 62, 817–822.

Pazos, M., Gouveia, S., Sanromán, M.A., Cameselle, C., 2008. Electromigration of Mn, Fe, Cu and Zn with citric acid in contaminated clay. *J. Environ. Sci. Health Part A Toxic. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 43, 823–831.

Pazos, M., Alcántara, M.T., Cameselle, C., Sanromán, M.A., 2009. Evaluation of electrokinetic technique for industrial waste decontamination. *Sep. Sci. Technol.* 44, 2304–2321.

Pazos, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., Sanromán, M.A., 2010. Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: a review. *J. Hazard. Mater.* 177, 1–11.

Pazos, M., Alcántara, M.T., Rosales, E., Sanromán, M.A., 2011. Hybrid technologies for the remediation of diesel fuel polluted soil. *Chem. Eng. Technol.* 34, 2077–2082.

Pazos, M., Iglesias, O., Gómez, J., Rosales, E., Sanromán, M.A., 2013. Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic-Fenton technology. *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 932–937.

Pérez-Corona, M., Beltrán, E.D., Castro, S., Corona, J.L., Cárdenas, J., Bustos, E., 2013. Electroremediation of hydrocarbon-contaminated Vertisol type soil employing different electrode configurations. *Sustain. Environ. Res.* 23, 285–288.

Pimentel, M., Oturan, N., Desort, M., Oturan, M.A., 2008. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Appl. Catal. B Environ.* 83, 140–149.

Popov, K.I., 1997. Influence of chelating agents on the electrokinetic potential of the clay fraction of soddy-podzolic soils. *Colloid J. Russ. Acad. Sci.* 59, 212–214.

Prêto, C., Calvo, I., 2013. Performance of the biocompatible surfactant Tween 80, for the formation of microemulsions suitable for new pharmaceutical processing. *J. Appl. Chem.* 1–10, 580356.

- Ramírez, E.M., Camacho, J.V., Rodrigo, M.A., Calizares, P., 2015a. Combination of bioremediation and electrokinetics for the in-situ treatment of diesel polluted soil: a comparison of strategies. *Sci. Total Environ.* 533, 307–316.
- Ramírez, E.M., Jiménez, C.S., Camacho, J.V., Rodrigo, M.A.R., Calizares, P., 2015b. Feasibility of coupling permeable bio-barriers and electrokinetics for the treatment of diesel hydrocarbons polluted soils. *Electrochim. Acta* 181, 192–199.
- Reddy, K.R., Donahue, M., Saichek, R.E., Sasaoka, R., 1999. Preliminary assessment of electrokinetic remediation of soil and sludge contaminated with mixed waste. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 49, 823–830.
- Ribeiro, A.B., Rodríguez-Mazoto, J.M., Matos, E.P., Gomes, H., 2005. Removal of organic contaminants from soils by an electrokinetic process: the case of atrazine. *Experimental and modeling. Chemosphere* 59, 1229–1239.
- Rosales, E., Pazos, M., Longo, M.A., Sanromán, M.A., 2009. Influence of operational parameters on electro-Fenton degradation of organic pollutants from soil. *J. Environ. Sci. Heal. A* 44, 1104–1110.
- Rosas, J.M., Vicente, F., Sagullo, E.G., Santos, A., Romeo, A., 2013. Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: kinetic model of diuron degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 144, 252–260.
- Ruiz, C., Anaya, J.M., Ramírez, V., Alba, G.I., García, M.G., Camillo-Chávez, A., Teutli, M.M., Bustos, E., 2011. Soil arsenic removal by a permeable reactive barrier of iron coupled to an electrochemical process. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 548–560.
- Saichek, R.E., Reddy, K.R., 2003. Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil. *Chemosphere* 51, 273–287.
- Schumacher, B.A., 2002. Methods for the Determination of Total Organic Carbon (TOC) in Soils and Sediments, EMASC-001. Environmental Sciences Division National, US Environmental Protection Agency, Las Vegas.
- Seo, S.J., Kim, J.H., Shin, J.W., Park, J.Y., 2015. Treatment of artificial and real co-contaminated soil by an enhanced electrokinetic-Fenton process with a soil flushing method. *Water Air Soil Pollut.* 226, 1–14.
- Shaw, D.G., Macynski, A., 2006. IUPAC-NIST solubility data series. 81 Hydrocarbons with water and Seawater—Revised and updated. Part 11. C13–C36 hydrocarbons with water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35, 687–784.
- Sun, F.H., Zhou, Q.X., 2007. Metal accumulation in the polychaete *Hediste japonica* with emphasis on interaction between heavy metals and petroleum hydrocarbons. *Environ. Pollut.* 149, 92–98.
- Tang, J., Lu, X., Sun, Q., Zhe, W., 2013. Aging effect of petroleum hydrocarbons in soil under different attenuation conditions. *Agric. Ecosyst. Environ.* 149, 109–117.
- Trellu, C., Mousset, E., Pechaud, Y., Huguenot, D., van Hullebusch, E.D., Esposito, G., Oturan, M.A., 2016. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: a critical review. *J. Hazard. Mater.* 306, 149–174.
- Weiner, E.R., 2009. General properties of nonaqueous phase liquids and the behavior of light nonaqueous phase liquids in the subsurface. In: Weiner, E.R. (Ed.), *Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide* Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Yeung, A.T., Gu, Y.Y., 2011. A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 195, 11–29.



## Electrokinetic oxidant soil flushing: A solution for *in situ* remediation of hydrocarbons polluted soils



Ciprian Sandu<sup>a,b</sup>, Marius Popescu<sup>a,b</sup>, Emilio Rosales<sup>a</sup>, Marta Pazos<sup>a</sup>, Gabriel Lazar<sup>b</sup>,  
M. Ángeles Sanromán<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, University of Vigo, Campus As Lagoas-Marcosende, 36310 Vigo, Spain

<sup>b</sup> Faculty of Engineering "Vasile Alecsandri" University of Bacau, Cămin Muncii 157, 600115 Bacau, Romania

### ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Electrokinetic  
Real polluted soil  
TPH removal  
Sodium persulfate  
Potassium permanganate  
Sodium hypochlorite

### ABSTRACT

Nowadays, the majority of the remediation studies have been carried out using artificially spiked soils with individual target pollutants. One of the bottlenecks is the application of developed technologies to the removal of pollutants in real aged contaminated soils, which is much more difficult than in spiked ones. Thus, in this study, the performance of a combined technology as flushing using different oxidants coupled with the electrokinetic technique was performed and its feasibility was evaluated to remediate a real industrial polluted soil with low permeability in which is not possible the conventional flushing system. Initially, the characterization of this soil showed a wide distribution of hydrocarbons with a total petroleum hydrocarbons content of 29,666 mg·kg<sup>-1</sup>. Based on the hydrocarbons distribution, the source of the pollutants was identified as a spillage of motor oil and diesel. Moreover, the aging of the pollution was evaluated (around 16 years) resulting in a historically polluted soil. Initially, an *ex-situ* oxidative treatment was considered. This treatment demonstrated the feasibility of the different oxidants on the removal of the hydrocarbons, achieving removal values higher than 65% in all the experiments. Furthermore, a critical parameter in the treatment, as pH, was also evaluated resulting in an acidic environment for KMnO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and basic environment for NaOCl. Later, the simulated bench scale *in situ* removal of the contaminants was considered, but the delivery of the oxidants into the polluted soil is hard, and for this reason, the coupling of flushing and electrokinetics was carried out. Working at the optimal conditions determined before, the treatment with the selected oxidants was performed. The total petroleum hydrocarbons (TPH) removal (40–60%), the profile of hydrocarbons and metals in the different sections of the soil after the treatments proved the efficiency of the system. The viability of the selected hybrid technique in the removal of TPH from historically polluted soils was demonstrated.

### 1. Introduction

The persistence of pollutants, which are strongly sorbed into the soils, is causing important environmental problems. Nowadays, the variety of complex mixtures of hydrocarbons depends upon manufacturer, geographic location, and seasonal use. For this reason, it is known that the compositions of these products are made up of hundred hydrocarbon compounds, which are accumulated in environmental media, mainly in soil [1,2]. Thus, total petroleum hydrocarbon (TPH) also known as mineral oil or hydrocarbon oil, has been used as measurable amount of the mixture of hydrocarbons, which are found in the environmental matrix [3].

Soil pollution caused by hydrocarbons represents a serious threat to the environment; as for example, Romania has three major "hot spots" (Prahova, Dolj, and Bacau) that correspond to areas within which oil

extraction and Romanian petrochemical industry operates. Almost half of the accidental contaminant releases in Romania are caused by oil extraction or transportation. These accidental releases have multiple causes, but most of them are related to the obsolete equipment, improper conditions for pipes used for crude oil transportation and in the petrochemical industry [4]. This is an important concern since the agriculture contributes 20% to the national income and the agricultural lands productivity is diminished by 20–30% due to certain limiting factors as chemical pollution due to the unreasonable utilization of fertilizers and pesticides, emissions of metals, and hydrocarbons [5].

Nowadays, the management of these polluted soils is a common problem among industrialized countries, requiring the development of innovative, cost-effective, and eco-friendly technologies [6,7]. Although a variety of biological, chemical, or physical techniques for environmental remediation of hazardous waste sites have been devel-

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [emilio@uvigo.es](mailto:emilio@uvigo.es) (E. Rosales), [mcpazos@uvigo.es](mailto:mcpazos@uvigo.es) (M. Pazos), [glazar@ub.ro](mailto:glazar@ub.ro) (G. Lazar), [sanroman@uvigo.es](mailto:sanroman@uvigo.es) (M.Á. Sanromán).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.036>

Received 18 February 2017; Received in revised form 14 May 2017; Accepted 18 May 2017

Available online 19 May 2017

1572-6657/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

oped, it has been detected that by a combination of these technologies a better approach is possible. In these cases, the major challenge is to know when to switch from one technology to the next in a treatment train [8,9].

Chemical oxidation is considered as one of the treatment alternatives able to reduce or eliminate the volume and toxicity of pollutants. In recent years, the coupling of this technology with others, such as *in-situ* flushing, has attracted much attention for its potential to treat and degrade various soil contaminants, e.g. chlorinated compounds and pesticides [7,10,11]. The application of this technology permits to include in the flushing solution oxidant agents able to transform chemically hazardous contaminants into non-hazardous or less toxic, mobile or inert compounds [12]. Among the most common oxidants used in soil remediation are ozone, hydrogen peroxide, hypochlorite, chlorine, permanganate, and persulfate [13–15].

*In-situ* flushing technology can be applied to soils with high permeability; however, it is not able to be effective for a soil of low hydraulic permeability like clays. One possible solution is to generate the *in-situ* flushing of oxidants by electrokinetic technology (EK). The principle of EK relies upon the application of a low-intensity direct current that generates several transport phenomena causing the movement of the species present in the soil towards the electrodes [16]. Thus, for the treatment of this kind of polluted soil, the use of electrokinetic oxidant soil flushing (EKOSF) is proposed as an alternative technology. In EKOSF, the oxidants are mobilized along the soil by electroosmotic flow, and they can oxidize the organic pollutants during their migration [17,18].

In this context, for the treatment of soil with low permeability is necessary to develop a combined technology, as EKOSF, in order to transport the oxidants and chemically transform the hazardous pollutants into non-hazardous or less toxic, mobile or inert compounds in the soil. In addition, in the literature, the majority of the reported studies are focused on the evaluation of artificially spiked soils with individual target pollutants. In order to assess the system in a near real environment, the present study was performed with an aged contaminated soil of an industrial area of elevated activity in the nearby of Bacau (Romania). The EKOSF was performed using different oxidants such as sodium hypochlorite (NaOCl), permanganate (KMnO<sub>4</sub>), and sodium persulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) that were flushing into the soil by electric field action from the electrolyte chambers. Previously, the soil was characterized and several *ex-situ* experiments were carried out in order to determine the efficiency of each oxidant to degrade the TPH present into the soil.

## 2. Material and methods

### 2.1. Reagents

Sodium hypochlorite (NaOCl), potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>), sodium persulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), and sodium sulfate (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) were obtained from Sigma-Aldrich.

### 2.2. Industrial polluted soil

A hydrocarbon contaminated soil sample was collected from an area of elevated industrial activity in the nearby of Bacau (Romania). The sample was collected from the topsoil by using an Eijkelkamp sampler. It was kept in polyethylene bags, carried to the laboratory, passed through a sieve (2 mm) and homogenized. Then, the sample was stored at room temperature until its use.

### 2.3. *Ex-situ* and simulated bench scale *in-situ* treatments

#### 2.3.1. *Ex-situ* experiments

Preliminary *ex-situ* experiments were carried out in order to determine the feasibility of this process with the proposed strategies.

Table 1

Oxidant concentrations and pH for the different *ex-situ* experiments developed.

Oxidant	Concentration	pH
NaOCl	1 g/L	8, 9.5, 12
KMnO <sub>4</sub>	9 g/L	3.5, 5.5, 7.5
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	20%	5, 7, 9

Experiments were performed in Erlenmeyer flasks with a working volume of 0.15 L where 7.5 g of the soil were mixed with 0.15 L of the selected oxidant (Table 1). The concentration and pH range used in each oxidant were selected based on the optimized conditions described in previous studies reported in the literature [14,15]. In the case of experiments with persulfate, citric acid (0.1 M) was added to favor the solubilization of the iron present in the soil. The soil sample was maintained in suspension by shaking in an orbital shaker avoiding concentration gradients in the cell. All reaction samples were prepared in triplicate.

#### 2.3.2. *In-situ* experiment: EKOSF

Simulated bench scale *in-situ* experiments were performed to evaluate the efficiency of this technology applied to historically hydrocarbon polluted soil. EKOSF was studied using an EK cell developed by our research group (Fig. 1) [19]. This set-up consisted of two electrode chambers (working volume 0.3 L) and a central tube (length 100 mm x diameter 32 mm). The soil samples with initial moisture around 40% were compacted manually in the central tube, favoring their homogeneous distribution to avoid preferential paths for the fluid transport. In order to separate the soil samples from the electrode chambers, porous stones and filter papers were used. Graphite bar electrodes were used as anode and cathode, and a constant voltage drop (3 V cm<sup>-1</sup>) was applied with a power supply HP model 3662 [19].

In all experiments, the electrode flushing solution was Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 M) as electrolyte at the pH determined as optimal in the *ex-situ* experiments. Furthermore, in the electrolytic chambers, the oxidants were added. For the acquisition of electrical parameters over time, an automatic data acquisition software it has been developed, called EK-Data. The purpose of this software is the automatization of the data recording and storing tasks needed for the control of the experiments. Thus, there is a continuous flow of information about the evolution of electrical parameters in the systems.



Fig. 1. Experimental set-up for the simulated bench scale *in-situ* experiments: (1) anode, (2) cathode, (3) electro-osmotic flow reservoir, (4) soil sample, (5) auxiliary electrodes, (6) power supply, (7) data acquisition system.

**Table 2**  
Soil characterization.

Parameters	Rotterdam soil
pH	7.99
Conductivity ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	418.27
Organic matter (%)	12.20
Carbonate (%)	0.79
TOC (%)	6.30
Soil texture	
Gravel (> 2 mm) (%)	0.31
Sand (0.5–2 mm) (%)	54.72
Silt (0.062–0.5 mm) (%)	40.88
Clay (0–0.063 mm) (%)	4.09
Metals ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	
As	5.65
Co	8.80
Cr	31.10
Cu	28.40
Fe	10,540.00
Mn	656.20
Ni	30.35
Zn	78.35
Al	15,355.00
K	2862.50
Ca	12,170.00
Mg	4943.50
Na	1036.00
Cation Exchange Capacity (CEC)	326.52
Total petroleum hydrocarbons ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	
TPH	29,666

#### 2.4. Analytical procedures

For analytical measurements, soil samples were taken before and after treatment. At the end of the EKOSF experiments, the treated soil in the central tube was divided into three equal sections named S1 to S3 from the anode to cathode. Each section was carefully homogenized, and representative samples were taken for the different analytical procedures.

##### 2.4.1. Soil characterization

Initially, the sample was characterized; pH, conductivity, organic matter, carbonate, total organic carbon, soil texture, acid and basic buffering capacity, metals, and hydrocarbon concentrations were quantified. The main properties of the soil are described in Table 2.

Granulometric analysis of the soil was performed with a digital electromagnetic sieve shaker FTL-0150 from Filtra Vibración S.L.

Total organic carbon (TOC) and organic matter were determined based on the dichromate method proposed by Schumacher [20] as the difference of total carbon and inorganic carbon (carbonates) measured in an LECO CN-2000 elemental analyzer equipped with an LECO CC-100 module.

The soil pH was measured by adding 1 M KCl solution to a dry soil sample in a ratio  $2.5 \text{ mL g}^{-1}$  and after 1 h contact time, pH was measured in the supernatant using a pH meter (Jenway 3520 pH Meter).

Conductivity determination was accomplished adding 100 mL of distilled water to 20 g of the sample and shaking them for 30 min. Afterward, suspensions were filtered, and conductivity was measured into the liquid fraction with a conductivity meter Crison Basic 30.

Soil acid and basic buffering capacity were assayed by titration, based on the procedure described by Reddy et al. [21]. A suspension of the soil sample in water ( $6.7\% \text{ wv}^{-1}$ ) was stirred for 30 min and the pH was analyzed. Successive 1 mL additions of HCl 1M or NaOH 1M were made every 30 min and pH was measured thereafter. This procedure was repeated until the pH value was constant. The obtained results were plotted as pH versus HCl or NaOH added (mL). The results

were elucidated in qualitative form, comparing the profiles corresponding to soil sample with those of kaolin, which is commonly known to have a low acid buffering capacity.

The metals and TPHs were identified and quantified and the hydrocarbons aging by the procedures described in the following sections.

At the end of the experiment pH, conductivity, organic matter, metals and hydrocarbon concentrations were also determined.

##### 2.4.2. Identification and quantification of TPHs

TPHs in soil were extracted from dry samples by a pressurized solvent extraction system using a OnePSE instrument (Applied Separations Inc.). Briefly, the dry sample was thoroughly mixed with pelletized diatomaceous earth and when a free-flowing powder was obtained it was placed into an extraction vessel in the instrument. The extraction solution was composed of acetone/hexane (1:1, v/v). After four cycles of 5 min at 175 °C and 100 kPa, the extraction was complete and the collected sample was used to determine the pollutant concentration. Liquid sample purification, for both identification and quantification of TPHs, was performed by preliminary clean-up, liquid-liquid extraction and florisil column fraction (Dual Layer Florisil/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  6 mL PP SPE Tube, SUPELCO). Hexane was removed in a concentrator (RVC 2–25, CHRIST) at 50 °C and samples were dissolved in heptane.

Identification of TPHs was carried out by gas chromatography using an Agilent GC 6850 equipped with an HP5 MS capillary column ( $30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm}$ ) and coupled to an Agilent MD 5975 mass spectrometer. The selected carrier gas was hydrogen operating with a flow rate of  $1.2 \text{ mL min}^{-1}$ . The GC injector was operated in splitless mode. 1  $\mu\text{L}$  of the organic aliquots were injected using an autosampler. The GC oven was programmed with a thermal ramp: the initial temperature was 50 °C and the holding time 1 min, then a ramp rate of  $8 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  was established until a final temperature of 320 °C, which was held for 10 min.

Quantification of TPHs in the range  $\text{C}_{10}$  to  $\text{C}_{40}$  was determined following the norm EN ISO 16703:2011. The samples were analyzed using a gas chromatograph GC Agilent 7820A that was equipped with a flame ionization detector (FID). The hydrocarbons were separated in an HP5 column ( $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm i.d.} \times 0.25 \mu\text{m}$ ). The detector was scheduled at a temperature of 325 °C, and the used thermal ramps were as follows: a temperature of 40 °C was held for 1 min, followed by a gradient of  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  until a temperature of 60 °C to be maintained for 2 min, and then, another gradient of  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  until a final temperature of 325 °C which was maintained during 5 min. The used carrier gas was high purity air, hydrogen, and nitrogen, with a flow of 200, 30, and  $25 \text{ mL min}^{-1}$ , respectively. Finally, the injection volume was 1  $\mu\text{L}$  and a split injection mode was employed.

##### 2.4.3. Metal concentration

Previously to the determination of the metal concentration, acid digestions of the soil samples were performed according to the Danish standard DS 259. Metal analyses were done using a Perkin Elmer Optima 4300 DV Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES).

##### 2.4.4. Hydrocarbons aging

The aging of the diesel fuel hydrocarbons in the soil was calculated according to Kaplan et al. [22] (Eq. (1)) based on the statistical analysis reported by Christensen and Larsen [23]:

$$\text{Age of diesel fuel} = -8.4 \cdot (\text{C}_{17}/\text{pristane}) + 19.8 \quad (1)$$

where the  $\text{C}_{17}/\text{pristane}$  is the ratio between hydrocarbon with a number of C equal to 17 and the pristane content.

**Table 3**  
Hydrocarbon compounds identified by GC-MS in the studied soil.

	Compound	Abbrev.	Number C	Ret. time (min)	*A <sub>v</sub> /EA <sub>t</sub> 100	Solubility (mg L <sup>-1</sup> )	
Diesel (C <sub>10</sub> to C <sub>28</sub> )	Decane	DEC	10	4.741	1.948	8310 <sup>-3</sup>	
	Tridecane	TRD	13	9.722	0.422	4.7·10 <sup>-3</sup>	
	Tetradecane	TDE	14	11.349	1.519	2.2·10 <sup>-3</sup>	
	2,6,10-Trimethyldecane (Farnesane)	DDE	15	12.319	2.811	51.5·10 <sup>-3</sup> *	
	Pentadecane	PDE	15	12.902	2.306	7.6·10 <sup>-3</sup>	
	Hexadecane	HDE	16	14.375	2.784	9.0·10 <sup>-4</sup>	
	2,6,10-Trimethylpentadecane (Norpristane)	PD7	18	15.069	3.347	Insoluble	
	Heptadecane	HDE	17	15.781	3.750	2.9·10 <sup>-4</sup>	
	Pentadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (Pristane)	PD7	19	15.878	9.697	Insoluble	
	Octadecane	ODE	18	17.117	3.995	2.1·10 <sup>-3</sup>	
	Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl- (Phytane)	HD7	20	17.340	5.377	Insoluble	
	Nonadecane	NDE	19	18.388	4.188	Insoluble	
	Eicosane	ECO	20	19.804	4.369	1.9·10 <sup>-3</sup>	
	Motor oil (C <sub>21</sub> to C <sub>40</sub> )	Henicosane	HIO	21	20.764	4.575	Insoluble
		Docosane	DOO	22	21.882	3.588	Insoluble
		Triacosane	TDO	23	22.949	3.458	Insoluble
		Tetraacosane	TTDO	24	23.983	3.608	Insoluble
Pentacosane		PCO	25	24.979	3.539	Insoluble	
Hexacosane		HCO	26	25.934	2.914	1.7·10 <sup>-3</sup>	
Heptacosane		HTCO	27	26.804	2.843	Insoluble	
Octacosane		OCO	28	27.754	3.102	Insoluble	
Nonacosane		NCO	29	28.620	3.743	Insoluble	
Triacontane		TC	30	29.454	3.897	Insoluble	
hentriacontane		HTC	31	30.269	2.555	Insoluble	
26-Nor-17β(14)-hopane (Mosterane)		NHO	29	29.796	1.497	Insoluble	
Dotriacontane		DTC	32	31.052	2.133	Insoluble	
Tetratriacontane		TTC	33	31.814	1.900	Insoluble	
Tetraatriacontane		TTTC	34	32.556	1.936	Insoluble	
Pentatriacontane		PTC	35	33.281	1.968	Insoluble	
Hexatriacontane		HXTC	36	33.979	1.309	1.7·10 <sup>-3</sup>	
Heptatriacontane		HTPC	37	34.662	0.977	Insoluble	
Octatriacontane		OTC	38	35.216	0.968	Insoluble	
Tetracontane		TC	40	36.793	2.973	Insoluble	

\*A<sub>v</sub> = Chromatogram peak area for each hydrocarbon \* [8].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Real hydrocarbon polluted soil sample characterization

The homogenized soil sample was obtained after passing the samples through several standard sieves and its chemical characterization in terms of metals and TPHs content was performed (Table 2).

The studied soil was slightly alkaline, with a pH of 7.99. Most of the sample consisted of sand (2–0.5 mm) and silt (0.5–0.062 mm), with a small percentage of clay. It must be highlighted that the TPHs content reached values substantially higher than the values reported as threshold (500–2000 mg kg<sup>-1</sup>) by Romanian legislation Order 756/1997 [24]. In addition, by GC-MS and GC-FID analyses, the hydrocarbons contained in the soil were identified and quantified as a fingerprint of the pollution in this industrial site (Table 3). It is clear that the soil sample contained mainly hydrocarbons from C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub> which are related to the original source of pollution, diesel fuel and motor oil. These hydrocarbons are characterized by a low water solubility that reduces the efficiency of *in situ* treatments.

The aging of the hydrocarbon pollutant in soil is also a subject of analysis that allows to know if the contamination comes from recent spillages or a historical pollution problem. Based on studies of Christensen and Larsen [23], the ratio of n-alkanes to isoprenoids changes over time, which indicates the natural biodegradation before sampling; therefore, it is possible to estimate the age of the diesel fuel in the soils. The soil sample showed an estimated age of the pollutant higher than 16 years old and demonstrated to be a historically polluted soil. In addition, it is possible to evaluate the natural biodegradation of the hydrocarbon pollutants using the C<sub>17</sub>/pristane and C<sub>18</sub>/phytane ratio defined by Weiner [25]. The values are 0.39 and 0.74, respectively which are lower than 1.0. These ratios revealed that the high amount of isoprenoids (pristane and phytane) in relation to n-alkanes (C<sub>17</sub> and

C<sub>18</sub>) could be explained due to the history of the hydrocarbon polluted soil which has been exposed to natural biodegradation processes until it was collected.

Table 2 illustrates the soil physical and chemical properties. Due to the presence in the soil of natural iron, manganese, and magnesium, the oxidation reactions are favored. Thus, it has been determined that the presence of these metals could provoke an influence on the oxidation process; iron is considered as the best activation agent for the remediation process by oxidation using persulfate [26]. The presence of these metals has a great influence on the remediation process, but their behavior is affected by the pH of the system. Thus, the desorption of metal pollutants from soil is favored at low pH; however, at high values, they can precipitate causing problems in the transport of species along the soil. For this reason, it is important to know the soil acid and basic buffering capacity in order to determine how the soil pH changes when strong acid or base are added. As can be seen in Fig. 2, the soil sample shows a high acid buffering capacity. The pH of soil sample showed a different behavior compared to the kaolinite when the acid was added, decreasing slightly with the initial HCl addition and after 9 mL of HCl (1 M), pH was around 6. However, the profile of both matrixes was quite similar when NaOH (1 M) was added, reaching a maximum pH around 12 that was maintained after 2–3 mL of NaOH.

In addition, the soil electrical conductivity was around 418 μS cm<sup>-1</sup>, which could be considered as suitable to apply an electric field and it is expected that the low electrical resistance favors the electrokinetic phenomena.

#### 3.2. *Ex-situ* experiments

First, the chemical oxidation experiments were done in soil sample with the three selected oxidants (NaOCl, KMnO<sub>4</sub>, and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Based on previous studies, in which these oxidants were used in the degrada-

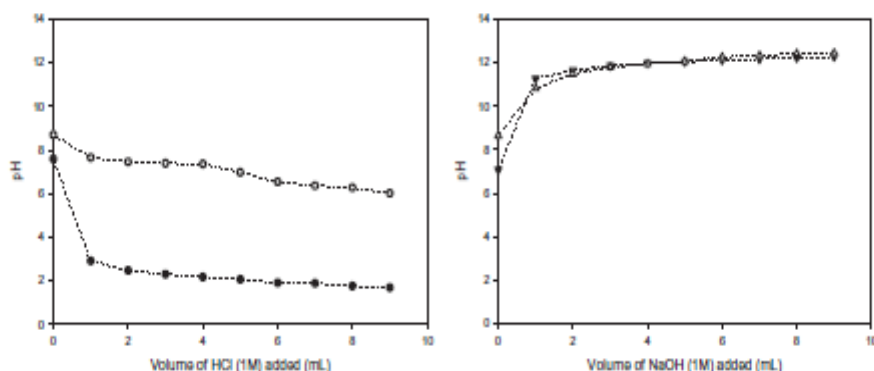
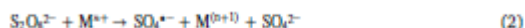


Fig. 2. Acid (right) and basic (left) buffering capacity of the Romanian industrially polluted soil (void symbol) and kaolinite (full symbol).

Table 4  
TPH removal achieved after *ex-situ* treatment with the different oxidants.

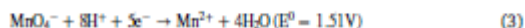
Oxidant	TPH removal (%)		
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	pH5	pH7	pH9
	76.95	37.12	38.54
NaOCl	pH8	pH9.5	pH12
	32.54	67.61	31.40
$\text{KMnO}_4$	pH3.5	pH5.5	pH7.5
	71.89	69.17	65.74

tion of other organic pollutants, the concentrations and pHs showed in Table 1 were selected to evaluate their oxidative ability in the presence of reactive metals contained in the soil. It is important to know the effect of pH on the system, because in EK the electrolysis reaction modifies the soil pH increasing from anode to cathode, ranging from acid to alkaline. In Table 4, it is shown the result of TPH removal after 40 h. It is clear that all oxidants are able to reach maximum degradation levels higher than 65%. An optimum pH value was determined for each oxidant which is in relation with the kind of reaction that takes place. Thus,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  was examined at three levels of pH (5, 7, and 9) and the TPHs degradation was better in the more acidic conditions (pH = 5). The persulfate anion ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) itself is a strong oxidant with a redox potential ( $E^\circ$ ) of 2.01 V. Through activation, the persulfate anion ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) produces sulfate radicals, which are more powerful ( $E^\circ = 2.6$  V) [27] and kinetically fast-reacting (Eq. (2)).



Due to the transition metals are the agents of initiation of persulfate activation, these should be available to the place where the reaction occurs. It is known that the metal species such as iron are relatively insoluble at the ambient pH  $\geq 5$  of most aquatic systems; therefore, citric acid was added as chelating agent avoiding their precipitation and favoring the activation of persulfate [28,29]. The results showed that operating at pH 5 was possible to obtain the best degradation level (76.96%), which is around two times higher than the value reached at pH 9.

The high oxidation state (+7) of manganese atoms in  $\text{KMnO}_4$  degrades pollutants without forming radical species and it is considered as a favored oxidant in breaking the carbon-carbon double bonds of a hydrocarbon structure without forming radical species [30,31].



It was found that  $\text{KMnO}_4$  was effective over a wide range of pH values 3.5–7.5. However, the best results are obtained at pH values between 3.5 and 5.5.

In regards to the NaOCl, it is known that at pH between 2 and 7, the equilibrium favors HOCl while, pH 7–8 corresponds to the coexistence

of both HClO and  $\text{ClO}^-$  species, and as the pH goes above 8, and increasing proportions of  $\text{ClO}^-$  are present. However, NaOCl is stable above pH 12, where the less reactive  $\text{ClO}^-$  is predominant and HClO is virtually non-existent. These preliminary experiments permit to prove the oxidative ability of the different studied oxidation agents and to determine the effect of pH. Based on these results and the fact that the use of EK has the potential to increase the delivery of oxidant into the soil improving the remediation efficiency, the combination of both technologies was evaluated by means of several EKOSF experiments. In these trials, these oxidants were included in the polluted soil of low permeability as flushing solution by the action of the applied electric current.

### 3.3. *In-situ* EKOSF experiments

*In-situ* chemical oxidation is an environmental remediation technique to reduce the concentrations of targeted environmental pollutants in soils to acceptable levels. This is accomplished by the injection of strong chemical oxidizers directly into the polluted soil. However, a significant difficulty in this technology is promoting the contact between the oxidant and the contaminant, particularly in the low-permeability subsurface. In this context, it is proposed the use of EKOSF to overcome this limitation. For this reason, based on the soil texture of the studied sample, several experiments were performed, in which the oxidant was injected into the soil by applying  $3 \text{ V cm}^{-1}$  between two graphite bars following the conditions determined by previous studies [32]. During EKOSF experiments, several parameters such as electrical current, electroosmotic flow, pH, and hydrocarbons content in the electrode chambers were monitored. After the treatment, pH, conductivity, hydrocarbons content, and metal concentration in three soil sections (near to anodic S1, central S2, and near to cathodic section S3) were evaluated.

Initially, to determine the mobility of the oxidant into the soil, persulfate was injected in one of the chambers (anode or cathode reservoirs) in two different experiments. Similarly to that reported by Fan et al. [15], persulfate, as anion, migrated into the soil by electromigration towards anode when was injected in the cathode, but the ionic transport may be hindered when electroosmotic flow opposes to electromigration [15,33]. To avoid this problem, it was decided to inject the oxidants in both reservoirs.

As it is shown in Fig. 3, the treatments in the presence of persulfate yield higher current intensities than the other evaluated oxidants. When persulfate was injected, the current increased gradually and almost exceeded 220 mA, decreasing after 6 days. The higher dosage of persulfate caused a higher ionic concentration in the interstitial solution present in the soil. In the other experiments, the current increased at the beginning of the process, reaching maximum values of 25–30 mA that gradually decrease after 3 days. This was probably due

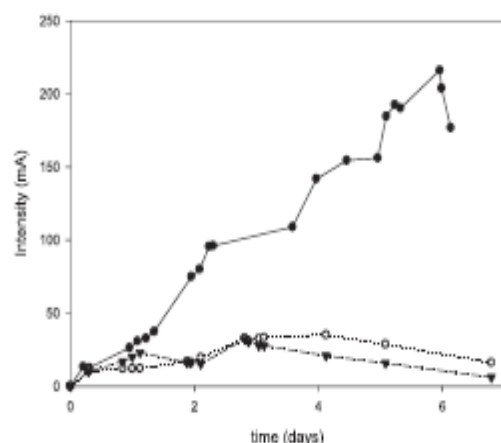


Fig. 3. Intensity profile obtained for EKOSF experiments at constant voltage ( $3 \text{ V cm}^{-1}$ ) with different oxidants as flushing solution in both electrode chambers:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (●),  $\text{KMnO}_4$  (○),  $\text{NaOCl}$  (▼).

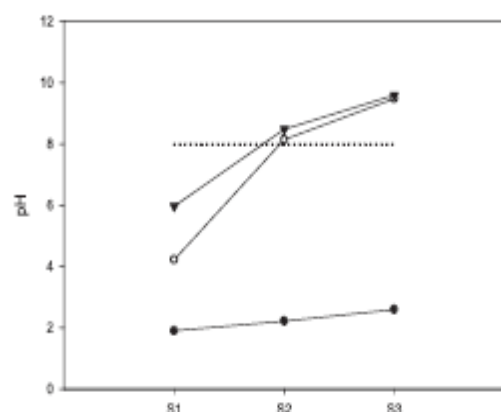


Fig. 4. pH profiles of the treated soils divided into three equal sections named S1 to S3 from the anode to cathode after EKOSF treatment with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (●),  $\text{KMnO}_4$  (○),  $\text{NaOCl}$  (▼) in comparison with the initial pH of the soil (—).

to the soil pH variation. The initial soil pH was 7.99. In Fig. 4, the pH of the different sections after 7 days of treatment is shown. It is clear the difference among persulfate and the other oxidants. Due to the electrolysis reaction, the soil pH increased from S1 to S3, ranging from 4.0 and 6 to 10 for  $\text{KMnO}_4$  and  $\text{NaOCl}$ , respectively. The addition of persulfate led to lower soil pH, increasing from 1.96 to 2.25 from anode to cathode. This fact can be explained based on the decomposition of persulfate that decreases the pH, and also enables more soil minerals to dissolve into solution [15,34]. Then, the electric current increased due to the solubilization of the ionic species from the soil samples that are mobilized under the effect of the electric field and migrated towards the oppositely charged electrode.

Fig. 5 describes the variation of cumulative electroosmotic flow during the three experiments. Although the current in the experiments with persulfate was several times higher than that for other oxidants, the electroosmotic flow was not proportional. This could be ascribed to the fact that when the ionic concentration is high, the thickness of the diffuse double layer reduces, which may constrict the electroosmotic flow [35]. In addition, as it has been mentioned before, the persulfate addition caused a decrease of the pH in the soil and cathode reservoir and the electroosmotic flow may also be inhibited as the soil zeta potential drops [15].

Fig. 6 summarizes the removal efficiency, in terms of percentage in relation to the initial TPH content. The highest TPH degradation values

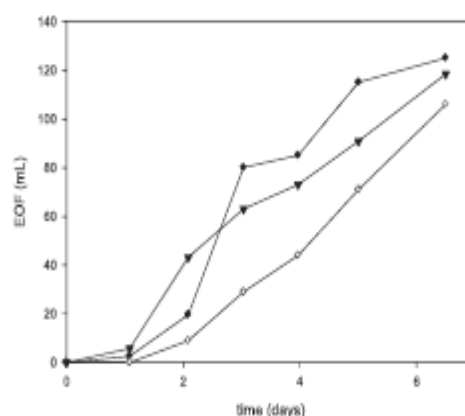


Fig. 5. Electroosmotic flow measured along the EKOSF experiments at constant voltage ( $3 \text{ V cm}^{-1}$ ) with different oxidants as flushing solution in both electrode chambers:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (●),  $\text{KMnO}_4$  (○),  $\text{NaOCl}$  (▼).

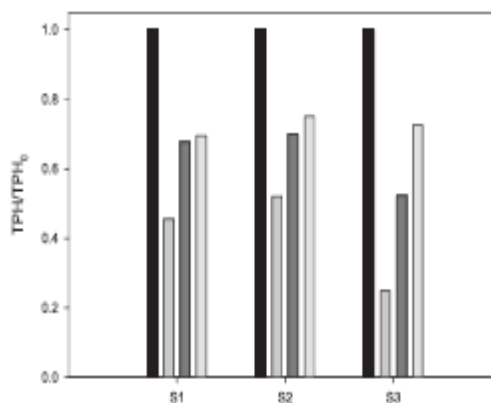


Fig. 6. Normalized TPH concentration in the different soil sections of the cell: before (black) and after EKOSF experiments at constant voltage ( $3 \text{ V cm}^{-1}$ ) with different oxidants as flushing solution in both electrode chambers:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (gray),  $\text{KMnO}_4$  (dark gray),  $\text{NaOCl}$  (light gray).

were achieved for the treatment with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  with an average 59%, followed by  $\text{KMnO}_4$  with a global level of 38%. In addition, the hydrocarbons content analyzed from each section revealed the higher degradation in the S3 section compared to S2 and S1. This fact can be explained by the inclusion of both oxidants as anions that can be mobilized by the electromigration from the cathode to anode along the soil to start the oxidation reactions. In addition, these oxidants are also included into the anode reservoir and can be transported from anode towards cathode by electroosmotic flow, slightly increasing their concentration in the S1 section, causing the increasing of degradation in comparison with section S2. In these experiments, after one day a near constant electroosmotic flow rate was maintained at average rates for each oxidant in a range of 20 to 17.5  $\text{mL day}^{-1}$  recorded for the treatment with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  and  $\text{NaOCl}$ , respectively. The low electroosmotic flow could be the reason for the lower degradation level obtained in S1 in relation to the levels reached in S3.

The pH of the soil has a great influence and can explain the different degradation levels achieved in these experiments. As it was concluded in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  *ex-situ* experiments, under acidic condition, like pH of the soil, in this EKOSF experiment the degradation level is higher than for neutral or basic conditions. However, in the case of experiments with  $\text{NaOCl}$ , the pH 6 in S1 favors the presence of  $\text{HOCl}$  and the pHs in S2 and S3 correspond to the increasing of less reactive  $\text{OCl}^-$ . Therefore, although the initial pH of solution used in both reservoirs was that



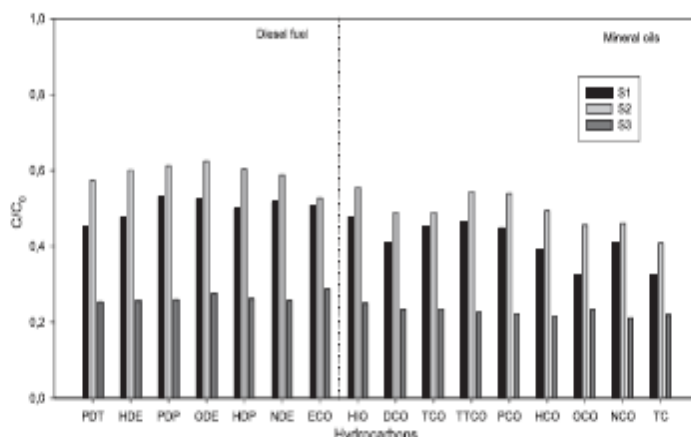


Fig. 7. Normalized concentration of the different identified hydrocarbons in the different soil sections after EKOSF experiments at constant voltage ( $3 \text{ V cm}^{-1}$ ) with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  as flushing solution in both electrode chambers.

determined in the previous *ex-situ* treatments, during the EKOSF the soil pH changes and this fact has a great effect on the efficiency of the degradation process.

Although it is important to know the conversion of the total TPHs, it is also necessary to determine which kinds of hydrocarbons are more affected by the treatment. For this reason, the most representative hydrocarbons found in the initial samples (in Table 3 A<sub>1</sub>/ΣA<sub>1</sub>100 > 3%) were selected. In Fig. 7, the changes in the fingerprint of the soil in the three sections after the treatment with persulfate are showed.

Regarding the removal of the different hydrocarbons, it was observed that the highest conversion corresponds to the mineral oils fractions while diesel fuel shows a slight lower reactivity. This fact could be due to the transformation of several hydrocarbons in smaller hydrocarbons, and for this reason, the degradation of these fractions can be slowed down. In addition, it is also observed that the lowest removal values are related to those present in section S2 and the highest degradation levels are detected in section S3. These results show that each hydrocarbon followed the same pattern detected in the evaluation of total TPH. It is pointed out that it is possible to obtain high degradation levels by EKOSF using persulfate as oxidant in a short treatment time. The obtained results permit to conclude that this

technology could be a promising technology for the rapid *in-situ* treatment of soils historically polluted by hydrocarbon, although more treatment time is required in order to reduce the concentration under the Romanian legislation limits.

The metal content of the soils was also evaluated at the end of the experiments and its distribution across the reaction chamber was determined in the three sections. The metal removal was determined as the reduction of the metal concentration in relation to the initial levels showed in Table 2. When  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  was selected as oxidant (Fig. 8) in the coupled treatment, it was observed the release of metals from the soil and their movement. Thus, the application of an electric field to a soil generated transport of metals present into the soil by electromigration and electroosmosis towards the cathode. The replacement of cations readily exchangeable in the soil by another species depends on the cationic exchange capacity and on the metal cation adsorption order,  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+}$  [35]. Accordingly, Fe and Al showed the lowest variation in the soil. A substantial release of Zn, Ni, and Cu was detected, and a consequent decrease in their concentrations from section S1 to S2 was obtained and in the nearby of the cathode, S3, was observed an accumulation as consequence of the ion mobilization and transport. This is also in concordance with the facts

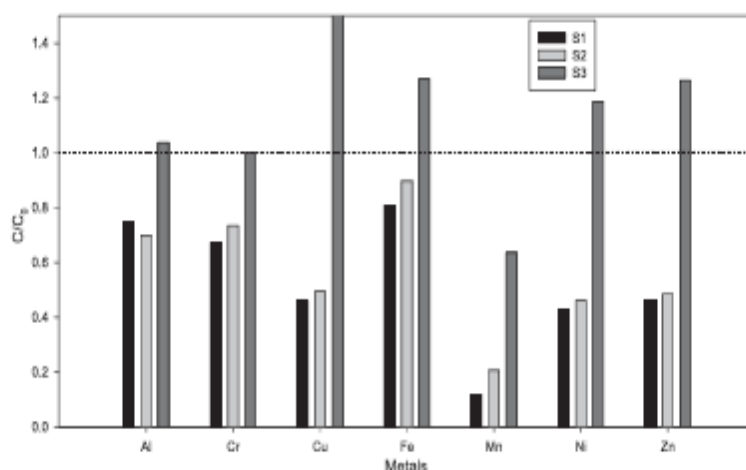


Fig. 8. Normalized metals concentration distribution in the different sections after EKOSF experiments at constant voltage ( $3 \text{ V cm}^{-1}$ ) with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  as flushing solution in both electrode chambers.

exposed above in relation to the soil pH profile showed in Fig. 4 for  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  treatment and their effect in the release of metals. A similar pattern was also detected in the assays with NaOCl and  $\text{KMnO}_4$  treatments at different degrees. Therefore, a synergistic effect of the treatment applicable to the mobilization and removal of toxic metals in the soil was also achieved.

In this study, during the EKOSF treatment, the hydrocarbons were degraded *in situ*. In these kind of treatments if there are free hydrocarbons into the interstitial solution they can be mobilized to cathode chamber by electroosmotic flow. In addition, a significant reduction of the metal concentration in the soil was detected reaching values up to 35% lower than the initial content. The metals are transported from the soil to cathode chamber where are concentrated. This electrode solution should be extracted in order to remediate the pollutants present in it by conventional treatment processes such as chemical precipitation.

#### 4. Conclusions

The main bottlenecks in the remediation of soils polluted by hydrocarbon are the variety of complex mixtures of hydrocarbons, which is much more difficult to remediate than spiked samples, and the low permeability of the soil. To the best of our knowledge, this is one of the few studies in relation to *in-situ* flushing applied to a near real environment using an aged contaminated soil with low permeability. The combination of studied technologies demonstrated to be effective in diminishing the pollution in soils and showing a significant reduction of the different hydrocarbons (diesel fuel and mineral oils) contained in the historically contaminated soil after a short treatment period. Persulfate demonstrated to be the best oxidizing agent for its use in the EKOSF, but to achieve a total removal of TPHs higher treatment times are required. Metal mobilization was also achieved reducing their concentration in the soil. Further pilot scale studies are required in order to scale up of the proposed solution to field application.

#### Acknowledgements

This research has been funded by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) and ERDF Funds (Projects CTM2014-52471-R and CTQ2015-71650-REDT). The authors would like to thank to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for the financial support of Emilio Rosales under a postdoctoral Juan de la Cierva grant and to the European Union for the financial support of Ciprian Sandu and Marius Popescu under the Erasmus + program.

#### References

- S.J. Verjant, V.N. Uppasari, Biodegradation of petroleum hydrocarbons by oleophilic strains of *Pantomonas aerophila* NCM 5514, *Biosour. Technol.* 222 (2016) 195–201.
- K.B. Pedersen, T. Lejon, P.E. Jansson, L.M. Ottosen, Degradation of oil products in a soil from a Russian Barents hot-spot during electrodiolytic remediation, *SpringPlus* 5 (2016) 1–10.
- S.Y. Wang, Y.C. Kan, A. Hong, Y.M. Chang, C.M. Kao, Bioremediation of diesel and lubricant oil-contaminated soil using enhanced landfarming system, *Chemosphere* 164 (2016) 558–567.
- M.D. Annable, M. Teodorovici, P. Hlavinek, I. Dink, *Methods and Techniques for Cleaning-up Contaminated Sites*, Springer Netherlands (2008).
- U. Nations, *Natural Resources Aspects of Sustainable Development in Romania*, January 2017 (April 1997).
- M.W. Liu, E.V. Liu, P.E. Poth, A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil-present works and future directions, *Mar. Pollut. Bull.* 109 (2016) 14–45.
- R. López-Vizcaíno, V. Navarro, M.J. León, C. Risco, M.A. Rodrigo, C. Sáez, P. Cañizares, Scale-up on electrokinetic remediation: engineering and to chemical parameters, *J. Hazard. Mater.* 315 (2016) 135–143.
- C. Sandu, M. Popescu, E. Rosales, E. Bocu, M. Patoz, G. Laza, M.A. Saezromán, Electrokinetic-Fenton technology for the remediation of hydrocarbon historically polluted sites, *Chemosphere* 156 (2016) 347–356.
- E. Vidra dos Santos, C. Sáez, P. Cañizares, C.A. Martínez-Hidalgo, M.A. Rodrigo, Reversible electrokinetic adsorption barriers for the removal of atrazine and oxyfluorfen from spiked soils, *J. Hazard. Mater.* 322 (2017) 413–420.
- M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 582–598.
- C. Teilla, O. Garmenko, S. Papirio, Y. Pechaud, N. Otman, D. Hugonot, E.D. van Hallebeek, G. Esposito, M.A. Otman, Combination of a modic oxidation and biological treatment for the removal of phenanthrene and Tween 80 from soil washing solution, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 588–596.
- C. Teilla, E. Messem, Y. Pechaud, D. Hugonot, E.D. van Hallebeek, G. Esposito, M.A. Otman, Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: a critical review, *J. Hazard. Mater.* 306 (2016) 149–174.
- F. Pardo, J.M. Rosas, A. Santos, A. Romero, Remediation of a biological liquid-contaminated soil by using a modified Fenton process, *Revista. Sci. Polít. Res. Int.* 21 (2014) 12198–12207.
- L. Cang, G. Fan, D. Zhou, Q. Wang, Enhanced-electrokinetic remediation of copper-pyrene co-contaminated soil with different oxidants and pH control, *Chemosphere* 90 (2013) 2326–2331.
- G. Fan, L. Cang, G. Fang, W. Qin, L. Ge, D. Zhou, Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: effect of injection spot, *Chemosphere* 117 (2014) 410–418.
- D.A. Reynolds, E.H. Jones, M. Gillen, I. Yusuf, D.G. Thomas, Electrokinetic migration of permanganate through low-permeability media, *Ground Water* 46 (2008) 629–637.
- Y.S. Ng, B. Sen Gupta, M.A. Hashim, Stability and performance enhancements of Electrokinetic-Fenton soil remediation, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 13 (2014) 251–263.
- M. Popescu, E. Rosales, C. Sandu, J. Mejida, M. Patoz, G. Laza, M.A. Saezromán, Soil flushing and simultaneous degradation of organic pollutants in soils by electrokinetic-Fenton treatment, *Process Saf. Environ. Prot.* (2016) in Press.
- M. Patoz, M.T. Alcántara, E. Rosales, M.A. Saezromán, Hybrid technologies for the remediation of diesel fuel polluted soil, *Chem. Eng. Technol.* 34 (2011) 2077–2082.
- Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments NCEA-C-1282, in: R.A. Schumacher (Ed.), *Ecological Risk Assessment Support Center, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency*, 2002.
- K.R. Reddy, M. Donahue, R.E. Saichek, R. Sasaoka, Preliminary assessment of electrokinetic remediation of soil and sludge contaminated with mixed waste, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 49 (1999) 823–830.
- L.R. Kaplan, Y. Galsperin, S.T. Lu, R.P. Lee, Fostering environmental geochemistry: Differentiation of fuel-types, their sources and release time, *Org. Geochem.* 27 (1997) 289–317.
- L.B. Christman, T.H. Larsen, Method for determining the age of diesel oil spills in the soil, groundwater, *Monit. Res.* 13 (1993) 142–149.
- Ministerul Apărării, Protecției Mediului, Ordin Nr. 756 din 3 noiembrie 1997 pentru aprobarea Regulamentului privind evaluarea poluării mediului, 1997.
- E.R. Weimer, General properties of nonaqueous phase liquids and the behavior of light nonaqueous phase liquids in the subsurface, *Application of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide*, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2009.
- H. Wu, L. Sun, H. Wang, X. Wang, Persulfate oxidation for the remediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soils, *Pol. J. Environ. Stud.* 25 (2016) 851–859.
- P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, R. Feenstra, Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 163–164.
- A. Rastogi, S.R. Al-Abad, D.D. Dionisio, Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe(II) mediated advanced oxidation of chlorophenols, *Water Res.* 43 (2009) 684–694.
- C. Liang, C.J. Brault, M.C. Marley, K.L. Sperry, Persulfate oxidation for *in situ* remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion, *Chemosphere* 55 (2004) 1225–1233.
- I. Raucher, C. Sakulthasew, S. Comfort, Using slow-release permanganate candles to remediate PAH-contaminated water, *J. Hazard. Mater.* 241–242 (2012) 441–449.
- Y.J. Shih, N.Y. Bish, C.W. Chen, C.F. Chen, C.D. Dong, Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate, persulfate and Fenton oxidation processes, *Chemosphere* 150 (2016) 294–303.
- M. Patoz, M.T. Ricas, M.A. Saezromán, C. Camerello, Enhanced electrokinetic remediation of polluted kaolinite with an azo dye, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3393–3398.
- G. Fan, L. Cang, H.I. Gomez, D. Zhou, Electrokinetic delivery of persulfate to remediate PCBs polluted soils: Effect of different activation methods, *Chemosphere* 144 (2016) 138–147.
- S. Weimer, V.F. Medina, A.B. Morrow, C.C. Nostler, Evaluation of chemical treatments for a mixed contaminant soil, *J. Environ. Eng.* 134 (2008) 743–749.
- J.K. Mitchell, K. Soga, *Fundamentals of Soil Behavior*, Wiley, New York, 1976.