



*Sibel Pamukcu  
Department of Civil and  
Environmental Engineering  
Lehigh University  
Bethlehem (USA)  
Sergio Ferro, Achille De Battisti  
Dipartimento di Chimica  
Università di Ferrara  
fre@unife.it*

# RUOLO DEL CAMPO ELETTRICO NEL TRATTAMENTO DI SUOLI CONTAMINATI DA IDROCARBURI

**I metodi elettrocinetici di purificazione risultano particolarmente utili per il loro carattere poco invasivo e per i valori del coefficiente di permeabilità elettro-osmotica,** molto superiori rispetto a quelli di permeabilità idraulica. La loro applicazione riveste interesse, in particolare, in siti inquinati da idrocarburi, che per ubicazione e caratteristiche di permeabilità dei suoli non potrebbero essere bonificati con altre tecniche.

**L**a migrazione di particelle cariche, in presenza di un campo elettrico ed il veloce trasporto dei composti disciolti nelle acque d'imbibizione dei terreni rappresentano i sistemi di movimentazione tipici dei suoli argillosi [1-5]. Nel caso di suoli contaminati, l'impiego di questi fenomeni di trasporto consente di concen-

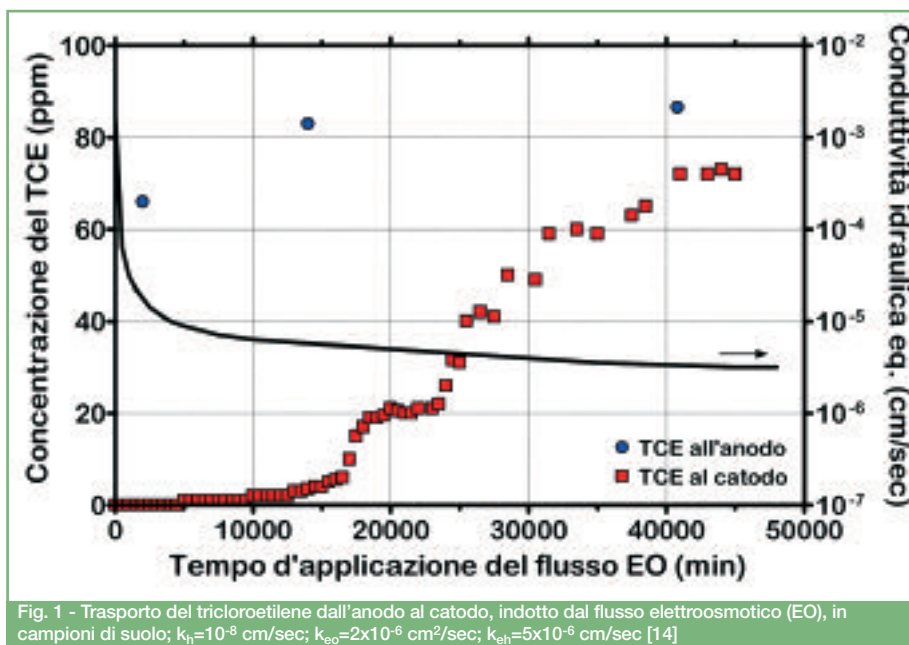
trare le sostanze oggetto del trattamento entro pozzi o zone di adsorbimento, sistemati strategicamente in modo da intercettare il campo elettrico ed il cammino di migrazione delle specie. In seguito, la separazione o il trattamento secondario del materiale raccolto completano il recupero del sito. Se, da un lato, l'elettroosmosi si configura come un

processo analogo al *soil washing*, dall'altro la migrazione ionica rappresenta il meccanismo di trasporto primario nel caso di contaminanti ionici o carichi superficialmente [1, 2, 6-8]. Esperienze riguardanti il trattamento elettrocinetico di sistemi contaminati porosi hanno mostrato come il processo sia particolarmente efficace quando le sostanze

sono disciolte nel liquido presente nelle porosità del suolo, o siano presenti sotto forma di piccole micelle con bassa resistenza al trascinamento [1, 9-15].

Il trasporto elettricamente indotto di contaminanti organici disciolti è stato verificato in laboratorio in numerosi casi [13, 16-18].

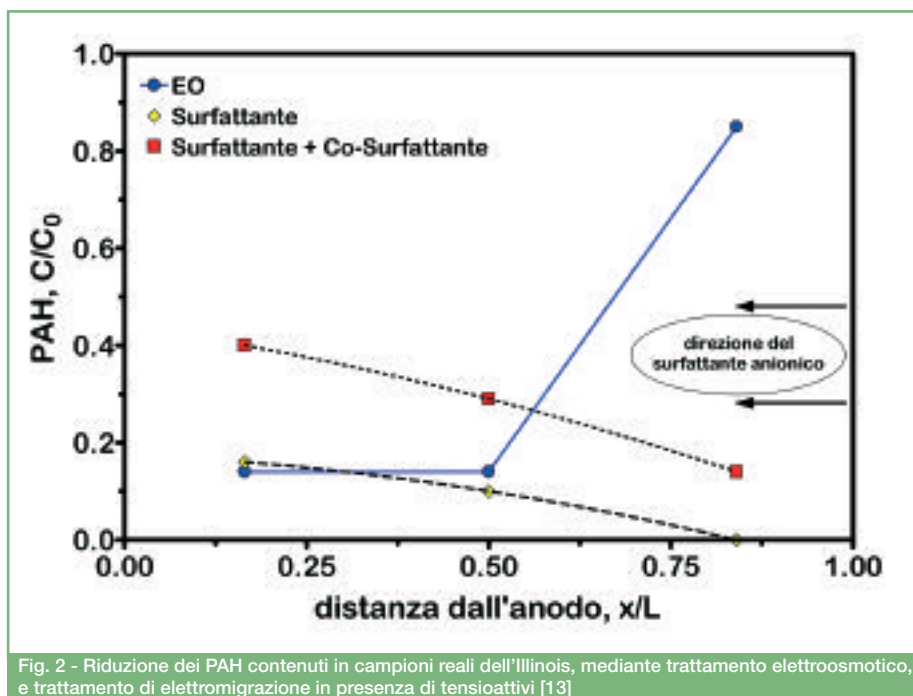
Queste ricerche hanno portato a concludere che composti a solubilità relativamente elevata e dotati di coefficienti di distribuzione bassi (come, ad esempio, fenolo, benzene, toluene, tricloroetilene, *m*-xilene e naftalene) possono essere movimentati attraverso l'applicazione di un campo elettrico, consentendo la loro rimozione, contrariamente a quanto si verifica nel caso di composti a bassa solubilità e coefficienti di distribuzione elevati (quali esano e isottano). Alternativamente, l'utilizzo di sostanze in grado di ridurre la tensione superficiale (tensioattivi/bio-tensioattivi) risulta efficace nell'agevolare il trasporto di sostanze persistenti, se tali tensioattivi sono introducibili nel suolo attraverso metodi elettrocinetici [13, 19].



All'interno di un sistema poroso, in analogia a quanto si verifica in una cella elettrochimica, l'applicazione di un campo elettrico può essere utile per stimolare reazioni di ossidoriduzione vantaggiose, e non spontanee,

attenuando così la necessità del trasporto e dell'applicazione di trattamenti secondari. La trasformazione elettrolitica di particolari idrocarburi clorurati (*chlorinated hydrocarbons, CHC*) e di policiclici aromatici (*polyaromatic hydrocarbons, PAH*) si è dimostrata efficace per il trattamento di acque di scarico e non [17, 20-25]; inoltre, esistono evidenze, in laboratorio e su campo, che queste trasformazioni hanno luogo anche in mezzi porosi. In un suolo argilloso, una corrente elettrica che attraversi la regione di doppio strato, in corrispondenza alla superficie delle particelle d'argilla, può indurre l'insorgenza di reazioni faradaiche [26, 27] e, nel caso di un suolo contaminato, il verificarsi di reazioni di ossidoriduzione. Da test applicativi su campo, evidenze inerenti la riduzione del Cr(VI) stimolata da corrente elettrica continua sono state ottenute da Banarjee e collaboratori [28] in un sito in Cornovaglia, Oregon. Esperimenti condotti





in laboratorio su campioni di caolinite inquinata da Cr(VI) e successivamente addizionata di Fe(II) hanno mostrato come l'uso di campi elettrici esterni causi l'insorgenza di correnti catodiche addizionali, utili nel ridurre il Cr(VI) [29]. Nel caso specifico in questione, la corrente catodica supplementare è stata attribuita al possibile sviluppo di un sovrapotenziale all'interfase argilla-acqua dovuto alla polarizzazione del doppio strato sotto campo applicato.

Evidenze inerenti la parziale demolizione di PAH, stimolata da correnti elettriche, sono state ottenute dall'industria (EPI, [www.electropetroleum.com](http://www.electropetroleum.com)) trattando un sito nel Minnesota; pare che le trasformazioni chimiche abbiano luogo grazie alle proprietà delle particelle di suolo di pilotare particolari reazioni di ossidoriduzione.

Test di laboratorio e su campo mostrano come l'applicazione di bassi campi elettrici continui, in suoli argillosi contaminati, sia un

processo potenzialmente utilizzabile per la degradazione *in situ* dei contaminanti presenti. Esiste pertanto il bisogno di un'analisi dettagliata dei processi che stanno alla base delle trasformazioni che hanno luogo negli ambienti argillosi naturali, in modo tale da consentire la predizione dei risultati nel caso di specifiche condizioni di sito. L'obiettivo è lo sviluppo di applicazioni non invasive e di recupero sostenibile di suoli e acque di falda, utilizzabili in situazioni a diversa geometria e tipologia di contaminazione.

## Il trasporto, indotto elettricamente, di composti organici nei suoli

Tra i contaminanti che hanno mostrato di rispondere al trattamento elettroosmotico in sede di laboratorio (e in qualche caso anche su campo) vanno annoverati componenti idrofobici come gli idrocarburi clorurati, gli aromatici mononucleari (*mononu-*

*clear aromatic hydrocarbons*, MAH) e polinucleari (PAH), i fenoli, i composti solforati e azotati, oltre che gli ioni metallici. Un metodo integrato per il recupero dei suoli, basato su una tecnologia elettrochimica, è stato presentato da Ho e collaboratori nel 1995; i risultati su campo di tale approccio (noto con il nome di *Lasagna™ Soil Remediation*) sono stati presentati in un successivo lavoro [30].

Attraverso test di laboratorio, Pamukcu e Pervizpour [14] hanno dimostrato di poter movimentare il tricloroetilene (TCE) presente in campioni di suolo contaminati, con contenuto in acqua del 13% e porosità del 26%. La Figura 1 riporta il tracciato e l'improvviso innalzamento della concentrazione del TCE al catodo, mentre all'anodo questa resta quasi costante e al di sotto del limite di solubilità. L'innalzamento al catodo ha luogo a seguito di un flusso elettroosmotico pari a circa 1,5 volte il volume dei pori; la conduttività idraulica equivalente misurata (in Fig. 1,  $k_{eh}$  è la velocità di flusso) si mantiene ad un valor medio di  $5 \times 10^{-6}$  cm/sec, sotto un gradiente elettrico applicato di 2,5 V/cm, comportando un flusso stazionario di TCE verso il comparto catodico. L'andamento è indicativo di un soluto che si ripartisce tra le fasi solida e liquida, con conseguente ritardo del TCE in fase solida. I risultati di Figura 1 mostrano che la frazione disciolta può essere efficacemente movimentata mediante elettrosmosi in un suolo a bassa permeabilità (conduttività idraulica,  $k_h$ , pari a  $10^{-8}$  cm/sec).

Altri esempi inerenti la movimentazione di composti organici includono i test con composti ad elevato peso molecolare, come i PAH. Campioni di suolo prelevati da un sito dell'Illinois, pesantemente contaminati da catrame minerale, sono stati sotto-



posti a trattamento elettrocinetico: l'analisi dei campioni trattati ha mostrato come la movimentazione dei PAH avesse luogo in tutti i casi, con i contaminanti organici in grado di migrare attraverso il suolo ma incapaci di completa diffusione nelle vasche d'acqua approntate per il loro accumulo. Nella maggior parte dei test effettuati, si è anche osservata la tendenza degli idrocarburi a migrare verso l'estremo catodico della matrice di suolo, a seguito del trasporto elettroosmotico, come mostrato in Figura 2. Le caratteristiche del processo di trasporto sono state correlate alla bassa solubilità degli idrocarburi ed al progressivo accumulo dei contaminanti nelle porosità a seguito dell'aumento in concentrazione, conseguente al trasporto, delle sostanze chimiche. L'occlusione delle porosità tra le particelle di suolo diminuisce progressivamente il trasporto dei contaminanti. Per rendere solubili i componenti del catrame e liberare le porosità, è stato testato l'uso di tensioattivi anionici, iniettando nel comparto catodi-

co una soluzione al 10% di Calsoft F-90 (sodio dodecilbenzene solfonato). Il tensioattivo forma micelle, che permangono in forma anionica, e l'aggiunta di carica superficiale al sistema agevola il trasporto del contaminante, e quindi la migrazione elettrocinetica. Dopo il passaggio di un analogo volume di liquido (pari a 8-9 volte il volume dei pori), ed in seguito all'iniezione del tensioattivo, si è osservata una diminuzione del 90% dei PAH, all'interno del campione; è interessante osservare come l'aggiunta di un co-tensioattivo (butanolo), allo scopo di incrementare ulteriormente la solubilità dei PAH, produca effetti opposti alle aspettative, peggiorando la resa del processo [13].

In ulteriori prove di laboratorio, test elettroosmotici sono stati condotti utilizzando differenti composti fenolici [31]; sono stati utilizzati suoli contaminati con fenolo, 2-clorofenolo, 3-clorofenolo e 4-clorofenolo, applicando in tutti i casi la medesima procedura sperimentale. La percentuale di

rimozione dei diversi composti fenolici, in funzione del tempo di trattamento, è riportata in Figura 3, dalla quale si vede come sia stata ottenuta una buona rimozione dei contaminanti, dal comparto catodico, a seguito del lavaggio elettroosmotico.

Il 2-clorofenolo viene rimosso dal terreno quasi completamente (>90%), mentre solo il 58% del fenolo è interessato dal processo elettroosmotico; la rimozione di 3- e 4-clorofenolo si attesta all'85% e al 77%, rispettivamente. In tali esperimenti, l'efficienza di rimozione risulta proporzionale alla quantità d'acqua che attraversa il campione di suolo: maggiore è la quantità di liquido che fluisce attraverso il suolo, più vantaggioso risulta essere il processo. Acar *et al.* [16] hanno mostrato come il fenolo possa essere rimosso con elevate rese da caolinitici, trattando il suolo con un volume di liquido pari ad almeno due volte il volume dei pori. Le elevate efficienze osservate nel caso delle prove con 2- e 3-clorofenolo sono state ottenute facendo passare volumi di liquido ancora maggiori. Tutti i test sono stati condotti per tempi compresi tra 13 e 17 giorni e le differenze in resa di rimozione vanno ascritte alle diverse velocità del flusso liquido attraverso il suolo. Poiché il test con 2-clorofenolo ha mostrato i migliori risultati, ed una velocità di flusso media, la comprensione dei fattori che influenzano quest'ultimo parametro appare cruciale nel definire l'efficacia del processo elettroosmotico. Assumendo poi che i contaminanti siano chimicamente simili, le differenze vanno ricercate nelle proprietà fisiche d'impaccamento del campione di suolo.

Piccole quantità di 4-clorofenolo ed elevate concentrazioni di fenolo restano nel suolo, mentre tanto il 2- che il 3-clorofenolo possono essere totalmente rimossi; un

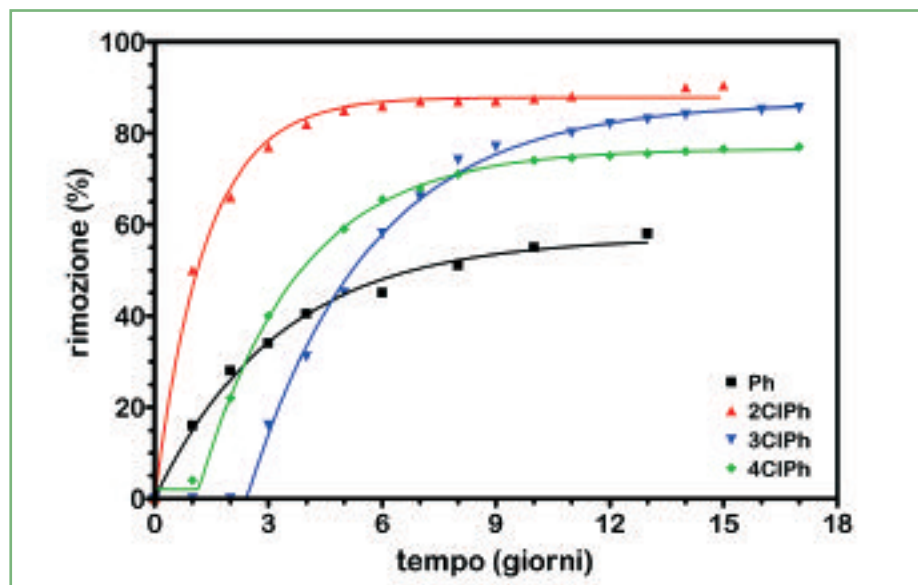


Fig. 3 - Rimozione (%) di fenolo e clorofenoli in funzione del tempo di trattamento [31]

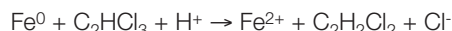
accumulo di fenolo, a livelli superiori alla concentrazione iniziale, è stato rilevato in prossimità del catodo, ad indicare che il contaminante non si muove uniformemente lungo il campione. Ad elevati valori di pH (quali si possono trovare in prossimità del catodo), le molecole di fenolo ( $pK_a \sim 9,9$ ) sono presenti in forma deprotonata (come anioni) e pertanto in grado di migrare verso l'anodo. Poiché, nel corso dell'esperimento in presenza di fenolo, la velocità del flusso elettroosmotico è risultata bassa, si deve assumere che il fenomeno elettromigratorio abbia superato il processo convettivo, almeno nella regione in prossimità del catodo. Negli altri casi non sono stati osservati simili accumuli, in quanto il fenomeno convettivo era grande abbastanza da muovere le specie contaminanti al di fuori del suolo.

## Trasformazioni dei composti organici nei suoli, pilotate elettricamente

La corrente elettrica continua può promuovere la trasformazione dei composti organici, in presenza di agenti ossidanti o riducenti [20-23, 32]. È assai probabile che il trasporto elettricamente indotto di tali composti sia simultaneamente accompagnato dalla loro trasformazione [33, 34].

Il trasporto elettrocinetico del TCE, combinato con la sua trasformazione *in situ*, è un esempio dell'approccio che sta alla base della tecnologia *Lasagna* [35]. Zone di trattamento contenenti ferro zero-valente sono installate nel sottosuolo insieme a strutture elettrodiche in grado di generare un flusso

elettroosmotico che interessi anche il contaminante. I materiali elettrodici e le zone di trattamento sono compatibili con l'ambiente e studiate per essere abbandonate sul luogo al completamento del processo. La dealogenazione del TCE, usando ferro zero-valente, è stata dimostrata in svariati casi; gli atomi di cloro sono rimossi ad uno ad uno, in una reazione a stadi:



I prodotti della reazione sono dicloroetilene (DCE), cloruro di vinile (VC), etilene ed etano. Il trasferimento di carica agli elettrodi coinvolge specie in grado di accettare elettroni (ossidanti) e specie in grado di donarne (riducenti); questi trasferimenti agiscono sulle specie inquinanti modificandone la valenza o lo stato di ossidazione, e dando luogo a trasformazioni chimiche. I

materiali elettrodici possono essere scelti sulla base delle specie chimiche da trattare e dei prodotti di reazione desiderati. Il tricloroetilene in acqua può essere dealogenato riduttivamente usando catodi ceramici ricoperti in platino o palladio [22] o elettrodi di grafite granulare [36]; la reazione produce idrocarburi e anioni cloruro:



L'utilizzo della riduzione elettrocatalitica del TCE rappresenta un'alternativa al trattamento delle acque sotterranee inquinate. Tuttavia, spingendo il potenziale catodico a valori via via più negativi, la riduzione dell'acqua ad idrogeno prende il sopravvento, a scapito della riduzione del TCE; ciò indica che la cinetica di reazione è limitata dal trasporto di massa verso la superficie dell'elettrodo. Il TCE può altresì subire ossida-



## Electrokinetic Soil Remediation

ABSTRACT 

*Electrokinetic soil remediation is particularly useful, for its minimal invasive character and favorable values of electro-osmotic coefficients, compared with those of hydraulic permeability. Their application is of interest, in particular, for the remediation of hydrocarbon-polluted sites, which for location and permeability features could not be de-polluted with other techniques.*

zione all'anodo: questa reazione avviene alla superficie anodica generando radicali TCE e produce  $\text{CO}_2$  e CO, in aggiunta a  $\text{Cl}^-$  e  $\text{ClO}_3^-$ ; ancora una volta, la cinetica è limitata dal trasporto diffusivo.

L'approccio elettro-geochimico trae beneficio dall'applicazione di correnti elettriche dirette supportate dall'imposizione di correnti alternate per il tratta-

mento di costituenti organici. Le particelle di suolo, la cui superficie è composta da elementi quali ferro, magnesio, titanio e carbonio, sono polarizzate a causa della loro capacità; impurità costituite da metalli pesanti possono altresì agire da catalizzatori. La scarica dell'elettricità accumulata alla superficie delle particelle può indurre reazioni redox, determinan-

do la trasformazione dei contaminanti che risiedono nell'acqua di poro. L'efficacia del processo aumenta nel caso di materiali a granulometria fine, per l'incremento in area superficiale e quindi nel numero di siti attivi; il processo ha luogo nella regione di doppio strato, in prossimità ma anche in regioni a significativa distanza dagli elettrodi.

## Bibliografia

- [1] S. Pamukcu, J.K. Wittle, *Environ. Prog.*, 1992, **11**, 241.
- [2] R.F. Probst, R.E. Hicks, *Science*, 1993, **260**, 498.
- [3] R. Lageman, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 2648.
- [4] Y.B. Acar, A.N. Alshawabkeh, *Environ. Sci. Technol.*, 1993, **27**, 2638.
- [5] Y.B. Acar, A.N. Alshawabkeh, *J. Geotech. Eng.-ASCE*, 1996, **122**, 173.
- [6] Y.B. Acar *et al.*, Proc. of the 2<sup>nd</sup> Int. Symp. on Envir. Geotech., 1989, **1**, 25-38, Enviro Publishing, Bethlehem, PA.
- [7] Y.B. Acar *et al.*, *J. Environ. Sci. and Health*, 1990, **A25**, 687.
- [8] K.R. Reddy, U.S. Parupudi, *J. Soil Contamination*, 1997, **6**, 391.
- [9] Y.B. Acar *et al.*, *J. Waste Management*, 1993, **13**, 141.
- [10] J. Hamed *et al.*, *J. Geotech. Eng.-ASCE*, 1991, **112**, 241.
- [11] S. Pamukcu *et al.*, Proc. of the Symp. on "Electrochemical technology applied to environmental problems", E.W. Brooman, J.M. Fenton (Eds.), The Electrochemical Society, 1995, PV 95-12, pp. 252-266.
- [12] S. Pamukcu *et al.*, *J. Hazard. Mater.*, 1997, **55**, 305.
- [13] S. Pamukcu, Electrokinetic removal of coal tar constituents from contaminated soils, Electric Power Research Institute, 1994, EPRI TR-103320, 65p.
- [14] S. Pamukcu, M. Pervizpour, "Electroosmotically aided restoration of TCE contaminated soil", Final Report to Lawrence Livermore National Laboratory, Environmental Restoration Division, Contract No. B3460123, University of California, Livermore, CA, November, 1998, 52p.
- [15] J.K. Wittle, S. Pamukcu, Electrokinetic treatment of contaminated soils, sludges and lagoons, Final Report DOE/CH-9206, Argonne National Laboratory, US DOE, Argonne, IL, 1993, 45p.
- [16] Y.B. Acar *et al.*, *J. Geotech. Eng.-ASCE*, 1992, **118**, 1837.
- [17] S.R. Al-Abed, J.L. Chen in Physicochemical groundwater remediation, Smith and Burns Eds., Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001, 91-114.
- [18] C.J. Bruell *et al.*, *J. Environ. Eng.-ASCE*, 1992, **118**, 68.
- [19] M. Electrowicz, V. Boeva, *Environ. Tech.*, 1996, **17**, 1339.
- [20] I.F. Cheng *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 1074.
- [21] G. Chen *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 1999, **29**, 961.
- [22] G. Chen *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2003, **33**, 161.
- [23] A.J. Franz *et al.*, *Water Res.*, 2002, **36**, 2243.
- [24] C. Pulgarin *et al.*, *Water Res.*, 2003, **28**, 887.
- [25] T. Li, J. Farrell, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 173.
- [26] D.C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, 1951, **98**, 343.
- [27] D.C. Grahame, *J. Electrochem. Soc.*, 1952, **99**, 370C.
- [28] S. Banerjee *et al.*, Field scale feasibility study of electrokinetic remediation, CR811762-01, Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, US EPA, Cincinnati, OH, 1987, 129p.
- [29] S. Pamukcu *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 1236.
- [30] S.V. Ho *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 1092.
- [31] C.P. Huang *et al.*, "The development of an electrochemical process for in-situ treatment of contaminated groundwater", Final Project Report, Water Resource Center, Department of Interior, July 1991. 117pp.
- [32] Z. Liu *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34**, 804.
- [33] W.W. Jr. McNab, R. Ruiz, "Evaluating the application of electroosmosis to the cleanup of fine-grained sediments in contaminant plume source areas at Lawrence Livermore National Laboratory", Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-AR-136098, December, 1999.
- [34] W.W. Jr. McNab *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **4**, 149.
- [35] S.V. Ho *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29**, 2528.
- [36] Y. Fang *et al.*, Proc. of ACS Conf., Div. of Env. Chem., 2003, March 23-27, New Orleans, LA, pp. 748-753.