

**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA
MATERIALELOR**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

*CONTRIBUȚII PRIVIND OPTIMIZAREA PROCESELOR DE
REMEDIERE A SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE
PETROLIERE ȘI HIDROCARBURI CLORURATE*

*Contributions regarding the improvement of remediation processes for petroleum
products and chlorinated hydrocarbons polluted soils*

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
Prof.Dr. Elena Diacu

DOCTORAND
Ing. Costel Bumbac

2012

CUPRINS

INTRODUCERE	4
I. CERCETARE DOCUMENTARĂ	
CAPITOLUL 1	
POLUAREA SOLULUI	6
1.1. Stadiul actual al problemei	6
1.2. Date generale privind poluanții vizați.....	9
1.2.1. Produse petroliere.....	13
1.2.2. Hidrocarburi clorurate alifatiche nesaturate.....	15
1.2.2.1. Tricloretena.....	15
1.2.2.2. Tetracloretene.....	17
1.2.2.3. Hexaclor 1,3-butadiena.....	19
1.2.3. Hidrocarburi clorurate ciclice – izomeri HCH.....	21
CAPITOLUL 2	
REMEDIEREA SOLURILOR.....	24
2.1. Obiectivul acțiunilor de remediere.....	24
2.2. Scurtă prezentare și clasificare.....	25
2.2.1. Clasificare bazată pe criteriul locului de aplicare.....	26
2.2.1.1. Metode aplicate în afara sitului – <i>ex-situ</i>	26
2.2.1.2. Metode aplicate pe sit – <i>on site</i>	27
2.2.1.3. Metode aplicate <i>in situ</i>	27
2.2.2. Clasificare în funcție de principiile tehnice de depoluare.....	28
2.2.2.1. Metode fizice	28
2.2.2.2. Metode chimice.....	28
2.2.2.3. Metode biologice	29
CAPITOLUL 3	
TEHNOLOGII CHIMICE ȘI BIOLOGICE DE REMEDIERE IN SITU.....	31
3.1. Scurtă descriere.....	31
3.2. Procese de oxidare chimică in situ.....	31
3.2.1. Oxidare in situ cu permanganat	32
3.2.2. Oxidare in situ cu peroxidisulfat de sodiu.....	37
3.2.3. Oxidare in situ cu peroxizi/reactiv Fenton.....	40
3.3. Studiu comparativ al eficiențelor procedeeleor de oxidare chimică in-situ .	43
3.4. Procese de reducere chimică in situ	48
3.5. Procese biologice de remediere in situ	50
3.5.1. Biodegradarea produselor petroliere	51
3.5.2. Biodegradarea compușilor alifatici clorurați (CAHs)	53
3.5.3. Biodegradarea izomerilor HCH	56
3.6. Evaluarea posibilității de cuplare a proceselor chimice și biologice de remediere in situ	58
3.6.1. Efectele procesului de oxidare chimică asupra proceselor biologice	60
II. CERCETARE EXPERIMENTALĂ - CONTRIBUȚII ORIGINALE -	
CAPITOLUL 4	
OPORTUNITATEA ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII EXPERIMENTALE	63
4.1. Obiectivele cercetărilor experimentale	64
4.2. Abordarea subiectului	64
CAPITOLUL 5	
REMEDIEREA SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE.....	67

5.1. Evaluarea posibilității cuplării proceselor de oxidare chimică cu procese biologice.....	68
5.1.1. Materiale și metodă.....	69
5.1.2. Rezultate experimentale	70
5.1.2.1. Evoluția eficiențelor de remediere in proba de sol nisipos poluată cu produse petroliere	70
5.1.2.2. Evoluția eficiențelor de remediere in proba de sol argilos poluată cu produse petroliere	77
5.2. Evaluarea influenței matricei solului asupra procesului de remediere a produselor petroliere	84
5.3. Concluzii parțiale	88

CAPITOLUL 6

REMEDIEREA SOLURILOR POLUATE CU HIDROCARBURI

CLORURATE ALIFATICE NESATURATE.....	89
6.1. Studiul cineticilor de oxidare a TCE și PCE	90
6.1.1. Materiale și metodă	90
6.1.2. Rezultate experimentale	92
6.2. Evaluarea posibilităților de remediere a solurilor poluate cu compusi alifatici halogenați	97
6.2.1. Materiale și metodă.....	97
6.2.2. Rezultate experimentale	100
6.2.2.1. Remedierea solurilor prin oxidare cu permanganat de potasiu.	101
6.2.2.2. Remedierea solurilor prin oxidare cu peroxidisulfat de sodiu .	112
6.3. Concluzii parțiale	122

CAPITOLUL 7

REMEDIEREA SOLURILOR POLUATE CU IZOMERI DE

HEXACLORCICLOHEXAN.....	126
7.1. Experiment preliminar de remediere a solurilor poluate cu izomeri HCH .	127
7.1.1. Materiale și metodă.....	127
7.1.2. Rezultate experimentale	129
7.1.2.1. Bioremedierea solurilor poluate cu HCH - biostimulare.....	129
7.1.2.2. Bioremedierea solurilor poluate cu HCH – bioaugmentare	133
7.1.2.3. Remedierea solurilor poluate cu HCH prin reducere chimică ..	136
7.2. Experiment remediere – nivel pilot	139
7.2.1. Materiale si metodă	139
7.2.2. Rezultate experimentale.....	141
7.2.2.1. Bioremedierea solurilor poluate cu HCH – nivel pilot.....	141
7.2.2.2. Remedierea solurilor poluate cu HCH prin reducere chimică – nivel pilot	146
7.3. Concluzii parțiale	151

CONCLUZII FINALE.....	153
------------------------------	------------

BIBLIOGRAFIE.....	160
Listă lucrari publicate și comunicate.....	170

INTRODUCERE

Resursele naturale ale României au favorizat dezvoltarea activităților din industria extractivă, metalurgică, chimică, energetică etc. Urmare a desfășurării acestor activități, solul și subsolul au fost poluate cu hidrocarburi, metale grele, substanțe organice și anorganice naturale și sintetice, determinând în timp apariția și dezvoltarea siturilor contaminate care afectează sănătatea oamenilor și a mediului.

Regenerarea urbană a terenurilor este una dintre principalele componente ale dezvoltării durabile a comunităților la fiecare nivel. Ea poate sta la baza îmbunătățirii mediului, coeziunii sociale și creșterii economice. În acest sens trebuie să se aibă în vedere introducerea de reglementări funcționale privind prioritizarea, investigarea și remedierea terenurilor ce ar putea prezenta un risc inacceptabil pentru sănătatea umană sau mediu, datorită moștenirii activităților industriale trecute.

Regenerarea, în condiții naturale, a unor astfel de terenuri se desfășoară pe o perioadă de timp care poate fi măsurată în ani sau chiar decenii. Astfel, contextul trebuie analizat din perspectiva maximizării raportului cost-beneficiu socio-economic, în special în zone defavorizate. Remedierea amplasamentelor contaminate trebuie abordată sistematic, în funcție de gradul de poluare, complexitatea acestora și riscurile.

Ca urmare a proprietăților fizico-chimice diferite ale poluanților cât și datorită particularităților hidrogeologice ale fiecărui amplasament, sistemele și tehnicile adoptate pentru remedierea siturilor afectate de poluare se adresează fiecărui caz în parte și se referă doar la o anumită clasă de poluanți. În aceste condiții, implementarea într-un anumit amplasament a unei soluții de depoluare utilizată și în alte cazuri trebuie precedată de o etapă de evaluare a gradului de poluare și de o serie de studii experimentale de remediere în urma cărora trebuie stabilită viabilitatea soluției pentru situația dată.

Lucrarea de față dorește să aducă noi contribuții în domeniul tehnicilor de remediere a solurilor poluate cu substanțe organice xenobiotice cum ar fi **produsele petroliere, compușii organici halogenați (tricloretena, tetracloretena, hexaclor1,3-butadiena) și pesticide organoclorurate (izomeri hexaclorciclohexan)** ce constituie **cele mai uzuale surse de poluare organică** generate de activitățile antropice prezente sau trecute privind, extracția, sinteza sau utilizarea acestora la scară largă.

Lucrarea urmărește să dezvolte **tehnologii economice, rapide și durabile de remediere in situ bazate pe degradarea chimică și/sau biologică a contaminanților organici.**

** Numerotarea capitolelor, subcapitolelor, tabelor, figurilor și indicațiilor bibliografice din prezentul rezumat este identică numerotării din teza de doctorat.*

II. CERCETARE EXPERIMENTALĂ –CONTRIBUȚII ORIGINALE

CAPITOLUL 4.

OPORTUNITATEA ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII EXPERIMENTALE

În prezent, problemele de protecția mediului au căpătat o prioritate deosebită și orice activitate antropică trebuie să se supună cerințelor stipulate de reglementările legislației comunitare generate de nevoia dezvoltării durabile, începând cu prevenirea – utilizarea tehnologiilor „curate”, activitatea de monitorizare a calității mediului și terminând cu tehnologii de reducere/combateră a poluării.

România, țară membră a Uniunii Europene, și-a asumat prin Strategia Națională de Gestionare a Siturilor Poluate, ca până în anul 2013 va definitiva inventarul siturilor poluate, până în 2020 va identifica soluții de remediere și va lua măsuri pentru remedierea mega-site-urilor poluate, urmând ca până în 2040 să identifice soluții și pentru celelalte situri poluate.

4.1. Obiectivele cercetării experimentale

Obiectivele generale ale lucrării constau în:

- a. Investigarea posibilităților de utilizare a tehnologiilor chimice de remediere in situ – oxidare/reducere chimică a poluanților luați în studiu;
- b. Evaluarea posibilităților de utilizare a proceselor biologice de remediere a solurilor aplicabile in situ;
- c. Verificarea experimentală a fezabilității cuplării proceselor chimice și biologice de remediere a solurilor .

Cercetările experimentale s-au axat pe studierea posibilităților de remediere a solurilor poluate cu substanțe organice xenobiotice ce constituie **cele mai uzuale surse de poluare organică** fiind generate de activitățile antropice prezente sau trecute privind, extracția, sinteza sau utilizarea acestora la scară largă, și anume:

- **produse petroliere,**
- **compuși organici halogenați alifatici**
 - **tricloretena,**
 - **tetracloretana,**
 - **hexaclor1,3-butadiena,**
- **hidrocarburi ciclice organoclorurate (izomeri hexaclorciclohexan)**

4.2. Abordarea subiectului

Alegerea unei tehnologii de remediere este o activitate complexă, care presupune luarea în considerare a numeroși factori: tipul și proprietățile poluanților, cantitatea de poluanți, dinamica poluanților, caracteristicile hidrogeologice ale solului, factorii climaterici. Nu în ultimul rând contează și aspectele economice, respectiv costurile remedierii.

Prin urmare, combinarea proceselor chimice și biologice de remediere in situ poate conduce la îndeplinirea tuturor constrângerilor legate de cost, timp și sustenabilitate cu care s-ar confrunta fiecare tehnologie în parte aplicată separat. (fig.4.1.).

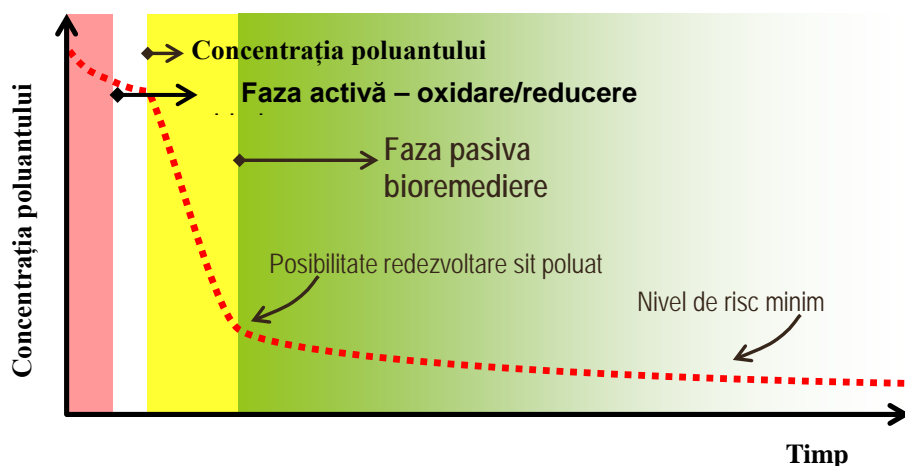


Fig. 4.1. Abordarea teoretică a posibilității de cuplare a proceselor chimice și biologice de remediere a solurilor [184]

CAPITOLUL 5.

REMEDIEREA SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE

Cercetările experimentale prezentate în acest capitol au avut următoarele **obiective**:

- ✓ Evaluarea posibilității de remediere a solurilor poluate cu produse petroliere:
 - Evaluarea eficiențelor de remediere a solurilor prin oxidare chimică cu peroxidisulfat de sodiu;
 - Evaluarea influenței conținutului de materie organică naturală din matricea solului asupra procesului de oxidare cu peroxidisulfat de sodiu;
 - Evaluarea eficiențelor de remediere a solurilor prin oxidare cu percarbonat de sodiu;
 - Studiul posibilităților de bioremediere a solurilor poluate cu produse petroliere;
 - Analiza comparativă a rezultatelor privind remedierea chimică și cea biologică și evaluarea posibilităților de cuplare a acestor două procese.

5.1. Studiu experimental pentru evaluarea posibilității de cuplare a proceselor de oxidare chimică și remediere biologică a solurilor poluate cu produse petroliere

Tabelul 5.1. Ansamblu experimental de remediere

		Varianta experimentală		
Probă sol	Motorină	Atenuare naturală	Na ₂ S ₂ O ₈ (SPS)	Na ₂ CO ₃ x 1,5 H ₂ O ₂ (PC)
Sol argilos (A) 500 g	6 g/kg s.u.	-	20 g/kg s.u.	30 g/kg s.u.
Sol nisipos (N) 500 g		-	20 g/kg s.u.	30 g/kg s.u.

5.1.2.1. Evoluția eficiențelor de remediere în proba de sol nisipos poluată cu produse petroliere

Rezultatele experimentale privind evoluția în timp a concentrațiilor remanente de poluant în sol pentru fiecare din variantele experimentale, pentru proba de sol nisipos poluată (N) comparativ cu proba martor (atenuare naturală) sunt reprezentate grafic în figura 5.1.

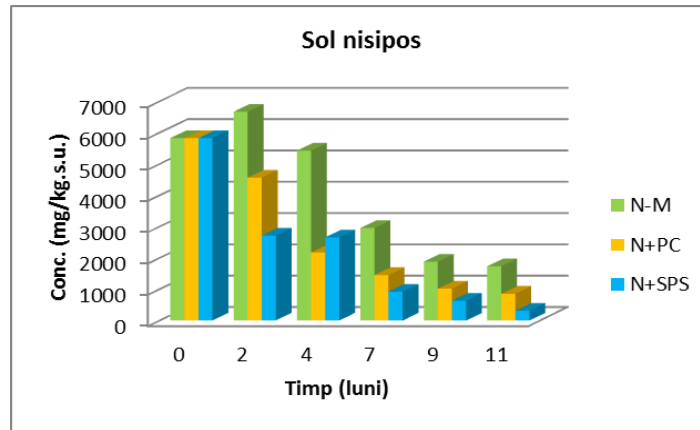


Fig. 5.1. Evoluția în timp a concentrațiilor de fracții petroliere C8-C40

Randamentul de îndepărtare a fost calculat utilizând ecuația (5.1.):

$$\eta_{C8-C40} = \frac{(C_{C8-C40i} - C_{C8-C40f})}{C_{C8-C40i}} * 100 \quad (5.1.)$$

unde, η_{C8-C40} = randamentul de îndepărtare al fracțiilor petroliere C8-C40 (%);

$C_{C8-C40i}$ = concentrația inițială de fracții petroliere C8-C40 în probă;

$C_{C8-C40f}$ = concentrația finală a fracțiilor petroliere în probă, la timpul x;

Evoluția randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere coroborate cu evoluția concentrațiilor de poluant remanente în sol sunt reprezentate grafic pentru proba Sol nisipos -SPS în figura 5.2.

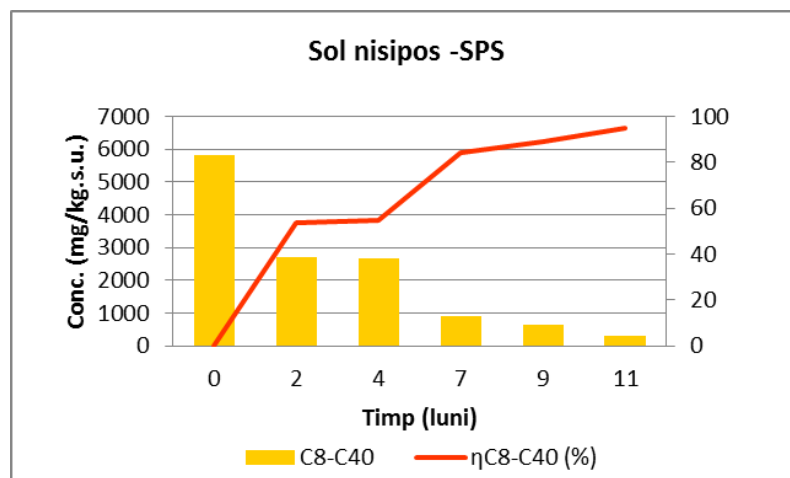


Fig. 5.2. Evoluția în timp a randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere (N-SPS)

S-a observat că în primele două luni ale experimentului a avut loc etapa activă (oxidare) a procesului de remediere, fiind urmată de o perioadă de lag necesară recuperării funcțiilor biologice ale solului, ulterior, pe o durată de 7 luni având loc faza pasivă a procesului de remediere (fig 5.3);

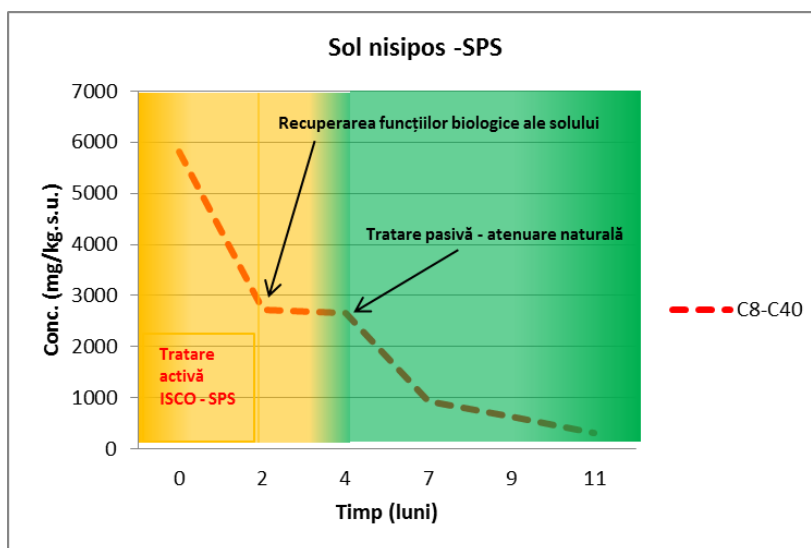


Fig. 5.3. Cuplarea procesului de oxidare cu SPS și bioremediere pentru reducerea concentrațiilor de produse petroliere

Evoluția randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere coroborate cu evoluția concentrațiilor de poluant remanente în sol sunt reprezentate grafic pentru proba Sol nisipos –PC în figura 5.4.

Percarbonatul de sodiu nu a afectat funcțiile biologice ale solului, astfel încât, după consumarea cantității de oxidant din sol, procesele biologice de oxidare au continuat degradarea poluanților din sol, totuși cu viteze de reacție puțin mai mici, până la un randament global de 85%.

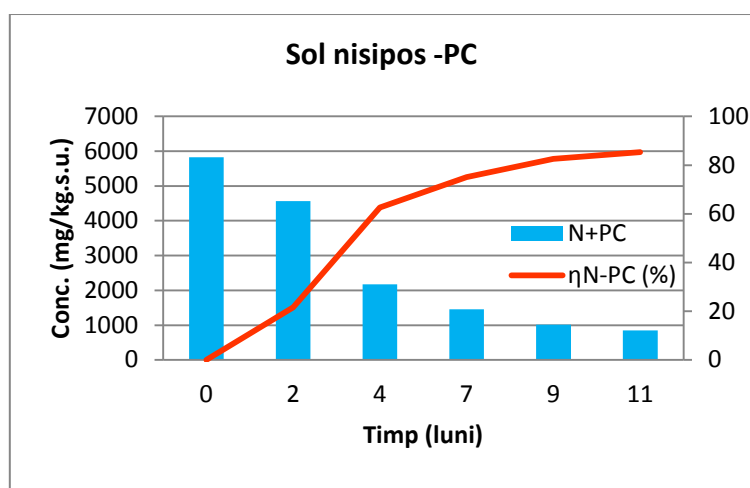


Fig. 5.4. Evoluția în timp a concentrațiilor și a randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere (N-PC)

În figura 5.6. este reprezentată grafic evoluția concentrațiilor de produse petroliere în proba martor ce corespunde procesului de atenuare naturală precum și randamentele de remediere obținute.

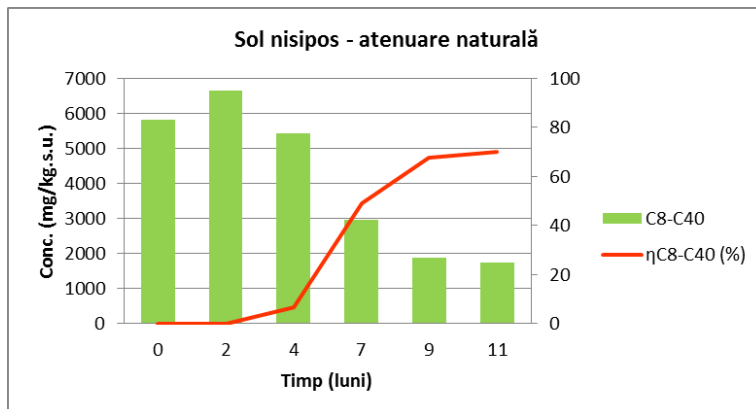


Fig. 5.6. Evoluția în timp a concentrațiilor și a randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere (atenuare naturală)

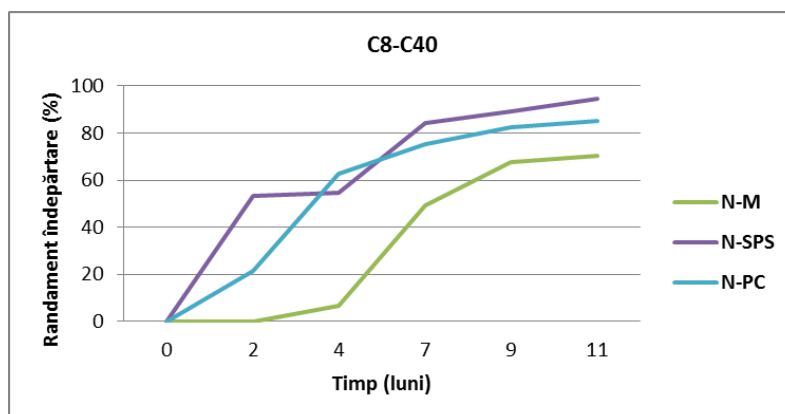


Fig. 5.8. Evoluția în timp a randamentelor de remediere a solurilor poluate cu produse petroliere – sol nisipos

Eficiențele globale ale tratamentelor combinate peroxidisulfat de sodiu+atenuare naturală și percarbonat de sodiu + atenuare naturală au fost de 94 și respectiv 85%, superioare eficienței obținute în urma utilizării doar a atenuării naturale (aprox. 70%). Totuși, având în vedere costurile pe care le implică aplicarea unui proces de oxidare chimică, face ca această metodă să fie, în acest caz, utilizabilă doar în condițiile necesității red dezvoltării rapide a unui amplasament cu un asemenea grad de poluare.

5.1.2.2. Evoluția eficiențelor de remediere în proba de sol argilos poluată cu produse petroliere

Evoluția randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere coroborate cu evoluția concentrațiilor de poluant remanente în timp, sunt reprezentate grafic pentru proba Sol argilos –SPS în figura 5.10.

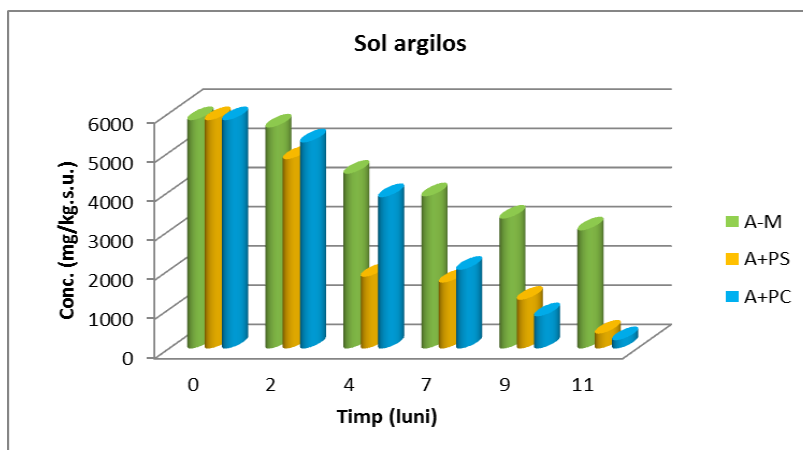


Fig. 5.9. Evoluția în timp a concentrațiilor de fracții petroliere C8-C40

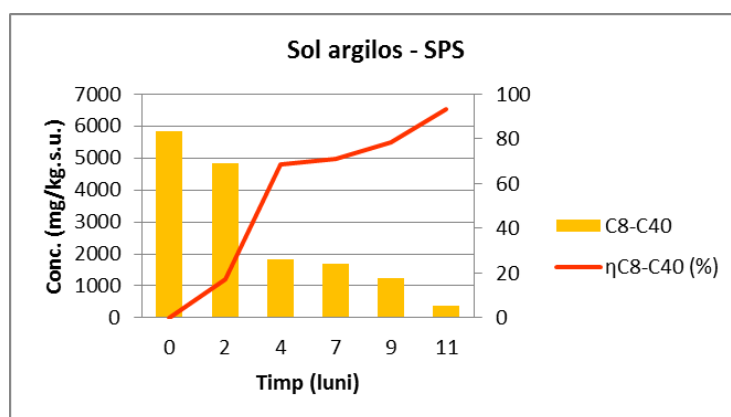


Fig. 5.10. Evoluția în timp a randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere (A-SPS)

În primele patru luni ale experimentului a avut loc etapa activă (oxidare) a procesului de remediere, fiind urmată de o perioadă de lag necesară recuperării funcțiilor biologice ale solului, ulterior având loc faza pasivă a procesului de remediere (fig 5.11).

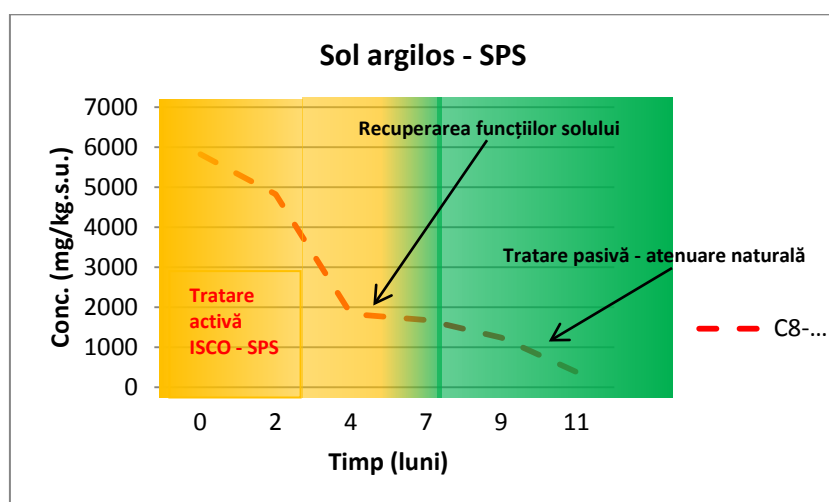


Fig. 5.11. Cuplarea procesului de oxidare cu SPS și bioremediere pentru reducerea concentrațiilor de produse petroliere

Evoluția randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere coroborate cu evoluția concentrațiilor de poluant remanente în sol sunt reprezentate grafic pentru proba Sol argilos –PC în figura 5.12.

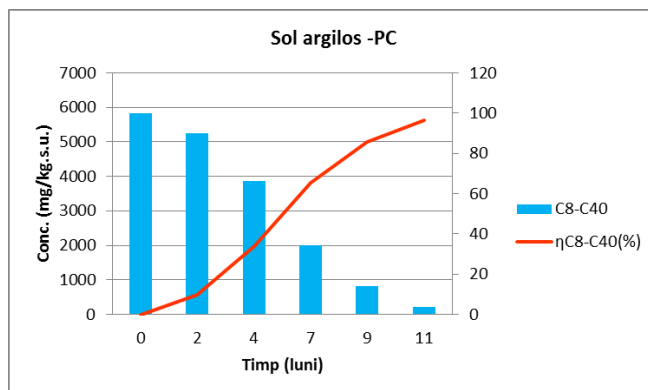


Fig.5.12. Evoluția în timp a concentrațiilor și a randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere (A-PC)

Se poate spune că percarbonatul de sodiu nu a afectat funcțiile biologice ale solului, ci dimpotrivă a favorizat procesul de bioremediere, astfel încât după consumarea cantității de oxidant din sol, procesele biologice de oxidare s-au intensificat și au continuat degradarea poluanților, până la un randament global de 96% .

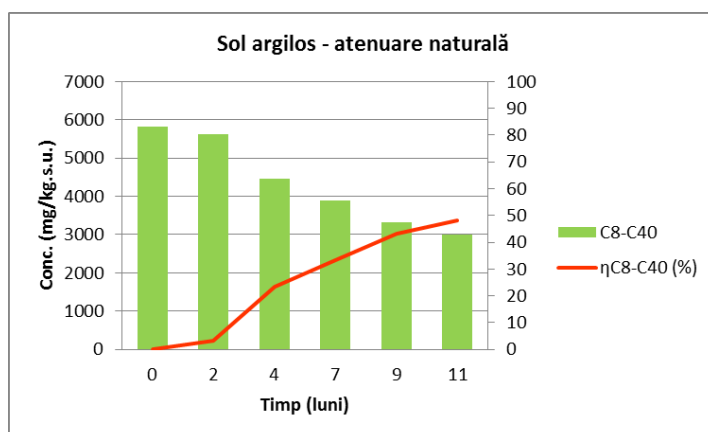


Fig. 5.14. Evoluția în timp a concentrațiilor și a randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere (atenuare naturală)

În figura 5.15 este reprezentată comparativ evoluția în timp a eficiențelor de remediere a produselor petroliere (exprimate ca C8-C40) în variantele experimentale de remediere a unui sol argilos poluat artificial cu produse petroliere.

Eficiențele globale ale tratamentelor combinate peroxidisulfat de sodiu + atenuare naturală și percarbonat de sodiu + atenuare naturală au fost de 93% și respectiv 96%, superioare eficienței obținute în urma utilizării doar a atenuării naturale (aprox. 50%).

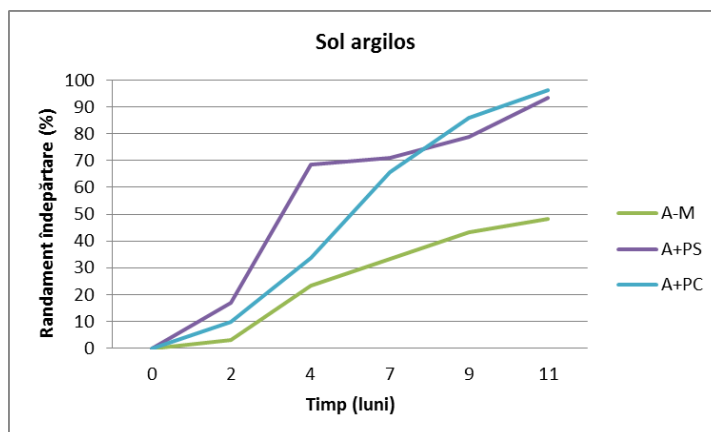


Fig. 5.15. Evoluția în timp a randamentelor de remediere a solurilor poluate cu produse petroliere – sol nisipos

5.2. Evaluarea influenței matricei solului asupra procesului de remediere a produselor petroliere

În figura 5.16-5.18 sunt prezentate comparativ evoluțiile randamentelor de îndepărtare a produselor petroliere din sol argilos și sol nisipos obținute în urma celor 3 abordări.

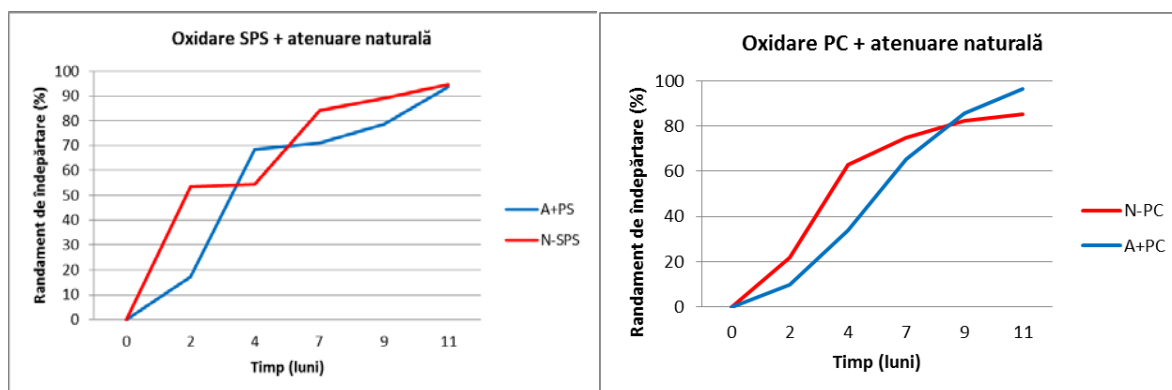


Fig.5.16. Evaluarea influenței matricei solului asupra procesului de oxidare cu peroxidisulfat de sodiu

Fig. 5.17. Evaluarea influenței matricei solului asupra procesului de oxidare cu percarbonat de sodiu

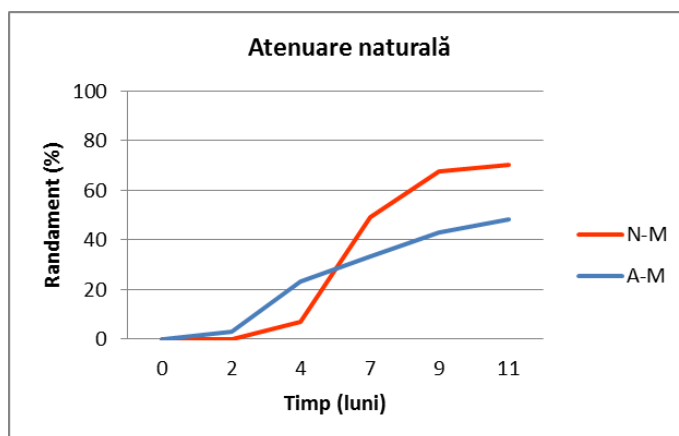


Fig. 5.18. Evaluarea influenței matricei solului asupra procesului de atenuare naturală

5.3. Concluzii parțiale

S-a demonstrat fezabilitatea cuplării proceselor chimice și biologice de remediere a solurilor poluate cu produse petroliere, atingându-se randamente de îndepărtare a poluanților net superioare față de aplicarea unui singur tratament independent (atenuarea naturală).

Prin aplicarea unei strategii de remediere ce constă în oxidare cu peroxidisulfat de sodiu urmată de atenuare naturală, s-au obținut randamente de îndepărtare globale, în cazul celor două probe de sol apropiate ca valoare, respectiv 93% și 96%.

Prin aplicarea unei strategii de remediere bazată pe oxidarea cu percarbonat de sodiu și urmată de atenuare naturală s-au obținut randamente de îndepărtare a produselor petroliere de 85% în cazul solului nisipos și respectiv 96% în cazul solului argilos.

Aplicarea unui tratament pasiv de remediere a solurilor poluate cu produse petroliere, atenuarea naturală, în condiții de laborator au fost obținute randamente de îndepărtare a produselor petroliere de 48% în cazul solului argilos și respectiv 70% în cazul solului nisipos.

Astfel, putem concluziona că, pentru probele de sol luate în studiu și în condițiile testate:

- dacă se are în vedere adoptarea unei strategii de remediere pe termen scurt, peroxidisulfatul de sodiu pare agentul oxidant necesar pentru a pune în practică ideea de cuplare a unui tratament activ agresiv de oxidare care să reducă nivelul concentrațiilor poluanților la un nivel acceptabil și să fie urmat de o etapă de tratare pasivă sau asistată de bioremediere.
- dacă nu există constrângerea timpului și se dorește adoptarea unei strategii pe termen mediu (1 an) percarbonatul de sodiu pare a fi alegerea potrivită, fiind un oxidant mai puțin distructiv față de funcțiile naturale ale solului și asupra microbiotei acestuia, din contră stimulează biodegradabilitatea poluanților;
- dacă constrângerea timp nu există și se are în vedere alegerea unei strategii de remediere ieftine dar pe termen lung (ani) se poate opta pentru atenuare naturală sau bioremediere stimulată.

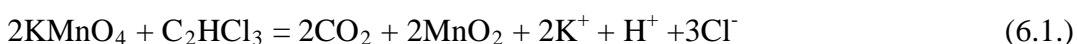
CAPITOLUL 6

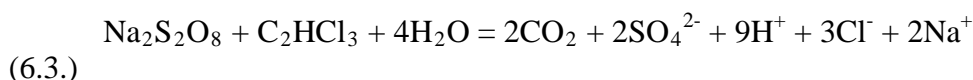
REMEDIEREA SOLURILOR POLUATE CU HIDROCARBURI CLORURATE ALIFATICE

Studiul experimental privind evaluarea posibilităților de remediere a solurilor poluate cu hidrocarburi clorurate alifatiche s-a axat pe un grup de trei compuși nesaturați, respectiv: **tricloretena** (TCE), **tetracloretena** (PCE) și **hexaclor1,3-butadiena** (HCBD).

6.1. Studiul cineticilor de oxidare a tricloretenei și tetracloretenei

A fost urmărită stoichiometria următoarelor reacții:





6.1.1. Materiale și metodă

Mod de calcul

Pentru fiecare sistem chimic este stabilit un bilanț molar corespunzător unui mol de reactiv limitativ (compusul organic TCE sau PCE). Evoluția reacției este estimată prin estimarea conversiei compusului organic X (tabelul 6.1)

Tabelul 6.1. Bilanțul molar al modelului cinetic

Specie chimică	Bilanț molar per 1 mol de reactiv limitativ		
	Inițial	Reacționat	Remanent
Compus organic (TCE, PCE)	1	X	1-X
Oxidant (PP, PS)	n	p*X	n-p*X

n= raport molar oxidant/fază organică, inițial
p= coeficient stoichiometric al oxidantului, per 1 mol compus organic

De exemplu, pentru oxidarea tricloretenei (TCE) cu permanganat de potasiu (PP), viteza de reacție considerată este exprimată în funcție de concentrația reactivului și de conversie a compusului organic, respectiv:

$$r_{TCE} = -\frac{dC_{TCE}}{dt} = kC_{TCE}^{\alpha} C_{PP}^{\beta}$$

$$-\frac{dC_{TCE,0}(1-X)}{dt} = k [C_{TCE,0}(1-X)]^{\alpha} [C_{TCE,0}(n-2X)]^{\beta}$$

$$\frac{dX}{dt} = kC_{TCE,0}^{\alpha+\beta-1} (1-X)^{\alpha} (n-X)^{\beta}$$

Unde:

- k este constanta vitezei de reacție,
- α, β ordine de reacție parțiale
- C reprezintă concentrația fazei organice (în acest caz: TCE)

Ecuția diferențială ordinară este transformată în ecuație diferențială iar valorile conversiei la un anumit timp sunt calculate în funcție de aceeași conversie la un timp precedent.

$$\frac{X_{t+\Delta t} - X_t}{\Delta t} = kC_{TCE,0}^{\alpha+\beta-1} (1-X_t)^{\alpha} (n-X_t)^{\beta}$$

$$X_{t+\Delta t} = X_t + \Delta t \times kC_{TCE,0}^{\alpha+\beta-1} (1-X_t)^{\alpha} (n-X_t)^{\beta}$$

Algoritmul utilizat pentru deducerea parametrilor cinetici constă în:

- adoptarea valorilor inițiale pentru k, α, β ;
- Integrarea ecuației diferențiale cu aceste valori;
- Reținerea valorilor de conversie corespunzătoare valorilor de timp de reacție pentru care există date experimentale măsurate (0, 15 min, 30 min, etc.)

- Evaluarea celor mai mici pătrate

$$SSQ = \sum_{i=1}^{nr\ de\ exp} (C_{TCE,calc,i} - C_{TCE,exp,i})^2$$

Algoritmul Levenberg-Marquardt este utilizat pentru minimizarea abaterii celor mai mici pătrate, pentru a se obține:

$$\min_{k,\alpha,\beta} \left(\sum_{i=1}^{nr\ de\ exp} (C_{TCE,calc,i} - C_{TCE,exp,i})^2 \right)$$

6.1.2. Rezultate experimentale

Parametrii cinetici calculați

$$k = 0,10314514$$

$$\alpha = 0,924967705$$

$$\beta = 0,014070073$$

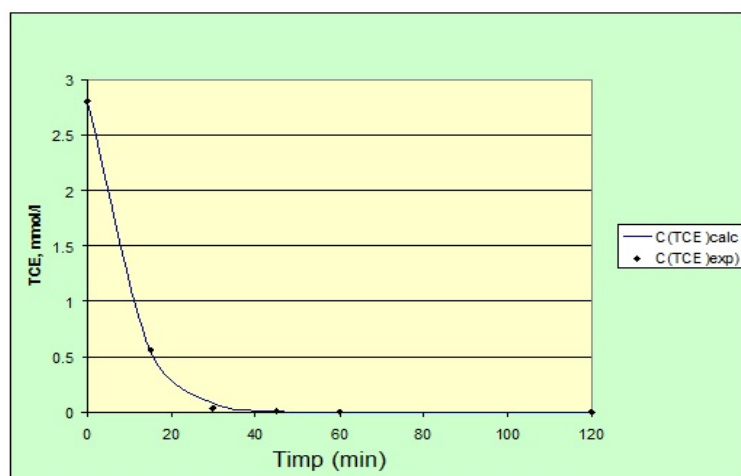


Fig.6.1. Variația în timp a concentrației de TCE (experimental și calculat) TCE:PP=1:6

Parametrii cinetici calculați

$$k = 0,10314514$$

$$\alpha = 0,924967705$$

$$\beta = 0,014070073$$

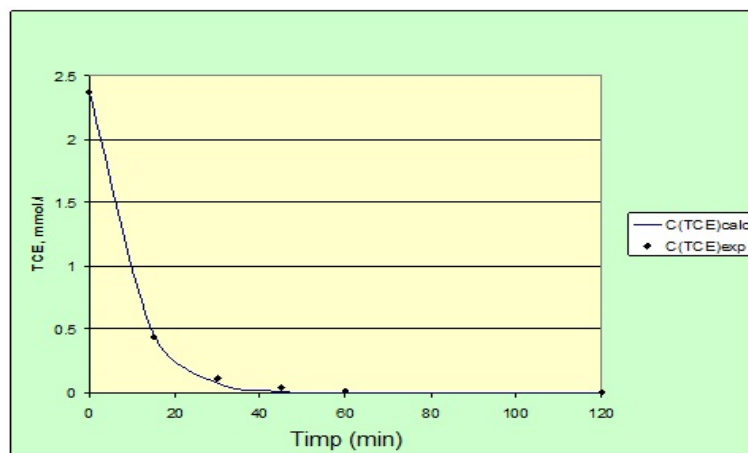


Fig.6.2. Variația în timp a concentrației de TCE (experimental și calculat) TCE:PP=1:3

Parametrii cinetici calculați

$$k = 0,081569063$$

$$\alpha = 1,798489709$$

$$\beta = 0,27719678$$

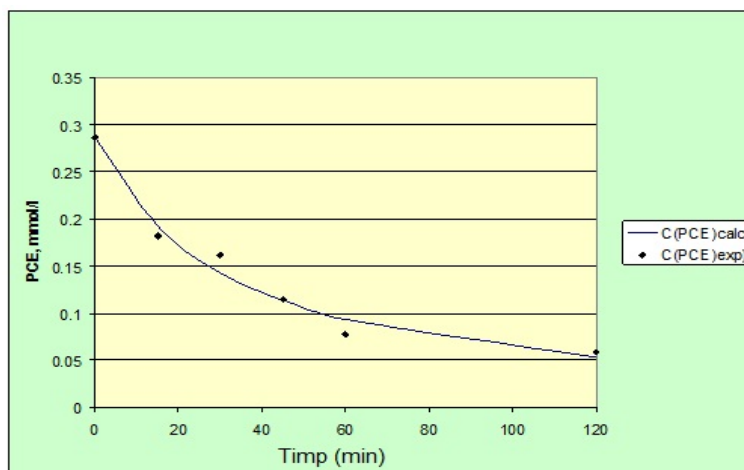


Fig.6.3. Variația în timp a concentrației de PCE (experimental și calculat) PCE:PP=1:4

Parametrii cinetici calculați

$$k = 0,002653042$$

$$\alpha = 0,964110571$$

$$\beta = 0,024472077$$

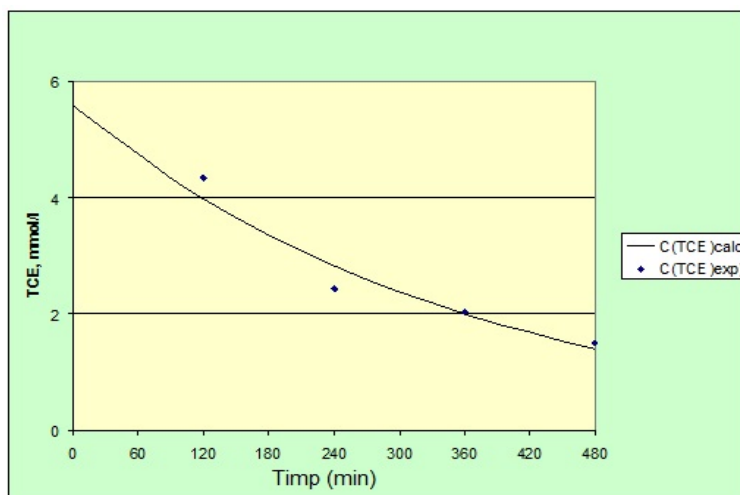


Fig.6.4. Variația în timp a concentrației de TCE (experimental și calculat) TCE:SPS=1:19

Analizând modelele cinetice obținute pentru reacțiile luate în considerare, putem concluziona următoarele:

- Cu excepția reacției de oxidare a tetracloretenei (PCE), celelalte reacții studiate pot fi considerate a fi de pseudo ordin 1, în ceea ce privește oxidarea compusului organic fiind obținute valori ale lui α apropiate de unitate și valori foarte mici ale exponentului β ;
- Peroxidisulfatul de sodiu s-a dovedit a fi un agent oxidant mai puțin puternic decât permanganatul de potasiu, în condițiile studiate (fără activator), constanta cinetică a reacției fiind mult mai mică decât în cazul reacțiilor de oxidare cu permanganat de potasiu;
- Modelele utilizate par a fi adecvate sistemului fizic considerat, coeficienții de corelare fiind aproape de unitate în toate cazurile.

6.2. Evaluarea posibilităților de remediere a solurilor poluate cu compuși alifatici halogenați

6.2.1. Materiale și metodă

- 2 probe de sol prelevate de pe un sit poluat istoric cu compuși alifatici halogenați (tricloretenă, tetracloretină, hexaclorbutadienă):
 - ✓ R1 – sol prelevat de deasupra nivelului pânzei de apă freatică.
 - ✓ R2 – sol prelevat de sub nivelul pânzei de apă freatică.

Concentrațiile soluțiilor de oxidant au fost calculate în funcție de limitele de solubilitate a agenților oxidanți, astfel:

- 63,8 g/L , 31,9 g/L și 12,76 g/L pentru soluțiile de permanganat de potasiu și
- 55,6 g/L și 27,8 g/L pentru soluțiile de peroxidisulfat de sodiu.

6.2.2.1. Remedierea solurilor prin oxidare cu permanganat de potasiu

Rezultatele privind variația concentrațiilor de agent oxidant – permanganat de potasiu precum și evoluția consumului de oxidant în timp și procentul de oxidant reacționat fie cu produșii organohalogenati contaminanți sau cu materia organică naturală din matricea solului, sunt reprezentate grafic în figurile 6.9-6.10.

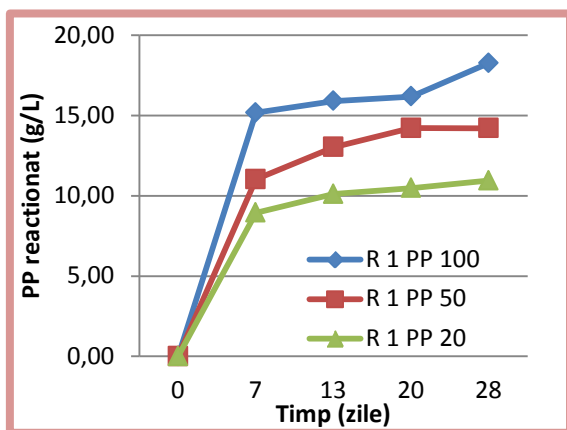


Fig. 6.9. Cantitatea de permanganat de potasiu reacționat în probele R1

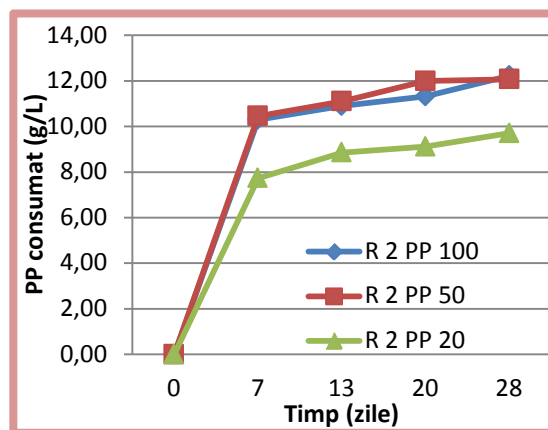


Fig.6.10. Cantitatea de permanganat de potasiu reacționat în probele R2

- Permanganatul de potasiu este un agent oxidant puternic ce reacționează rapid cu poluanții și/sau materia organică naturală a solului, întrucât aproximativ 80% din cantitatea totală de permanganat de potasiu reacționată este consumată în prima săptămână (din cele 4 săptămâni) de incubație a probelor;

În continuare sunt prezentate rezultatele experimentale privind concentrațiile remanente de poluant în sol precum și evoluția concentrațiilor de carbon total (TC) și carbon organic total (TOC) în fiecare din variantele experimentale pentru proba de sol R1 (prelevată de deasupra nivelului pânzei de apă freatică) comparativ cu proba martor (blank) (fig. 6.11 -6.14) și pentru proba de sol R2 (prelevată de sub nivelul pânzei de apă freatică) comparativ cu proba martor (blank) (fig. 6.16 -6.19):

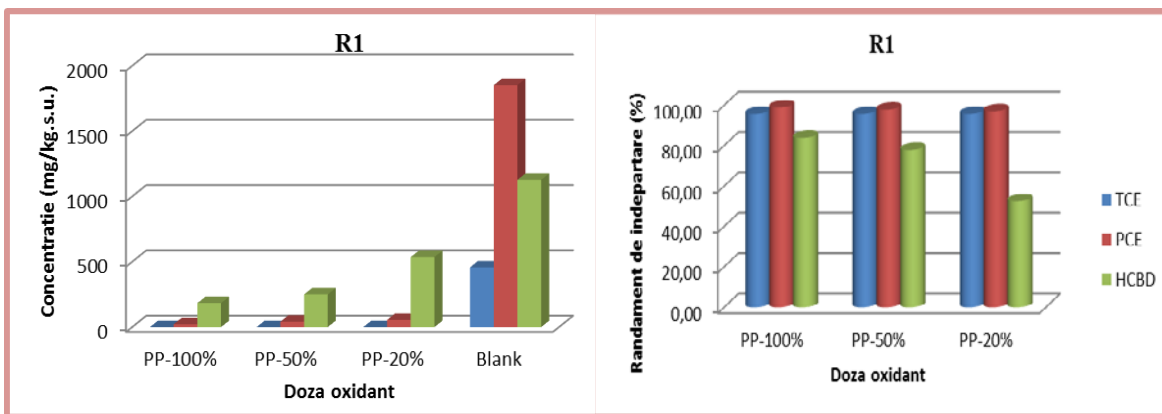


Fig.6.11. Variația concentrațiilor principalilor poluanți în funcție de concentrația inițială PP

Fig.6.12. Evoluția randamentelor de îndepărtare a principalilor poluanți în funcție de doza de oxidant aplicată

- compușii organici halogenați alifatici mononesaturați – tricloretena și tetracloretena au fost îndepărtați cu eficiențe de peste 95 % indiferent de doza de oxidant aplicată ceea ce indică o afinitate a permanganatului de potasiu față de acești compuși.
- 1,3-hexaclorbutadiena a fost degradată cu eficiențe ce variază crescător între 52 și 83% o dată cu creșterea concentrației de agent oxidant adăugat. Viteza degradării oxidative a HCBD în prezența permanganatului de potasiu depinde de doza oxidantului. Totodată, având în vedere faptul că nici la doza cea mai ridicată de oxidant (63,8 g/L), aceasta nu a fost degradată complet, desi concentrația de oxidant remanent în probă a fost de ~45 g/L, viteza reacției de oxidare este mică, timpul de reacție este considerat a fi factorul limitativ.

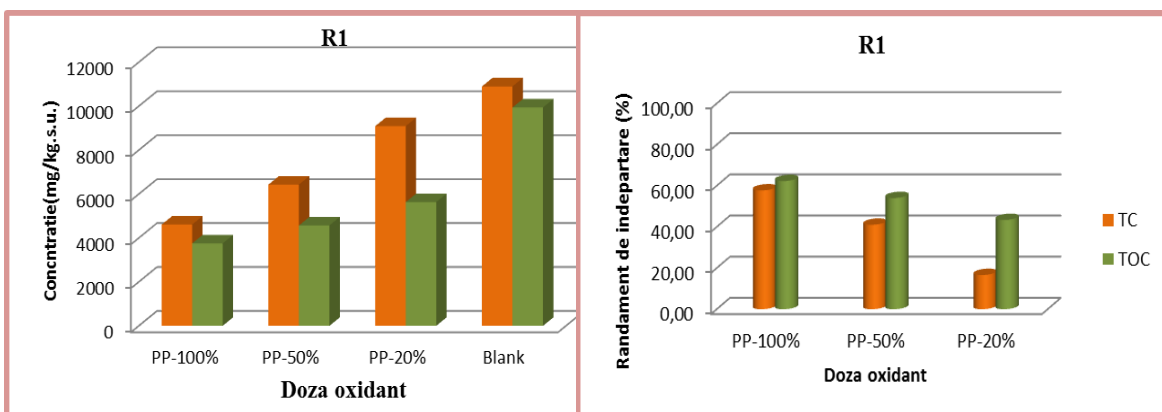


Fig.6.13. Variația concentrațiilor de TOC și TC în funcție de doza de oxidant

Fig.6.14. Variația randamentelor de îndepărtare a TOC și TC în funcție de doza de oxidant

- Concentrațiile finale de carbon organic total și carbon total scad o dată cu creșterea concentrației inițiale de oxidant, fapt ce confirmă și rezultatele privind îndepărtarea poluanților de interes.
- Randamentele de îndepărtare a carbonului organic total variază între 40% și 60%, o dată cu creșterea concentrației de oxidant inițială.

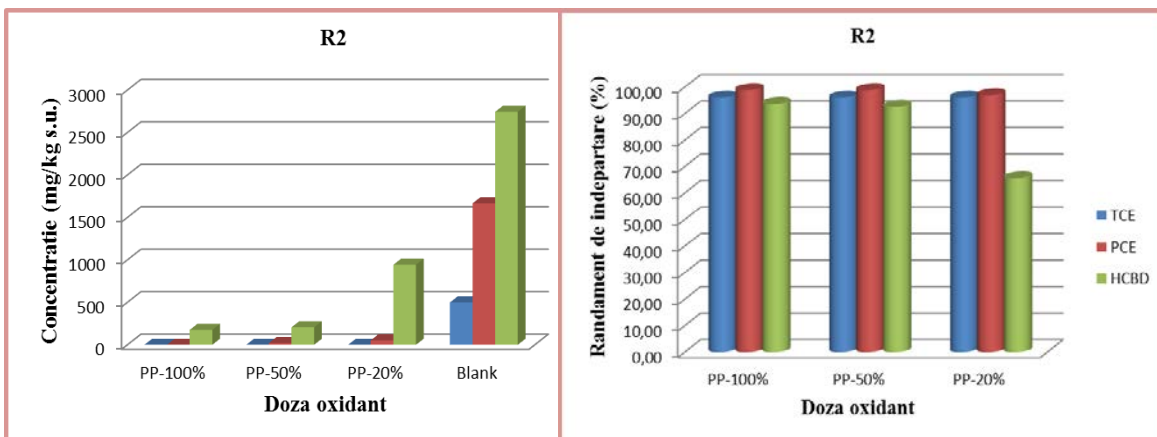


Fig.6.16. Variația concentrațiilor principalilor poluanți în funcție de concentrația de PP

Fig.6.17. Evoluția randamentelor de îndepărtare în funcție de doza de oxidant

- compușii organici halogenați alifatici mononesaturați – tricloretena și tetracloretene au fost îndepărtați cu eficiențe de peste 95 % indiferent de doza de oxidant aplicată ceea ce confirmă afinitatea permanganatului de potasiu față de acești compuși.
- hexaclor 1,3-butadiena a fost degradată cu eficiențe ce variază crescător, o dată cu creșterea concentrației de agent oxidant adăugat, între 65% și 93%. Viteza degradării oxidative a HCBd în prezența permanganatului de potasiu depinde de doza de oxidant, însă dublarea dozei de permanganat de la 31,9g/L (PP50%) la 63,8 g/L conduce la creșterea nesemnificativă a randamentului de îndepărtare de la 92,5% la 93,6%.

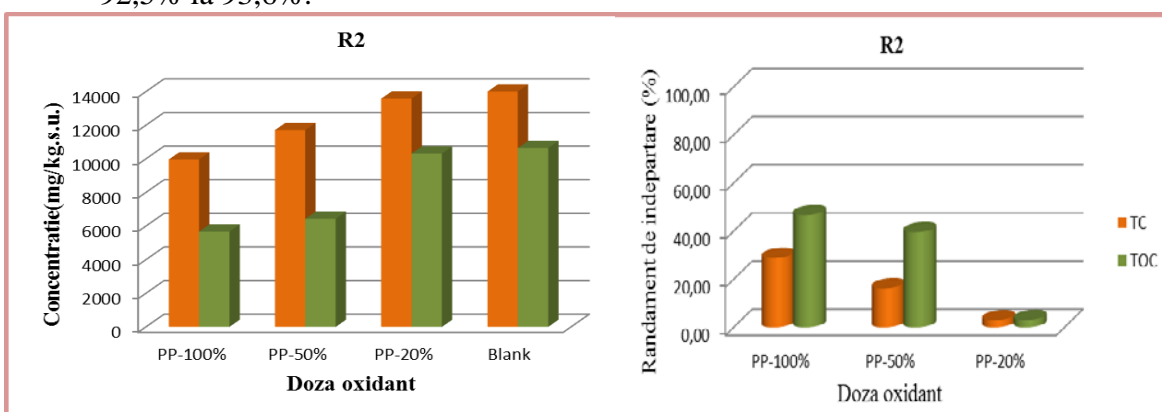


Fig. 6.18. Variația concentrațiilor de TOC și TC în funcție de doza de oxidant

Fig.6.19. Variația randamentelor de îndepărtare a TOC și TC în funcție de doza de oxidant

În figura 6.21. sunt prezentate comparativ consumurile de oxidant raportate în g PP/g $\Sigma[TCE]+[PCE]+[HCBd]$ îndepărtat corespunzătoare celor două probe de sol R1 și R2. Acestea au fost calculate conform ecuației:

$$consum = \frac{[(C_{TCEi} + C_{PCEi} + C_{HCBdi}) - (C_{TCEf} + C_{PCEf} + C_{HCBdf})] / F1}{(C_{PPi} - C_{PPf}) / F2} \quad (6.5)$$

unde, C_{TCEi} , C_{PCEi} , C_{HCBdi} = concentrația poluanților în proba martor (g/kg.s.u.);

C_{TCEf} , C_{PCEf} , C_{HCBdf} = concentrația poluantului în probe la sfârșitul perioadei experimentale;

$F1 = 10$ - factor corecție a cantității de poluanți pentru 100 g.s.u. probă inițială;

$F2 = 2$ – factor corecție a cantității de oxidant adăugată în 100 g probă (fiind adăugat 500 ml sol. oxidant)

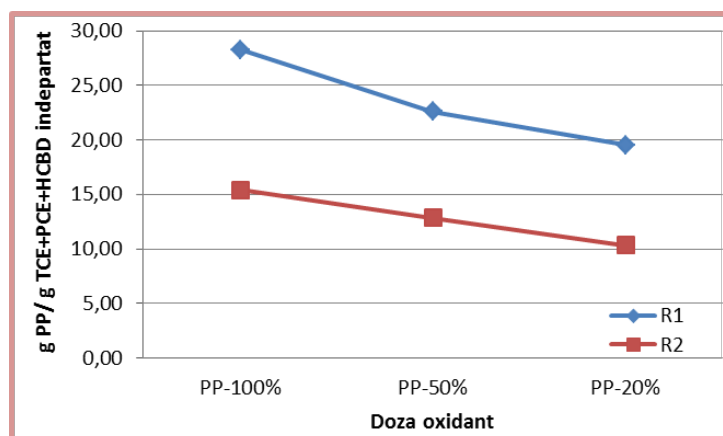


Fig.6.21. Consumul de agent oxidant per gram sumă contaminanți (TCE+PCE+HCBD)

Analizând rezultatele din fig.6.21, se pot constata următoarele:

- În cazul probei R1, consumul de oxidant /g Σ poluanți variază în funcție de concentrația inițială de oxidant între 19,5 și 28,3 g/g Σ poluanți.
- În cazul probei R2, consumul de oxidant / g Σ poluanți variază în funcție de concentrația inițială de oxidant între 10,3 și 15,4 g PP/g Σ poluanți, valori cu aproximativ 50% mai mici față de cazul probelor R1. Acest lucru este datorat existenței unor specii chimice competitive în sol, în concentrații mult mai mari în proba R1 decât în proba R2.

6.2.2.2. Rezultatele experimentului de oxidare cu peroxidisulfat de sodiu

Rezultatele privind evoluția consumului de oxidant în timp și procentul de oxidant reacționat sunt reprezentate grafic în figurile 6.23 – 6.24.

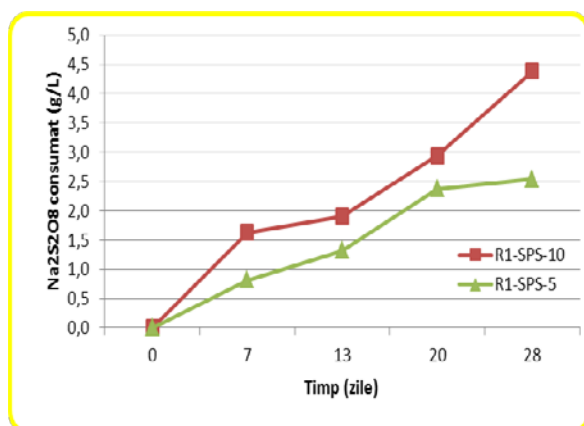


Fig.6.23. Cantitatea de peroxidisulfat de sodiu reacționat în funcție de timp în probele poluate de sol R1

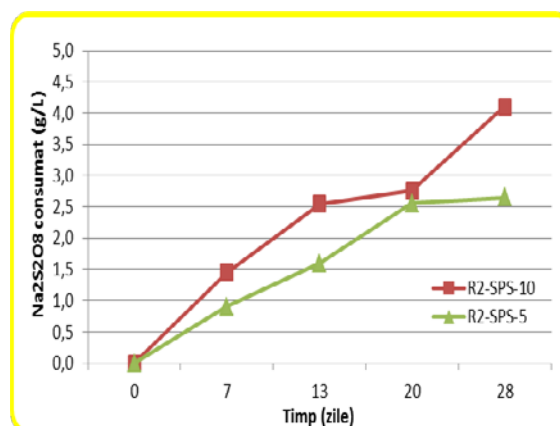


Fig. 6.24. Cantitatea de peroxidisulfat de sodiu reacționat în probele poluate de sol R2

În continuare sunt prezentate rezultatele experimentale privind concentrațiile remanente de poluant în sol precum și evoluția concentrațiilor de carbon total (TC) și carbon organic total (TOC) pentru proba de sol R1 (fig. 6.26 -6.29) și pentru proba de sol R2 comparativ cu proba martor (fig. 6.30 -6.33):

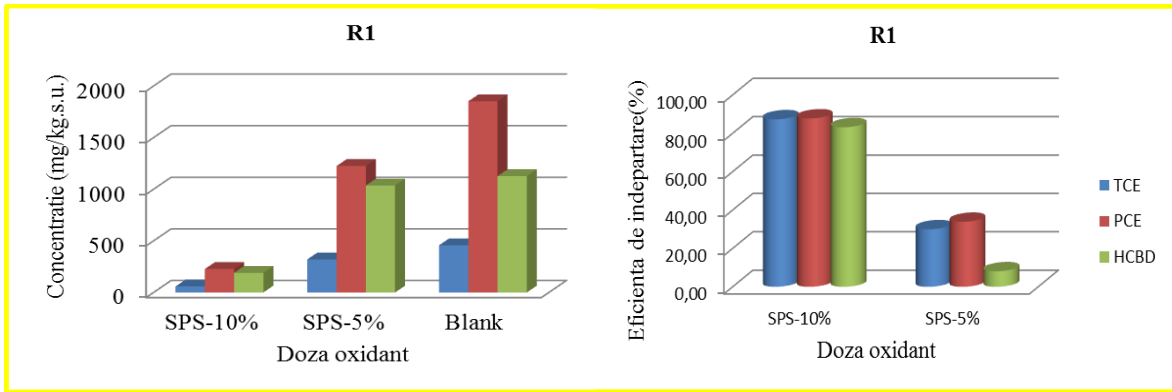


Fig. 6.26. Variația concentrațiilor principalilor poluanți în funcție de concentrația SPS

Fig. 6.27. Evoluția randamentelor de îndepărtare în funcție de doza de SPS

- Randamentele de îndepărtare a poluanților variază semnificativ în funcție de doza inițială de oxidant adăugat. Astfel, creșterea concentrației de oxidant de la 27,8 g/L în proba SPS 5 la 55,6 g/L în proba SPS 10 conduce la creșterea randamentelor de îndepărtare a tricloretenei de la 29,9 % la 87,3%, a tetracloretenei de la 33,8% la 87,7% iar a hexaclorbutadienei de la 8,07% la 83%.

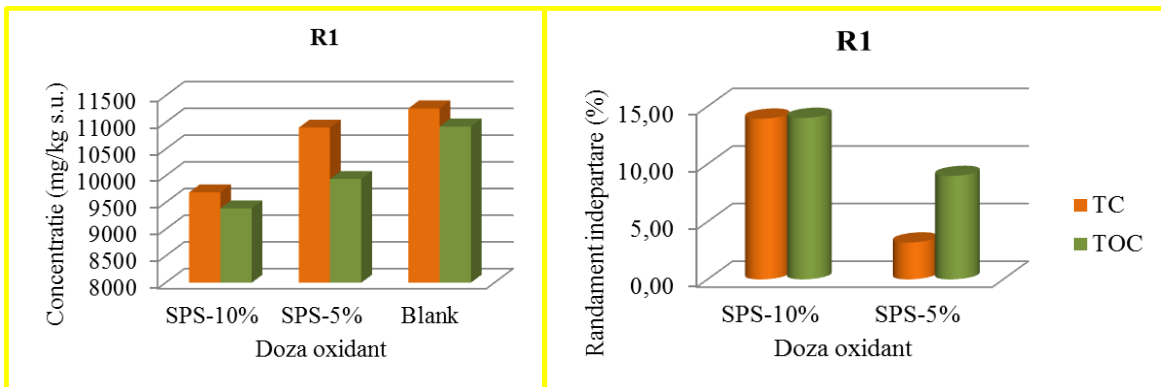


Fig. 6.28. Variația concentrațiilor de TOC și TC în funcție de doza de SPS

Fig. 6.29. Variația randamentelor de îndepărtare a TOC și TC în funcție de doza de SPS

- Concentrațiile finale de carbon organic total și carbon total scad o dată cu creșterea concentrației inițiale de oxidant, fapt ce confirmă și rezultatele privind îndepărtarea poluanților de interes;

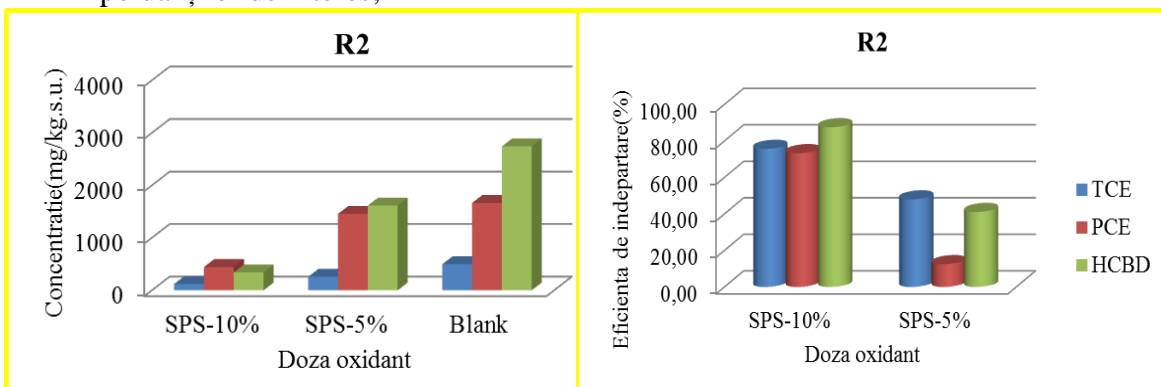


Fig. 6.30. Variația concentrațiilor principalilor poluanți în funcție de concentrația de SPS

Fig. 6.31. Evoluția randamentelor de îndepărtare a principalilor poluanți în funcție de doza SPS

- Randamentele de îndepărtare a poluanților variază semnificativ în funcție de doza inițială de oxidant adăugat. Astfel, dublarea dozei de oxidant de la 27,8 g/L în proba SPS 5 la 55,6 g/L în proba SPS 10 conduce la creșterea randamentelor de îndepărtare a tricloretenei de la 48 % la 75%, a tetracloretenei de la 12,5% la 73,3% iar a hexaclorbutadienei de la 41% la 87%, randamente asemănătoare ca în cazul probei R1, ceea ce indică faptul că matricea naturală a solului are o influență minimă asupra reacțiilor de oxidare a poluanților;

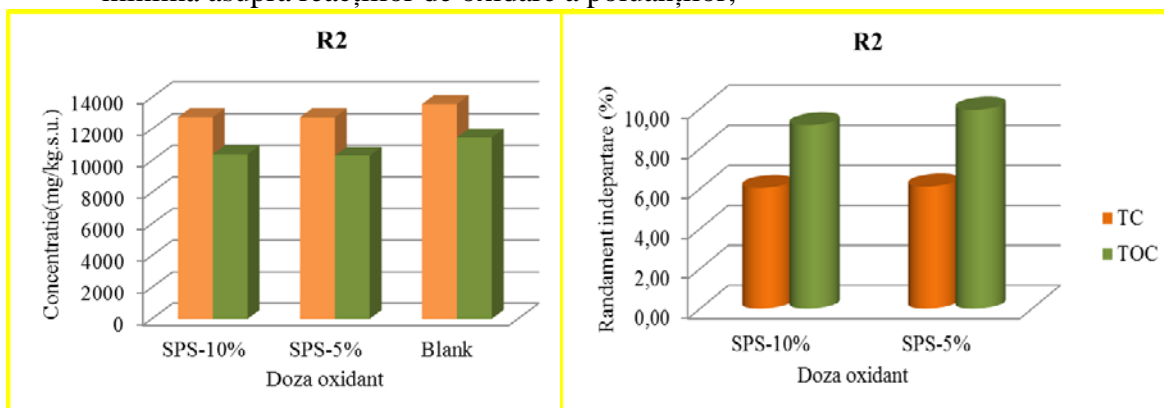


Fig. 6.32. Variația concentrațiilor de TOC și TC în funcție de doza de SPS

Fig. 6.33. Variația randamentelor de îndepărtare a TOC și TC în funcție de doza de SPS

- Randamentele de îndepărtare a TC și TOC variază nesemnificativ o dată cu creșterea concentrației de oxidant inițială. Aceste randamente sunt mult mai mici decât în cazul variantelor experimentale cu doze similare de permanganat de potasiu. Acest lucru indică o interacție slabă a peroxidisulfatului de sodiu cu substanțele organice/anorganice naturale din matricea solului;

În figura 6.34. sunt prezentate comparativ consumurile de oxidant raportate în g SPS/g Σ [TCE]+[[PCE]+[HCBD] îndepărtat corespunzătoare celor două probe de sol R1 si R2.

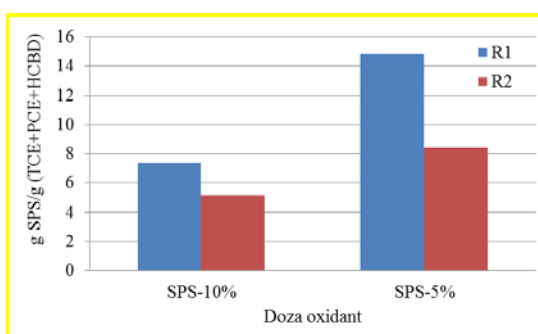


Fig. 6.34. Consumul de agent oxidant (SPS) per gram sumă contaminanți

- În cazul probei R1, consumul de oxidant / g Σ poluanți este cu aproximativ 50% mai mare decât în cazul probelor R2 și variază între 7,4 și 14 g/g Σ poluanți.
- În cazul probei R2, consumul de oxidant / g Σ poluanți variază în funcție de concentrația inițială de oxidant între 5,14 și 8,41 g SPS/g Σ poluanți.

6.3. Concluzii parțiale

- Atât permanganatul de potasiu cât și peroxidisulfatul de sodiu s-au dovedit a fi eficienți pentru îndepărtarea poluanților din sol, într-un timp relativ scurt.
- În cazul probelor luate în lucru (R1 și R2) și în condițiile de experimentare descrise în capitolul 6.2.1., necesarul de peroxidisulfat de sodiu (g/g Σpoluanți) este cu aproximativ 50% mai mic decât de necesarul de permanganat de potasiu/Σpoluanți.
- Randamentele de îndepărtare a poluanților variază semnificativ în funcție de doza inițială de oxidant adăugat;
- Matricea naturală a solului are o influență minimă asupra reacțiilor de oxidare a poluanților cu peroxidisulfat de sodiu;
- Alegerea agentului oxidant pentru aplicații în procese de remediere a solului trebuie să aibă în vedere faptul că necesarul de oxidant crește o dată cu creșterea concentrațiilor speciilor competitive procesului de oxidare în matricea solului. Astfel trebuie avută în vedere relația:

$$\text{Necesar [Oxidant]} = [\text{Necesar stoichiometric}] \text{ Contaminant} + \\ [\text{Consumul de oxidant al matricei solului}] + \\ [\text{oxidant descompus}]$$

CAPITOLUL 7.

REMEDIEREA SOLURILOR POLUATE CU IZOMERI AI HEXACLORCICLOHEXANULUI

Cercetările experimentale prezentate în acest capitol au avut următoarele obiective:

- remedierea solului poluat cu izomeri HCH printr-un proces de bioremediere cometabolică prin adăugarea unei surse ieftine de carbon (melasă);
- remedierea solului poluat cu izomeri HCH prin bioaugmentare – inoculare cu tulpina fungică: *Phanerochaete chrysosporium*;
- remedierea solului printr-un proces combinat de reducere chimică și biologică utilizând fier metalic (cunoscut în practica remedierii ca fier zero-valent sau ZVI);

Experimentele au fost realizate la nivel de laborator, ulterior fiind alese 2 variante și dezvoltate la nivel pilot.

7.1. Experiment preliminar de remediere a solurilor poluate cu izomeri HCH

Pentru evaluarea preliminară a aplicabilității proceselor biologice și chimice de remediere a solurilor poluate cu izomeri HCH, s-a realizat un set de experimente, în trei variante:

- bioremediere co-metabolică (co-substrat = melasă);
- bioaugmentare (*Ph.crysosporium*);

- reducere chimică + biologică (fier metalic).

7.1.2.1. Bioremedierea solurilor poluate cu HCH – biostimulare (melasă)

Melasa a fost adăugată, ca sursa de carbon biodegradabilă, eşalonat în timp, în trei porții egale a câte 5 g fiecare (1% din sol s.u.) reprezentând un total de 15 g (3%) (fig.7.3.).

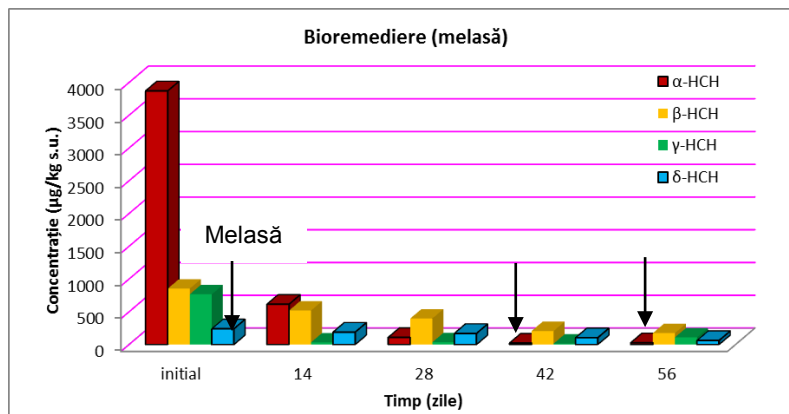


Fig. 7.3. Evoluția în timp a concentrațiilor de izomeri HCH- varianta bioremediere (melasă)

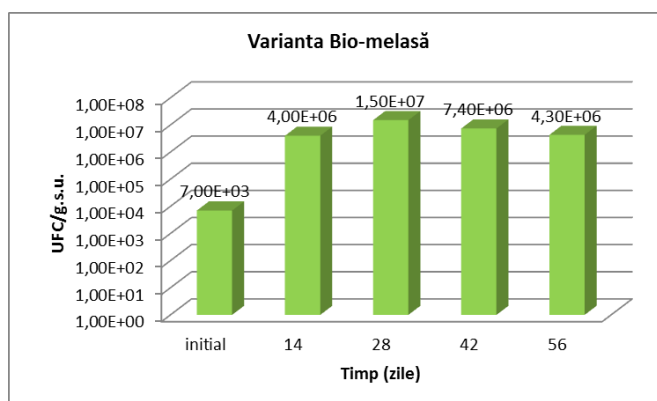


Fig. 7.4. Evoluția numărului de bacterii anaerobe în proba Bio-melasă

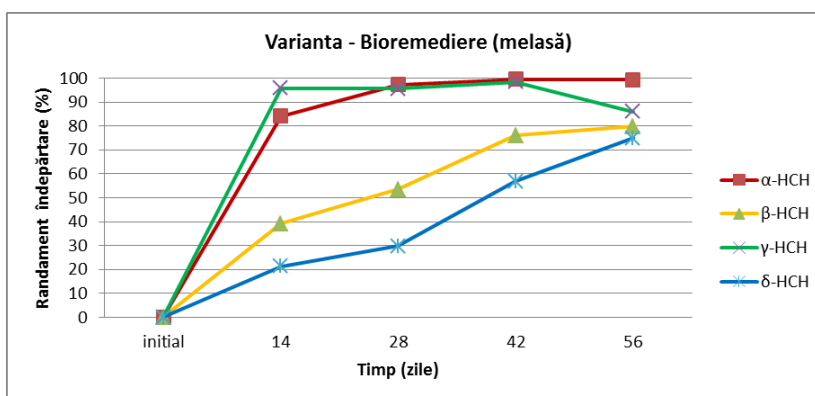


Fig. 7.5. Evoluția randamentelor de îndepărtare izomeri HCH - varianta bioremediere

Din analiza rezultatelor privind evoluția în timp a randamentelor de îndepărtare a izomerilor HCH putem concluziona următoarele:

- În condițiile specifice experimentului prezentat, prin stimularea microorganismelor existente în sol, biodegradabilitatea izomerilor HCH variază în ordinea γ -HCH > α -HCH > β -HCH > δ -HCH.
- La sfârșitul perioadei experimentale, randamentele de biodegradare a izomerilor HCH au atins valori de 99% pentru α -HCH, 86% pentru γ -HCH, 80% pentru β -HCH și 75% în cazul izomerului δ -HCH.
- Fiind vorba de o poluare istorică, microorganismele existente în sol au avut la dispoziție timp suficient pentru a se adapta și a dezvolta echipamentul enzimatic necesar biodegradării, cu eficiențe ridicate a izomerilor HCH.

7.1.2.2. Bioremedierea solurilor poluate cu HCH – bioaugmentare (*Ph.cryosporium*)

În această variantă experimentală s-a utilizat o tulpină de *Phanerochaete cryosporium* (cunoscut și ca mucegaiul alb) capabilă să utilizeze izomerii HCH ca sursă unică de carbon. În continuare sunt prezentate principalele rezultate.

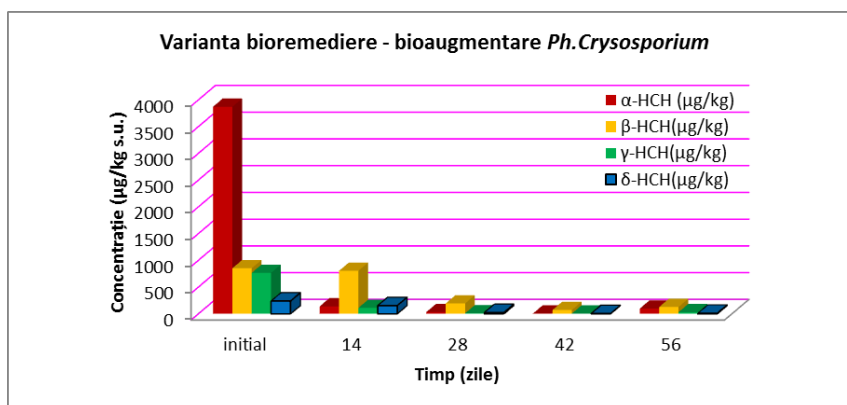


Fig. 7.6. Evoluția în timp a concentrațiilor de izomeri HCH - varianta bioaugmentare

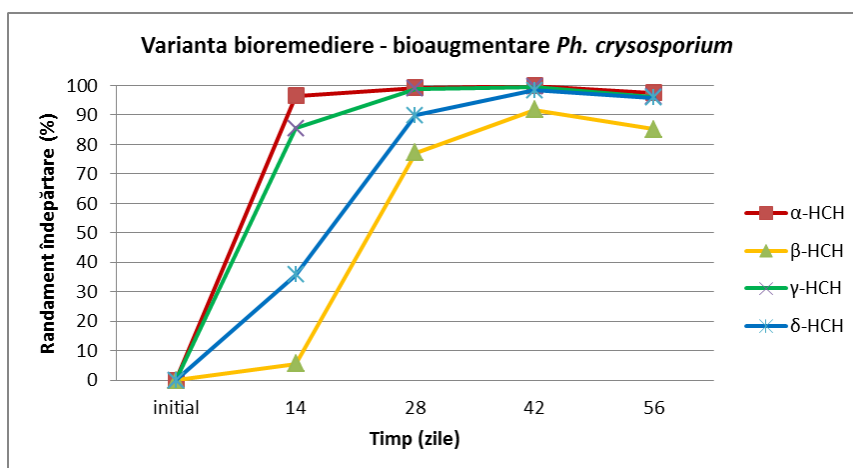


Fig. 7.7. Evoluția randamentelor de îndepărtare izomeri HCH - varianta bioaugmentare

Din analiza rezultatelor privind evoluția randamentelor de îndepărtare a poluanților putem evidenția următoarele:

- eficiențele de îndepărtare variază în seria izomerilor HCH similar cazului de bioremediere stimulată, astfel: $\alpha\text{-HCH} > \gamma\text{-HCH} > \delta\text{-HCH} > \beta\text{-HCH}$.
- Eficiențele de îndepărtare ale izomerilor δ și $\beta\text{-HCH}$ au crescut considerabil după primele 14 zile de experimentare până la valori de 77 și respectiv 90% după 28 de zile, acest lucru fiind, cel mai probabil, datorat scăderii concentrației de izomeri α și $\gamma\text{-HCH}$ în sol;
- Adăugarea de tulpini de microorganisme (bioaugmentare) capabile să utilizeze ca sursă unică de carbon izomerii HCH, cu eficiențe ridicate este o soluție viabilă de remediere a solurilor poluate. Totuși, în procesul de selecție al metodei de remediere trebuie luate în considerare implicațiile generate de costurile de operare, necesitate echipamente specifice pentru obținerea unei cantități de inocul necesară remedierii unui sit contaminat. Astfel, în condițiile în care microorganismele indigene au capacitatea de a degrada poluantul, este uneori mai economic să utilizăm metoda biostimulării.

7.1.2.3. Remedierea solurilor poluate cu HCH prin reducere chimică

Fierul metalic (ZVI) adăugat are dublu rol: pe de-o parte participă la degradarea prin declorurare a izomerilor de hexaclorociclohexan iar pe de altă parte, prin sechestrarea oxigenului din sol creează condiții de mediu anaerobe – optime biodegradării lindanului.

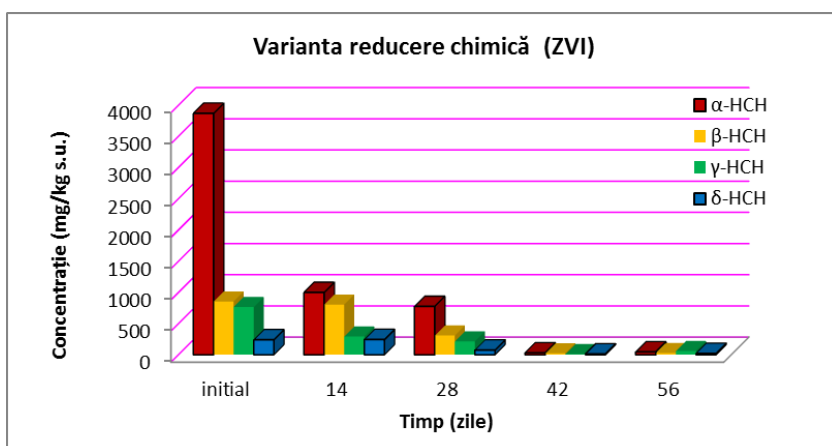


Fig. 7.8. Evoluția în timp a concentrațiilor de izomeri HCH- varianta ZVI

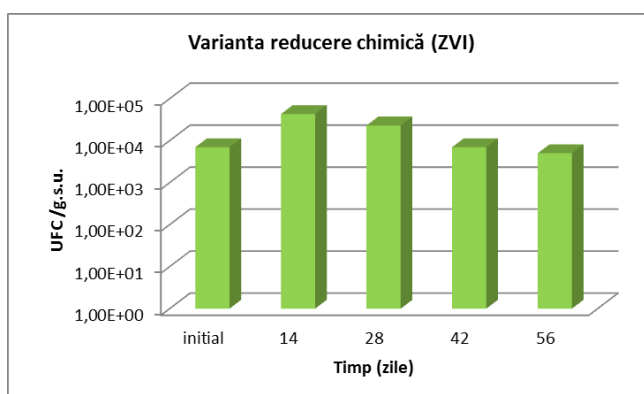


Fig. 7.9. Evoluția numărului de bacterii anaerobe în proba ZVI

Analizând rezultatele privind evoluția în timp a randamentelor de îndepărtare a izomerilor HCH, putem concluziona următoarele:

- După primele 14 zile se poate evidenția o diferențiere a randamentelor de îndepărtare a izomerilor HCH similară cu cea întâlnită în cazul probelor de bioremediere. Acest lucru, coroborat cu numărul de bacterii anaerobe prezente în proba indică faptul că și în acest caz, în primele 14 zile, procesul majoritar care face diferența este de natura biologică. Ordinea eficiențelor de remediere fiind $\alpha\text{-HCH} > \gamma\text{-HCH} > \beta\text{-HCH} > \delta\text{-HCH}$;
- La sfârșitul perioadei experimentale s-au obținut randamente de îndepărtare net superioare variantelor de bioremediere, respectiv: 99% în cazul izomerului $\alpha\text{-HCH}$, 97% în cazul izomerului $\beta\text{-HCH}$ și aprox. 92 % în cazul izomerilor γ și $\delta\text{-HCH}$;
- Tehnologia de remediere, prin reducere cu fier metalic, a solurilor poluate cu izomeri HCH este o metodă viabilă, rapidă și eficientă. Aceasta ar putea fi utilizată mai ales în condițiile unui sit cu poluare accidentală (proaspătă) în care microorganismele nu sunt încă adaptate sau pe un sol cu condiții de mediu neprielnice dezvoltării microorganismelor.

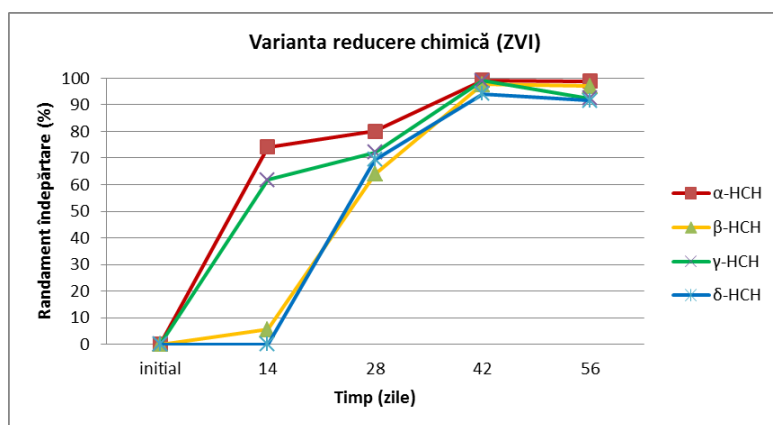


Fig. 7.10. Evoluția randamentelor de îndepărtare izomeri HCH - varianta ZVI

7.2. Experiment remediere – nivel pilot

Pe baza rezultatelor obținute în urma experimentului preliminar au fost alese două variante experimentale ce au fost testate la nivel pilot. Acestea au fost alese luând în considerare constrângerile cost și timp. Deși, în varianta experimentală în care s-a utilizat bioaugmentarea cu tulpina *Ph. cryosporium* eficiențele de biodegradare au fost bune, implicațiile privind obținerea unei cantități suficiente de inocul au făcut ca această variantă să fie ultima clasată în lista preferințelor. Prin urmare, pentru experimentul pilot au fost alese variantele: biostimulare cu melasa și reducere cu pulbere de fier metalic (ZVI).

7.2.2. Rezultate experimentale

7.2.2.1. Bioremedierea solurilor poluate cu HCH – nivel pilot

Evoluția eficiențelor în timp pentru cei 4 izomeri HCH, în cazul testului pilot, corespund trendului stabilit anterior (experiment laborator) cu mici modificări, astfel: ordinea biodegradabilității acestora este în acest caz: $\alpha\text{-HCH} > \beta\text{-HCH} > \gamma\text{-HCH} > \delta\text{-HCH}$, respectiv 96%, 88%, 72% și 47%. Faptul că eficiențele de îndepărtare ale izomerului $\beta\text{-HCH}$ au fost mai mari decât ale izomerului $\gamma\text{-HCH}$ rezidă din simplul fapt că în proba de sol inițială concentrația de $\gamma\text{-HCH}$ este foarte mică ($\sim 150\mu\text{g/kg.s.u.}$) comparativ cu concentrația izomerului $\beta\text{-HCH}$ ($9795\mu\text{g/kg.s.u.}$).

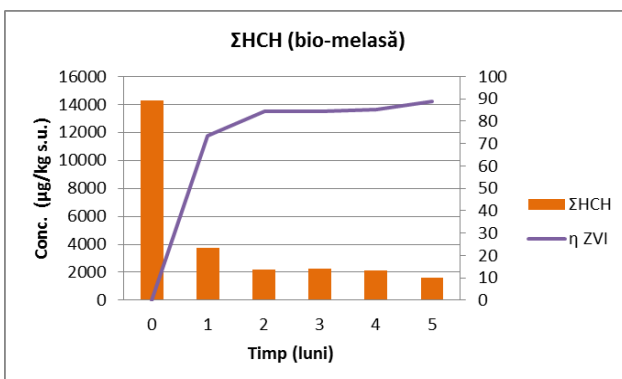


Fig. 7.17. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare Σ HCH

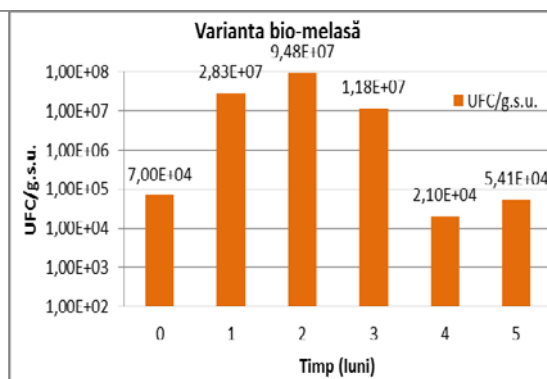


Fig. 7.12. Evoluția în timp a numărului de bacterii anaerobe

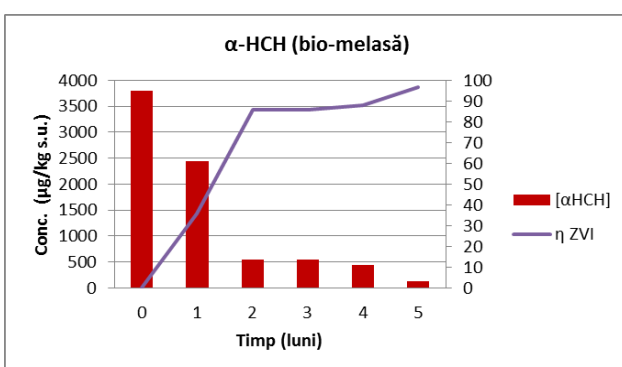


Fig. 7.13. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare α -HCH

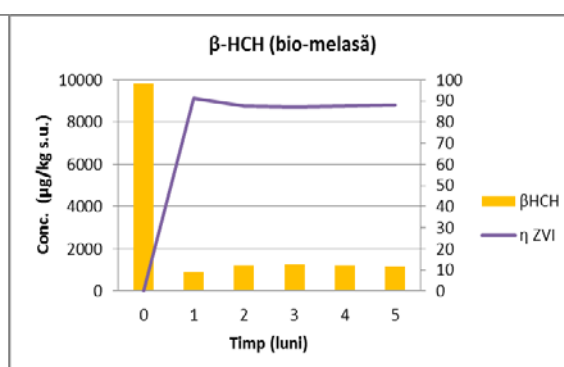


Fig. 7.14. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare β -HCH

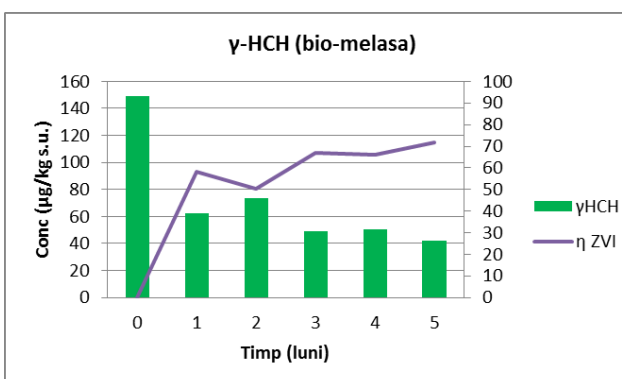


Fig. 7.15. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare γ -HCH

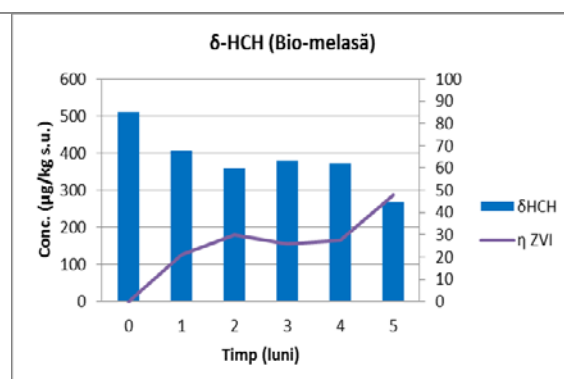


Fig. 7.16. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare δ -HCH

În ceea ce privește evoluția în timp a concentrațiilor și eficiențelor de îndepărtare a izomerilor HCH (Σ HCH) se evidențiază faptul că, după 5 luni de zile, concentrația reziduală este de $1602 \mu\text{g}/\text{kg s.u.}$, valoare cu mult peste nivelul pragului de alertă pentru zone mai puțin sensibile ($500 \mu\text{g}/\text{kg s.u.}$). Experimentul este în derulare și va fi monitorizat pentru încă 5 luni.

7.2.2.2. Remedierea solurilor poluate cu HCH prin reducere chimică – nivel pilot

A fost realizat un experiment pilot pentru a verifica repetabilitatea la scară mai mare a performanțelor de remediere obținute la nivel de laborator și pentru a testa fezabilitatea aplicării în teren a tehnologiei de remediere a solurilor poluate cu izomeri HCH utilizând fier metalic ca agent reducător. Rezultatele obținute sunt reprezentate grafic în figurile următoare.

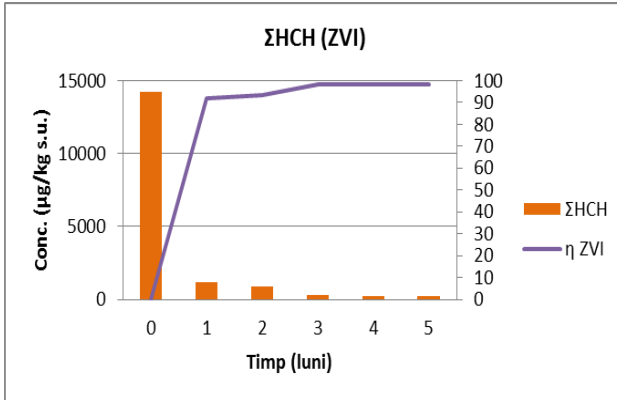


Fig. 7.23. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare ΣHCH

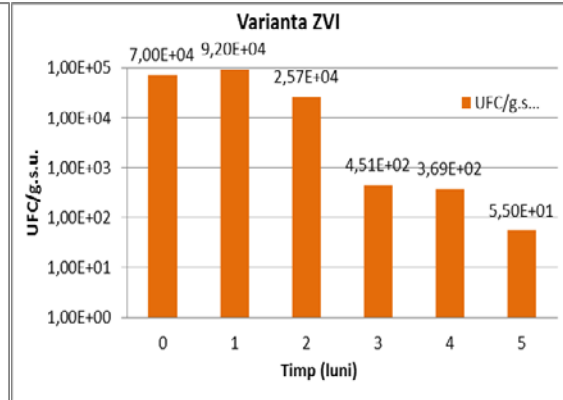


Fig. 7.18. Evoluția în timp a numărului de microorganisme în proba ZVI

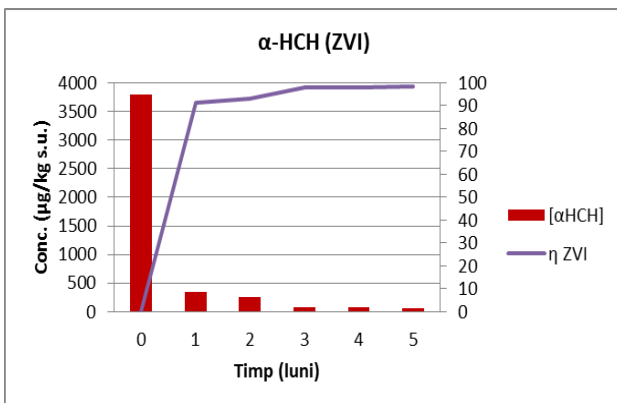


Fig. 7.19. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare α-HCH

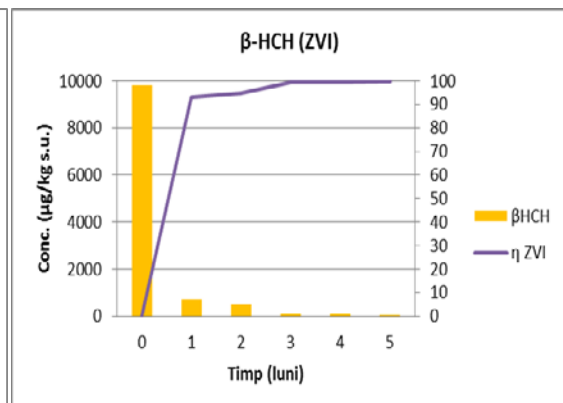


Fig. 7.20. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare β-HCH

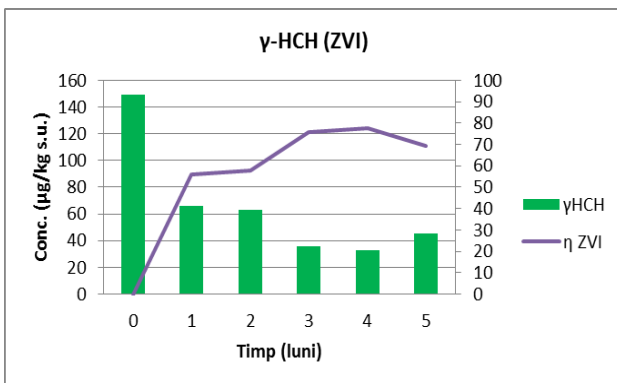


Fig. 7.21. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare γ-HCH

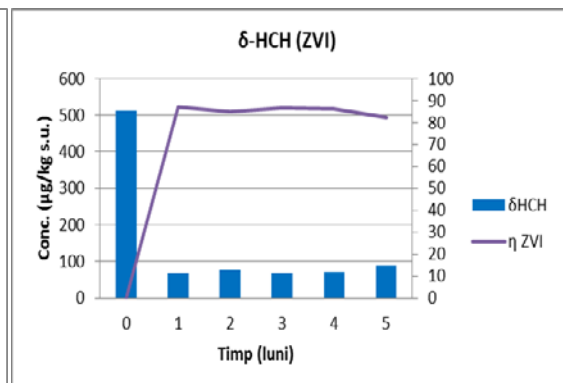


Fig. 7.22. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare δ-HCH

Din analiza rezultatelor prezentate în fig. 7.18-7.23 putem concluziona următoarele:

- Toți cei 4 izomeri analizați sunt degradați nepreferențial în această variantă experimentală. Astfel, după o lună, izomerul α -HCH este degradat cu eficiențe de 91%; izomerul β -HCH este degradat cu randamente de 92%; izomerul γ -HCH este degradat cu doar 56% iar δ -HCH este degradat cu eficiențe de 87%. Eficiențele mai scăzute în cazul δ -HCH și γ -HCH se datorează cel mai probabil disponibilității mai reduse a acestora față de agentul de remediere, fiind în concentrații foarte mici;
- După prima lună de monitorizare, eficiențele de remediere cresc foarte încet deoarece concentrațiile remanente de Σ izomeri HCH sunt de ordinul sutelor de micrograme ($246\text{-}263\mu\text{g/kg s.u.}$), disponibilitatea poluantului fiind factorul limitativ.

În figura 7.24. este reprezentată grafic evoluția în timp a randamentelor de îndepărtare a Σ izomeri HCH în varianta experimentală bioremediere stimulată și varianta cu fier metalic comparativ cu proba martor.

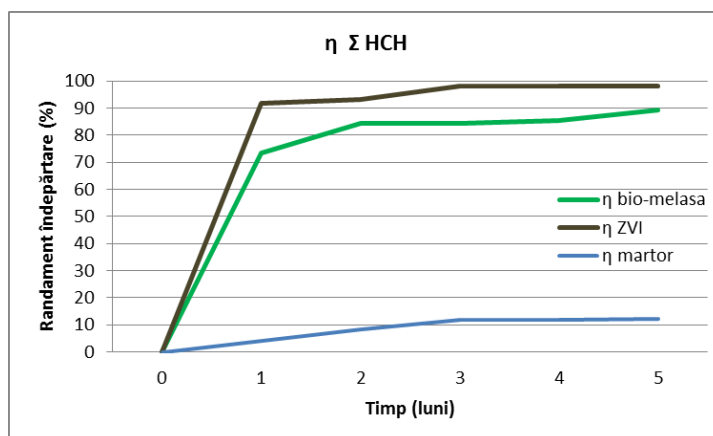


Fig. 7.24. Evoluția în timp a concentrațiilor și a eficiențelor de îndepărtare Σ HCH în probele test comparativ cu martor

Analizând rezultatele putem concluziona următoarele:

- În condițiile de experimentare prezentate în capitolul 7.3.1. atât bioremedierea stimulată cât și remedierea prin reducere cu fier metalic reprezintă soluții viabile de remediere a solurilor poluate cu izomeri HCH; Prin utilizarea acestor tehnologii se pot obține randamente de îndepărtare a izomerilor HCH de aproximativ 70-90% după o luna și de peste 90% după cca. 5 luni de remediere comparativ cu aprox. 4% și respectiv 11% întâlnite în proba martor;

7.3. Concluzii parțiale

- Biodegradabilitatea variază în seria izomerilor HCH în ordinea:
 - α -HCH > γ -HCH >> β -HCH > δ -HCH;
 - ordinea de biodegradabilitate poate fi corelată cu numărul atomilor de clor aflați în poziție axială, aceștia fiind cunoscuți ca posibile situsuri de legare a enzimelor responsabile de biodegradarea acestora. Astfel, izomerul α -HCH care are

4 atomi de clor în poziție axială și 2 în poziție ecuatorială este mai biodegradabil decât γ -HCH ce are 3 atomi de clor în poziție axială și 3 în poziție ecuatorială, mai biodegradabil la rândul lui față de δ -HCH și β -HCH cu unul și respectiv niciun atom de clor în poziție axială.

- fiind vorba de o poluare istorică a probelor luate în lucru, microorganismele existente în sol au avut la dispoziție timp suficient pentru a se adapta și a-și dezvolta echipamentul enzimatic necesar biodegradării, cu eficiențe ridicate a izomerilor HCH.
- în condițiile de experimentare prezentate în capitolul 7.3.1. atât bioremedierea stimulată cât și remedierea prin reducere cu fier metalic reprezintă soluții viabile de remediere a solurilor poluate cu izomeri HCH; Prin utilizarea acestor tehnologii se pot obține randamente de îndepărtare a izomerilor HCH de aproximativ 70-90% după o lună și de peste 90% după aproximativ 5 luni de remediere comparativ cu aprox. 4% și respectiv 11% întâlnite în proba martor.

CONCLUZII FINALE

Teza de doctorat intitulată „**Contribuții privind optimizarea proceselor de remediere a solurilor poluate cu produse petroliere și hidrocarburi clorurate**” aduce noi contribuții în domeniul tehnicilor de remediere a solurilor contaminate prin dezvoltarea unor tehnologii economice, rapide și durabile de remediere a solurilor, bazate pe degradarea chimică și/sau biologică a contaminanților organici.

Tematica abordată se încadrează în preocupările actuale privind cercetările în domeniul remedierii solurilor poluate și implicit al identificării, dezvoltării și evaluării unor tehnici de remediere cost-eficiente. **Necesitatea cercetării** derivă din amploarea și gradul de complexitate al problemei poluării solurilor, impactul activităților umane asupra calității solului intensificându-se de-a lungul ultimelor decenii datorită creșterii populației, exploatării extensive a resurselor naturale, dezvoltarea industriilor și chiar a agriculturii. În România, inventarele anterioare privind poluarea solurilor, au arătat că aproximativ 900.000 ha au fost afectate în mod diferit de diverse tipuri de poluanți.

Cercetările teoretice și experimentale s-au axat pe studierea posibilităților de **remediere a solurilor poluate cu substanțe organice xenobiotice** ce constituie cele mai uzuale surse de poluare organică fiind generate de activitățile antropice prezente sau trecute privind, extracția, sinteza sau utilizarea acestora la scară largă, și anume:

- **produse petroliere,**
- **compuși organici halogenați alifatici:**
 - **tricloretena,**
 - **tetracloretena,**

- **hexaclor1,3-butadiena**

- **hidrocarburi ciclice organoclorurate (izomeri hexaclorciclohexan).**

Obiectivele specifice ale lucrării constau în:

- ✓ Evaluarea stadiului actual privind tehnicile de remediere a solurilor aplicate la nivel internațional și cercetările recente pentru îmbunătățirea eficiențelor acestora;
- ✓ Investigarea posibilităților de utilizare a tehnologiilor chimice de remediere in situ – oxidare/reducere chimică a poluanților luați în studiu;
- ✓ Evaluarea posibilităților de utilizare a proceselor biologice de remediere a solurilor aplicabile in situ;
- ✓ Verificarea experimentală a fezabilității cuplării proceselor chimice și biologice de remediere a solurilor.

Lucrarea este structurată în două părți: una de cercetare documentară și una de cercetare experimentală, astfel încât să constituie atât o documentare cuprinzătoare asupra problemicii poluării solurilor și asupra tehnicilor de remediere dezvoltate până în prezent, cât și o serie de studii experimentale sistematice specifice fiecărei clase de poluanți luați în considerare, menite să ofere noi soluții în domeniul remedierii solurilor.

În **primul capitol** sunt prezentate dimensiunea și gradul de complexitate a problemicii poluării solurilor precum și proprietățile elementare ale poluanților necesare pentru înțelegerea mecanismului poluării cu substanțe organice, necesității remedierii și alegerea celei mai adecvate metode de depoluare. Ca urmare a proprietăților fizico-chimice diferite ale poluanților cât și datorită particularităților hidrogeologice ale fiecărui amplasament, sistemele și tehnicile adoptate pentru remedierea siturilor afectate de poluare se adresează fiecărui caz în parte și se referă doar la o anumită clasă de poluanți. În aceste condiții, implementarea într-un anumit amplasament a unei soluții de depoluare utilizată și în alte cazuri, trebuie precedată de o evaluare corectă a gradului de contaminare și a particularităților solului poluat prin o serie de studii fizico-chimice, hidrogeologice și microbiologice precum și de studii experimentale pentru a stabili viabilitatea soluției pentru situația dată.

În **capitolul 2** sunt definite obiectivele de remediere în funcție de destinația finală a sitului și sunt prezentate sistematic cele mai cunoscute metode și tehnici utilizate până în prezent pentru remedierea solurilor. Astfel, alegerea unei tehnologii de remediere este o activitate complexă, care presupune luarea în considerare a numeroși factori:

- natura, proprietățile și concentrația, gradul de risc pe care îl prezintă poluanții;
- caracteristicile hidrogeologice ale solului și dinamica poluanților în sol;

- volumul solului poluat sau subsolului care necesită tratarea, localizarea, adâncimea și accesibilitatea acestuia;
- obiectivele remedierii mediului geologic și intervalul de timp necesar pentru atingerea acestora;
- raportul cost/eficiență al metodologiilor de refacere a mediului geologic;
- destinația terenului după refacerea mediului geologic și posibilitatea utilizării acestuia, având în vedere potențialul de dezvoltare al zonei sau folosința terenului preconizată pentru viitor.

În **capitolul 3** sunt prezentate detaliat particularitățile proceselor fizico-chimice și biologice implicate în remedierea solurilor prin oxidare/reducere chimică sau biologică.

Analizând avantajele și limitele proceselor de remediere a solurilor poluate cu compuși organici reiese faptul că atât procesele de remediere ex-situ cât și procesele in situ de tratare chimică (aplicate independent) sunt costisitoare și mai nesustenabile în ceea ce privește păstrarea/recuperarea rapidă a funcțiilor naturale ale solului, în schimb, procesele de atenuare naturală sau bioremediere stimulată au dezavantajul unei durate de timp de remediere mult prea mare (ani/zeci de ani în funcție de particularitățile poluanților și gradul de poluare). Prin urmare, combinarea proceselor chimice și biologice de remediere in situ poate conduce la îndeplinirea tuturor constrângerilor legate de cost, timp și sustenabilitate cu care s-ar confrunta fiecare tehnologie în parte aplicată separat. Pornind de la această concluzie au fost definite și prezentate, în **capitolul 4**, oportunitatea subiectului, obiectivele cercetării experimentale și abordarea teoretică a subiectului.

Desfășurarea experimentelor pentru studierea posibilităților de remediere a solurilor poluate, cât și rezultatele obținute sunt prezentate detaliat în capitolele 5, 6 și 7 ale lucrării, fiecare din cele trei capitole de **cercetare experimentală** fiind dedicat unei clase de compuși, respectiv: **hidrocarburi petroliere**, **hidrocarburi clorurate alifatic** și **hidrocarburi clorurate ciclice – izomeri hexaclorociclohexan**.

Cercetările experimentale privind remedierea solurilor poluate cu **produse petroliere**, prezentate în **capitolul 5**, au avut ca obiectiv studierea posibilității cuplării unei faze active de remediere, respectiv oxidare chimică cu peroxidisulfat de sodiu sau percarbonat de sodiu cu o fază pasivă de biodegradare - atenuare naturală pentru remedierea solurilor poluate cu produse petroliere. Totodată, s-a avut în vedere evaluarea influenței matricei solului asupra eficiențelor de remediere.

Prin rezultatele experimentale obținute s-a demonstrat fezabilitatea cuplării proceselor chimice și biologice de remediere a solurilor poluate cu produse petroliere,

atingându-se randamente de îndepărtare a poluanților superioare celor obținute prin aplicarea unui singur tratament independent (atenuarea naturală), după cum urmează:

- ✓ Prin aplicarea unei strategii de remediere ce constă în oxidare cu peroxidisulfat de sodiu urmată de atenuare naturală, s-au obținut randamente de îndepărtare globale apropiate ca valoare în cazul celor două probe de sol (nisipos/argilos), respectiv 93 și 96%;
- ✓ Prin aplicarea unei strategii de remediere bazată pe oxidarea cu percarbonat de sodiu urmată de atenuare naturală s-au obținut randamente de îndepărtare a produselor petroliere de 85 % în cazul solului nisipos și respectiv 96% în cazul solului argilos;
- ✓ Aplicarea unui tratament pasiv de remediere a solurilor poluate cu produse petroliere, atenuarea naturală, în condiții de laborator a condus la obținerea unor randamente de îndepărtare a produselor petroliere de 48% în cazul solului argilos și respectiv 70% în cazul solului nisipos.

Astfel, putem concluziona că, pentru probele de sol luate în studiu și în condițiile testate, în funcție de timpul avut la dispoziție, remedierea se poate realiza utilizând:

- ✓ strategii de remediere pe termen scurt bazate pe cuplarea procesului de oxidare cu peroxidisulfat de sodiu cu o etapă de tratare pasivă, de bioremediere;
- ✓ strategii pe termen mediu (1 an) bazate pe cuplarea procesului de oxidare cu percarbonat de sodiu cu o etapă de tratare pasivă de bioremediere;
- ✓ strategii de remediere ieftine dar pe termen lung (ani), se poate opta pentru atenuare naturală sau bioremediere stimulată.

În **capitolul 6** sunt prezentate rezultatele cercetărilor privind remedierea solurilor poluate cu **hidrocarburi alifatiche clorurate**. Întrucât, pentru remedierea solurilor poluate cu hidrocarburi alifatiche clorurate s-a ales strategia oxidării cu permanganat de potasiu și peroxidisulfat de sodiu, au fost realizate experimente pentru studiul cineticii reacțiilor de oxidare cu permanganat de potasiu și peroxidisulfat de sodiu a tricloretenei și tetracloretenei. Analizând modelele cinetice obținute pentru reacțiile luate în considerare, putem concluziona următoarele:

- Cu excepția reacției de oxidare a tetracloretenei (PCE), celelalte reacții studiate pot fi considerate a fi de pseudo ordin 1 iar în ceea ce privește oxidarea compusului organic au fost obținute valori ale lui α apropiate de unitate și valori foarte mici ale exponentului β ;

- Peroxidisulfatul de sodiu s-a dovedit a fi, pentru tricloretenă, un agent oxidant mai puțin puternic decât permanganatul de potasiu, în condițiile studiate (fără activator), constanta cinetică a reacției fiind mult mai mică ($k = 0,00265$) decât în cazul reacțiilor de oxidare cu permanganat de potasiu ($k = 0.10314$);
- Viteza reacției de oxidare cu permanganat de potasiu a tricloretenei este relativ mai mare decât cea de oxidare a tetracloretenei, constanta cinetică a reacției de oxidare a tricloretenei fiind $k = 0.1030$, iar pentru oxidarea tetracloretenei este $k = 0,0816$.

În cadrul aceluiași capitol sunt prezentate și rezultatele experimentale privind remedierea a două probe de sol poluate cu tricloretena, tetracloretena și hexaclorbutadienă prin oxidare cu permanganat de potasiu sau peroxidisulfat de sodiu. Pentru a evalua influența matricei solului asupra eficienței de remediere și asupra consumului de oxidant, experimentele au fost realizate pe două tipuri de sol.

Remedierea solurilor prin oxidare chimică cu permanganat de potasiu:

- Compușii organici halogenați alifatici mononesaturați – tricloretena și tetracloretena au fost îndepărtați cu eficiențe de peste 95 % indiferent de doza de oxidant aplicată ceea ce indică o afinitate a permanganatului de potasiu față de acești compuși. Astfel, chiar și aplicarea unor doze relativ mici de oxidant (12,76 g/L) a fost suficientă pentru îndepărtarea TCE și PCE cu eficiențe de peste 95%;
- Randamentele de îndepărtare a hexaclorbutadienei au variat crescător în intervalul 52 - 93% odată cu creșterea dozei de oxidant adăugată inițial și în funcție de tipul probei de sol;
- În cazul probei R1 (prelevată de deasupra nivelului pânzei apei freactice), consumul de oxidant / g Σ poluanți variază în funcție de concentrația inițială de oxidant între 19,5 și 28,3 g/g Σ poluanți;
- În cazul probei R2 (prelevată de sub nivelul pânzei freactice), consumul de oxidant / g Σ poluanți variază în funcție de concentrația inițială de oxidant între 10,3 și 15,4 g PP/g Σ poluanți, valori cu aproximativ 50% mai mici față de cazul probelor R1. Acest lucru este datorat existenței unor specii competitive în sol, în concentrații mult mai mari în probele R1 decât în probele R2.

Remedierea solurilor prin oxidare chimică cu peroxidisulfat de sodiu:

- Randamentele de îndepărtare a poluanților variază semnificativ în funcție de doza inițială de oxidant adăugat. Astfel, dublarea dozei de oxidant de la 27,8 g/L în proba SPS 5 la 55,6 g/L în proba SPS 10 conduce la creșterea randamentelor de îndepărtare a tricloretenei de la 48 % la 75%, a tetracloretenei de la 12,5% la

73,3% iar a hexaclorbutadienei de la 41% la 87%, randamentele fiind asemănătoare în cazul probelor R1 și R2, ceea ce indică faptul că matricea naturală a solului are o influență minimă asupra reacțiilor de oxidare a poluanților cu peroxidisulfat de sodiu;

- În cazul probei R1 (prelevată de deasupra nivelului pânzei freatice), consumul de oxidant g/g Σ poluanți este cu aproximativ 50% mai mare decât în cazul probei R2 și variază între 7,4 și 14 g/g Σ poluanți;
- În cazul probei R2 (prelevată de sub nivelul pânzei freatice), consumul de oxidant / g Σ poluanți variază în funcție de concentrația inițială de oxidant între 5,14 și 8,41 g SPS/g Σ poluanți;
- În cazul probelor luate în lucru (R1 și R2) necesarul de peroxidisulfat de sodiu (g/g Σ poluanți) este cu aproximativ 50% mai mic față de necesarul de permanganat de potasiu/ Σ poluanți;
- Atât permanganatul de potasiu cât și peroxidisulfatul de sodiu s-au dovedit a fi eficienți pentru îndepărtarea poluanților din sol, într-un timp scurt;
- Alegerea agentului oxidant în procese de remediere a solului trebuie să aibă în vedere faptul că necesarul de oxidant crește odată cu creșterea concentrațiilor speciilor competitive procesului de oxidare în matricea solului. Astfel trebuie avută în vedere relația:

$$\text{Necesar}[\text{Oxidant}] = [\text{Necesar stoichiometric}] \text{Contaminant} + \\ [\text{Consumul de oxidant al matricei solului}] + \\ [\text{oxidant descompus}]$$

Capitolul 7 prezintă rezultatele studiilor de remediere a solurilor poluate cu izomeri de **hexaclorciclohexan** prin:

- bioremediere cometabolică (biostimulare) prin adaugarea unei surse ieftine de carbon (melasa);
- bioaugmentare – inoculare cu tulpina fungică: *Phanerochaete chrysosporium*;
- un proces combinat de reducere chimică și biologică utilizând fier metalic ca agent reductor;

În urma studiului la nivel de laborator au fost selectate două variante considerate optime din punct de vedere cost-eficiența pentru verificare/confirmare performanțe de remediere în condiții pilot.

Rezultatele experimentale au condus la următoarele concluzii:

- Biodegradabilitatea variază în seria izomerilor HCH în ordinea:

- α -HCH > γ -HCH >> β -HCH > δ -HCH;
- Ordinea de biodegradabilitate poate fi corelată cu numărul atomilor de clor aflați în poziție axială, aceștia fiind cunoscuți ca posibile situsuri de legare a enzimelor responsabile de biodegradare a acestora. Astfel, izomerul α -HCH care are patru atomi de clor în poziție axială și doi în poziție ecuatorială este mai biodegradabil decât γ -HCH ce are trei atomi de clor în poziție axială și trei în poziție ecuatorială, mai biodegradabil la rândul lui față de δ -HCH și β -HCH cu unul și respectiv niciun atom de clor în poziție axială.
- În condițiile de experimentare prezentate, atât bioremedierea stimulată cât și remedierea prin reducere cu fier metalic reprezintă soluții viabile de remediere a solurilor poluate cu izomeri HCH; Prin utilizarea acestor tehnologii se pot obține randamente de îndepărtare a izomerilor HCH de aproximativ 70-90% după o lună și de peste 90% după aproximativ 5 luni de remediere comparativ cu aprox. 4% și respectiv 11% întâlnite în proba martor în aceleași perioade.

În concluzie, cuplarea proceselor chimice de tratare cu cele biologice reprezintă o opțiune fezabilă de remediere a solurilor poluate fiind mai eficientă decât aplicarea independentă a bioremedierii și mai ieftină decât aplicarea independentă a oxidării chimice.

Perspective privind continuarea cercetărilor:

Pentru optimizarea strategiilor de remediere bazate pe cuplarea unei trepte chimice de remediere cu o etapă biologică sunt necesare studii privind:

- ✓ Evaluarea efectului oxidanților asupra microorganismelor solului în condiții reale;
- ✓ Evaluarea, în condiții reale, a duratei minime necesare pentru recuperarea funcțiilor solului și atingerea condițiilor minime necesare dezvoltării microorganismelor după tratarea activă cu oxidanți chimici;
- ✓ Evaluarea eficiențelor de remediere a unor sisteme reactive combinate: persulfat de sodiu+peroxid de calciu sau persulfat de sodiu+percarbonat de sodiu ca treaptă activă de remediere;
- ✓ Identificarea/dezvoltarea unor agenți oxidanți/reducători cu reactivitate specifică pentru poluantul țintă și impact minim asupra componentelor naturale din matricea solului [195].

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [8] ITRC (The Interstate Technology&Regulatory), 2005, Technical and Regulatory Guidance for in situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater;
- [43]SUTTON, N., GROTENHUIS, T., LANGENHOFF, A., RIJNAARTS, H., J.Soils Sediments, 11, 2011, p. 129-140;
- [74] TEEL A. L., AHMAD M., WATTS R. J., J. Hazard. Mater., 196, 2011, p. 153-159;
- [182] NICOLAU, M., PENA LEONTE, E., GHITA, I., **BUMBAC, C.**, MITRAN, R., ROSCA, V., DUMITRESCU, C., in M.D. Annable et al. Methods and techniques for cleaning-up contaminated sites, Springer Nato Publishing, 2008, p. 153-163;
- [183]**BUMBAC, C.**, DOBRE, D., COSMA, C., Chemical and biological treatment of a diesel contaminated soil, International Multidisciplinary Scientific GeoConference – SGEM 2011, Conference Proceedeengs, 2., 2011, p.1109-1117;
- [184]**BUMBAC, C.**, DOBRE, D., COSMA, C., STEFANESCU, M., TEODORESCU, M., Sustainable Environmental Technologies: Combined Chemical and Biological Treatment of TPH Polluted Soils, SIMI - International Symposium „Environment and Industry”, Bucuresti, 2011
- [185] **BUMBAC, C.**, DIACU, E., Coupled chemical and biological treatment of oil contaminated soils, Revista de Chimie, vol.63 (11), 2012.
- [186]**BUMBAC, C.**, TEODORESCU, M.,COSMA, C., Sustainable Soil Upgrading by Developing Cost Effective, Biogeochemical Remediation Approaches, SIMI - International Symposium „Environment and Industry”, Bucuresti, 2011
- [192]**BUMBAC, C.**, ZÍDKOVÁ, L., DOBRE, D., COSMA, C Enhanced bioremediation of soils polluted with persistent organic pollutants, Sino-European Symposium on Environment and Health (SESEH), Ireland, 2012;
- [195]TEODORESCU M., HLEVCA C., COSMA C., STEFANESCU M., **BUMBAC C.**, IONESCU I., How feasible is packing oxidants for their use in treatment of contaminated sites, Revista de chimie, acceptat spre publicare

Lucrări publicate

1. Nicolau, M., Patroescu, V., Cosma, C., Dinu, L., **Bumbac, C.**, Constantin, L., 2008, REVISTA DE CHIMIE, 59 (10), p.1106-1111 (**ISI**)
2. Nicolau, M., **Bumbac, C.**, Dumitrescu, C., Stoica, L., 2008, J Environ Prot Ecol, 9(2), 278-283 (**ISI**)
3. Nicolau, M., Pena Leonte, E., Ghita, I., **Bumbac, C.**, Mitran, R., Rosca, V., Dumitrescu, C., 2008, Springer Nato Publishing, M.D. Annable et al. Methods and techniques for cleaning-up contaminated sites, 153-163; (**ISI**)
4. Nicolau, M., Lucaciu, I., **Bumbac, C.**, Gheorghe, 2009, J Environ Prot Ecol, 10(2), 365-370 (**ISI**)
5. Dumitrescu, C., Stefanescu, M., Pena-Leonte, E., **Bumbac, C.**, Florescu, S., Badescu, V. 2010, J Environ Prot Ecol , 11(1), 269-277,(**ISI**)
6. **Bumbac, C.**, Pena-Leonte, E., Dumitrescu, C., Teodorescu, C., Ghita, I., 2010, J Environ Prot Ecol , 11(1), 209-217(**ISI**)
7. **Bumbac, C.**; Leonte, EP ; Dumitrescu, C; Ghita, I ; Stefanescu, M.; , J Environ Prot Ecol, Volume: 11 Issue: 3 Pages: 822-829, 2010 (**ISI**)
8. Teodorescu M., Hlevca C., Cosma C., Stefanescu M., **Bumbac C.**, Ionescu I., Revista de chimie, 63 (11), 2012, acceptat la publicare (**ISI**)

9. **Bumbac, C.**; Diacu, E., Revista de Chimie, 63 (11), 2012 acceptat la publicare (**ISI**)
10. **BUMBAC, C.**, POPESCU, A., DINU, L., PENA-LEONTE, E., STEFANESCU, M., International Workshop GLOREP 2010, Chemical Bulletin of UPT, p.153-163;
11. **BUMBAC, C.**, DINU, R.L., PATROESCU, V.I., IWA 1st Danube – Black Sea Regional Young Water Professionals Conference, iunie 2011, Book of proceedings; p.149-156;
12. **Bumbac, C.**, Dobre, D., Cosma, C., 2011, Conference Proceedeengs SGEM 2011., vol.2., p.1109-1117;
13. ROBESCU, L. D., MOCANU, C.R., PĂTROESCU, V., **BUMBAC, C.**, ROBESCU, D.N., U.P.B. Sci. Bull., Series D, 74, issue 1, 2012, p. 229:236;
14. Zídková, L., **Bumbac, C.**, Cosma, C., Acta Environmentalica Universitatis Comenianae, vol.20 (1), 2012, 149-156
15. Zidkova L., **Bumbac C.**, Cosma C, 5th Internaional Symposium on Biosorption and Bioremediaion book of proceedings, 96-101, ISBN 978-80-7080-825-2, 2012

Lucrări comunicate

1. M., Dobre, D., **Bumbac, C.**, Cosma, C., Florescu, S., Pena-Leonte, E., Gheorghe, S., Grecu, I., *Environmental Site Assessment: Evaluation of Contaminated Soil Pollution Based on Physical-Chemical and Microbiological Analyses*, Stefanescu, SIMI 2011 - International Symposium „Environment and Industry”, 16-18.11, 2011, Bucharest
2. Dobre, D., **Bumbac, C.**, Florescu, *Bioremediation of Soil Polluted with POPs (HCH Isomers and DDX) – Results Of Laboratory Trials*, SIMI 2011 - International Symposium „Environment and Industry”, 16-18.11, 2011, Bucharest
3. **Bumbac, C.**, Teodorescu, M., Cosma, C., *Sustainable Soil Upgrading by Developing Cost Effective, Biogeochemical Remediation Approaches*, SIMI 2011 - International Symposium „Environment and Industry”, 16-18.11, 2011, Bucharest
4. **Bumbac, C.**, Dobre, D., Cosma, C., Stefanescu, M., Teodorescu, M., *Sustainable Environmental Technologies: Combined Chemical and Biological Treatment of TPH Polluted Soils*, SIMI 2011 - International Symposium „Environment and Industry”, 16-18.11, 2011, Bucharest
5. Špačková, R., **Bumbac, C.**, Filipová, A., Zídková, L., Najmanová, P., Cajthaml, T., *In-situ chemická redukce a její modifikace při eliminaci chloro- a nitro- sloučenin ze životního prostředí.*, Konferenciu “Znečištěné územina, Bánská Štiavnica 2011”
6. **Bumbac, C.**, Zídková, L., Dobre, D., Cosma, C., *Enhanced bioremediation of soils polluted with persistent organic pollutants*, Sino-European Symposium on Environment and Health (SESEH), 2012, Ireland
7. Stefanescu, M., **Bumbac, C.**, Cosma, C., Zídková, L., *Physical-chemical remediation of HCH and DDX polluted soils in Romania - ZVI technology*, Sino-European Symposium on Environment and Health (SESEH), 2012, Ireland
8. Gaans van P., Keijzer T., Sutton N., Krupanek J. , Kalisz M., Marek J., Effenberger H., Kukačka J., Teodorescu M., **Bumbac C.**, Bastiaens L., *Soil matrix reactivity and buffering potential in the selection of coupled in situ remediation technologies.*, First European Symposium on Remediation Technologies and their Integration in Water Management, September, 25-26, 2012, Barcelona, Spain;

Cerere brevet

PATROESCU, V., PENA LEONTE, E., DINU, L., **BUMBAC, C.**, NICOLAU, M., VASILESCU G., 2010, Cerere brevet nr. A2010/01092