



ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN BACĂU



Ing. Marius Popescu

REZUMAT AL TEZEI DE DOCTORAT

REMEDIEREA VERDE A SOLURILOR FOLOSIND METODELE ELECTROCHIMICE

Conducători științifici,

Prof. Dr. *M^a Ángeles Sanromán Braga*

(Universitatea din Vigo, Spania)

Prof. Univ. Dr. Ing. *Gabriel Lazăr*

(Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău)

Bacău

2018



ROMANIA
MINISTRY OF NATIONAL EDUCATION
„VASILE ALECSANDRI” UNIVERSITY OF BACAU



eng. Marius Popescu

SUMMARY OF THE THESIS

GREEN REMEDIATION OF SOIL BY ELECTROCHEMICAL METHODS

Scientific coordinators,

PhD. Prof. *M^a Ángeles Sanromán Braga*

(University of Vigo, Spain)

PhD. Prof. *Gabriel Lazăr*

(„Vasile Alecsandri” University of Bacau)

Bacau

2018

MOTTO:

„Învățatul este singurul lucru pe care mintea nu îl epuizează niciodată,
de care nu se teme niciodată și pe care nu îl regretă niciodată”

” Learning is the only thing the mind never exhausts, never fears, and never regrets”
(*Leonardo da Vinci – considerat unul din cei mai mari ingineri ai timpului său*)

Mulțumiri,

Pornind de la aceste vorbe ale marelui da Vinci pot spune că cei 10 ani pe care i-am petrecut în cadrul Universității „Vasile Alecsandri” din Bacău, urmând cu succes studiile universitare de licență, de masterat și de doctorat au reprezentat o perioadă frumoasă, în care am învățat multe lucruri noi, am legat prietenii, am participat la mobilități de studiu în străinătate, am socializat cu studenții francofoni și nu numai.

Aș începe cu mulțumiri pentru familia mea, soției mele Silvia-Diana, fiilor mei Rareș-Teofil și David-Emanuel și pentru cel din burtică, pentru că au avut uneori prea multă răbdare cu mine, chiar și atunci când au fost trecuți pe plan secund. Continuu cu mulțumiri pentru părinții și socrii mei care m-au sprijinit ori de câte ori le-am solicitat ajutorul.

De asemenea trebuie să aduc mulțumiri tuturor colegilor (Andreea, Sorina, Stelian, Traian, Ema, Dora, Roxana N, Laura, Georgiana, Roxana T, Marius, Ciprian, Gabriel, Oana, Ana-Maria, Alina, Simona, Alin, Elena) de la Școala Doctorală din cadrul Universității Vasile Alecsandri din Bacău, colegi cu care am interacționat în perioada 2013-2018. Tot lor trebuie să le mulțumesc pentru că mi-au oferit șansa de a-i reprezenta în CSUD. Gânduri bune se îndreaptă și către distinsele doamne Roxana Popescu și Silvia Leonte pentru sprijinul acordat înainte, în timpul și după revenirea din stagiile Erasmus efectuate la Partenerii noștri din cadrul Universității din Vigo, Spania.

Pentru suportul financiar acordat în timpul deplasărilor mele în Spania, trebuie să mulțumesc Uniunii Europene pentru programele Erasmus și Erasmus⁺, domnului Apostul Adrian de la TMVR Villareal-Valencia, Administrației publice locale (Primăria Bacău) și conducerii Universității Vasile Alecsandri pentru toate demersurile necesare parcurgerii cu succes a stagiilor Erasmus.

Nu pot uita cu câtă căldură și prietenie am fost primit în Spania la BIOSUV de către toți membrii, profesori, studenți, masteranzi, doctoranzi, post doctoranzi (Marta P., Elvira, Mari, Susana, Laura, Emilio, Jose, Aida, Marta C., Dani, Gustavo, Diego, Esther, Jessica, Olaia, Lois, Cristian, Sandra, Maria, Rosa).

Pentru deosebita coordonare și colaborare de succes pentru această teză în cotutelă trebuie să le mulțumesc doamnei profesor Angeles Sanroman și domnului profesor Gabriel Lazăr, precum și membrilor comisiei de îndrumare, doamnei profesor Ema Fâciu, doamnei profesor Irina Ifrim și domnului profesor Marius Stamate.

Trebuie să mulțumesc și părintelui meu duhovnic, pr. Irimia pentru toate sfaturile pe care mi-le-a dat la nevoie și pentru încurajările primite la momente de cumpănă.

Dedicație:

Această Teză este dedicată în mod deosebit mentorilor mei pentru parcurgerea cu succes a celor peste 20 de ani de învățământ românesc gratuit – doamnei învățătoare Teșu Liliana, domnului diriginte Andor Anton, doamnei diriginte Roșu Ecaterina, doamnei profesoare Archip Maria și domnului prof. univ. dr. ing. Lazăr Gabriel.

ABREVIERI

A.N.P.M.	– Agenția Națională pentru Protecția Mediului;
A.O.	– Oxidare anodică;
AOPs	– Procese de oxidare avansată;
BDD	– Diamant dopat cu bor;
EAOP	– Procese electrochimice de oxidare avansată;
EK	– Electrocinetic;
EK-F	– Electrocinetic-Fenton;
E-F	– Electro-Fenton;
EMC	– Eficiența curentului de mineralizare;
F	– Fenton;
FID	– Detector cu ionizare prin flacără;
GC-MS	– Gaz-Cromatograf cuplat cu Spectroscopia de masă;
GDE	– Electrode de difuzie a gazelor;
GF	– Pâslă de carbon (grafit);
H.G.	– Hotărârea Guvernului;
HPLC	– cromatografie lichidă de înaltă performanță;
ICP-OES	– Spectrofotometru de emisie atomică cu plasma cuplată inductiv;
PAH	– Hidrocarburi aromatice policiclice;
PCB	– Bifenili policlorurați;
PTFE	– Carbon poli-tetra-fluor-etilenă;
PYR	– Pirimetanil;
Q	– debit;
Rh-B	– rodamina B;
SDI	– Strategic Diagnostic Inc, Newark, USA;
TCF	– Fibră de carbon Taffeta;
TOC	– Carbon organic total;
TPH	– Hidrocarburi petroliere totale;
UCF	– electrod de grafit unidirecțional;
U.E.	– Uniunea Europeană;
US-EPA	– Agenția de Protecția Mediului din Statele Unite ale Americii;
UV-VIS	– spectrometrie ultraviolet-vizibil.
VC	– Voltametrie ciclică;

CUPRINS

ABREVIERI	6/7
INTRODUCERE	8/14
SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI	8/15
PLANUL (CAPITOLE) TEZEI	9/16
1.1. Poluarea mediului	10/17
1.2. Tehnologiile verzi – remedierea verde	10/17
1.3. Tratatamentul electrocinetic (EK)	10/20
1.4. Procesele de oxidare avansată (AOPs)	10/22
1.5. Procesul electro-Fenton (E-F)	11/28
1.6. Pesticidele	11/29
CAPITOLUL 2. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ȘI LEGISLAȚIA ÎN	
DOMENIU	12/30
2.1. Stadiul actual al cercetărilor	12/30
2.2. Legislația națională în domeniul solurilor	13/39
2.3. Legislația internațională în domeniul solurilor	13/39
CAPITOLUL 4. REZULTATE ȘI DISCUȚII	14/62
4.1. Rezultate și discuții privind experimentele electrocinetice-Fenton (Rodamina B)	14/62
4.2. Rezultate și discuții experimente EK-F sol contaminat cu TPH	23/71
4.3. Rezultate și discuții privind degradarea pirimetanilului	25/73
4.3.1. Peroxidul de hidrogen	25/73
4.3.2. Oxidarea anodică versus procesul electro-Fenton	29/77
4.3.3. Efectul intensității	31/79
4.3.4. Procesul E-F continuu	34/82
4.3.5. Identificarea compușilor intermediari, generați la momente diferite	35/83
CAPITOLUL 5. CONCLUZII GENERALE ȘI VALORIFICAREA	
REZULTATELOR	38/86
Valorificarea rezultatelor	40/88
Postere și prezentări orale	40/88
Articole publicate	42/90
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	43/92

INTRODUCERE

În ultimii ani, metodele de remediere a solurilor reprezintă un subiect de mare interes pentru diverse grupuri de cercetători. În acest moment, este extrem de important să contribuim la cunoașterea științifică și la dezvoltarea tehnologică, în ceea ce privește tratarea solurilor contaminate.

Luarea în considerare a tuturor efectelor asupra mediului prin implementarea metodei de remediere corespunzătoare, precum și încorporarea acțiunilor și a opțiunilor de curățare privind minimizarea amprentei ecologice presupune o *remediere verde*.

Prietenos cu mediul sau benefic pentru mediul înconjurător – poate fi o definiție mai largă *termenului verde* (Vilsack, 2009).

În esență, trebuie încorporate cele mai bune practici de management de mediu. Acestea se referă la utilizarea celor mai bune abordări și practici, în orice etapă a procesului de remediere a sitului, pentru a maximiza beneficiile nete pentru mediu (**).

Termenul verde (ecologic) nu implică neapărat un beneficiu net pentru mediu dintr-o perspectivă holistică (de exemplu, un produs care utilizează mai puțină energie, dar generează mai multe deșeuri, ar putea fi descris ca fiind verde (EPA 2010b, EPA 2008a).

Studiile și cercetările efectuate și prezentate în această *Teză de doctorat*, au urmat una din liniile de cercetare ale grupului BIOSUV, cea de dezvoltare a unor tehnologii mai curate și mai eficiente pentru protecția mediului.

Concret, activitățile derulate au vizat un studiu aprofundat al literaturii de specialitate, planificarea etapelor de lucru, testarea materialelor și aplicarea unor metode noi, colectarea și prelucrarea datelor experimentale, diseminarea rezultatelor prin participarea la conferințe naționale și/sau internaționale, publicarea de articole științifice, redactarea și susținerea tezei.

SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI

Scopul acestei lucrări a fost de a realiza o cercetare complexă având drept rezultat stabilirea condițiilor experimentale pentru remedierea verde a solurilor contaminate utilizând procese electrochimice.

Pentru a atinge acest obiectiv general, au fost propuse inițial mai multe obiective specifice:

O1. Evaluarea procesului de remediere electrocINETIC–Fenton (EK-F), cu ajutorul unui tratament simulat in-situ, la scară de laborator, utilizând probe de sol colorate, pentru a permite o ușoară monitorizare a reacțiilor de degradare care au loc în celula electrocINETICĂ;

O2. Combinarea tehnologiei electrocINETICE (EK) și a proceselor Fenton (F) pentru remedierea solului poluat cu o serie de compuși organici și evaluarea randamentului tehnologiei;

O3. Evaluarea proceselor de oxidare avansate (AOPs) pentru tratarea sau pre-tratarea solurilor contaminate cu compuși organici toxici sau compuși organici bio-refractari;

O4. Studiarea eficienței tratamentului apelor uzate folosind procesele Fenton și combinarea acestora cu procesele Electro-Fenton (E-F);

O5. Determinarea parametrilor optimi de lucru (concentrație, dozaj, timp de degradare, parametrii electrici, materiale pentru electrozi și configurarea electrozilor).

PLANUL (CAPITOLE) TEZEI

Lucrarea conține 121 pagini, 5 capitole, 49 figuri, 4 tabele. Ea este structurată în două părți, una teoretică, care cuprinde date din literatura de specialitate și o parte experimentală, care cuprinde *Materiale și metode* și, respectiv, *Rezultate obținute*.

Astfel, în **Capitolul 1** este prezentat un studiu teoretic al literaturii de specialitate, în domeniul remedierii solurilor. Sunt prezentate concepte fundamentale, sunt descrise și interpretate date din literatura de specialitate și sunt exemplificate metodele cel mai des întâlnite în literatură. De asemenea sunt prezentate scopul și obiectivele propuse a fi parcurse în prezenta teză.

În **Capitolul 2** se prezintă stadiul actual al cercetărilor, în domeniul remedierii solurilor folosind metode moderne de remediere precum și unele aspecte privind legislația națională și internațională din domeniul protecției solurilor.

În **Capitolul 3** este prezentată succint *Partea experimentală*. Sunt descrise materialele utilizate (substanțe, reactivi chimici), instrumentele și instalațiile de laborator folosite, precum și metodele, procedeele și tehnicile utilizate.

În **Capitolul 4** sunt prezentate rezultatele și discuțiile ce apar în urma derulării experimentelor de laborator.

În **Capitolul 5** sunt prezentate *Concluziile generale* precum și diseminarea rezultatelor.

Anexele cuprind *Lista de abrevieri*, *Lista de tabele* și *Lista de figuri* precum și două dintre articolele publicate până la data susținerii tezei.

CAPITOLUL 1. CONCEPTE, NOȚIUNI, TERMINOLOGIE

1.1. Poluarea mediului

Conceptul de poluare a mediului, așa cum este cunoscut astăzi, poate veni de la Revoluția Industrială (sfârșitul sec. al XVIII-lea). Solul este o componentă fundamentală a mediului natural care a suferit o utilizare continuă și abuzivă de către om, ceea ce a afectat în mod negativ proprietățile sale.

1.2. Tehnologiile verzi – remedierea verde

Tehnologiile verzi reprezintă știința și teoria din spatele implementării unui sistem tehnologic modern. Acestea minimizează impactul negativ asupra mediului. La nivel global, consumul resurselor înregistrează o creștere continuă datorită creșterii numărului populației. De aceea este necesar să se facă pași importanți către o dezvoltare sustenabilă.

„*Remedierea verde*” este un concept relativ nou și nu are o definiție standard. Este un subiect definit în diferite moduri de către părțile interesate, reprezentanți ai industriei, guvern și alte părți implicate.

1.3. Tratamentul electrocinetic (EK)

Pentru remedierea in-situ a solurilor și a sedimentelor poluate cu compuși organici sau anorganici se folosește tratamentul electrocinetic (EK). Unul din marile avantaje pe care îl are acest tratament este acela că poate fi aplicat solurilor cu permeabilitate hidraulică scăzută (*Pazos și colab., 2011*), chiar și atunci când alte tehnici au demonstrat că sunt inadecvate (*Acar și Alshawabkeh, 1995; Zhou și colab., 2005*).

În acest context, tehnologia electrocinetică-Fenton (EK-F) a fost aplicată cu succes pentru remedierea in-situ a solurilor poluate. Este o metodă interesantă, bazată pe combinarea procesului electrocinetic și oxidarea Fenton, îmbunătățind astfel tratarea poluanților organici și anorganici (*Pazos și colab., 2011, Pazos și colab., 2013*).

1.4. Procesele de oxidare avansată (AOPs)

Printre aceste tehnici, procesul electro-Fenton este o opțiune deosebit de interesantă, dedusă din numărul mare de manuscrise, care tratează acest subiect.

Soluțiile de spălare pot fi soluții apoase acide, soluții bazice, agenți de chelare sau complexare, agenți reducători, cosolvenți sau surfactanți sau chiar apă simplă.

Componentele solubile în apă (hidrofile) vor fi extrași prin intermediul apei. Soluțiile acide pot fi utilizate pentru îndepărtarea metalelor sau a materialelor organice bazice.

Peroxidul de hidrogen H_2O_2 este considerat ca fiind *prietenos cu mediul*, deoarece se degradează ușor și formează oxigen și apă.

Dintre procesele de bază Fenton, procesele electro-Fenton (E-F) sunt printre cele mai populare și ecologice (*Alfaya și colab., 2015*). Majoritatea proceselor electrochimice (EAOP) se bazează în principal pe tehnica de oxidare anodică, care a demonstrat că este o abordare eficientă pentru îndepărtarea diferiților contaminanți (*Olvera-Vargas și colab., 2015; Rubí-Juárez și colab., 2016; Souza și colab., 2016; Steter și colab., 2016; Xu și colab., 2016*).

Procesele electrochimice sunt considerate ca fiind *tehnicile ecologice*, deoarece electronul este un reactiv verde (curat). Aceste procedee sunt capabile să genereze in-situ radicali hidroxil, care sunt oxidanți neselectivi capabili să distrugă o mare varietate de compuși organici și organo-metalici până la mineralizarea lor completă, urmând trei modalități:

- dehidrogenarea atomului de hidrogen pentru a forma apă,
- hidroxilarea sau adăugarea electrofilă la o legătură nesaturată,
- transferul de electroni (*Brillas și colab., 2009*).

1.5. Procesul electro-Fenton (E-F)

Dintre tehnologiile recente, procesele electrochimice de oxidare avansată (EAOP) s-au dovedit a fi o tehnică oxidativă puternică pentru degradarea mai multor poluanți organici (*Guelfi și colab., 2016, Abdessalem și colab., 2010*). Cel mai eficient proces de oxidare avansată este considerat ca fiind procesul electro-Fenton (E-F) (*Rosales și colab., 2012*).

1.6. Pesticidele

Pesticidele sunt acele substanțe chimice, produse pentru prevenirea, distrugerea, atenuarea sau respingerea diferiților dăunători. În funcție de tipul de dăunător pe care îl pot trata, pesticidele pot fi numite erbicide, rodenticide, insecticide sau fungicide.

CAPITOLUL 2. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ȘI LEGISLAȚIA ÎN DOMENIU

2.1. Stadiul actual al cercetărilor

Remedierea verde este un subiect abordat în ultimii ani, de către mulți cercetători. Din dorința de a găsi soluții cât mai eficiente, în domeniul remedierii solurilor contaminate, împreună cu echipa de îndrumare am elaborat această teză de doctorat.

De asemenea, în literatura de specialitate, sunt lucrări în care procesul electrocinetic cuplat cu oxidarea Fenton a fost susținut ca o metodă utilă pentru remedierea solurilor co-contaminate cu poluanți organici și metale grele (*Bocos și colab., 2015, Seo și colab., 2015, Ng și colab., 2014*).

În literatură s-a raportat că acidul citric este cel mai potrivit agent de complexare, deoarece ajută la solubilizarea fierului ca citrat de fier. Acesta rămâne disponibil pentru oxidarea Fenton și pentru creșterea fluxului electro-osmotic (aproximativ 18,7%) față de remedierea electrocinetică clasică (*Bocos și colab., 2015*).

În plus, generarea radicalilor hidroxil este eficientă numai la valori scăzute ale pH-ului (*Valentine și Ann Wang, 1998*), iar capacitatea tampon a acidului citric va permite ca valoarea pH-ului să fie adecvată de-a lungul secțiunii solului, în celula electrocinetică (*Bocos și colab., 2015*).

Dintre acești parametri, catodul are un rol important în electro-generarea continuă a peroxidului de hidrogen și, prin urmare, la generarea radicalilor hidroxil reactivi (*Banuelos și colab., 2016*).

Utilizarea catozilor carbonici reticulari este evidențiată în literatură (*El-Desoki și colab., 2010*), a celor din grafit (*Iglesias și colab., 2013*), bureți de carbon (*Ozcan și colab., 2009*), perii din fibră de carbon (*Xia și colab., 2015*), fibră din carbon activ (*Bocos și colab., 2015*), pâslă de carbon (*Meijide și colab., 2016*), carbon poli-tetra-fluor-etilenă (PTFE) (*Moreira și colab., 2014*), electrodul de difuzie a gazelor (GDE) (*Liang și colab., 2016*), nanotuburi de carbon (*Khataee și colab., 2013*), în diferite procese EAOP.

Prin urmare, în selecția catodului ambele reacții sunt cruciale pentru succesul procesului electro-Fenton. Reacțiile care au loc la catod, trebuie să fie capabile să reducă oxigenul la peroxid de hidrogen, să reducă ionii ferici pentru a restabili ionii feroși și să încurajeze reacția de generare a radicalilor hidroxil.

O alternativă pentru reducerea reacțiilor secundare, de multe ori reacții nedorite este utilizarea proceselor eterogene electro-Fenton (*Rosales și colab., 2012*).

Datorită levigatului lent al ionilor de fier, sistemul eterogen, cum ar fi hidrogelul de fier compozit, a arătat o durată lungă de viață a catalizatorilor.

Aceștia oferă mai multe avantaje față de sistemul omogen, cum ar fi prevenirea formării nămolurilor, reutilizarea și separarea ușoară, și/sau posibilitatea de a proiecta un sistem cu funcționare în mod continuu (*Alfaya și colab., 2015*).

Cu toate acestea, combinând procesul EK cu oxidarea Fenton rezultând un proces EK-F, putem crește randamentul tratamentului în cazul solurilor contaminate cu compuși organici și anorganici (*Pazos și colab., 2008; Alcántara și colab., 2010*)

În plus, o serie de alte tehnologii hibride au fost folosite în conjuncție cu procesul EK pentru a crește eficiența procesului (*Tsai și colab., 2010; Alcántara și colab., 2012*).

Primetanilul (PYR) este unul dintre cele mai utilizate fungicide pentru controlul fungilor patogeni aplicate fructelor, legumelor și plantelor ornamentale iar utilizarea sa intensivă în agricultură este principala sursă de contaminare (*Liu și colab., 2013*). Prezența acestor pesticide este extrem de dăunătoare pentru sănătatea umană și pentru alte organisme vii (*Orton și colab., 2011*).

2.2. Legislația națională în domeniul solurilor

Prin hotărâri ale Guvernului și la propunerea autorității publice centrale pentru Protecția Mediului (*Brașovean și colab., 2010*) se stabilesc *Reglementările* privind modalitățile de investigare și evaluare a poluării solului și subsolului, remedierea în zonele în care solul, subsolul și ecosistemele terestre au fost afectate și cele referitoare la protecția calității solului, subsolului și a ecosistemelor terestre.

2.3. Legislația internațională în domeniul solurilor

Promulgarea *Cartei mondiale a solului* FAO (1981) și a politicii mondiale a landului UNEP (1982) a încercat să promoveze cooperarea internațională în utilizarea înțeleaptă a terenurilor și să își exprime preocuparea pentru degradarea acestuia.

În anul 1992, Convenția-cadru privind schimbările climatice recunoaște rolul pe care solul îl are ca o *pâlnie* pentru gazele cu efect de seră și subliniază faptul că degradarea solului și schimbările sale de utilizare au un impact negativ asupra creșterii globale a emisiilor de gaze cu efect de seră cu efect de seră.

CAPITOLUL 4. REZULTATE ȘI DISCUȚII

4.1. Rezultate și discuții privind experimentele electrocinetice-Fenton (Rodamina B)

Tratamentul EK-F al solurilor constă în mai multe tipuri de procese de transport, cu diferite reacții, fizic și echilibru (*Risco și colab., 2016*). Eficiența sa depinde de mai mulți factori critici, cum ar fi de exemplu concentrația reactivilor Fenton.

Studiul a fost structurat în două etape. Inițial, s-au utilizat eșantioane de sol-model, caolin colorat cu Rh-B pentru a evalua capacitatea procesului EK-F. Au fost determinate efectele porozității solului, a conținutului de fier și al dozării peroxidului de hidrogen asupra degradării poluanților organici din sol.

După aceste experimente, a fost optimizat procesul EK-F prin folosirea unui sol-real. Acest sol avea un conținut ridicat de fier precum și o cantitate semnificativă de hidrocarburi petroliere (TPH) și s-a putut astfel determina aplicabilitatea procesului pentru remedierea in-situ.

Așa cum se poate vedea în Figurile 4.1 și 4.2 la tratamentul EK, folosirea apei distilate ca lichid de proces (electrolit), nu a dus la eliminarea Rh-B din proba de caolin. În acest caz, când apa este utilizată ca lichid de proces, principala reacție care are loc asupra electrozilor este electroliza apei care produce ioni de O_2 și H^+ la anod și ioni OH^- și H_2 la catod.

Ionii H^+ generați la anod se deplasează spre catod, creând astfel un front acid, favorizând acidifierea caolinului. Cu toate acestea, reacțiile nu au avut niciun efect asupra colorantului fixat pe caolin.

Deoarece molecula de Rh-B este neutră, transportul ei sub acțiunea câmpului electric este limitat la procesul de electro-osmoză. În condițiile utilizate, colorantul nu a fost nici desorbit, nici nu a fost transportat din celulă către catod.



Figura 4.1 Celula electrocinetică (t = inițial)



Figura 4.2 Celula electrocinetică (t = final 48 h)

Comportamentul a fost complet diferit atunci când în camera anodică s-a adăugat o soluție de peroxid de hidrogen de concentrație 10%.

În Figurile 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 sunt prezentate schimbările de culoare de la roz la alb, ceea ce reprezintă o dovadă clară a evoluției frontului de degradare. Prin urmare, aplicarea unui potențial electric, ajută la transportul apei din porii solului și a peroxidului de hidrogen dinspre anod către camera catodului prin fluxul electro-osmotic.



Figura 4.3 Celula electrocinetică (t = inițial)



Figura 4.4 Celula electrocinetică (t = 12 h)

Astfel, oxidantul vine prin sol și atacă poluantul organic. Atunci când folosim reacții de oxidare principalele cerințe pentru un tratament eficient al solului sunt rata de transport și disponibilitatea peroxidului de hidrogen. Pentru a furniza oxidantul în sol trebuie selectate condițiile de funcționare astfel încât să faciliteze o interacțiune eficientă a solului cu oxidantul.

Timpul necesar pentru a reduce concentrația de poluanți la o valoare dorită este un criteriu important, pentru a putea considera un proces de remediere eficient din punct de vedere al costurilor.

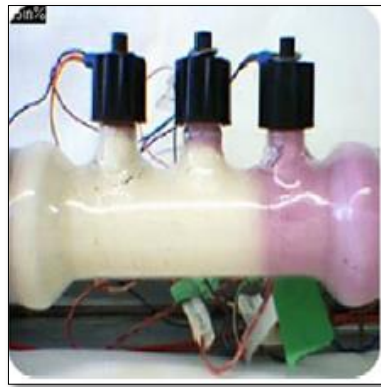


Figura 4.5 Celula electrocinetică (t = 24 h)



Figura 4.6 Celula electrocinetică (t = 36 h)



Figura 4.7 Celula electrocinetică (t = final 48 h)

Durata acestui tratament poate fi redusă, în mod considerabil, dacă poluantul prezent în toată secțiunea solului poate fi supus unei oxidări eficiente, prin controlul oxidanților prezenți în sol. De aceea, s-au evaluat mai multe proporții de peroxid de hidrogen și fier (Figura 4.9) pentru a determina efectul lor asupra duratei tratamentului de degradare a colorantului din celula electrocinetică.

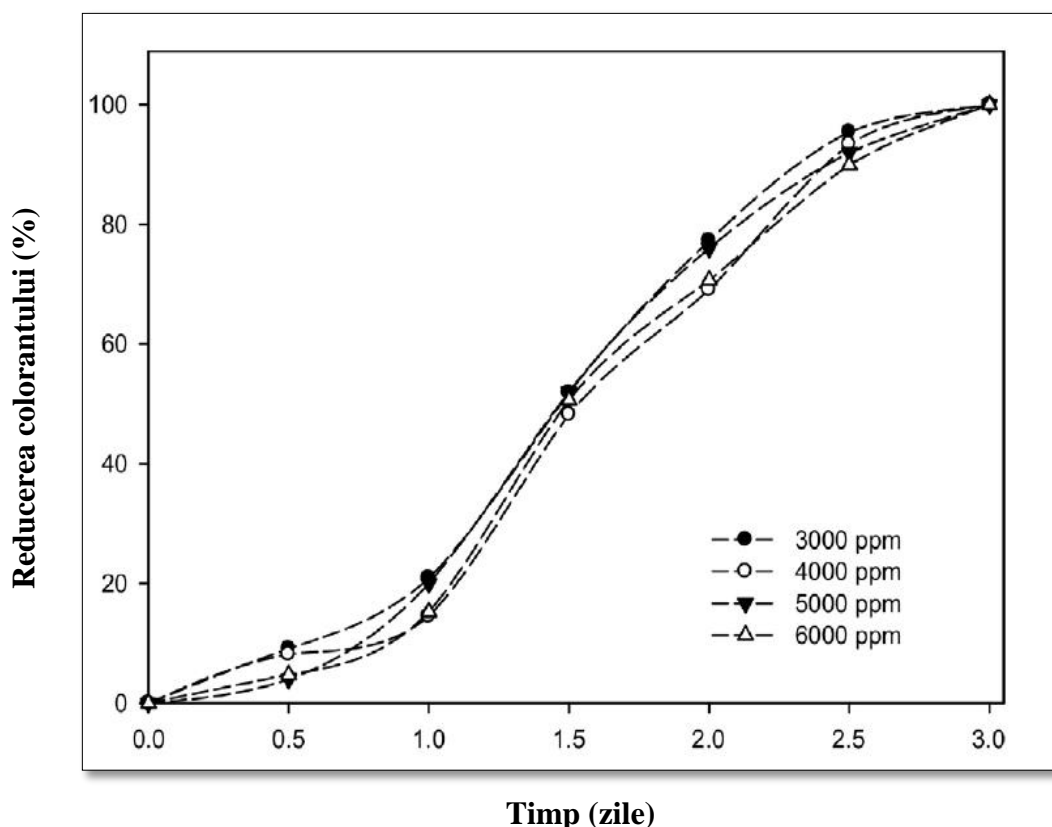


Figura 4.8 Evoluția ratei de degradare a colorantului la diferite concentrații de fier (3000 – 6000 ppm)

În Figura 4.8 sunt prezentate profilurile ratei de îndepărtare a colorantului din matricea de sol-model. În intervalul concentrațiilor de fier studiate (3000 – 6000 ppm), nu a fost detectat niciun efect clar al acestui parametru în reacțiile de oxidare. În toate cazurile, a fost însă detectată o îndepărtare a fierului de la secțiunea S1 la S3.

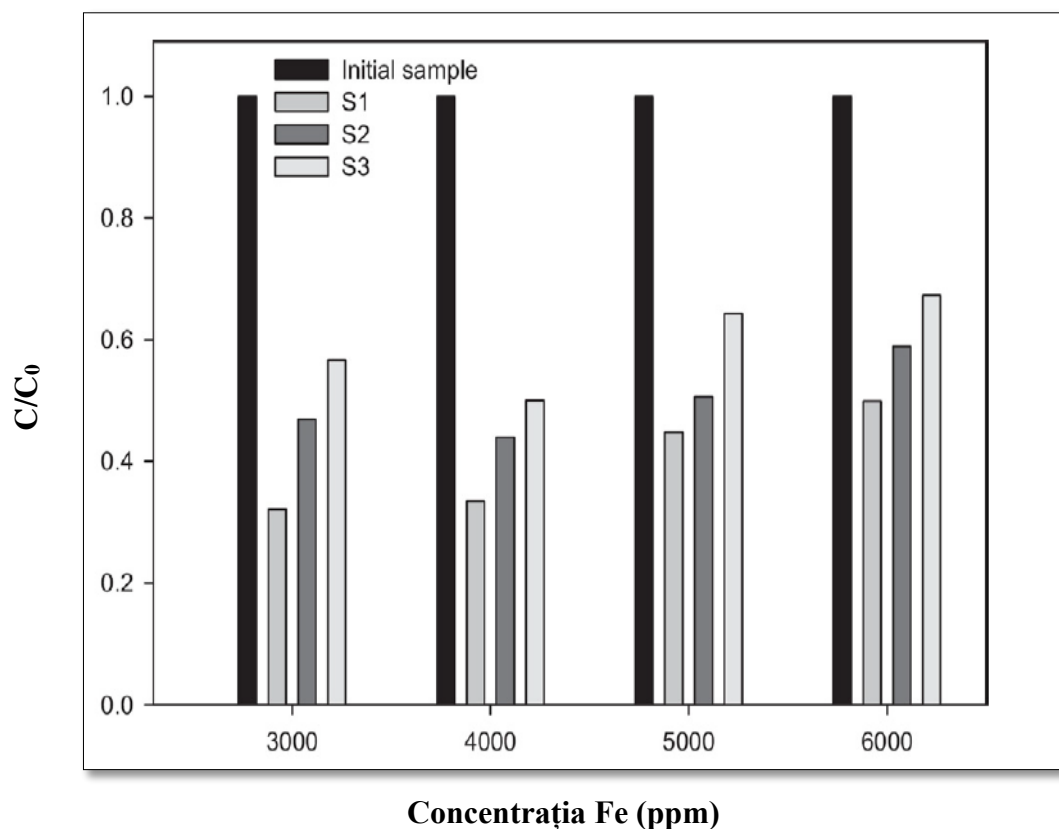


Figura 4.9 Concentrația normală a fierului (C/C_0) după tratamentul electrocinetic-Fenton

Profilurile prezentate în figura 4.9 confirmă transportul fierului către catod care favorizează reacția Fenton în direcția fluxului (*Pazos și colab., 2009*).

Pe de altă parte, a fost evaluat și efectul concentrației peroxidului de hidrogen adăugat în camera anodică (2,5, 5, 7,5 și 10%). Acest interval a fost selectat pentru a promova un mediu de lucru mai sigur în timpul reacțiilor exoterme de oxidare.

Cele mai bune rezultate au fost obținute atunci când am utilizat peroxid de hidrogen într-un interval de concentrație 7,5-10%. După două zile de tratament, a fost posibilă îndepărtarea totală a colorantului din solul model (Figura 4.7).

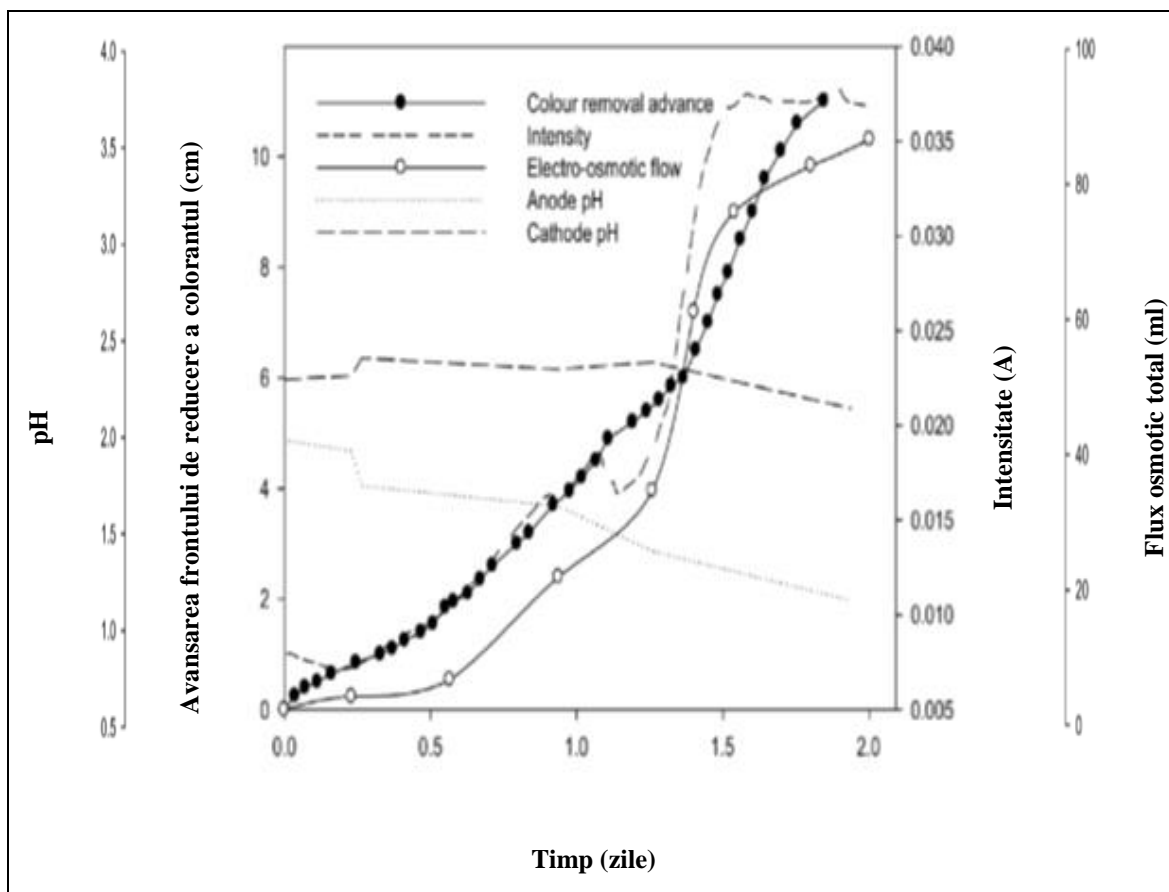


Figura 4.10 Profilurile de îndepărtare a rodaminei B

(fluxul electro-osmotic, intensitatea curentului și pH-ul, H_2O_2 - 10%, porozitatea 50%)

Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele obținute de (Karalka și colab., 2002), care a raportat că utilizarea peroxidului de hidrogen diluat îmbunătățește eficiența tratamentului în timpul remedierii in-situ comparativ cu soluțiile concentrate.

Acest fapt poate fi explicat datorită reducerii efectului de curățare a radicalilor liberi în condiții de exces a peroxidului de hidrogen. Astfel, aplicarea unei soluții diluate (10% la anolit) are o afinitate mai mare pentru fier. Așa cum este prezentat, în figura 4.10, există o relație clară între intensitatea curentului, debitul fluxului electroosmotic și rata de îndepărtare a colorantului.

Mai mult, așa cum este arătat în figura 4.10, tensiunea fost menținută constantă (30 V). Cu toate acestea, măsurarea tensiunii prin utilizarea celor trei electrozi auxiliari, aliniați de-a lungul celulei electrocinetice, ne-au permis să determinăm mobilitatea compușilor.

Distribuția tensiunii măsurate (Figura 4.11) în timpul procesului poate fi asociată cu reacțiile de oxidare și cu transportul speciilor în matricea de sol. Creșterea tensiunii ar putea

fi atribuită migrației speciilor, cum ar fi ionii de hidrogen, ionii introduși în sistem de Na_2SO_4 , adăugării agenților de îmbunătățire (acid citric), peroxidului de hidrogen și reacțiilor Fenton.

Astfel, o creștere a tensiunii între anod și P1 a avut loc la momentul inițial, scăzând atunci când tensiunea a crescut între P1 și P2 și, în final, un profil similar a fost detectat după 30 de ore între P3 și catod. Acest comportament a permis o îndepărtare omogenă a Rh-B atunci când peroxidul de hidrogen a ajuns la o anumită secțiune a solului.

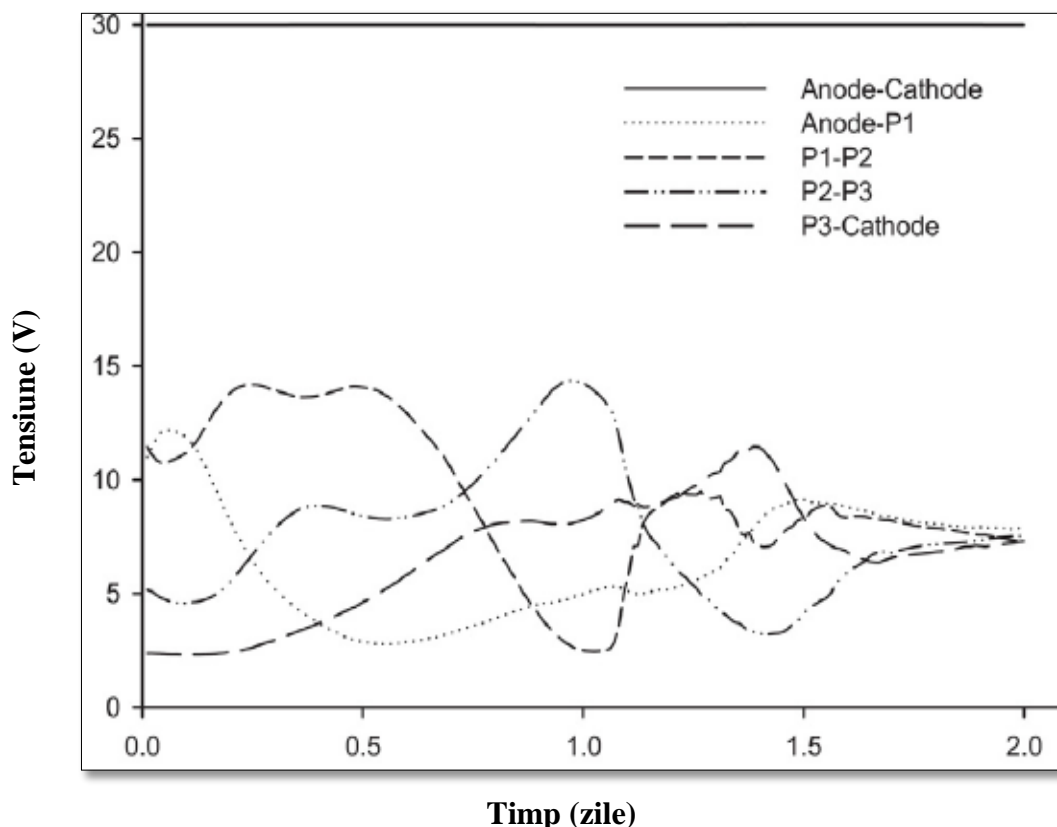


Figura 4.11 Profilurile tensiunii de-a lungul secțiunilor

După cum se poate observa în figura 4.7, îndepărtarea Rh-B a fost detectată în direcția fluxului electro-osmotic. Prin urmare, fluxul cumulativ electro-osmotic a fost direct legat de avansul frontului de îndepărtare a Rh-B observat de-a lungul timpului.

În plus, este clar că profilul eliminării Rh-B a fost legat de evoluția intensității curentului electric. Inițial, curentul electric a crescut lent, ajungând la un maxim în intervalul 32 - 36 h, apoi s-a stabilizat la o valoare aproape constantă.

Procesul Fenton este un proces acid și a fost descris ca fiind ideal pentru generarea radicalilor liberi. Așa cum se menționează anterior, în timpul tratamentului electrocinetic, la anod se formează un front acid datorită electrolizei apei care migrează în cea mai mare parte

a solului, determinând desorbția metalelor din sol. Totuși, frontul de bază generat în catod crește pH-ul în zona cea mai apropiată de această cameră, reducând eficacitatea tratamentului.

Din acest motiv, în acest proces este necesar să se aplice strategii pentru controlul pH-ului solului. În acest sens, a fost adăugată o soluție de acid citric (0,1 M) în camera catodului și anodului cu rol dublu, ca agent de complexare și de control al pH-ului.

Așa cum s-a demonstrat în studiile anterioare (*Bocos și colab., 2015, Vicente și colab., 2011*), acest agent de complexare mărește desorbția fierului din sol și formează complexul solubil Fe-citrat care rămâne disponibil pentru oxidarea Fenton. La sfârșitul tratamentului, pH-ul solului devine ușor acid în toate secțiunile.

Prin urmare, adăugarea de acid citric a permis menținerea pH-ului într-o valoare corespunzătoare (≤ 5) de-a lungul solului, în celula EK, favorizând reacțiile de oxidare.

Conform teoriei Helmholtz-Smoluchowski, viteza fluxului electro-osmotic este influențată de potențialul zeta al solurilor. În plus, acest potențial zeta are valori negative în condiții alcaline la suprafața particulelor solului, iar rata fluxului electro-osmotic crește pe măsură ce potențialul zeta scade (*Kim și colab., 2005*).

De asemenea este remarcabil faptul că acidul citric a favorizat fluxul electro-osmotic și volumul cumulat al efluentului în timp, arătând un flux constant, ceea ce garantează interacțiunea eficientă a solului cu oxidantul. Acest fapt este în concordanță (*Popov, 1997, Pazos și colab., 2008*), care au raportat că prezența acidului citric în proba de caolin modifică proprietățile superficiale ale particulelor de argilă, crescând fluxul total către catod prin efectul câmpului electric. Eficiența proceselor electrocinetice este influențată și de comportamentul geomecanic al solului.

Rezultatele sugerează că mecanismul principal implicat în îndepărtarea Rh-B este trecerea peroxidului de hidrogen prin fluxul electro-osmotic.

Porozitatea, definită ca raportul dintre volumul gol și volumul total al probei solului, este considerată ca fiind un factor cheie (*Lopez-Vizcaino și colab., 2016, Wu și colab., 2012, Chai și colab., 2007*).

Compactarea, care apare atunci când solurile nesaturate sunt comprimate, afectează porozitatea și alte proprietăți fizice sau mecanice, cum sunt transportul lichidelor sau al gazelor.

Pentru majoritatea solurilor, compactarea reduce volumul porilor mari și, prin urmare, afectează proprietatea de retenție a apei și conductivitatea hidraulică în domeniul potențialului ridicat al apei (*Richard și colab., 2001*).

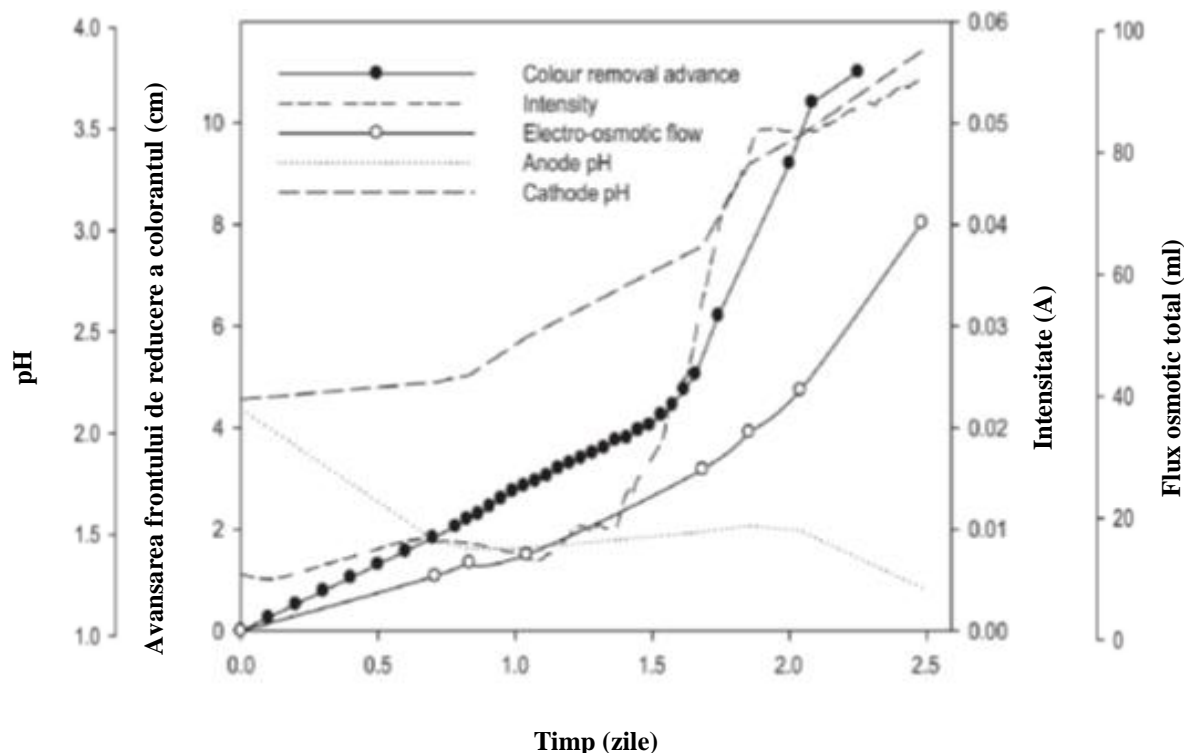


Figura 4.12 Profilurile de îndepărtare a Rh-B

(fluxul electro-osmotic, intensitatea curentului și pH-ul, H_2O_2 – 10%, porozitatea 40%)

Pentru a evalua influența porozității solului asupra eficienței procesului EK-F, a fost realizat un studiu comparativ folosind probe de sol cu diferite compactări (porozitate 40% și 50%). În Figura 4.10, sunt arătate profilurile diferiților parametri studiați pentru un proces EK-F utilizând ca anolit o soluție de peroxid de hidrogen la 10% și o porozitate a stratului de sol de 40%.

Conform teoriei Helmholtz-Smoluchowski, rata fluxului electro-osmotic este proporțională cu porozitatea disponibilă a solurilor. Din acest motiv, dacă s-a mărit compactarea stratului de sol, fluxul electro-osmotic a fost redus și aceasta a determinat o încetinire a îndepărtării Rh-B. Acest fapt evidențiază importanța fluxului electro-osmotic în procesul EK-F.

Pe baza rezultatelor raportate, se poate concluziona că este necesar:

- să se mențină un mediu acid prin utilizarea soluției de acid citric în ambele camere electrolitice
- să se utilizeze ca anolit o soluție de peroxid de hidrogen 10%, pentru a crește eficiența tratamentului într-un sol real.

4.2. Rezultate și discuții experimente EK-F sol contaminat cu TPH

Solul este receptorul final al poluanților din activități antropice, cum ar fi hidrocarburile, hidrocarburile aromatice policiclice și bifenilii policlorurați. Metalele sunt atașate la diferite faze de legare în sol și prezența acestora poate fi utilizată pentru reacțiile de oxidare.

În acest studiu, a fost selectat un sol poluat cu TPH pentru a valida tratamentul EK-F. Inițial, a fost efectuată caracterizarea chimică a probelor colectate din sol, în ceea ce privește conținutul lor de metale grele și TPH, TOC, pH, conductivitate.

Se observă o concentrația ridicată de fier, de 7600 mg Fe/kg de sol uscat, ceea ce face ca acest sol să fie adecvat reacțiilor Fenton. Un alt factor pozitiv este valoarea conductivității hidraulice care favorizează transportul speciilor în fluidul interstițial. Astfel, solul studiat prezintă o rezistență electrică scăzută, iar curentul electric poate traversa ușor matricea solului, fapt care favorizează tratamentul EK.

Inițial, s-a efectuat un tratament standard EK-F al solului poluat folosind o tensiune electrică de 3 V/cm. Nu s-au folosit nici agenți de complexare, nici peroxid de hidrogen. În acest experiment, creșterea pH-ului în camera catodului a fost cauzată de generarea ionilor hidroxil ca urmare a electrolizei apei în timpul reacțiilor. De asemenea a condus și la apariția unui precipitat între secțiunile S2 și S3.

Tabel 4.1: Concentrațiile metalelor și a TPH (probele inițiale, secțiuni, experimentelor electrocinetice-Fenton)

Parametru	Iniția (mg/kg)	15 zile tratament			27 zile tratament		
		S1 (mg/kg)	S2 (mg/kg)	S3 (mg/kg)	S1 (mg/kg)	S2 (mg/kg)	S3 (mg/kg)
Fe	7632	6231,5	6348	6477	6231,5	6348	6477
Mg	1981	1631	1691	1743	1455	1496	1544
Mn	135	39,8	42,4	44,5	36,4	40,4	42,3
Pb	12	8,5	12	12	7	11	12
Zn	72	33,5	37,5	42	21,5	22	23,5
TPH	80,4	35,8	36,5	38,1	32,5	31,5	34,8

Ulterior, procesul EK-F îmbunătățit a fost realizat folosind condițiile optime obținute în experimentele anterioare. În tabelul 4.1, sunt prezentate concentrațiile metalelor și cantitatea de TPH obținute prin tratamentul EK-F după 15 și 27 zile.

Rezultatele au arătat că s-a obținut o îndepărtare omogenă a poluanților din sol cu valori ale TPH în jurul valorii de 54,4% după 15 zile și 58,2% după 27 zile. Mai mult decât atât, în camerele electrolitice nu au fost detectate TPH.

Deoarece fracțiuni de hidrocarburi volatile au fost eliminate înainte, creșterea temperaturii solului a fost neglijabilă. Astfel volatilizarea hidrocarburilor nu a fost luată în considerare și numai procesul EK-F a fost considerat responsabil pentru îndepărtarea TPH.

Peroxidul de hidrogen a fost prezent în matricea solului datorită transportului electroosmotic. După 15 zile, peroxidul de hidrogen din camera anodică a fost descompus și acest fapt explică nivelul scăzut de degradare obținut după 27 de zile.

În cele din urmă, pentru a determina efectul tratamentului EK-F asupra mediului s-au făcut teste de toxicitate Microtox® cu probele inițiale și finale obținute din fiecare secțiune a solului.

Sistemul se bazează pe detectarea activității de respirație care este direct corelată cu activitatea celulară *Vibrio fischeri* și luminiscenta acesteia.

Tabel 4.2 Raportul de inhibare al probelor inițiale și pe secțiuni experimente EK-F

Biotest	Inițial	15 zile tratament			27 zile tratament		
		S1	S2	S3	S1	S2	S3
Microtox	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
I	99,85	70,80	77,63	80,51	67,96	74,11	77,63

În tabelul 4.2, procentul de inhibare al diferitelor probe arată că, prin tratamentul electrocinetic-Fenton, cantitatea de TPH din sol s-a redus și efectul de toxicitate s-a redus în același mod.

Acest fapt confirmă eficiența acestui tratament datorită generării in-situ a radicalilor hidroxil care au fost capabili să degradeze TPH.

Mai mult decât atât, aplicarea acestei tehnici produce un impact redus asupra mediului, ajungând la o reducere semnificativă a toxicității în timpul tratamentului.

4.3. Rezultate și discuții privind degradarea pirimetanilului

4.3.1. Peroxidul de hidrogen

În cadrul proceselor EAOP, cel mai important parametru este considerat a fi H_2O_2 datorită radicalilor ($\bullet OH$), ce sunt produși omogen în celula electrochimică de către reactivii Fenton. Producția omogenă de radicali ($\bullet OH$) este direct proporțională cu concentrația peroxidului de hidrogen. Această concentrație este semnificativă în cea mai mare parte a soluției tratate și are o influență majoră asupra procesului de degradare (*Qiu și colab., 2015, Wang și colab., 2016*).

Experimentele de generarea a peroxidului de hidrogen s-au efectuat într-un reactor de sticlă, iar volumul soluției a fost de 150 ml. Electrozii au fost diferiți prin arhitectură și dimensiune și au fost testați prin imersie într-o soluție cu un $pH = 3$.

Așa cum se poate vedea (Figura 4.13) în timpul primelor minute, concentrația peroxidului de hidrogen a crescut continuu ajungând la valori de 22,4 mg/l pentru UCF, 17,92 mg/l pentru GF și 11,36 mg/l pentru TCF.

În toate cazurile, după 30-40 de minute concentrația peroxidului de hidrogen rămâne constantă, aproape de valoarea maximă. Aceste profiluri pot fi explicate prin faptul că, în stare de echilibru, viteza de electrogenerare a peroxidului de hidrogen este simultan echilibrată prin rata de descompunere datorită oxidării peroxidului de hidrogen la anod.

Un comportament similar a fost raportat și de către alți cercetători (*Liu și colab., 2007*) au determinat un model pentru forma curbei de concentrație care a fost validată experimental, unde concentrația peroxidului de hidrogen a crescut rapid în stadiul inițial al reacției și se apropie treptat de valorile maxime.

De asemenea (*Banuelos și colab., 2014*) au arătat un profil similar cu o valoare limită, uneori mai mare, datorită unei serii de reacții printre care se produce și se distruge peroxidului de hidrogen prin oxidarea O_2 la anod, făcând ratele pentru electrogenerarea și distrugerea H_2O_2 aproximativ egale, așa cum a fost afirmată anterior de către (*Boye și colab., 2006, Peralta-Hernandes și colab., 2006*).

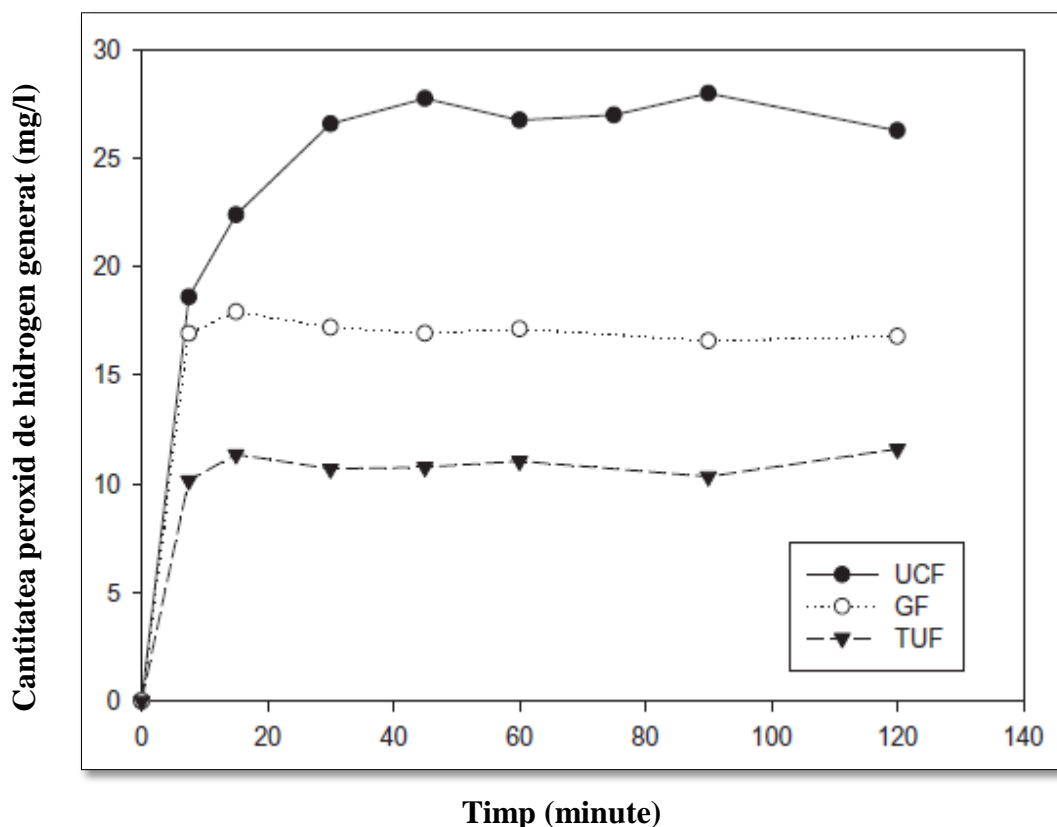


Figura 4.13 Producția de H_2O_2 utilizând diferiți catodi evaluați

(Condiții experimentale: intensitatea curentului 0.3 A, Na_2SO_4 (0.01 M), pH = 3, debitul de aer de 1 l/min.)

Generarea H_2O_2 de către catodul UCF a fost evaluată utilizând voltmetria ciclică în prezența aerului (figura 4.14). Voltamograma a arătat o ireversibilitate totală și un vârf principal în jurul valorii de -0,75 V în zona de reducere a curbei cu un platou care nu este bine definit. Acest vârf (peak) este atribuit producției de H_2O_2 prin reducerea O_2 .

Valorile potențiale au fost apropiate de cele raportate în literatura de specialitate pentru BDD și alte substraturi carbonice (Peralta și colab., 2013, Murayama și colab., 2011).

Polarizarea curbei de reducere a oxigenului reprezintă interdependența răspunsului tranzitoriu al intensității curentului în ceea ce privește potențialul catodic (Figura 4.15). La $E_c < -0,20$ V figura arată o creștere rapidă a intensității curente.

Apoi, un platou apare între 0,20 și 0,50 V. Această regiune este legată de regiunea de limitare a curentului pentru electro-generarea H_2O_2 . După 0,50 V, densitatea curentului crește rapid implicând reducerea H_2O_2 (Qiang și colab., 2002).

În Figura 4.15, se prezintă, de asemenea, potențialul de echilibru inițial al catodului $E_0 = -0,126 \text{ V}$ la $I = 0$.

Diferiți catozi au fost caracterizați utilizând microscopia (SEM). Diametrele fibrelor din catozi au fost calculate, rezultând valori de $14,484 \text{ }\mu\text{m}$ (GF), $5,203 \text{ }\mu\text{m}$ (TCF) și $7,219 \text{ }\mu\text{m}$ (UCF). Electrocul TCF este compus din fibre încrucișate mai puțin dense, ceea ce reduce suprafața disponibilă, diminuând difuzia oxigenului și conduce la o producție mai scăzută de peroxid de hidrogen.

Un alt factor care afectează producția de peroxid de hidrogen și, prin urmare, procesul electro-Fenton este hidrofilitatea materialelor. Această proprietate poate spori difuzia de O_2 în materiale și apoi producția de H_2O_2 la suprafața electrodului, așa cum a fost raportat (Mousset și colab., 2016).

Performanța superioară a electro-generării peroxidului de hidrogen de către catodul UCF poate fi explicată și prin faptul că structura sa (50.000 filamente pe catenă) asigură o suprafață specifică mare și un număr mare de pori mezoporosi, astfel încât oxigenul ar putea fi ușor electro-redus pe suprafață pentru a genera mai mult peroxid de hidrogen. Prin urmare, similar cu catodul perie, structura sa este benefică pentru difuzia neliniară (Thiam și colab., 2016).

Oxigenul dizolvat din aerul pompat continuu, difuzează pe suprafața catodului și reacția de reducere a oxigenului este foarte rapidă. Principala diferență între UCF și catodul perie este volumul celulei electrochimice necesar pentru a imersa catodul în reactor. UCF poate fi adaptat la peretele interior al celulei electrochimice, măbind astfel spațiul liber în soluția din reactor.

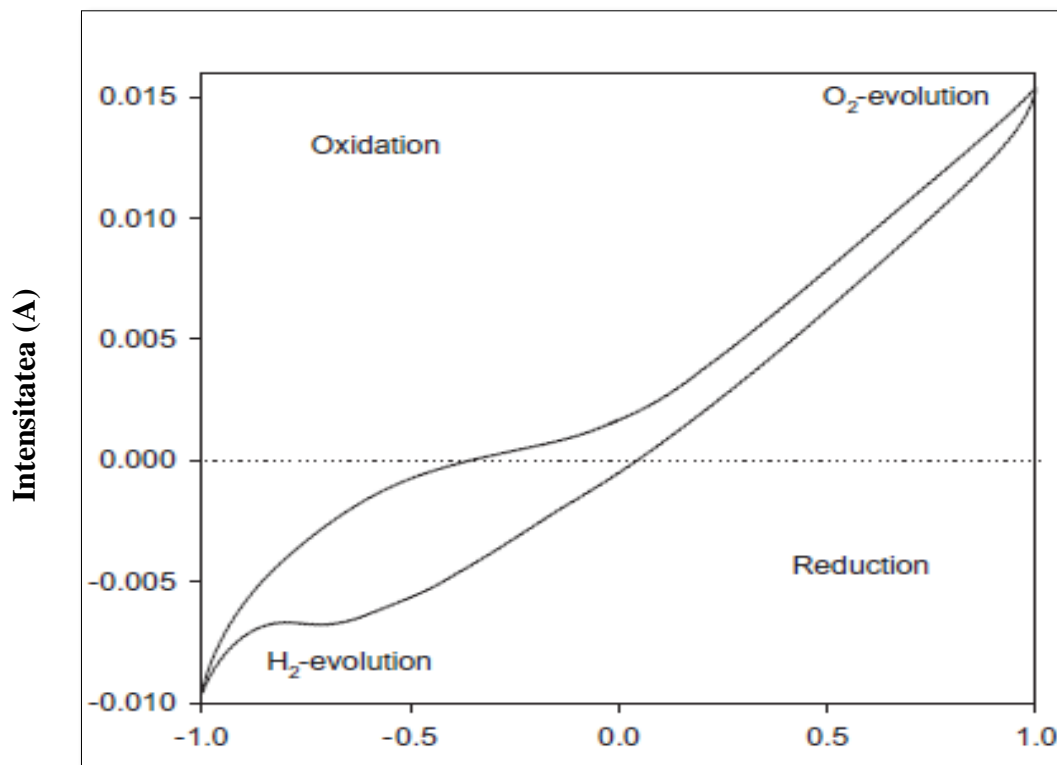


Figura 4.14 Voltamograma ciclică a catodului UCF

(Potențial (V) vs. Ag/AgCl, H₂SO₄ (0,05 M), la viteză de scanare de 100 mV/s)

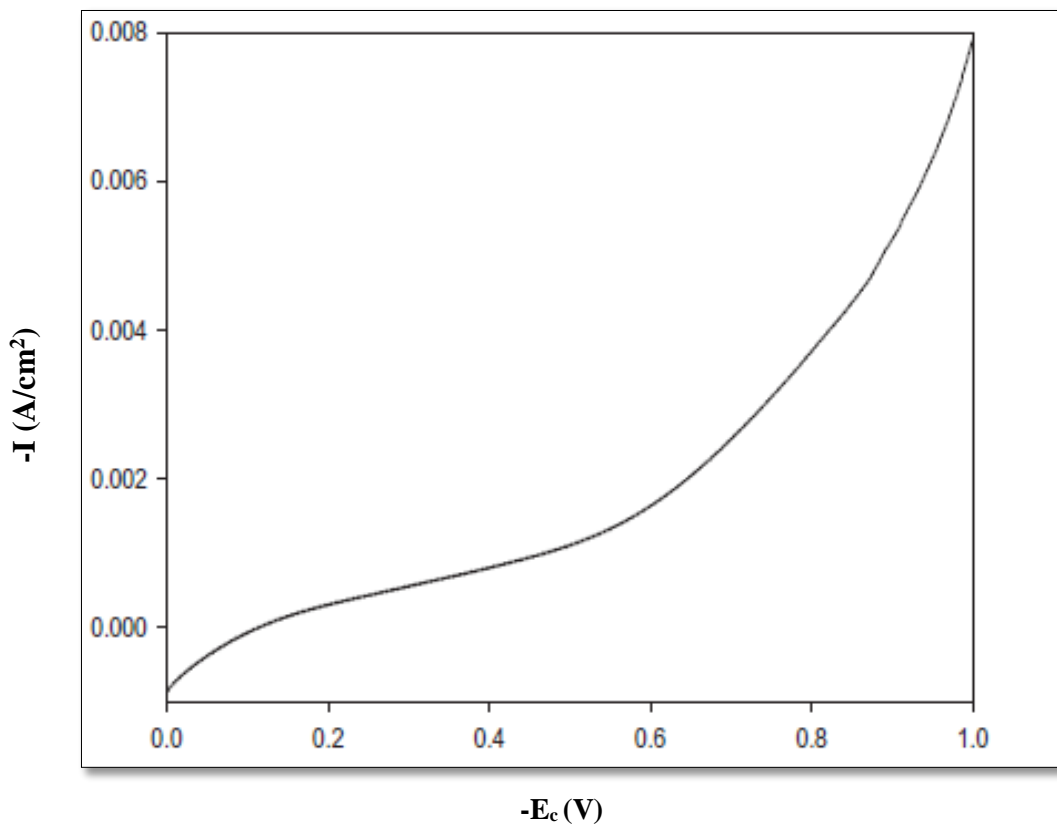


Figura 4.15 Curba de polarizare a catodului UCF

4.3.2. Oxidarea anodică versus procesul electro-Fenton

Așa cum am menționat mai înainte, procesul E-F poate fi îmbunătățit utilizând un proces eterogen. Studii anterioare (Pazos și colab., 2008, Valentine și colab., 1998) au demonstrat că fixarea fierului în hidrogeluri reduce efectul negativ al pH-ului în procesul E-F, iar utilizarea acestui sistem eterogen permite tratarea efluenților în mod continuu.

Prin urmare au fost selectate granule de alginat încărcate cu fier, pentru a realiza procesul E-F, utilizând cei trei catozi diferiți. Rezultatele obținute au fost comparate cu cele dintr-un sistem clasic de oxidare anodică folosind BDD (anod) și GF (catod).

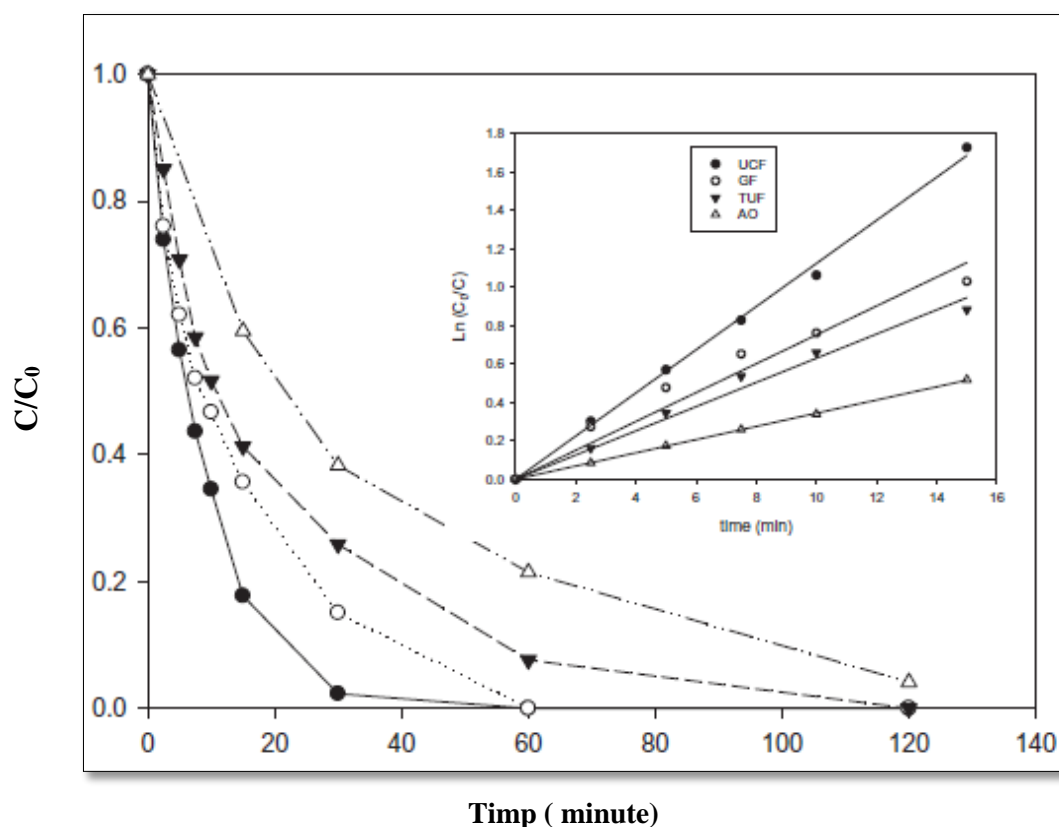


Figura 4.16 Degradarea pirimetanilului, folosind diferiți catozi vs. oxidarea anodică

(C_0 PYR = 80 mg/l, $I = 0,3$ A, Na_2SO_4 (0,01 M), pH 3 și debitul de aer 1 l/min, 4 g de perle de alginat de fier).

În Figura 4.16 sunt prezentate profilurile de degradare a PYR utilizând procesele E-F eterogene, precum și oxidarea anodică. Oxidarea anodică prin BDD se dovedește a fi mai puțin eficientă decât tratamentele E-F, cu orice fel de catod, atingând un nivel de degradare de aproximativ 78% după 60 de minute.

Prin urmare, atunci când a fost utilizat un proces Fenton eterogen cu GF și UCF, dispariția totală a fost obținută după un timp de tratament similar.

Cu toate acestea, utilizarea TCF a demonstrat cea mai mică eficiență (91 % degradare) a procesului eterogen Fenton, atingând rate de degradare mai mici decât utilizarea celorlalți catozi.

Pe baza profilurilor prezentate în Figura 4.16, viteza de degradare a pesticidului poate fi exprimată printr-o ecuație cinetică de ordinul doi:

$$dC_p/dt = -k_w \cdot C_{\bullet OH} \cdot C_p \quad (4.1)$$

unde:

C_p = concentrația pirimetanilului (mg/l),

$C_{\bullet OH}$ = concentrația hidroxilului ($\bullet OH$),

t = timpul (durata) procesului (min)

k_w = coeficient cinetic.

Datorită concentrației peroxidului de hidrogen în stare de echilibru, așa cum am prezentat anterior, concentrația de hidroxil ($\bullet OH$) poate fi considerată constantă, iar descompunerea pirimetanilului poate fi expusă ca o funcție exponențială în timp, fiind descrisă ca o ecuație cinetică de ordinul întâi $R^2 > 0,97$. Constantele de rată aparentă k_{app} s-au determinat prin plotarea $\ln C_{p0}/C_p$ față de timp așa cum se arată în panoul de inserție din figura 4.16.

$$dC_p/dt = -k_{app} \cdot C_p \quad (4.2)$$

Aceste date dezvăluie o dublare a k_{app} raportată la o valoare de patru ori a procesului electro-Fenton în raport cu procesul de oxidare anodică. Cele mai mari valori au fost obținute atunci când a fost utilizat catodul UCF, confirmând că are cel mai bun comportament pentru a degrada acest pesticid. Acest fapt poate fi explicat și prin creșterea concentrației de peroxid de hidrogen demonstrată anterior.

Putem concluziona că UCF este cel mai bun catod, iar puterea de oxidare a EAOP a crescut în secvența: TCF < GF < UCF. Deoarece au fost înregistrate cele mai mari rate de degradare pentru procesele eterogene electro-Fenton folosind UCF, acest catod a fost ales pentru a aborda efectul diferitelor variabile experimentale discutate anterior.

Tabel 4.3 Ecuația cinetică de ordinul, tratamentul E-F, cu diferiți catozi și oxidarea anodică

Tratament	Tip catod	$K_{app}(1/min)$	R^2
Electro-Fenton	UCF	0,1125	0,9966
Electro-Fenton	TCF	0,0450	0,9667
Electro-Fenton	GF	0,0670	0,9661
Oxidare anodică	GF	0,0268	0,9929

4.3.3. Efectul intensității

Datorită proprietăților anodului BDD, cantități mari de radicali hidroxil, eterogeni, BDD(\bullet OH) sunt produse prin oxidarea apei la suprafața sa (ecuația 4.3), care reacționează cu un spectru larg de substanțe organice și care sporesc procesul de degradare.



Pentru a verifica influența intensității curentului electric asupra cantității de specii oxidate obținute ca urmare a aplicării câmpului electric, experimentele au fost efectuate în intervalul 0,05 - 0,3 A, folosind ca anod, electrodul BDD și catod, electrodul UCF.

După cum se poate vedea în figura 4.17, o creștere a intensității curentului electric a determinat o degradare rapidă a concentrației de pirimetanil, atingând reduceri finale de 68%, 90% și 100% pentru creșterea valorii intensității curente, după 30 min. Așa cum a fost menționat de către (*Vicente și colab., 2011*), acest comportament poate fi asociat cu o creștere a ratei de generare a BDD(\bullet OH) în conformitate cu reacția descrisă în (ecuația 4.3).

Așa cum se arată în tabelul (4.3) și în figura (4.16), profilurile de degradare și nivelurile de reducere a TOC nu au fost proporționale cu intensitatea curentului aplicat și ar putea sugera existența unor reacții secundare ale radicalilor.

În plus, rezultatele obținute au arătat un salt al consumului de energie de 0,3 A, care provine din creșterea reacțiilor secundare și din scăderea concentrației de pirimetanil, reducându-se astfel disponibilitatea de oxidare a moleculelor organice, ceea ce conduce și la scăderea MCE.

Acest fapt poate fi explicat pe baza mai multor reacții secundare care pot apărea în procesul E-F: oxidarea și dimerizarea BDD (\bullet OH) la oxigen (gaz) și peroxid de hidrogen, prin reacțiile din ecuațiile descrise anterior.

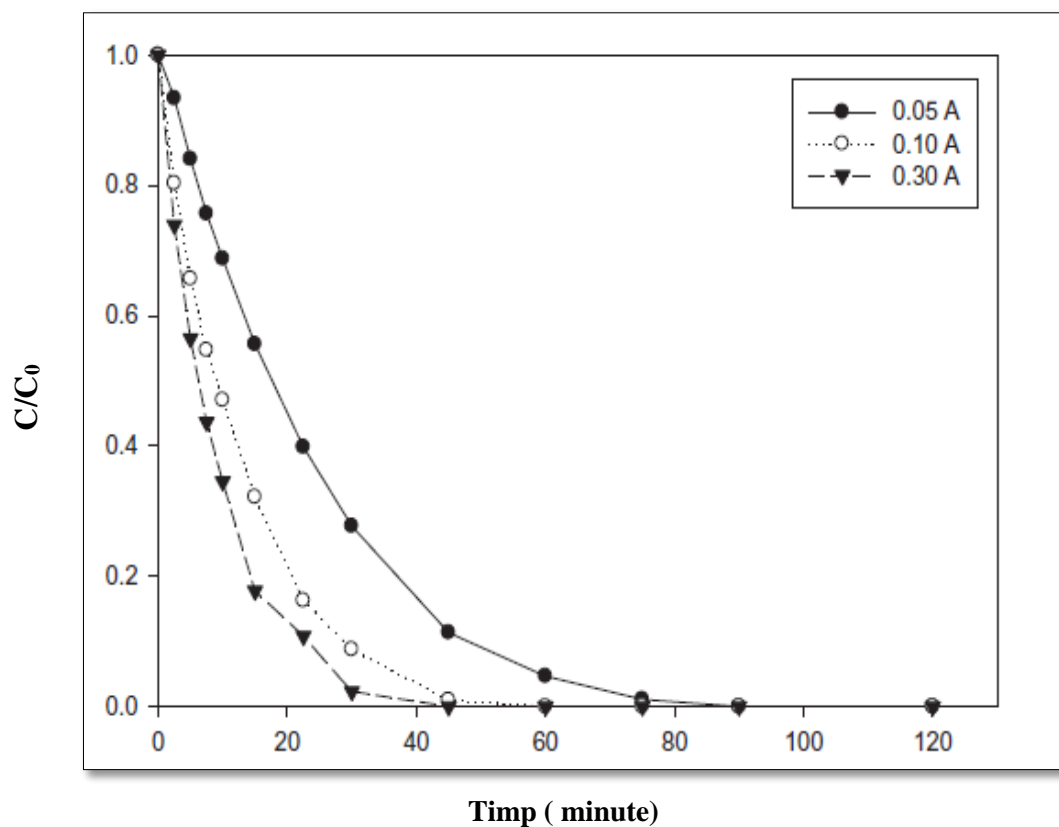
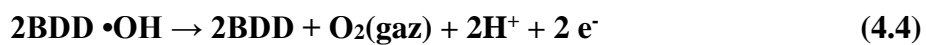


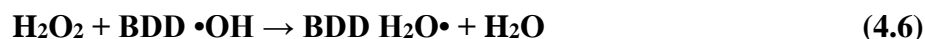
Figura 4.17 Efectul intensității în procesul electro-Fenton, catodul UCF

(C_0 PYR = 80 mg/l, Na_2SO_4 (0,01 M), pH 3, debitul de aer 1 l/min, 4 g de perle de alginat de fier)

Tabel 4.4 Consumul energetic, estimarea costurilor, reducerea TOC și eficiența mineralizării după 120 min a tratamentului electro-Fenton

Parametru		0,3 A	0,1 A	0,05 A
Consumul energetic	EC_{pesticid} (kWh/kg _{pesticid})	185,96	25,03	17,46
	EC_{TOC} (kWh/kg _{TOC})	1569,57	274,84	147,31
Estimarea costurilor	(€/kg _{pesticid})	23,75	3,13	2,18
	(€/kg _{TOC})	196,20	34,36	18,41
Reducerea TOC	(%)	42,36	35,87	27,20
Eficiența curentului de mineralizare	MCE (%)	5,87	17,40	11,06





Profiluri similare au fost raportate în literatură în diferite procese E-F. Astfel, (*Lan și colab., 2016*) la degradarea glifosatului, pentru o concentrație inițială de 0,1 M, îndepărtarea TOC a fost modificată de la 26,25 la 48,45% atunci când intensitatea curentului electric aplicat a fost mărită de la 0,12 la 0,36 A.

Pe de altă parte, așa cum menționează mai mulți autori, reducerea poluantului țintă ar putea fi mai ușoară decât cea a produselor intermediare, necesitând însă mai mult timp pentru mineralizarea totală. Așa cum a fost raportat de (*Oturan și colab., 2008*), procesul de mineralizare implică o etapă lungă, dedicată oxidării lente a produselor greu degradabile, care sunt în principal acizi carboxilici (acidul oxalic și complexii săi de fier).

În mod similar (*Zazou și colab., 2016*) în degradarea clorbenzenului în mediu apos, prin procedeele E-F, a subliniat că această tendință poate fi legată de evoluția graduală a scăderii concentrației de poluanți precum și acumularea unor produși intermediari, cum ar fi acizii carboxilici, care sunt mai dificil de oxidat.

Prin urmare, profilurile prezintă o eficiență ridicată la începutul tratamentului, atunci când concentrația radicalilor hidroxilici produși este mai ridicată. Astfel poate reacționa eficient cu o cantitate mare de materie organică inițială fără concurența reacțiilor secundare descrise mai sus. Cu toate acestea, atunci când compușii inițiali sunt descompuși în intermediarii lor aromatici, greu degradabili, reacțiile competitive și secundare au loc, ducând la o scădere evidentă a eficienței procesului. Costul tratamentului a fost, de asemenea, evaluat la diferite intensități (tabelul 4.4).

Este remarcabilă creșterea bruscă a costului atunci când a fost luată în considerare valoarea intensității de 0,3 A, comparativ cu costul minim la 0,05 A. Cu toate acestea, comportamentul de reducere a TOC a fost diferit între aceste intensități, atingând valori mai mari ale îndepărtării TOC la 0,3 A. Din acest motiv, a fost introdus un nou parametru al eficienței sistemului, MCE, și calculat.

Rezultatele obținute raportate în (tabelul 4.4) au demonstrat că eficiența maximă a fost atinsă la valoarea intermediară de 0,1 A urmată de 0,05 A și 0,3 A.

Autorii (*Aguera și colab, 2000*) au raportat că pierderea eficienței la intensități mari ale curentului poate fi legată de o producție mai mare de BDD(HO₂•) și consumul lor prin reacții secundare.

4.3.4. Procesul E-F continuu

Tratamentul E-F eterogen, al soluțiilor de pirimetanil, a fost realizat în modul continuu prin utilizarea aceleiași celule electrochimice, folosind catodul UFC și folosind debite de 1,25 și 2,5 ml/min. În acest reactor, viteza de agitare a fost de 800 rpm și a fost menținută o aerare constantă de 1 l/min, ceea ce a permis omogenizarea totală a volumului soluției, având totodată un comportament hidrodinamic similar cu un rezervor reactor cu agitare continuă (CSTR). Pe baza studiilor cinetice anterioare și a comportamentului hidrodinamic, ecuația unui CSTR ideal la starea de echilibru a fost postulată de (Ec.).

$$D = k \cdot \tau / 1 + k \cdot \tau \quad (4.8)$$

unde:

D = degradarea pirimetanilului (%);

τ = timpul de retenție hidraulică;

k = coeficientul cinetic pentru reacția de ordinul întâi (min^{-1})

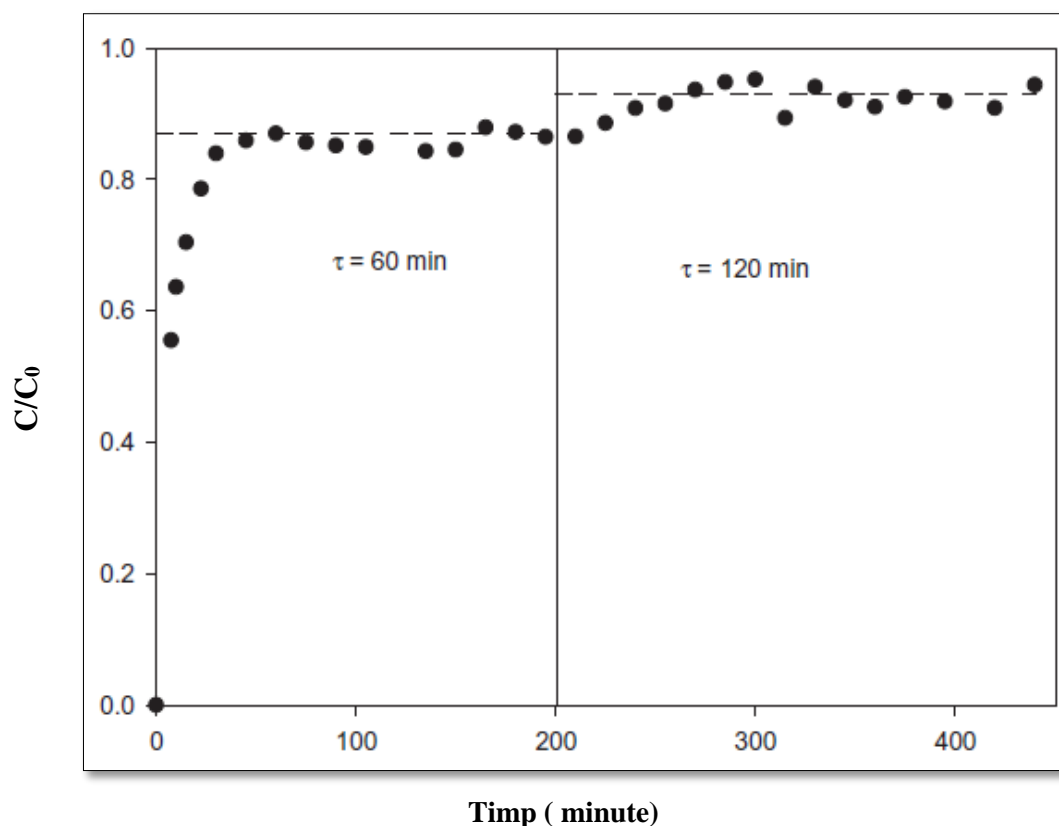


Figura 4.18 Profilul degradării pirimetanilului în tratamentul E-F continuu

(timpuri de retenție hidraulică 60 și 120 min: (•) date experimentale (-) predicție model)

În figura 4.18, modelul teoretic, reprezentat prin linii, arată o potrivire bună cu datele experimentale reprezentate prin puncte, iar acest fapt indică utilitatea acestui model pentru extinderea procesului (la o scară mai mare).

Operând cu un timp de retenție hidraulică de 60 de minute, nivelurile de degradare au atins valori de aproximativ 85,7 %, ceea ce este foarte apropiat de valoarea de 87,35 % calculată conform modelului.

Atunci când a fost utilizat un timp de retenție hidraulică de 120 min, a existat o creștere a nivelurilor de degradare, obținându-se valori similare cu cele obținute utilizând ecuația unui RRAC ideal la starea de echilibru, de 93,10%. În plus, comportamentul stabil al sistemului indică faptul că, folosind un proces E-F eterogen și utilizând electrodul UFC, tratarea apelor reziduale poluate cu un pesticid precum pirimetanilul, este posibilă pentru o durată îndelungată de tratament, fără nicio problemă operațională.

4.3.5. Identificarea compușilor intermediari, generați la momente diferite

S-a realizat prin tehnicile GC-MS și HPLC. Pe baza rezultatelor obținute a fost propusă o cale de degradare.

Inițial, atacul preferențial al hidroxilului ($\bullet\text{OH}$) la moleculele de carbon legate de azot poate genera distrugerea moleculei de pirimetanil (1) în diferiți compuși aromatici cum ar fi fenol (2), 2-amino-4,6-dimetil pirimidină (3), 4,6-dimetilpirimidină (4) și anilină (5).

Formarea diferiților compuși, cum ar fi anilina (5) și 2-amino-4,6-dimetilpirimidina (3) prin hidroliza pirimetanilului, dar cu pierderea pirimidinei și a benzenului, a fost de asemenea sugerată de (*Aguera și colab., 2000*).

Anilina formată (5) poate fi atașată de ($\bullet\text{OH}$), generând fenol (2) și p-benzochinonă imină, care este hidrolizat la benzochinonă (7) (*Liu și colab., 2016*) sau atacul ($\bullet\text{OH}$) asupra a doi atomi de carbon generând 2,3-dihidroxi-anilină (11).

Reacția ($\bullet\text{OH}$) cu fenolul (2) conduce la substituții în pozițiile para și orto (*Zanta și colab., 2009*) generând 1,2-benzendiol (catechol) (8) și 1,4-benzendiol (hidrochinonă) (6).

Oxidarea 1,4-benzendiolului (6) prin ($\bullet\text{OH}$) formează benzochinona (7) (*Bremner și colab., 2006*) și hidroxilarea sa duce la formarea de 1,2,4-benzentriol (10).

Autorii (*El-Ghenymy și colab., 2013*) au raportat identificarea 1,2-benzendiolului (8), 1,4-benzendiolului (6), p-benzochinonei (7) și 2-amino 4,6 dimetil-pirimidinei (3) ca intermediari aromatici ai sulfametazinei degradate prin ($\bullet\text{OH}$) generat într-un tratament electrochimic.

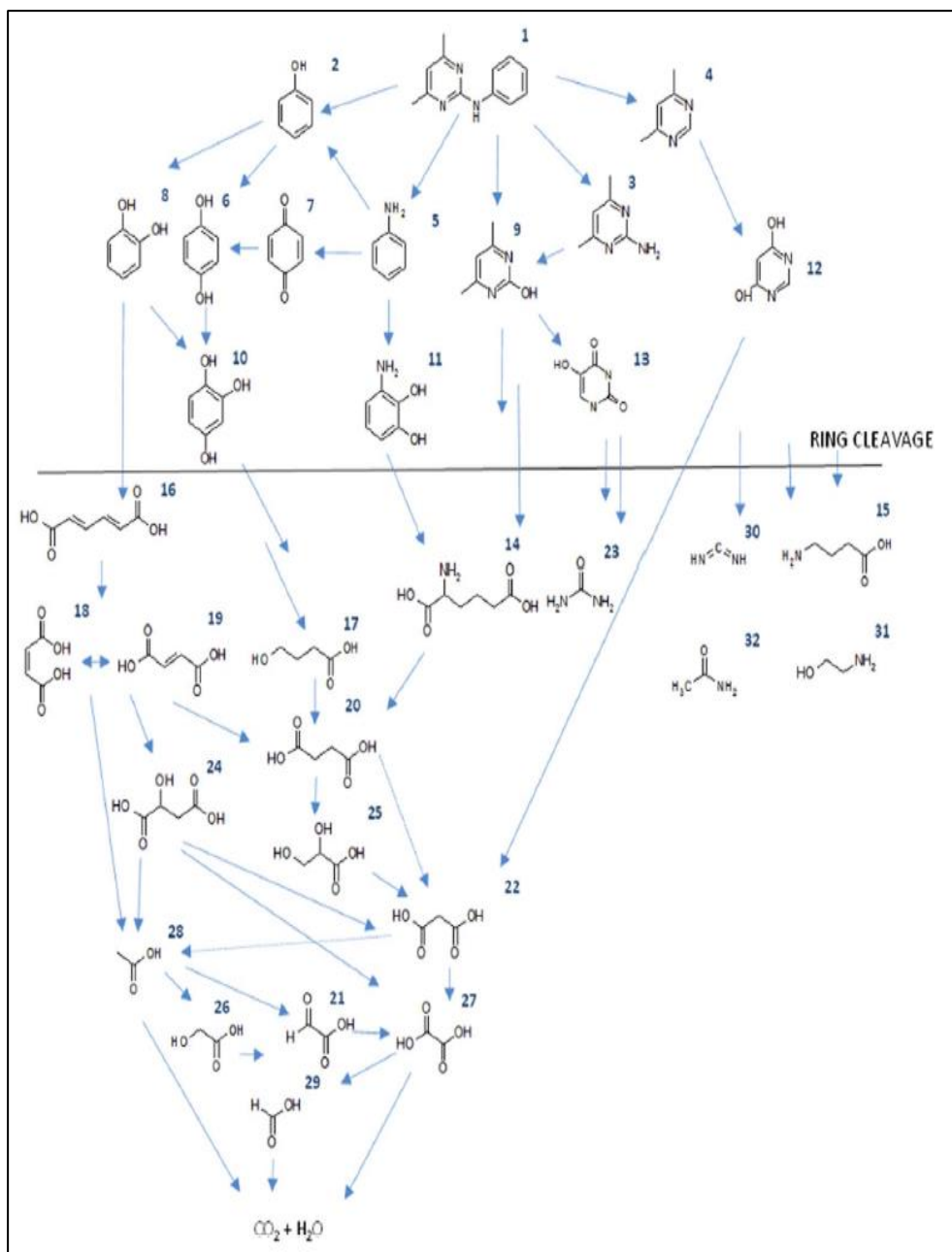


Figura 4.19. Ruta de degradare a pirimetanilului propusă pentru procesul E-F

Astfel, 2-amino-4,6-dimetil pirimidina (3) a fost diaminată și transformată în 2-hidroxi-4,6-dimetil-pirimidină (9). Apoi, deschiderea inelului în 1,2-benzendiol (8) generează acidul muconic (16) și se produce acidul gama-hidroxibutiric (17) în deschiderea 1,2,4-benzentriolului (10).

Deschiderea inelelor în compușii (9, 11, 12 și 13) conduce la identificarea câtorva compuși amino legați (14, 15, 23, 30-32). Acidul muconic (16) reacționează cu (\bullet OH) și

generează acizi fumarici (18) și acizi maleici (19), care sunt în concordanță cu cele raportate de (Mousset și colab., 2016).

În urma reacției dintre acidul maleic (19)/acidul fumaric (18) și (\bullet OH) rezultă acidul succinic (20), acidul acetic (28) și acidul malic (24), ultimul fiind favorizat de prezența Fe (Cabelli și colab, 1985).

Ruperea acidului succinic (20), determinată de (\bullet OH), provine din formarea acizilor 3-oxopropanoici (nedetecțai) și glioxilici (21) (Charbouillot și colab., 2012). Oxidarea mediată de (\bullet OH) a acidului glioxilic și a acidului 3-oxopropanoic duce la formarea acidul oxalic (27) și a acidul malonic (22) (Charbouillot și colab., 2012).

Degradarea acidului malonic (22) conduce la apariția acizilor oxalici (27) și a acidului acetic (28).

Reacția acidului acetic (28) cu (\bullet OH) generează acid glioxilic (21) și în cantități mici acid glicolic (26). Oxidarea acidului glicolic (26) conduce, de asemenea, la formarea acidului glioxilic care este oxidat la acidul oxalic (27) (Vel-Leitner și colab., 1997).

Acidul oxalic (27) ar putea fi mineralizat direct în CO_2 și H_2O sau va genera acid formic (29).

În final, acidul formic (29) a fost descompus în CO_2 și H_2O .

CAPITOLUL 5. CONCLUZII GENERALE ȘI VALORIFICAREA REZULTATELOR

Concluzii generale

Utilizarea probelor colorate ne-a permis o monitorizare mai ușoară a reacțiilor de oxidare din secțiunea solului-model. Cea mai mare reducere a rodaminei B a fost obținută atunci când s-a utilizat o soluție de peroxid de hidrogen 10%.

Unul din studiile noastre s-a axat pe evaluarea procesului de remedire a unui sol contaminat cu compuși organici prin combinarea tehnologiei electrocinetice (EK) și a procesului Fenton (F). Am efectuat diferite experimente utilizând caolin și rodamina B (Rh-B) pentru a putea determina influența mai multor variabile, cum ar fi dozarea peroxidului de hidrogen, concentrația de fier și porozitatea.

O influență ușoară a concentrației fierului în solul-model a fost detectată în intervalul concentrațiilor utilizate în aceste experimente. În toate cazurile studiate, în soluțiile de electrolit (la anod și la catod) a fost adăugat acid citric pentru a solubiliza fierul obținând un complex citrat de Fe și pentru a menține pH-ul în mediul acid, favorizând astfel reacțiile Fenton în solul-model.

Pe baza acestor experimente preliminare, procesul electrocinetic-Fenton (EK-F) a fost aplicat unui sol natural, poluat cu hidrocarburi petroliere (TPH).

În cazul procesului electrocinetic-Fenton (EK-F) aplicat unui sol natural, poluat cu hidrocarburi petroliere (TPH), s-a obținut o reducere omogenă a concentrației poluanților, de aproximativ 54,4 % (după 15 zile) și 58,2 % (după 27 zile).

Putem astfel spune că tratamentul electrocinetic-Fenton, in-situ poate fi o soluție tehnică pentru remedierea solurilor poluate cu substanțelor organice, cum ar fi hidrocarburile petroliere. În plus, testele biologice de toxicitate Microtox au confirmat reducerea inhibării bacteriei *Vibrio fischeri* după tratarea solului.

Rezumând, tratamentul electrocinetic-Fenton, in-situ poate fi o soluție tehnică pentru remedierea solurilor poluate cu substanțelor organice, cum ar fi hidrocarburile petroliere.

Un al doilea studiu a urmărit optimizarea procesului E-F pentru degradarea pirimetanilului, un pesticid considerat poluant-model. Astfel, am selectat trei configurații diferite de catozi carbonici: fibră de carbon taffeta (TCF), fibră de carbon unidirecțional (UCF) și pâslă de carbon (grafit) (GF).

Într-o primă etapă a fost evaluată capacitatea de generare a peroxidului de hidrogen al acestor catozi. Valorile obținute au variat între 12 mg/l pentru UCF și 27 mg/l pentru TCF.

Aceste rezultate sunt în concordanță cu studiul voltametriei ciclice și cu un comportament hidrofil al diferiților catozi. Degradarea pirimetanilului prin oxidare anodică a arătat o eficiență inferioară valoric comparând rezultatele cu cele ale tratamentelor E-F, indiferent ce catod am folosit. Cu toate acestea, cele mai bune rezultate au fost obținute atunci când am utilizat catodul UCF pentru un tratament de 45 de minute.

Utilizând catodul cu cele mai bune rezultate am efectuat o estimare a costului tratamentului. Această estimare s-a bazat pe consumul de energie și pe eficiența mineralizării, la diferite intensități ale sistemului. După 120 de minute, a fost obținută o degradare totală a poluantului selectat și o reducere a carbonului organic total (TOC) între 25 și 45%.

Am identificat diferiți produși intermediari, generați în timpul procesului de degradare, și am propus o calea de degradare. În cele din urmă, am utilizat un sistem de tratament continuu. Evaluarea s-a făcut folosind fluxuri diferite iar sistemul a fost modelat, obținând corelații bune între datele teoretice și cele experimentale.

Profilul concentrației PYR, pentru fiecare tip de catod folosit, a fost corelat cu o ecuație cinetică corespunzătoare, iar constantele au fost calculate cu ajutorul programului SigmaPlot. Bazat pe algoritmul Marquardt-Levenberg, acest program folosește o procedură iterativă care caută valorile parametrilor pentru a minimiza suma diferențele pătrate între valorile estimate și cele observate.

Formarea și generarea acizilor carboxilici (ca și produși finali înainte de mineralizarea completă) a fost monitorizată prin tehnici de cromatografie lichidă de înaltă performanță (HPLC). Folosind cromatografia de ioni prin excluderea ionului a fost monitorizat ionul anorganic eliberat.

Valorificarea rezultatelor

Postere și prezentări orale

(2014) A. Rusei, **M. Popescu**, C. Sandu, O. Acatrinei, A. Diaconescu, M.E. Faciu - *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;

(2014) C. Sandu, **M. Popescu**, O. Acatrinei-Insuratelu, C.I. Cenusă, 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;

(2014) S. Zîrneă, M. Stamate, M.E. Fâciu, **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;

(2015) M.E. Fâciu, 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*, **Conference Poster** - 8th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM 08), Iasi, Romania

(2015) 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*, **Conference Poster** - 8th International Conference on Environmental Engineering and Management (ICEEM 08), Iasi, Romania

(2015) E. Bocos, **M. Popescu**, E. Rosales, M. Pazos – *Coupling electrokinetic transport of hydrogen peroxide and Fenton reaction in a low permeability soils*, **Poster Presentation**, 3rd Symposium on Subsoil Characterization and Remediation, SSCR 2015, 7.09.2015, Porto, Portugal

(2015) 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.

(2015) 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

(2016) **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

(2016) 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

(2016) C. Sandu, **M. Popescu**, E. Rosales, M. Pazos, G. Lazăr, M.A. Sanroman – A highly active based carbon felt cathode for electro-Fenton process: Application to degradation of Parabens, **Conference Poster**, Energy and Environment Knowledge Week - E2KW 2016, 28-29 october, 2016, Paris, France

(2017) 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

Articole publicate

(2016) C. Sandu și colab. – *Electrokinetic-Fenton technology for the remediation of hydrocarbons historically polluted sites*, Chemosphere 156 (2016) 347-356, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.133>;

(2017) M. Popescu și colab. – *Soil flushing and simultaneous degradation of organic pollutants in soils by electrokinetic-Fenton treatment*, Process Safety and Environmental Protection 108 (2017) 99–107, <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.03.012>;

(2017) C. Sandu și colab. – *Electrokinetic oxidant soil flushing: A solution for in situ remediation of hydrocarbons polluted soils*, Journal of Electroanalytical Chemistry 799 (2017) 1–8, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.036>;

(2018) M. Popescu și colab. – *Evaluation of different cathodes and reaction parameters on the enhancement of the electro Fenton process*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 808 (2018), 455-463, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.047>.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

A

Abdessalem, A.K, Oturan, M.A., Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M. – *Treatment of an aqueous pesticides mixture solution by direct and indirect electrochemical advanced oxidation processes*, Int. J. Environ. Anal. Chem. 90 (2010) 468–477;

Acar, Y.B. – *Principles of electrokinetic remediation*, Environ. Sci. Technol. 27, (1993) 2638-2647;

Alfaya, E., Iglesias, O., Pazos, M., Sanromán, M.A. – *Environmental application of an industrial waste as catalyst for the electro-Fenton-like treatment of organic pollutants*, RSC Adv. 5 (2015) 14416–14424;

B

Bañuelos, J.A., El-Ghenymy, A., Rodríguez, F.J., Manríquez, J., Bustos, E., Rodríguez, A., Brillas, E., Godínez, L.A. – *Study of an air diffusion activated carbon packed electrode for an electro-Fenton wastewater treatment*, Electrochim. Acta 140 (2014) 412–418;

Bocos, E., Pazos, M., Sanromán, M.A. – *Electro-Fenton decolourization of dyes in batch mode by the use of catalytic activity of iron loaded hydrogels*, J. Chem. Technol. Biotechnol. 89 (2014) 1235–1242;

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

Bocos, E., Iglesias, O., Pazos, M., Sanromán, M.A. – *Nickel foam a suitable alternative to increase the generation of Fenton's reagents*, Process. Saf. Environ. Prot. 101 (2016) 34–44;

Bocos, E., Alfaya, E., Iglesias, O., Pazos, M., Sanromán, M.A. – *Application of a new sandwich of granular activated and fiber carbon as cathode in the electrochemical advanced oxidation treatment of pharmaceutical effluents*, Sep. Purif. Technol. 151 (2015) 243–250;

C

Cabelli, D.E., Bielski, B.H.J. – *A pulse radiolysis study of some dicarboxylic acids of the citric acid cycle. The kinetics and spectral properties of the free radicals formed by reaction with the OH radical*, Z. Naturforsch. 40 (1985) 1731–1737;

Chai, Z., Guo, Z., Shi, B. – *Study of electro-osmotic flows in microchannels packed with variable porosity media via lattice Boltzmann method*, J. Appl. Phys., (2007) 101-108;

Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C., Liu, Y. – *Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: a review*, Chem. Eng. J. 284, (2016) 582–598;

Cobas, M., Ferreira, L., Tavares, T., Sanromán, M.A., Pazos, M – *Development of permeable reactive biobarrier for the removal of PAHs by Trichoderma longibrachiatum*. Chemosphere 91, (2013) 711–716;

E

El-Desoky, H.S., Ghoneim, M.M., Zidan, N.M. – *Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation*, Desalination 264 (2010) 143–150;

El-Ghenymy, Cabot, P.L., Centellas, F., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Arias, C., Brillas, E. – *Electrochemical incineration of the antimicrobial sulfamethazine at a boron-doped diamond anode*, Electrochim. Acta 90 (2013) 254–264;

G

Gómez, J., Alcántara, M.T., Pazos, M., Sanromán, M.A. – *Soil washing using cyclodextrins and their recovery by application of electrochemical technology*. Chem. Eng. J. 159, (2010) 53–57;

Guelfi, D.R.V., Gozzi, F., Sirés, I., Brillas, E., Machulek Jr., A., de Oliveira S.C.– *Degradation of the insecticide propoxur by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond/air-diffusion cell*, Environ. Sci. Pollut. Res. (2016) 1–13;

H

Hamza, M., Abdelhedi, R., Brillas, E., Sirés, I. – *Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes*, J. Electroanal. Chem. 627 (2009) 41–50;

He, X., de la Cruz, A.A., O’Shea, K.E., Dionysiou, D.D. – *Kinetics and mechanisms of cylindrospermopsin destruction by sulfate radical-based advanced oxidation processes*. WaterRes. 63, (2014) 168–178;

Huguenot, D., Mousset, E., van Hullebusch, E.D., Oturan, M.A. – *Combination of surfactant enhanced soil washing and electro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons*. J. Environ. Manage. 153, (2015) 40–47;

I

Iglesias, O., Gómez, J., Pazos, M., Sanromán, M.A. – *Electro-Fenton oxidation of imidacloprid by Fe alginate gel beads*, Appl. Catal. B Environ. 144 (2014) 416–424.);

Iglesias, O., Fernández de Dios, M.A., Pazos, M., Sanromán, M.A. – *Using iron-loaded sepiolite obtained by adsorption as a catalyst in the electro-Fenton oxidation of Reactive Black 5*, Environ. Sci. Pollut. Res. 20 (2013) 5983–5993;

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

K _____

Khataee, A., Fathinia, M., Vahid, B., Joo, S.W. – *Kinetic modeling of photoassisted-electrochemical process for degradation of an azo dye using borondoped diamond anode and cathode with carbon nanotubes*, J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013) 1890–1894;

Kim, J-H., Kim, J-Y., Kim, S-S. – *Effect of H₂SO₄ 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, (2009) 1111–1119;

L _____

Lan, H., He, W., Wang, A., Liu, R., Liu, H., Qu, J., Huang, C.P. – *An activated carbon fiber cathode for the degradation of glyphosate in aqueous solutions by the electro-Fenton mode: optimal operational conditions and the deposition of iron on cathode on electrode reusability*, Water Res. 105 (2016) 575–582;

Lei, Y., Liu, H., Shen, Z., Wang, W. – *Development of a trickle bed reactor of electro-Fenton process for wastewater treatment*, J. Hazard. Mater. 261 (2013) 570–576;

Liang, L., An, Y., Zhou, M., Yu, F., Liu, M., Ren, G. – *Novel rolling-made gas-diffusion electrode loading trace transition metal for efficient heterogeneous electro-Fenton like*, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016)

Liu, Y., Zhang, G., Fang, S., Chong, S., Zhu, J. – *Degradation of aniline by heterogeneous Fenton's reaction using a Ni-Fe oxalate complex catalyst*, J. Environ. Manag. 182 (2016) 367–373;

Liu, C., Lu, D., Wang, Y., Wan, K., Huang, J., Wang, F. – *Pyrimethanil residue and dissipation in tomatoes and soil under field conditions*, Environ. Monit. Assess. 185(2013) 9397–9402);

Lopez - Vizcaino, R., Navarro, V., Alonso, J., Yustres, A., Canizares, P., Rodrigo, M.A., Saez, C. – *Geotechnical behaviour of low-permeability soils in surfactant-enhanced electrokinetic remediation*. J. Environ. Sci. Health Part A: Toxic Hazard. Subst. Environ. Eng. 51, (2016) 44–51

M _____

Masi, M., Iannelli, R., Losito, G. – *Ligand-enhanced electrokinetic remediation of metal-contaminated marine sediments with high acid buffering capacity*, Environ. Sci.Pollut. Res., (2015) 1–11;

Mauffret, A., Baran, N., Joulian, C. – *Effect of pesticides and metabolites on groundwater bacterial community*, Sci. Total Environ. 576 (2017) 879–887.);

Meijide, J., Gómez, J., Pazos, M., Sanromán, M.A. – *Degradation of thiamethoxam by the synergetic effect between anodic oxidation and Fenton reactions*, J. Hazard.Mater. 319 (2016) 43–50;

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

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

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

N _____

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

O _____

Oh, S-Y., Yoon, H-S., Jeong, T-Y., Kim, S.D. – *Evaluation of remediation processes for explosive-contaminated soils: kinetics and Microtox® bioassay*. J. Chem. Technol. Biotechnol. (2015), <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.4658>;

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

Oturan, M.A., Guivarch, E., Oturan, N., Sirés, I. – *Oxidation pathways of malachite green by Fe³⁺-catalyzed electro-Fenton process*, Appl. Catal. B Environ. 82 (2008), 244–254;

P _____

Panizza, M., Cerisola, G. – *Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants*, Chem. Rev. 109 (2009) 6541–6569;

- Pardo**, F., Peluffo, M., Santos, A., Romero, A. – *Optimization of the application of the Fenton chemistry for the remediation of a contaminated soil with polycyclic aromatic hydrocarbons*, J. Chem. Technol. Biotechnol (2015) <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.4767>;
- Pazos**, M., Alcántara, M.T., Cameselle, C., Sanromán, M.A. – *Evaluation of electrokinetic technique for industrial waste decontamination*, Sep. Sci. Technol. 44, (2009) 2304–2321;
- Pazos**, M., Alcántara, M.T., Rosales, E., Sanromán, M.A. – *Hybrid technologies for the remediation of diesel fuel polluted soil*. Chem. Eng. Technol. 34, (2011) 2077–2082;
- Pazos**, M., Gouveia, S., Sanromán, M.A., Cameselle, C. – *Electromigration of Mn, Fe, Cu and Zn with citric acid in contaminated clay*. J. Environ. Sci. Health Part A: Toxic HazardSubst. Environ. Eng. 43, (2008) 823–831;
- Pazos**, M., Iglesias, O., Gómez, J., Rosales, E., Sanromán, M.A. – *Remediation of contaminated marine sediment using electrokinetic-Fenton technology*. J. Ind. Eng. Chem. 19, (2013) 932–937;
- Pazos**, M., Rosales, E., Alcántara, T., Gómez, J., Sanromán, M.A. – *Decontamination of soils containing PAHs by electroremediation: a review*. J. Hazard. Mater. 177, (2010) 1–11;
- Petrucci**, E., Da Pozzo, A., Di Palma, L. – *On the ability to electrogenerate hydrogen peroxide and to regenerate ferrous ions of three selected carbon-based cathodes for electro-Fenton processes*, Chem. Eng. J. 283 (2016) 750–758;
- important new water treatment technology*, Water Res. 40 (2006) 1754–1762;
- Q _____
- Qiu**, S., He, D., Ma, J., Liu, T, Waite, T.D. – *Kinetic modeling of the electro-Fenton process: quantification of reactive oxygen species generation*, Electrochim. Acta 176 (2015) 51–58;
- R _____
- Ramírez**, E.M., Camacho, J.V., Rodrigo, M.A., Canizares, P. – *Combination of bioremediation and electrokinetics for the in-situ treatment of diesel polluted soil: a comparison of strategies*. Sci. Total Environ. 533, (2015a) 307–316;
- Ramírez**, E.M., Jiménez, C.S., Camacho, J.V., Rodrigo, M.A.R., Canizares, P. – *Feasibility of coupling permeable bio-barriers and electrokinetics for the treatment of diesel hydrocarbons polluted soils*. Electrochim. Acta 181, (2015b) 192–199;
- Risco**, C., López-Vizcaíno, R., Sáez, C., Yustres, A., Canizares, P., Navarro, V., Rodrigo, M.A. – *Remediation of soils polluted with 2,4-D by electrokinetic soil flushing with facing rows of electrodes: a case study in a pilot plant*. Chem. Eng. J. 285, (2016) 128–136;
- Robles**, I., Lozano, M.J., Solís, S., Hernández, G., Paz, M.V., Olvera, M.G., Bustos, E. – *Electrokinetic treatment of mercury-polluted soil facilitated by ethylene diamine tetra acetic*

acid coupled with a reactor with a permeable reactive barrier of iron to recover mercury (II) from water. *Electrochim. Acta* 181, (2015) 68–72;

Rosales, E., Pazos, M., Sanromán, M.A. – *Advances in the electro-Fenton process for remediation of recalcitrant organic compounds*, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 609–617;

Rosales, E., Iglesias, O., Pazos, M., Sanromán, M.A. – *Decolourisation of dyes under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads*, *J. Hazard. Mater.* 213-214 (2012) 369–377;

Rosas, J.M., Vicente, F., Saguillo, E.G., Santos, A., Romero, A. – *Remediation of soil polluted with herbicides by Fenton-like reaction: kinetic model of diuron degradation.* *Appl. Catal. B: Environ.* 144, (2013) 252–260;

Rozas, F., Castellote, M. – *Selecting enhancing solutions for electrokinetic remediation of dredged sediments polluted with fuel.* *J. Environ. Manage.* 151, (2015) 153–159;

S

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

Schumacher, B. – *Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments*, (2002);

Seo, S-J., Kim, J-H., Shin, J-W., Park, J-Y. – *Treatment of artificial and real co-contaminated soil by an enhanced electrokinetic-Fenton process with a soil flushing method.* *Water Air Soil Pollut.*, 226 (2015);

Sellers, R.M. – *Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium(IV) oxalate*, *Analyst* 105 (1980) 950–954;

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

T

Thiam, A., Brillas, E., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Sirés, I. – *Routes for the electrochemical degradation of the artificial food azo-colour Ponceau 4R by advanced oxidation processes.* *Appl. Catal. B: Environ.* 180, (2016) 227–236

V

Venny, Gan, S., Ng, H.K. – *Current status and prospects of Fenton oxidation for the decontamination of persistent organic pollutants (POPs) in soils.* *Chem. Eng. J.* 213, (2012) 295–317;

W

Wang, H., Guo, H., Wu, Q., Zhou, G., Yi, C. – *Effect of activated carbon addition on H₂O₂ formation and dye decoloration in a pulsed discharge plasma system*, Vacuum 128 (2016) 99–105;

Wu, M.Z., Reynolds, D.A., Fourie, A., Prommer, H., Thomas, D.G. – *Electrokinetic in situ oxidation remediation: assessment of parameter sensitivities and the influence of aquifer heterogeneity on remediation efficiency*. J. Contam. Hydrol. 136–137, (2012) 72–85;

X

Xia, G., Lu, Y., Xu, H. – *An energy-saving production of hydrogen peroxide via oxygen reduction for electro-Fenton using electrochemically modified polyacrylonitrile based carbon fiber brush cathode*, Sep. Purif. Technol. 156 (2015) 553–560;

Xia, G., Lu, Y., Xu, H. – *Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton via oxygen reduction using polyacrylonitrile-based carbon fiber brush cathode*, Electrochim. Acta 158 (2015) 390–396;

Y

Yeung, A.T., și Gu, Y.Y., A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soils, Journal of Hazardous Materials 195 (2011) 11– 29.

Z

Zazou, H., Oturan, N., Sönmez-Çelebi, M., Hamdani, M., Oturan, M.A. – *Mineralization of chlorobenzene in aqueous medium by anodic oxidation and electro-Fenton processes using Pt or BDD anode and carbon felt cathode*, J. Electroanal. Chem. 774 (2016) 22–30;

CĂRȚI:

Reddy, R. K., Cameselle, C. – *Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments and groundwaters*, Published by Wiley, 2009;

Richard, G., Cousin, I., Sillon, J.F., Bruand, A., Guérif, J. – *Effect of compaction on the porosity of a silty soil: influence on unsaturated hydraulic properties*. Eur. J. Soil Sci. 52, (2001) 49–58;

Referinte WEB:

***www.wikipedia.org

***www.epa.gov.

***www.astswmo.org;

***www.dtsc.ca.gov.