

Soluții integrate pentru remedierea siturilor poluate cu produse petroliere

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI  
FACULTATEA DE ENERGETICĂ

# **Soluții integrate pentru remedierea siturilor poluate cu produse petroliere**

Student doctorand: Delia-Micaela Balețchi (Dumitru)  
Profesor îndrumător: Prof. Dr. Ing. Adrian Alexandru Badea

Soluții integrate pentru remedierea siturilor poluate cu produse petroliere

## Contents

”Omul este o bucățică de pământ în care Dumnezeu a pus păcatul și iubirea” .....	7
<b>CAPITOLUL 1</b> .....	4
<b>Gestiunea siturilor contaminate</b> .....	4
<b>1.1. PROBLEMATICA GESTIONĂRII SITURILOR CONTAMINATE</b> .....	4
<b>1.1.1. Gestionarea siturilor contaminate la nivel european</b> .....	4
<b>1.1.2. Gestionarea siturilor contaminate la nivel național</b> .....	4
<b>1.1.3. Gestionarea siturilor contaminate la nivel internațional</b> .....	5
<b>1.2. SITURI POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE</b> .....	5
<b>1.2.1. Căi de expunere</b> .....	6
<b>1.3. CONTAMINAREA SOLURILOR CU PRODUSE PETROLIERE</b> .....	6
<b>1.3.1. Hidrocarburi petroliere</b> .....	6
<b>1.3.2. Hidrocarburile Aromatice Policiclice</b> .....	7
<b>1.4. LEGISLAȚIA PRIVIND PROTECȚIA SOLULUI LA NIVEL NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL</b> .....	7
<b>1.4.1. Legislația privind siturile contaminate la nivel european</b> .....	7
<b>1.4.2. Legislația privind siturile contaminate la nivel național</b> .....	7
<b>1.4.3. Legislația privind siturile contaminate la nivel internațional</b> .....	8
<b>CAPITOLUL 2</b> .....	9
<b>Metode de remediere a solurilor contaminate</b> .....	9
<b>2.1. CLASIFICAREA METODELOR DE REMEDIERE A SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE</b> .....	9
<b>2.2. METODA ELECTROCHIMICĂ DE REMEDIERE A SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE</b> .....	9
<b>2.3. METODE BIOLOGICE DE REMEDIERE A SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE</b> .....	10
<b>CAPITOLUL 3</b> .....	11
<b>Studiu de caz</b> .....	11
<b>3.1. DESCRIEREA CONTEXTULUI PENTRU STUDIUL REALIZAT</b> .....	11
<b>3.2. DETERMINAREA CARACTERISTICILOR FIZICE, CHIMICE ALE SOLULUI INVESTIGAT</b> .....	11
<b>3.2.1. Metode standard utilizate pentru determinarea diferitelor cantități de contaminanți</b> .....	11

<b>3.2.2. Analiza caracteristicilor solului contaminat</b> .....	12
<b>3.2.3. Identificarea nivelului de concentrații de poluanți din sol</b> .....	12
<b>3.3. INTERPRETAREA REZULTATELOR</b> .....	12
<b>CAPITOLUL 4</b> .....	13
<b>Testarea metodelor Electrochimice și Biologice pentru remedierea compuşilor organici din sol</b> .....	13
<b>4.1. ELECTROREMEDIEREA SITULUI POLUAT CU PRODUSE PETROLIERE</b> .....	13
<b>4.1.2. Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de electroremediere</b> .	14
<i>4.1.2.1. Evaluarea evoluției nivelului de concentrații de poluanți din sol pe parcursul aplicării metodei electrochimice de remediere</i> .....	15
<b>4.1.3 Caracterizarea proprietăților biologice ale solului</b> .....	16
<b>4.2 Bioremedierea sitului poluat cu produse petroliere</b> .....	16
<b>4.2.1 Descrierea activităților experimentale realizate pentru aplicarea bioremedierii solului poluat</b> .....	16
<i>4.2.1.1. Izolarea tulpinilor</i> .....	16
<i>4.2.1.2. Izolarea tulpinilor bacteriene în cazul experimentului prezent</i> .....	17
<i>4.2.1.3. Izolarea tulpinilor de drojdie și a ciupercilor</i> .....	17
<b>4.2.2 Determinarea tulpinilor microbiene care degradează alcanul (pentru degradarea componentei de TPH)</b> .....	19
<i>4.2.2.1. Testul de screening al bacteriilor ce degradează TPH în cultură lichidă</i> .....	19
<i>4.2.2.2. Testul de screening al drojdiilor ce degradează TPH în cultură lichidă</i> .....	19
<i>4.2.2.3. Testul de screening al ciupercilor ce degradează TPH în cultură lichidă</i> .....	20
<b>4.2.3 Determinarea tulpinilor microbiene care degradează HAP-urile</b> .....	20
<i>4.2.3.1. Testul de screening al bacteriilor ce degradează HAP-urile în cultură solidă</i> .....	20
<i>4.2.3.2. Testul de screening al drojdiilor și ciupercilor ce degradează PAH-urile în cultură solidă</i> .....	20
<i>4.2.3.3. Testul de screening pe PDA cu POLY R-478</i> .....	20
<b>4.2.4. Identificarea tulpinilor și afilierea taxonomică a acestora</b> .....	21
<b>4.2.5. Teste de preasamblare a consorțiului</b> .....	22
<i>4.2.5.1. Testul antagonist</i> .....	22
<i>4.2.5.2. Testul de producție de biosurfactanți</i> .....	22
<b>4.2.6. Pregătirea culturilor pentru experimentele de biostimulare și bioaugmentare</b> .....	22
<b>4.2.6.1. Pregătirea microcosmosurilor</b> .....	23

<b>4.2.8 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de bioremediere aplicat solului inițial contaminat</b> .....	24
<b>4.2.7 Concluzii</b> .....	25
<b>4.3. Cuplarea proceselor de electroremediere și de bioremediere</b> .....	25
<b>4.3.1 Procesele de electroremediere și de bioremediere aplicate probei de sol EC1026</b>	
<b>4.3.2. Procesele de electroremediere și de bioremediere aplicate probei de sol EC20</b> .....	28
<b>CAPITOLUL 5</b> .....	32
<b>Evaluarea soluției integrate de remediere din punct de vedere al consumului de energie și al costurilor economice</b> .....	32
<b>5.1. Consumul de energie</b> .....	32
<b>5.2. Calculul consumului de energie raportat la cantitatea de poluant îndepărtat</b> .....	33
<b>5.3. Costurile implicate de consumul de energie pe durata aplicării tratării electrochimice</b> .	33
<b>CONCLUZII</b> .....	36
C.1. Concluzii generale .....	36
C.2. Contribuții personale .....	38
C.3. Perspective de viitor .....	39

## MULȚUMIRI

La finalul acestei etape, și anume la finalul studiilor doctorale, aș dori să mulțumesc persoanelor care m-au îndrumat în această perioadă, sau mi-au oferit suport pentru a continua și pentru a finaliza cu bine lucrarea. Aceste persoane sunt atât profesorii, cât și familia. De la profesori, atât de la conducătorul de doctorat, cât și de la toate celelalte cadre didactice cu care am interacționat pe parcursul studiilor doctorale, am învățat atât lucruri tehnice, cât și lucruri și sfaturi care mă vor ajuta în viață. Pe cealaltă parte, familia mi-a fost mereu alături și mi-a oferit întotdeauna suport moral pentru a continua și a finaliza cu bine studiile doctorale.

În primul rând, doresc să îi mulțumesc și pe această cale conducătorului meu științific, domnului Profesor Dr. Ing. Adrian A. Badea care mi-a oferit în permanență îndrumare și încurajare, atât pe perioada studiilor doctorale, cât și pe durata elaborării tezei de doctorat. Domnul profesor, prin blândețea dumnealui și a cuvintelor dumnealui, m-a încurajat în mod constant în toți anii de doctorat, iar fiecare discuție cu dumnealui mi-a adus un zâmbet și încrederea că munca depusă va aduce numai roade bune.

În egală măsură doresc să îi mulțumesc doamnei Conf. Dr. Ing. Diana M. Cocârță. Cuvintele pentru a descrie relația pe care am avut-o cu dumneaei și pe care sper să o am în continuare, sunt cumva de prisos. Totuși, cred că niciodată nu i-am exprimat suficient în cuvinte admirația pe care o am pentru dumneaei, atât ca profesor, cât și ca om. Pe lângă îndrumarea didactică, și pe lângă toate ideile bune cu care m-a ajutat și îndrumat pe parcursul studiilor doctorale, dumneaei mi-a fost alături în numeroase etape ale vieții, atât cu vorbe bune, cât și cu fapte.

Tot pe această cale, doresc să îi mulțumesc și doamnei profesoare Silvia Crognale pe care am cunoscut-o pe parcursul perioadei Erasmus efectuată la Universitatea Tuscia din Viterbo, Italia. Dumneaei m-a ajutat să învăț numeroase lucruri noi, introducându-mă în domeniul microbiologiei care mi-a plăcut nespuse de mult. Îndrumarea doamnei profesoare Crognale și totodată interacțiunea cu dumneaei și cu toți colegii din laborator, mi-au adus numai învățăminte bune și zâmbete. În perioada petrecută în Italia, cu toate că eram departe de casă și de familie, toți cei de acolo m-au făcut să mă simt ca acasă. În urma stagiului, am obținut atât rezultate bune din urma cercetării, cât și noi cunoștințe cu care sper să mă revăd pe viitor.

Stagiul Erasmus efectuat la Universitatea din Tuscia în urma sfaturilor primite din partea doamnei Cocârță de a merge acolo, se datorează domnului Prof. Dr. Ing. Tiberiu Apostol care, în trecut, a făcut posibilă colaborarea între cele două doamne profesoare. Îi mulțumesc domnului profesor pentru acest lucru și totodată și pentru toată interacțiunea pe care am avut-o cu dumnealui încă de la finalul ciclului de licență, de când mi-a fost conducător științific pentru elaborarea lucrării de licență. Colaborarea cu domnul profesor Apostol a continuat mai departe la studiile de masterat

și, la îndrumarea dumnealui am continuat studiile doctorale tot în domeniul Ingineriei Energetice având ca îndrumător științific pe domnul profesor Adrian Badea.

Doresc să mulțumesc și colegului meu Dr. Ing. Constantin Streche, care m-a ajutat și m-a învățat numeroase lucruri pe parcursul studiilor doctorale, mai ales în cadrul experimentelor efectuate în laboratoare. Constantin Streche este un om de o blândețe și o răbdare aparte și nu puține au fost dățile când mi-a adus o vorbă de încurajare mai ales atunci când am avut nevoie.

Îi mulțumesc pe această cale și colegului meu Dr. Ing. Constantin Stan cu care am colaborat încă de la finalul studiilor de licență și care m-a ghidat în multe situații de-a lungul anilor.

Aș dori să mulțumesc totodată și doamnei Prof. Dr. Ing. Sanda-Carmen Georgescu datorită căreia am ajuns să urmez studiile din cadrul Facultății de Energetică, a Universității Politehnica din București. O simplă întâmplătoare întâlnire avută cu dumneaei pe aleile Universității Politehnica din București în urmă cu 12 ani, m-a convins să mă înscriu la Facultatea de Energetică. După ce am ascultat-o povestind cu mult interes și plăcere în glas despre această facultate și despre domeniul Ingineriei Mediului de care dumneaei spunea încă de pe atunci că o să fie de mare interes odată cu trecera anilor, am spus că eu vreau să urmez studiile aici. Fără întâlnirea avută cu dumneaei atunci, posibil ca această teză de doctorat să nu mai fi fost astăzi scrisă.

A fost o plăcere să colaborez cu toți profesorii și colegii pe parcursul anilor dedicați studiilor de doctorat. Mereu am avut ceva nou de învățat.

Nu în ultimul rând, vreau să mulțumesc familiei care m-a sprijinit în permanență, atât părinților mei, cât și soțul și socrilor mei. De fiecare dată când simțeam că e greu, mami spunea că mai pot încă puțin, iar acest lucru m-a făcut să continui cu mai multă ambiție de fiecare dată. Soțul meu a fost mereu alături și m-a sprijinit. Îi mulțumesc pentru acest lucru și pentru faptul că mereu a fost răbdător și m-a ajutat ori de câte ori am avut nevoie. Mulțumesc membrilor familiei și lor le dedic aceste rezultate.

În încheiere, doresc să mulțumesc și prietenilor mei cărora le-am povestit de fiecare dată cu mult interes despre teza mea de doctorat și despre ceea ce am studiat, iar ei m-au ascultat și încurajat întotdeauna să finalizez cu bine această etapă.

”Omul este o bucățică de pământ în care Dumnezeu a pus păcatul și iubirea”

Soluții integrate pentru remedierea siturilor poluate cu produse petroliere



## INTRODUCERE

La nivel global, una dintre cele mai poluate resurse este solul. Această resursă a fost și este poluată și ca urmare a desfășurării unor activități industriale cum ar fi mineritul, producția, depozitarea și utilizarea produselor petroliere, producția de gaze și altele. Dacă anumite substanțe periculoase nu sunt folosite în mod adecvat și ulterior nu sunt depozitate sau eliminate așa cum prevede legislația, solul se poate contamina, iar oamenii pot fi expuși contaminanților solului prin diferite căi.

De-a lungul anilor, Europa s-a confruntat cu problema solurilor contaminate, iar această problemă persistă în continuare nu doar în Europa, ci și în întreaga lume.

Agenția Europeană de Mediu menționează faptul că solul reprezintă o sursă fără de care multe industrii nu ar exista [1]. Acesta este indispensabil pentru 90% din producția totală a alimentelor, a furajelor, a combustibililor, etc [1]. Solul oferă materie primă pentru diferite activități, incluzând aici și ramura construcțiilor. Solul este necesar și pentru menținerea sănătății ecosistemului, fiind și un absorbant global al carbonului, deținând un rol important în încetinirea potențială a schimbărilor climatice și a posibilelor efecte ale acestora.

Un sit contaminat, așa cum definește un raport al Comisiei Europene, reprezintă zona confirmată și bine delimitată care reprezintă un potențial risc pentru oameni, animale și pentru mediul înconjurător [1]. Numărul siturilor contaminate la nivel național, european și internațional, a fost unul ridicat încă din trecut, iar acest număr a continuat să crească în multe zone, acolo unde anumite măsuri specifice nu au fost considerate și aplicate.

Industria petrolieră este printre cele mai poluatoare industrii la nivel global. În urma deversărilor cu petrol, solul este contaminat și astfel, în funcție de cantitatea de poluanți, este foarte probabil ca acel sol să nu mai poată fi utilizat nici în sectorul agricol, și nici în cel neagricol.

Autoritățile competente din multe țări încearcă punerea în aplicare a măsurilor legislative pentru a împiedica contaminarea altor situri noi și, totodată, încearcă să acționeze cât mai eficient în vederea tratării siturilor contaminate în prezent. Însă, chiar dacă multe dintre țări la nivel internațional au reușit să încetinească creșterea numărului de situri contaminate și/sau tratarea unor situri deja contaminate, acest lucru nu a fost posibil peste tot. Încă există multe țări unde metodele de decontaminare sau cele de prevenire nu au fost puse în aplicare sau, totodată, există țări unde nu este definită o legislație specifică pentru siturile contaminate/potențial contaminate.

La nivel internațional, s-au făcut numeroase studii și cercetări în vederea găsirii celor mai bune metode de tratare, atunci când prevenirea contaminării unui sol nu a fost posibilă. Numeroase metode, mai mult sau mai puțin viabile din punct de vedere economic și ecologic, au fost considerate. Printre aceste metode pot fi enumerate: tratarea termică, tratarea electrochimică, bioremedierea, declorurarea, desorbția termică, spălarea, extracția cu solvent și altele. Aceste metode au fost aplicate în funcție de necesități și totodată luându-se în considerare diferiți factori.

De-a lungul timpului studiile au arătat însă că, atunci când se alege o metodă de decontaminare următorii factori ar trebui considerați: timpul, costurile, nivelul de contaminare și faptul că metoda respectivă ar fi prietenoasă sau nu cu mediul. În cadrul cercetării doctorale prezente, factorii menționați anterior au fost considerați în selectarea metodelor de decontaminare testate în cazul remedierii unui sit contaminat istoric cu produse petroliere și anume, metoda electrochimică și bioremedierea. Cele două metode au fost testate fiind aplicate atât separat, cât și în mod secvențial.

Așadar, pe parcursul tezei sunt prezentate diferite scenarii de remediere aplicând cele două metode de decontaminare în mod consecutiv, cât și fiecare în parte. Teza cuprinde 5 capitole care sunt încadrate de partea introductivă și concluziile finale.

În cadrul **primului capitol** sunt prezentate gestionarea și problematica siturilor contaminate la nivel național, european și internațional, cauzele principale de contaminare a acestor situri, contaminarea solurilor cu produse petroliere și, totodată, legislația privind protecția solului din diferite țări.

Cel **de-al doilea capitol** oferă informații cu privire la metodele de remediere utilizate în remedierea solurilor contaminate cu produse petroliere. Sunt descrise în mod specific cele două metode testate în cadrul cercetării doctorale, metoda de tratare electrochimică și cea biologică (bioremedierea).

**Capitolul trei** cuprinde informații precum descrierea contextului pentru studiul experimental realizat, caracteristicile fizice și chimice ale solului investigat, interpretarea rezultatelor obținute în urma determinării caracteristicilor pentru solul contaminat, ținând cont de legislația specifică în vigoare.

În cadrul **celui de-al patrulea capitol** sunt prezentate în detaliu cercetările experimentale și rezultatele obținute odată cu aplicarea celor două metode de tratare a solului poluat istoric cu produse petroliere (metoda electrochimică și biologică), metode aplicate atât în mod individual, cât și în mod hibrid (cuplarea metodei electrochimice cu cea biologică). Așadar, în cea de a doua parte a cercetării doctorale, studiul experimental s-a concentrat pe remedierea unui sol poluat istoric cu țiței prin combinarea unui tratării electrochimice cu o varietate de abordări ale bioremedierii. Prioritatea în cadrul tratamentului secvențial a fost acordată remedierii electrochimice, luând în considerare faptul că, la aplicarea atenuării naturale (NA), a biostimulării și a bio-augmentării a condus la performanțe de degradare scăzute pentru hidrocarburile totale petroliere (TPH-uri) și hidrocarburi policiclice aromatice (HAP-uri).

Cel **de-al cincilea capitol**, prezintă o analiză a costurilor implicate în vederea aplicării metodelor de tratare experimentate pe parcursul cercetării, evaluare care se raportează în primul rând la consumul de energie necesar aplicării soluțiilor de remediere propuse.

În încheierea lucrării sunt formulate concluziile pe baza rezultatelor obținute în cadrul cercetării doctorale fiind totodată subliniate și anumite aspecte de interes care pot fi luate în considerare de către factorii decizionali implicați în asumarea anumitor decizii de ordin economic și social în managementul situ-rilor contaminate.

Cadrul experimental aferent cercetării doctorale a fost asigurat de Laboratorul de Analiză, Control și Depoluarea Solurilor din cadrul Centrului de Cercetări Avansate pentru Materiale, Produse și Procese Inovative (CAMPUS) al Universității POLITEHNICA din București și Departamentul de inovare a sistemelor biologice, alimentație și silvicultură DIBAF din cadrul Universității Tuscia, Viterbo, Italia, activitatea experimentală fiind finanțată prin proiectul de cercetare *Fundamentarea deciziei de REMediere a siturilor poluate cu produse PETroliere*

Soluții integrate pentru remedierea siturilor poluate cu produse petroliere

*utilizând modelul sursă-cale-receptor și analiza cost-beneficiu* / REMPET, PNII-RU-TE2014-4 – 2348, UEFISCDI, contract nr. 354/01.10.2015.

## CAPITOLUL 1

### GESTIUNEA SITURILOR CONTAMINATE

#### 1.1. PROBLEMATICA GESTIONĂRII SITURILOR CONTAMINATE

De-a lungul anilor, mai multe surse au condus la contaminarea resurselor planetei, precum: contaminarea apelor, a aerului și nu în ultimul rând, a solurilor. Pentru gestionarea acestor aspecte s-au căutat și se caută în continuare diferite soluții pentru a remedia resursele deja contaminate sau pentru a preveni poluarea.

În ceea ce privește contaminarea siturilor, diferite studii au fost efectuate pentru a determina numărul siturilor contaminate și al celor potențial contaminate, atât la nivel național, cât și la nivel internațional.

Un sit contaminat, așa cum îl definește un raport al Comisiei Europene, reprezintă zona confirmată și bine delimitată care reprezintă un potențial risc pentru oameni, animale și pentru mediul înconjurător [1]. Situl potențial contaminat, pe de altă parte, reprezintă zona suspectată de contaminarea solului care necesită investigații mai detaliate pentru a confirma dacă reprezintă, într-adevăr, un risc cu adevărat [1].

##### 1.1.1. Gestionarea siturilor contaminate la nivel european

Conform Agenției Europene de Mediu și a Comisiei Europene, la nivelul anului **2011** în EEA-39 (39 de țări ale Spațiului Economic European) au fost estimate aproximativ 2,5 milioane de **situri potențial contaminate (Figura 1.1)**. Dintre acestea, un număr de 1.170.000 de situri erau deja identificate [1], [2].

În ceea ce privește situația **siturilor contaminate**, numărul total al acestora în SEE-39 a fost estimat la 342.000 dintre care cele identificate reprezentând doar o treime (aproximativ 127.480 de situri), așa cum este prezentat în Figura 1.2 [1], [2]. Conform Agenției Europene de Mediu, din numărul total estimat de situri contaminate, doar 15% a fost și remediat (Figura 1.2) [1].

##### 1.1.2. Gestionarea siturilor contaminate la nivel național

În România, între anii 2006 – 2011 nu s-a înregistrat nici un demers în vederea decontaminării solurilor poluate [1], [2].

La nivelul anului **2016** a fost efectuat un alt studiu pentru inventarierea siturilor contaminate și a celor potențial contaminate la nivel european [3].

La nivelul anului 2018 când cel de-al doilea studiu a fost scris, studiu efectuat la nivelul anului 2016, erau peste 65 500 deja remediate sau în proces de remediere, acesta reprezentând pentru ultimii 5 ani un plus de peste 8 500 de noi site-uri remediate [4].

Conform Hotărârii de Guvern HG 683/2015 privind aprobarea Strategiei Naționale și a Planului Național pentru Gestionarea Siturilor Contaminate din România, în perioada 2007-2008, numărul total de **situri potențial contaminate** a fost de **1183** [5].

La nivel național, tot la nivelul anului 2013, Agenția Națională de Mediu a raportat un număr de 210 situri contaminate [5].

### 1.1.3. Gestionarea siturilor contaminate la nivel internațional

#### *Australia*

Într-un raport realizat în anul 2016 de Agenția pentru Protecția Mediului din sudul Australiei, a fost menționat faptul că în Australia existau aproximativ 160 000 de situri contaminate [6]. În Australia de Sud, aproximativ 2 200 de situri contaminate au fost listate în Registrul Public, conform aceluiași raport [6].

#### *USA*

În cadrul US EPA este definit termenul de "Superfund" care este denumirea informală a CERCLA. În anul 1980 Congresul a stabilit Legea completă de răspuns, compensare și răspundere pentru mediu (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act - CERCLA) [7]. CERCLA (informal denumită "Superfund") permite Agenției pentru Protecția Mediului din Statele Unite ale Americii (US EPA) să curețe siturile contaminate și forțeze pe cei responsabili de contaminare să efectueze curățări ale siturilor contaminate sau chiar să ramburseze guvernului costurile pentru aceste curățări (pentru cele conduse de către guvern) [7].

## 1.2. SITURI POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE

Cauzele principale de contaminare a solurilor sunt reprezentate de eliminarea și tratarea deșeurilor și, totodată de industria petrolieră, acolo unde este acoperit întreg ciclul, de la producție până la eliminare [2], [5]. Tot aici se adăugă și scurgerile accidentale de petrol.

În timpul scurgerilor accidentale de petrol, cum ar fi scurgerile de ulei, de exemplu, componentele solului de bază (minerale, apă, aer, materie organică, microorganisme) pot fi afectate. Datorită substanțelor chimice prezente în combustibil, calitatea solului este afectată sau deteriorată, iar utilizarea ulterioară a solului (de exemplu atunci când este utilizat pentru cultivare) poate fi compromisă.

Totodată, cazurile de scurgere pot fi reiterative, și, din acest motiv, pericolele pentru mediu pot fi chiar mai mari [8]. Un alt factor care poate reprezenta un pericol pentru mediu și care trebuie luat în considerare este îmbătrânirea poluării [8].

Alte tipuri de contaminare a siturilor pot fi: mine abandonate, situri miniere, instalații industriale, situri de gestionare a deșeurilor, uzine nucleare, biologice, chimice și instalații tradiționale de producere a armelor, cisterne de depozitare subterane / rezervoare de depozitare subterane care scurg, contaminarea din cauza dezastrelor naturale sau a activităților teroriste, etc. [2], [9].

### 1.2.1. Căi de expunere

Ca urmare a poluării solurilor, oamenii și animalele pot fi expuși la diferite tipuri de contaminanți ce sunt prezenți în sol.

Căile prin care oamenii sunt expuși contaminanților din sol sunt următoarele [10]:

- **Ingerarea** solului;
- **Inhalarea** - Respirația volatilelor și a prafului;
- **Contact cutanat**;
- **Dieta ca urmare a ingerării produselor care au fost obținute din culturile care au fost cultivate în solul contaminat.**

## 1.3. CONTAMINAREA SOLURILOR CU PRODUSE PETROLIERE

Există diferite tipuri de contaminați însă, în ceea ce privește contaminarea solurilor cu produse petroliere, contaminanții cei mai frecvent întâlniți sunt **TPH, HAP, BTEX, metale grele** și altele.

Odată ajunse în sol, în funcție de concentrația de poluanți, aceste substanțe pot conduce la contaminarea solului respectiv. O cantitate foarte mică de contaminanți nu poate afecta cu nimic solul însă, odată ce anumite limite sunt depășite, solul poate fi considerat contaminat.

### 1.3.1. Hidrocarburi petroliere

Clasa hidrocarburilor petroliere este cea mai răspândită și cea mai problematică, demonstrându-se în timp că acești compuși sunt neurotoxici atât pentru oameni, cât și pentru animale [11]. Produsele chimice care alcătuiesc grupul hidrocarburilor petroliere sunt clasificabile în compuși alifatici și aromatici.

Mulți compuși chimici care ajung în sol prin diferite căi își au originea în petrolul nerafinat (țiței).

Printre substanțele regăsite în grupa TPH-urilor pot fi enumerate: hexan, combustibili cu jet, uleiuri minerale, benzen, toluen, xilen, naftalină și fluoren, precum și alte produse petroliere și componente de benzină [12].

### 1.3.2. Hidrocarburile Aromatice Policiclice

PAH-urile sunt compuși organici care sunt cu adevărat greu de degradat și trebuie luat în considerare faptul că persistența lor crește în funcție de greutatea lor moleculară [13].

## 1.4. LEGISLAȚIA PRIVIND PROTECȚIA SOLULUI LA NIVEL NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL

Legislația care face referire la evaluarea poluării mediului este specifică atât țărilor din Europa și cât și din întreaga lume. Însă, fiecare lege în parte are același scop, și anume să prevină poluarea și să o remedieze atunci când aceasta deja a avut loc.

### 1.4.1. Legislația privind siturile contaminate la nivel european

La nivel european, doar unele state membre au o legislație specifică privind protecția solului [14]. Prima Strategie cu referire la protecția solului a fost reprezentată de Directiva Cadru a Solului din anul 2006 [14], [15]. Aceasta a fost adoptată tocmai pentru ca solurile erau utilizate nesustenabil, iar multe altele erau contaminate.

### 1.4.2. Legislația privind siturile contaminate la nivel național

La nivel național, Ordinul 135 din 10 februarie 2010 este cadrul legislativ de protecție a naturii, mai exact, Ordinul privind aprobarea „*Metodologiei de aplicare a evaluării impactului asupra mediului pentru proiecte publice și private*” [16].

Tot la nivel național, Ordinul nr. 756/1997, definește următoarele două praguri: **alertă** și **intervenție**. Dacă nivelul de contaminare pentru un poluant care prezintă motive de îngrijorare este peste **pragul de alertă**, atunci o monitorizare suplimentară trebuie efectuată. În cazul în care nivelul de contaminare al unui poluant depășește **pragul de intervenție**, autoritățile competente trebuie să solicite reducerea concentrației de poluanți în sol până la atingerea valorilor normale din regulamentul în vigoare [17].

Cel mai recent cadru legislativ ce acoperă solurile potențial contaminate și pe cele contaminate este reprezentat de „Legea nr. 74 din 25 aprilie 2019 privind gestionarea siturilor potențial contaminate și a celor contaminate”.

Legea nr. 74/2019 are scopul de a proteja prin reglementarea diferitelor măsuri sănătatea umană și mediul înconjurător de efectele pe care contaminarea solului le poate produce. Aceste măsuri au ca scop îmbunătățirea calității factorilor de mediu ce sunt afectați de existența

Soluții integrate pentru remedierea siturilor poluate cu produse petroliere

contaminanților în cantități ce depășesc valorile legale și care reprezintă un risc pentru oameni și pentru mediul înconjurător [18].

### **1.4.3. Legislația privind siturile contaminate la nivel internațional**

În **Statele Unite ale Americii**, în anul 1980 Congresul a stabilit Legea completă de răspuns, compensare și răspundere pentru mediu (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act - CERCLA) denumită informal „Superfund” [7].

În **Canada**, Actul Canadian de protecție a mediului datează încă din anul 1999 și vizează prevenirea poluării și protejarea mediului și a sănătății umane și are ca scop contribuirea la dezvoltarea durabilă [19].

În ceea ce privește **Australia**, legile de protecție a mediului existente în fiecare stat în parte sunt destul de vechi însă, în anul 2014, Institutul pentru viitor sustenabil a elaborat raportul intitulat „Deșeurile solurilor contaminate din Australia” (Contaminated soil wastes in Australia) [19].



## CAPITOLUL 2

### METODE DE REMEDIERE A SOLURILOR CONTAMINATE

#### 2.1. CLASIFICAREA METODELOR DE REMEDIERE A SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE

De-a lungul anilor, pentru a trata solurile contaminate, au fost folosite diferite metode, mai mult sau mai puțin viabile din punct de vedere economic și ecologic. Printre aceste metode putem enumera: tratarea termică, tratarea electrochimică, bioremedierea, declorurarea, desorbția termică, spălarea, extracția cu solvent și altele [21], [22], [23].

Una dintre metodele de decontaminare a siturilor contaminate, **bioremedierea**, este o metodă des utilizată, eficientă din punct de vedere al costurilor, dar care poate dura mai mult timp comparativ cu aplicarea altor metode de remediere pentru a obține rezultatele dorite. Din acest motiv, cercetările curente se orientează către cuplarea unor alte metode de remediere existente cu cele biologice, dar metode care să nu afecteze activitatea microbiană din sol. O astfel de metodă este cea **electrochimică**. Aceasta este eficientă de-a lungul unei perioade de timp mult mai scurte, însă, utilizând metoda pe o perioadă mai lungă de timp, consumul de energie va crește.

În cadrul cercetării doctorale au fost studiate cele două metode (tratare electrochimică și bioremediere) și ulterior aplicate solului contaminat istoric. Aceste metode precum și rezultatele obținute vor fi prezentate în capitolele ce urmează.

#### 2.2. METODA ELECTROCHIMICĂ DE REMEDIERE A SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE

Metoda de decontaminare electrochimică care poartă denumirea și de proces de decontaminare electrokinetic (EKD), se poate aplica atât *in-situ*, cât și *ex-situ* [24].

Aceste metode de remediere electrochimică au un numitor comun, și anume faptul că se bazează pe procesele de transport ce apar atunci când un câmp electric este aplicat în sol [25].

Tratarea electrochimică prezintă și **avantaje** în comparație cu alte metode, iar printre acestea se pot aminti următoarele:

- metoda se poate aplica atât *in-situ* cât și *ex-situ*;

Soluții integrate pentru remedierea siturilor poluate cu produse petroliere

- în urma aplicării metodei, ecosistemul nu este afectat;
- timpul de aplicare a metodei nu este unul îndelungat și se poate integra cu ușurință cu alte metode pentru o optimizare a rezultatului final.

Totodată, metoda prezintă și **dezavantaje**, iar unul dintre dezavantaje este acela că depinde de multe variabile precum:

- caracteristicile solului;
- cantitatea de umiditate;
- materia organică prezentă.

### 2.3. METODE BIOLOGICE DE REMEDIERE A SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE

Procesul de bioremediere, care în ultimele decenii a înregistrat mari progrese, are ca scop restabilirea mediilor poluate într-un mod eficient și la costuri scăzute.

În cadrul procesului de bioremediere este practic utilizată diversitatea metabolică a unor microorganisme în vederea degradării și reducerii concentrațiilor de contaminanți [26]. În acest caz, pentru creșterea și metabolismul microorganismelor indigene sunt foarte importante condițiile de mediu [27].

Bioremedierea prezintă la rândul ei diferite avantaje și dezavantaje. Printre multiplele **avantaje** ale metodei putem enumera:

- Cel mai bun raport Calitate-Preț;
- Costuri scăzute;
- Poate trata solurile și apele;
- Proces de atenuare naturală;
- Poate fi aplicată atât in-situ cât și ex-situ.

Metoda prezintă și unele **dezavantaje** precum:

- Timp îndelungat atunci când contaminarea este ridicată;
- Dificultăți de monitorizare în timp real;
- În cazul tratării ex-situ, solul necesită excavare;
- Necesitatea unui spațiu mare unde să fie aplicat procesul.

## CAPITOLUL 3

### STUDIU DE CAZ

#### 3.1. DESCRIEREA CONTEXTULUI PENTRU STUDIUL REALIZAT

Cadrul experimental aferent cercetării doctorale a fost asigurat de „Laboratorul de Analiză, Control și Depoluarea Solurilor din cadrul Centrului de Cercetări Avansate pentru Materiale, Produse și Procese Inovative (CAMPUS) al Universității POLITEHNICA din București și Departamentul de inovare a sistemelor biologice, alimentație și silvicultură DIBAF din cadrul Universității Tuscia, Viterbo, Italia”. Analizele de laborator care nu au putut fi efectuate în cadrul laboratoarelor amintite au fost realizate de către laboratorul „Givaroli Impex S.R.L.” și finanțate prin implementarea proiectului „*Fundamentarea deciziei de REMediere a siturilor poluate cu produse PETroliere utilizând modelul sursă-cale-receptor și analiza cost-beneficiu / REMPET*”, PNII-RU-TE2014-4 – 2348, UEFISCDI, contract nr. 354/01.10.2015, coordonator Universitatea POLITEHNICA din București”.

Proba de sol contaminat utilizat pentru testarea soluțiilor de remediere propuse în cadrul cercetărilor experimentale este de pe terentul unei societăți comerciale din România, ale cărei principale activități sunt axate pe explorare și producție de petrol și gaze, rafinare și vânzare de produse petroliere. Așadar, probele de sol folosite pentru experimente au fost colectate dintr-o zonă poluată cu petrol situată în regiunea istorică a Munteniei, din România, cu o extindere de 1000 m<sup>2</sup>.

#### 3.2. DETERMINAREA CARACTERISTICILOR FIZICE, CHIMICE ALE SOLULUI INVESTIGAT

##### 3.2.1. Metode standard utilizate pentru determinarea diferitelor cantități de contaminanți

Utilizându-se diferite metode standard (prezentate în **Tabelul 3.1**) în funcție de fiecare clasă de contaminant analizat, au fost determinate concentrațiile hidrocarburilor petroliere totale (TPH), hidrocarburile aromatice policiclice ( $\Sigma$ PAH), grupul BTEX și anume benzenul, toluenul, etilbenzenul și xilenul și metalele grele, zinc (Zn), cupru (Cu), fier (Fe), mangan (Mn), plumb (Pb), nichel (Ni), crom (Cr), arsen (As) și cadmiu (Cd).

Au fost totodată determinate și caracteristicile solului: pH, potasiu - K, fosfor - P, crom hexavalent (CrVI), fosfor total, potasiu total, azot total, carbon organic total (TOC), humus, clor și umiditatea.

### **3.2.2. Analiza caracteristicilor solului contaminat**

În urma analizelor de laborator, au fost determinate caracteristicile solului contaminat printre care, pH-ul (având valoarea de 7,25), umiditatea (8,61%) și altele (Potasiu – K, Fosfor – P, Azot total, etc.). Totodată, în cadrul analizelor de laborator s-au determinat și concentrațiile metalelor grele.

### **3.2.3. Identificarea nivelului de concentrații de poluanți din sol**

Analizele chimice privind concentrația contaminanți din proba de sol au avut următoarele rezultate:

- TPH/C10 - C40 - 15.967,4 mg/kg s.u.;
- ΣHAP - 57,322 mg/kg s.u.;

## **3.3. INTERPRETAREA REZULTATELOR**

Rezultatele referitoare la nivelul de concentrații de poluanți identificat în solul investigat au fost comparate cu reglementările în vigoare din România (Ordinul 756 din 1997 – care definește pragurile de alertă și de intervenție) și Italia (Decretul legislativ 152/2006 – care stabilește nivelul admis de concentrație a poluanților în sol, ținând seama de tipul de folosință al terenului [28]).

Valoarea determinată de TPH din proba inițială de sol contaminat este de 15 ori mai mare decât valoarea maxim admisă a pragului de alertă regăsit în legislația în vigoare din România, și de aproximativ 7,5 ori mai mare decât valoarea maxim admisă a pragului de intervenție, pentru folosința mai puțin sensibilă a solului.

În ceea ce privește comparația valorii concentrației de TPH din solul inițial cu valorile maxim admise de Decretul italian în vigoare, a fost calculată o depășire de aproape 60 de ori mai mare.

În cazul PAH-urilor totale, concentrația determinată din proba de sol inițial se situează între pragurile de alertă și intervenție ale legislației românești în vigoare (Ordinului 756 din 1997) Concentrația de PAH-uri totale determinată din proba de sol nu depășește nici pragul de intervenție al decretului italian (Decretul legislativ 152/2006).

În cazul compușilor BTEX, valorile acestora se află sub limita de determinare și astfel, acești compuși nu prezintă interes în contextul prezentei cercetări.

Ca urmare a contaminării complexe care există în solul poluat, în scopul reducerii consumului de energie pe de o parte, dar și a timpului de remediere pe de altă parte, a fost evaluată aplicarea secvențială a metodelor biologice și respectiv electrochimice.

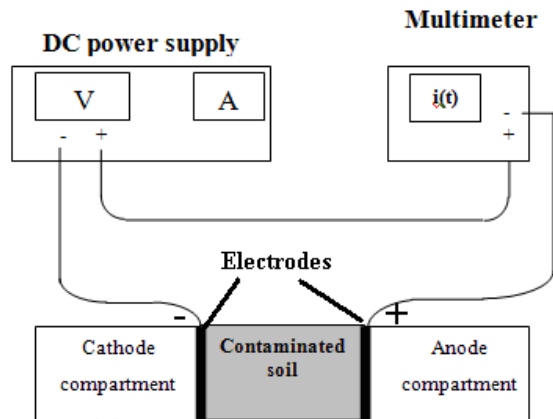
## CAPITOLUL 4

### TESTAREA METODELOR ELECTROCHIMICE ȘI BIOLOGICE PENTRU REMEDIEREA COMPUȘILOR ORGANICI DIN SOL

#### 4.1. ELECTROREMEDIEREA SITULUI POLUAT CU PRODUSE PETROLIERE

Experimentele electrochimice au fost realizate în cadrul laboratorului “Laborator de Analiza, Control și Depoluarea Solurilor” (LACDS) al centrului de cercetare CAMPUS aparținând Universității POLITEHNICA din București.

Pentru testarea metodei electrochimice a solului poluat a fost realizată o instalație experimentală care cuprinde 3 celule de lungime de 150 mm, pentru experimentul de față utilizându-se o singură celulă electrochimică așa cum este indicat în **Figura 4.1** și în **Figura 4.2**.



**Fig. 4.1.** Schema instalației experimentale



**Fig. 4.2.** Instalația experimentală utilizată pentru aplicarea tratării electrochimice

Caracteristicile principale în aplicarea metodei electrochimice sunt:

- tensiune specifică de 1V/cm;
- tensiune aplicată de 15 V;
- timp remediere 20 de zile.

În timpul aplicării tratamentului electrochimic au fost monitorizați diferiți parametri precum: pH-ul, intensitatea curentului, potențialul redox, umiditatea, consumul de energie, etc.

În consecință, au fost prelevate și analizate probe de sol în următoarele faze experimentale:

- ❖ În faza inițială - sol poluat prelevat de pe terenul investigat;
- ❖ EC10 (solul tratat timp de 10 zile prin electroremediere);
- ❖ EC20 (solul tratat timp de 20 zile prin electroremediere).

#### 4.1.2. Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de electroremediere

În urma aplicării procesului de electroremediere, concentrațiile de TPH, PAH-uri și BTEX pentru probele de sol EC10 și EC20 au avut următoarele valori.

**Tabelul 4.1** Rezultatele analizei chimice a TPH, PAH-uri Totale și BTEX din cele trei probe de sol (cel inițial, EC10 și EC20)

Nr. Crt.	Parametru	U.M.	Valori sol inițial	EC10	EC20
1.	TPH - Hidrocarburi Petroliere Totale /C10 - C40	mg/kg d.w.	15346.2	11933	8104.25
2.	HAP Totale	mg/kg d.w.	103.161	89.156	89.524
3.	Benzen	mg/kg d.w.	0,435	<0.25	<0.25
4.	Toluen	mg/kg d.w.	0,383	0.541	<0.25
5.	Etilbenzen	mg/kg d.w.	<0,25	<0.25	<0.25
6.	O-Xilene	mg/kg d.w.	0,329	<0.25	<0.25
7.	M+P-Xilene	mg/kg d.w.	0,286	<0.25	<0.25

**Umiditatea** obținută în urma proceselor a indicat o valoare de **31%** în cazul probei EC10, respectiv **27.93%** în cazul probei EC20.

#### *4.1.2.1. Evaluarea evoluției nivelului de concentrații de poluanți din sol pe parcursul aplicării metodei electrochimice de remediere*

În scopul evaluării modificării în timp a nivelului de concentrații de poluanți din sol în cadrul cercetărilor experimentale, au fost analizate valorile concentrațiilor de contaminanți din solurile EC10 și EC20 în comparație cu valorile solului inițial.

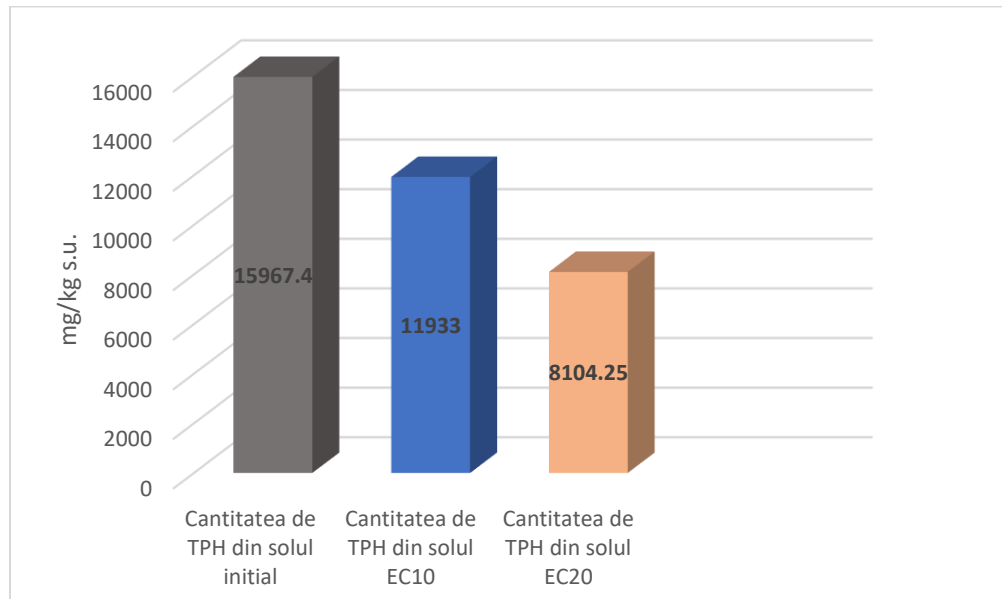
În cazul compușilor TPH, concentrația acestora a scăzut după primele 10 zile de EC, până la valoarea de 11933 mg/kg<sub>s.u.</sub>, reprezentând o scădere de aproximativ **25%**, urmând ca, după încă 10 zile, cantitatea de TPH să scadă până la 8104,25 mg/kg<sub>s.u.</sub>, acest lucru însemnând o scădere de aproximativ **49%** față de concentrația prezentă în solul inițial (Figura 4.1).

În ceea ce privește cantitatea de PAH-uri totale, și în acest caz s-a constatat o reducere a nivelului de concentrație după aplicarea procesului de tratare electrochimică cu aproximativ 13% față de concentrația prezentă în solul inițial, însă reducerea nivelului de concentrații nu a fost una semnificativă.

Nivelul de concentrații al compușilor BTEX identificat în solul inițial, a fost mult sub limita legislativă. Deși s-a identificat o reducere în urma aplicării metodei electrochimice, această reducere nu poate fi asociată aplicării soluției de remediere propuse.

Din rezultatele obținute ca urmare a aplicării metodei electrochimice, se observă o reducere a contaminanților de sol într-un timp relativ de scurt, însă, pentru a ajunge la rezultate care să corespundă din punct de vedere legislativ pentru anumite tipuri de folosință, procesul EC ar trebui prelungit cu încă 10 zile, ceea ce ar implica costuri mai ridicate ca urmare a consumului de energie necesar.

În consecință, cuplarea unor metode de remediere poate constitui o soluție pentru obținerea unor rezultate îmbunătățite, atât din perspectiva reducerii nivelului de poluare din sol, cât și relativ la timpul de remediere sau a costurilor asociate aplicării acestora.



**Fig. 4.3.** Comparație între valorile determinate de TPH în solul inițial cu cele determinate din solurile EC10 și EC20

### 4.1.3 Caracterizarea proprietăților biologice ale solului

În vederea integrării metodei electrochimice cu cea biologică, a fost necesară identificarea proprietăților biologice ale solului, atât în ceea ce privește solul inițial (anterior aplicării metodei electrochimice de remediere), cât și ulterior utilizării procesului de electroremediere (probe sol EC10 și EC20).

Numărul rezultat de Unități de formare a coloniilor (Colony Forming Units) în cazul solului EC10 a fost egal cu  $6,7 * 10^7$  CFU/g iar în cazul solului EC20 a fost egal cu  $6,24 * 10^4$  CFU/g. Metoda de determinare a Unităților de formare a coloniilor (CFU) este prezentat în sub-capitolul 4.2.1.2.

## 4.2 Bioremedierea sitului poluat cu produse petroliere

### 4.2.1 Descrierea activităților experimentale realizate pentru aplicarea bioremedierii solului poluat

#### 4.2.1.1. Izolarea tulpinilor

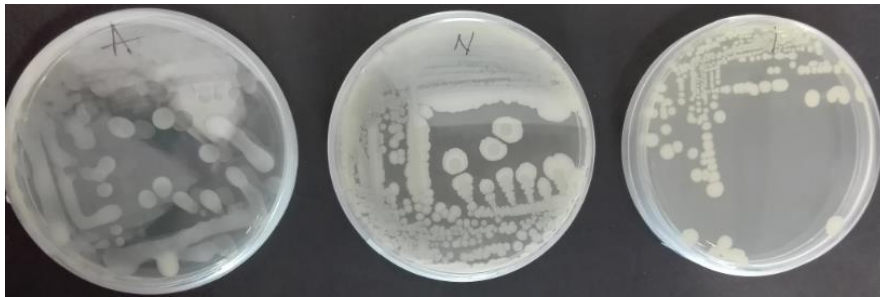
Solul contaminat (proba omogenă) a fost analizat pentru a determina coloniile de bacterii și numărul de ciuperci (funghi) și de drojdii.



**Bacteriile, drojdia și ciupercile** au fost izolate din suspensia de celule obținută, iar ulterior, a fost utilizată metoda plăcii de dispersie (așa cum se va putea observa descris în următorul subcapitol). Pentru metoda plăcilor de dispersie s-au folosit Plate Count Agar (PCA), respectiv plăci Rose Bengal Agar cu 0,1% cloramfenicol (RBA).

#### 4.2.1.2. Izolarea tulpinilor bacteriene în cazul experimentului prezent

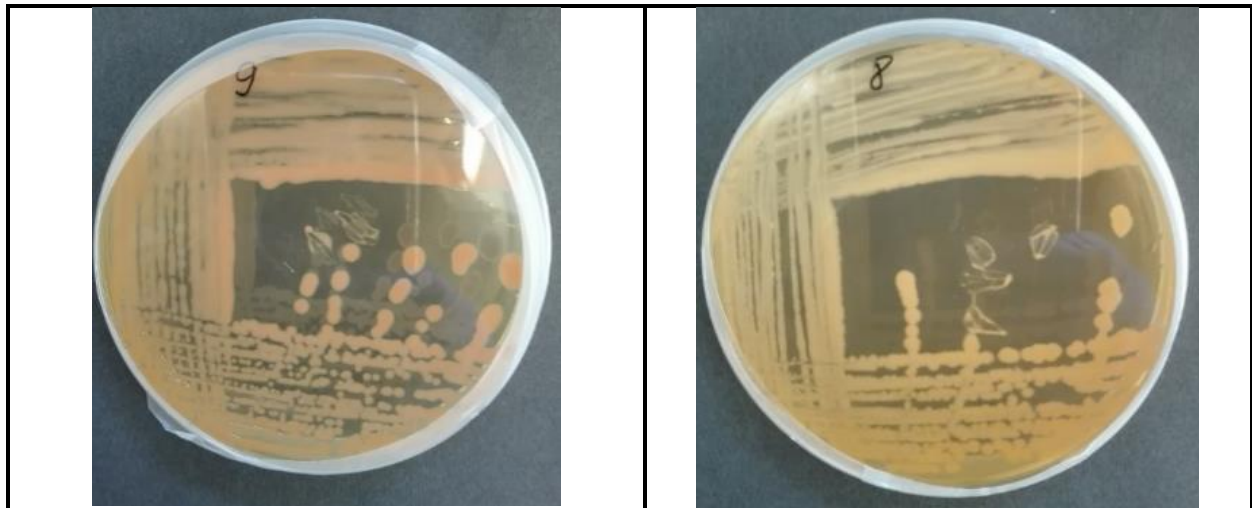
În cazul tulpinilor bacteriene, a fost determinat numărul total de CFU pe gram de substanță uscată al solului, și anume 12846666.67 (CFU/g). Determinarea a fost făcută din inoculum original (suspensia celulară nediluată) răspândit pe plăci PCA.



**Fig. 4.4.** O parte din primele culturi pure izolate

#### 4.2.1.3. Izolarea tulpinilor de drojdie și a ciupercilor

În al doilea caz, pentru izolarea drojdiilor și a ciupercilor, alicotele suspensiei celulare s-au răspândit pe plăci Petri conținând Agar cu Rose Bengal și cu cloramfenicol (RBCA). Au fost izolate în total 4 tulpini de drojdie și 8 tulpini de ciuperci diferite.



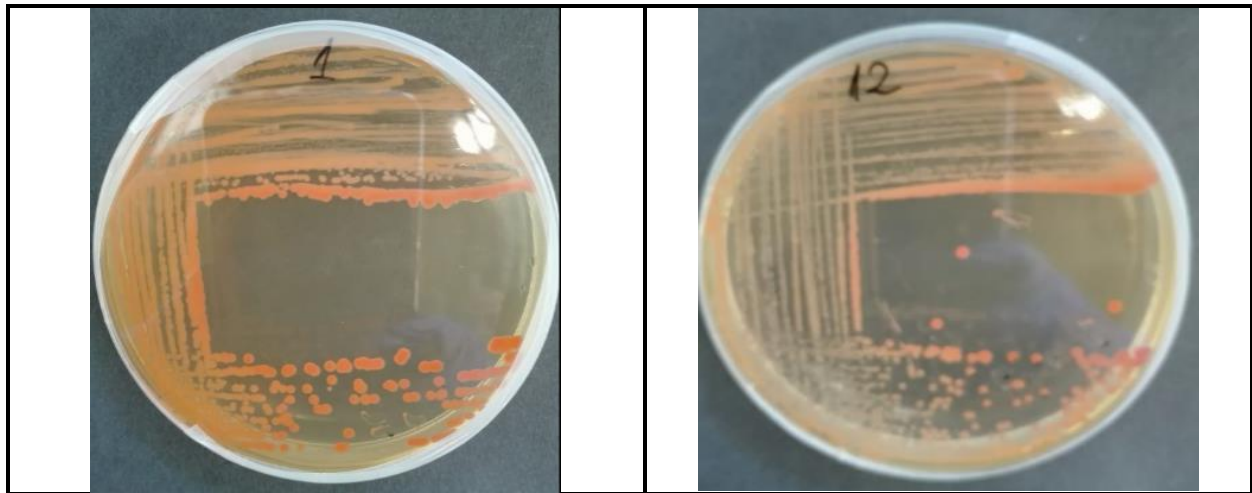
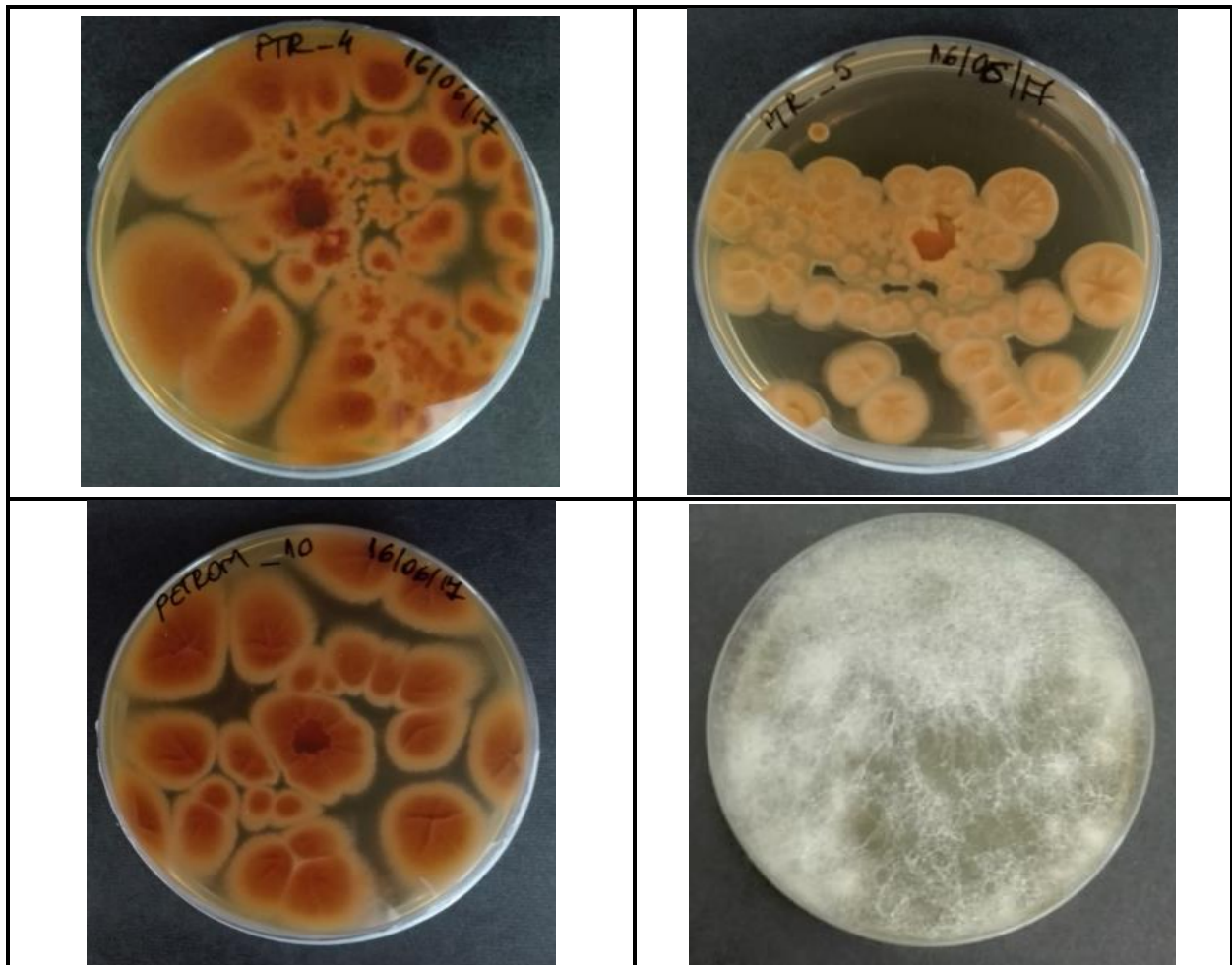
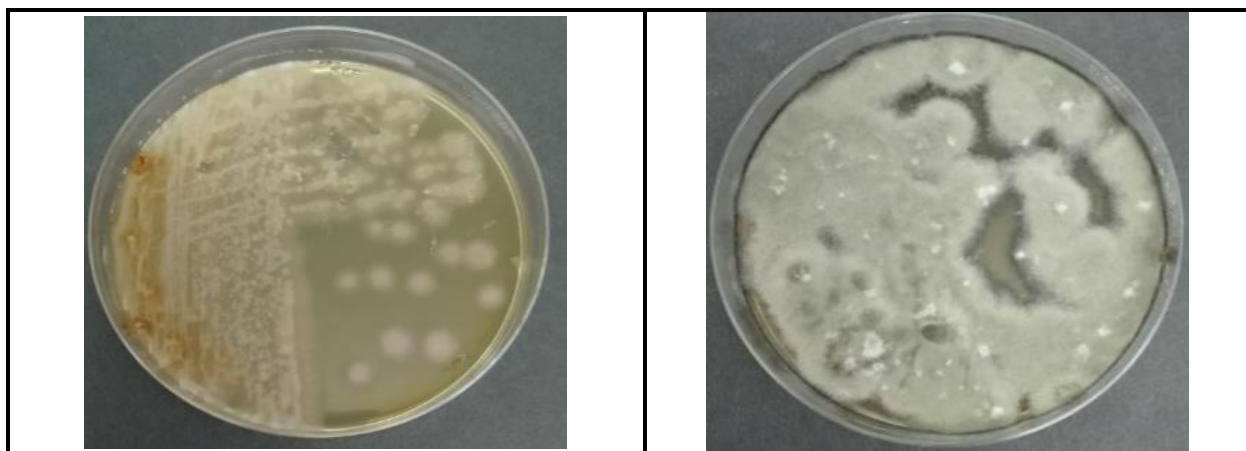


Fig. 4.5. Cele patru tulpini pure obținute de drojdie





**Fig. 4.6.** Diferite tulpini pure de ciuperci obținute

#### **4.2.2 Determinarea tulpinilor microbiene care degradează alcanul (pentru degradarea componentei de TPH)**

În scopul inițierii aplicării procesului de remediere, au fost realizate diferite teste de screening ale bacteriilor, ciupercilor și ale drojdiilor cu scopul de a vedea care dintre microorganismele prezente în proba de sol contaminat sunt cele ce pot degrada compușii toxici, și anume TPH-uri și PAH-uri. Pentru efectuarea testelor au fost utilizate diverse medii (atât mediul lichid, cât și cel solid) pentru a izola diferite microorganisme de degradare a hidrocarburilor.

##### *4.2.2.1. Testul de screening al bacteriilor ce degradează TPH în cultură lichidă*

În scopul identificării coloniei care “consumă” cel mai bine TPH, în 15 tuburi sterile s-au adăugat soluție finală de M9 (soluție de săruri) și dodecan (C12). Fiecare izolat bacterian a fost introdus ulterior în câte un tub și apoi incubat. Creșterea bacteriană a fost monitorizată la fiecare 12 ore utilizând un turbidimetru pe o perioadă de timp de 96 ore.

Două microorganisme (PTRROM\_H și PTRROM\_E) și-au dovedit capacitatea de a degrada dodecanul și vor fi utilizate în continuare pentru experimente.

##### *4.2.2.2. Testul de screening al drojdiilor ce degradează TPH în cultură lichidă*

Pentru screening-ul **culturilor de drojdie**, în vederea investigării capacității microorganismelor de drojdie prezente în sol de a crește în dodecan ca sursă unică de carbon, s-au preparat 4 tuburi conținând soluție finală de M9 și dodecan (C12), la fel ca în cazul screening-ului bacteriilor. Tuburile au fost introduse în agitatorul orbital, iar absorbanta a fost măsurată zilnic, pe o perioadă de 10 zile, cu ajutorul unui spectrofotometru, ca OD600.

În urma monitorizării absorbantei, 2 au dovedit capacități de a crește în dodecan și anume PTROM\_1 și PTROM\_8.

#### *4.2.2.3. Testul de screening al ciupercilor ce degradează TPH în cultură lichidă*

În cazul **ciupercilor**, screening-ul a fost efectuat în flacoane cu soluție finală M9 peste care s-a adăugat dodecan (C<sub>12</sub>). Flacoanele au fost ulterior introduse în agitatorul orbital pentru a stimula creșterea și, după 48 de ore, din fiecare flacon cu inoculum de ciuperci a fost prelevat fiecare inoculum de ciupercă în parte și introdus în câte un flacon.

Dintre cele nouă morfotipuri filamentoase testate, doar două, **PTROM\_11** și **PTROM\_13**, au prezentat o ușoară dezvoltare a biomasei.

### **4.2.3 Determinarea tulpinilor microbiene care degradează HAP-urile**

#### *4.2.3.1. Testul de screening al bacteriilor ce degradează HAP-urile în cultură solidă*

Pentru a găsi cele mai bune microorganisme sau microorganismele care pot degrada unul dintre cele mai toxice componente prezente în HAP-uri, și anume fenantrenul, au fost testate toate cele 15 microorganisme (bacterii). Testele de screening al bacteriilor în vederea identificării acelor microorganisme ce degradează fenantrenul au fost făcute în mediu solid, pe plăci pătrate care conțin soluție de M9 final și Agar.

Și în acest caz, cele 2 microorganisme PTROM\_E și PTROM\_H au prezentat capacități de degradare a fenantrenului.

#### *4.2.3.2. Testul de screening al drojdiilor și ciupercilor ce degradează PAH-urile în cultură solidă*

Screeningul ciupercilor și al drojdiilor în cultură solidă s-a efectuat ca în cazul bacteriilor pe plăci pătrate cu conținut de M9 final și Agar pe care s-a pulverizat fenantren dizolvat în soluție de acetonă.

În urma testelor, 3 ciuperci s-au dovedit a fi pozitive și bune degradante de fenantren, și anume: PTROM\_2, PTROM\_7 și PTROM\_13.

#### *4.2.3.3. Testul de screening pe PDA cu POLY R-478*

În ultimii ani a fost demonstrat că mai multe specii fungice au fost capabile de degradarea HAP-urilor, și de aceea izolatele fungice au fost testate și pentru degradarea hidrocarburilor aromatice utilizând metoda plăcilor de decolorare a colorantului Poly R-478 pe plăci care conțin Poly-R478. Scopul a fost acela de a vedea care izolat fungic este capabil să decoloreze antrachinona poliaromatică Poly-R478, un substrat model pentru a evalua capacitatea de degradare a HAP-urilor.

După efectuarea testelor, 3 izolate fungice au adus rezultate bune, și anume: PTROM\_4, PTROM\_5 și PTROM\_10.

#### 4.2.4. Identificarea tulpinilor și afilierea taxonomică a acestora

În urma testelor de screening au rezultat anumite tulpini pozitive ce pot degrada compuși de TPH și de PAH. Aceste tulpini pozitive au fost selectate pentru identificarea moleculară. Pentru realizarea acestui lucru, ADN-ul a fost extras cu ajutorul Kit-ului microbial DNeasy UltraClean Microbial Kit (Qiagen).

63F(5'CAGGCCTAACACATGCAAGTC3'),1389R(5'ACGGGCGGTGTGTGTACAAG 3') au fost utilizate pentru a amplifica lungimea aproape completă a genei rRNA 16S pentru identificarea **bacteriilor**. ITS1 (5'-TCCGTTGGTGAACCAGCGG-3 ') și primer-ul ITS4 (5'-TCCTCCGCTTATTGATATGC-3') au fost utilizate pentru a amplifica regiunile ITS1 5.8S rDNA și ITS2 [29].

Amplificările au fost efectuate într-un sistem Primus PCR (MWGBiotech, Germania).

##### **Rezultatele izolatelor bacteriene:**

În urma testelor de identificare a rezultat faptul că ambele tulpini **bacteriene** PTROM\_E și PTROM\_H aparțin genului **Pseudomonas**. Conform literaturii de specialitate, genul *Pseudomonas* este reprezentat de mai multe specii, atât de n-alcan și degradanți de PAH, cât și de producători de bio-surfactanți [30].

##### **Rezultatele izolatelor fungice:**

În cazul ciupercilor, două dintre cele 3 tulpini identificate, PTROM\_4 și PTROM\_10 au fost atribuite ca *Aspergillus terreus*. Cel de-al treilea reprezentat al clasei fungice, PTROM\_5, a fost atribuit ca *Penicillium* sp. Tulpinile ce aparțin regnurilor *Aspergillus terreus* și *Penicillium citreonigrum* prezintă un potențial ridicat de bioremediere în experimentele preliminare de degradare a țiteiului [31].

##### **Rezultatele izolatelor de drojdie:**

Două tulpini au fost izolate în cazul drojdiilor, PTROM\_1, atribuit ca *Rhodotripora toruloides* și PTROM\_8, atribuit ca *Yarrowia lypolitica* [29]. Ambele specii de drojdie menționate sunt cunoscute ca buni degradanți atât de alcani, cât și de HAP-uri [31].

#### 4.2.5. Teste de preasamblare a consorțiului

Capacitatea de degradare a hidrocarburilor a fost evaluată odată cu alte activități de interacțiune precum: antagonismul, producția de biosurfactanți, producția moleculelor de semnal de detectare a cvorumului și a anti-cvorumului [29].

##### 4.2.5.1. Testul antagonist

Testele antagoniste efectuate pe medii PCA (Plate Count Agar) au avut scopul de a verifica dacă există o inhibare a creșterii a fiecărui izolat în prezența altor tulpini. În urma testelor care au fost efectuate între tulpinile identificate anterior (bacterii, ciuperci și drojdie) și care au demonstrat capacitatea de degradare a compușilor de dodecan și fenantren, a rezultat faptul că nici o tulpină nu a prezentat un comportament antagonic față de o altă tulpină.

Analizând rezultatele s-a făcut presupunerea că, atunci când vor fi cultivate împreună într-un consorțiu alcătuit din două sau mai multe tulpini, acele tulpini selectate nu vor exercita nici un fel de efect inhibitor prin eliberarea de substanțe antibiotice sau antistatice, una față de cealaltă [28].

##### 4.2.5.2. Testul de producție de biosurfactanți

Pentru testul de producție de biosurfactanți, tehnica de răspândire a uleiului a fost efectuată conform literaturii de specialitate [32].

O tulpina bacteriană (PTROM\_H - *Pseudomonas fluorescens*) și una de drojdie (PTROM\_8 - *Yarrowia lipolytica*) au demonstrat capacitatea de eliberare a surfactanților în mediu. Facilitarea etapei inițiale de interacțiune dintre poluanții de ulei și microorganisme a fost demonstrată în urma acestui test [29].

#### 4.2.6. Pregătirea culturilor pentru experimentele de biostimulare și bioaugmentare

În subcapitolul prezent sunt prezentate pregătirile pentru procesele de bioatenuare, biostimulare și bioaugmentare.

- ❖ Pregătirea mediului final de M9 necesar în procesul de biostimulare
- ❖ Consorții de cultură de îmbogățire necesar în procesul de bioaugmentare
- ❖ Pregătirea microorganismele izolate (PTROM\_H și PTROM\_E - *Pseudomonas Fluorescens* și *Pseudomonas sp.*) necesare în procesul de bioaugmentare

#### 4.2.6.1. Pregătirea microcosmosurilor

14 sticle sterile de câte 500 ml fiecare au fost utilizate pentru simularea microcosmosurilor. Dintre acestea, 4 au fost utilizate pentru microcosmosurile solului inițial, 4 pentru solul EC10 și 8 pentru solul EC20, așa cum se poate observa și în **Tabelul 4.2**.

Umiditatea, fiind un factor cheie, a fost ajustată până la valoarea de 25% pentru a avea aceeași umiditate în toate cele 14 sticle.

**Primul** proces pregătit cu ajutorul microcosmosurilor a fost cel de **bioatenuare** a solului inițial, caz în care nu a mai fost adăugat nimic altceva în sticlele de microcosmosuri în afară de probele de sol.

Cel de-al **doilea** proces este cel de **bioaugmentare** cu conșorii, în care s-a folosit amestecul de conșorii pregătit după rețeta din subcapitolul anterior.

Cel de-al **treilea** caz este **bioaugmentarea** cu microorganismele izolate (PTROM\_E și PTROM\_H).

Un **al patrulea** proces este cel de **biostimulare** pentru care a fost adăugată soluție de M9 final.

**Tabelul 4.2** Microcosmosurile pregătite pentru procesul de bioremediere utilizând solul inițial contaminat

	Proba	Procesul	Perioada
<b>Sol inițial</b>			
1.	Sol	Bioatenuare	50 zile
2.	Sol + M9	Biostimulare	50 zile
3.	Sol + H + E	Bioaugmentare	50 zile
4.	Sol + Mixtură de alcani (C <sub>10</sub> – C <sub>40</sub> ) + Fenantren	Bioaugmentare	50 zile

În **Figura 4.7** se poate observa o parte din microcosmosurile pregătite pentru experiment.



**Fig. 4.7.** Microcosmosuri pregătite-momentul  $t = 0$ , înainte de începerea experimentului

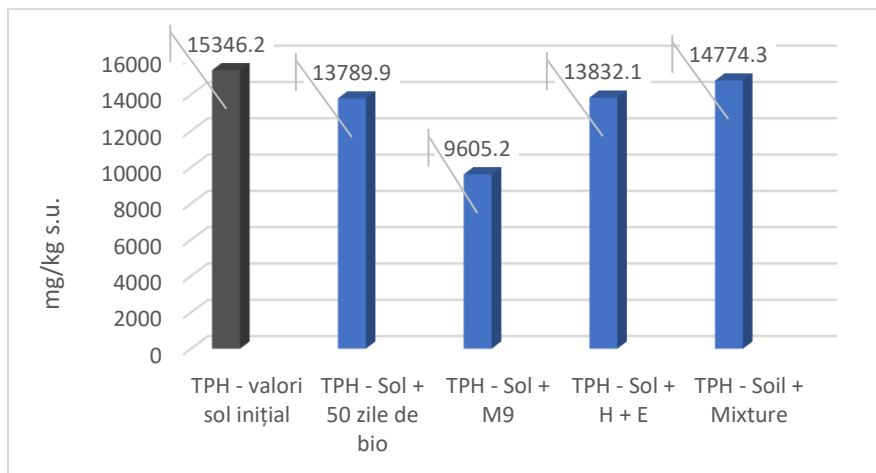
#### 4.2.8 Interpretarea rezultatelor obținute în urma procesului de bioremediere aplicat solului inițial contaminat

După cele 50 de zile, probele de sol din microcosmosuri au fost analizate din punct de vedere chimic pentru a observa procentul de reducere a contaminanților din cele probe de sol inițial contaminat (Tabelul 4.3). Reducerile procentuale sunt calculate pentru valorile contaminanților de interes și anume TPH și PAH-uri.

**Tabelul 4.3 Reducerile procentuale ale TPH și PAH din valorile solul inițial supus proceselor de bioremediere în comparație cu valorile măsurate din solul inițial**

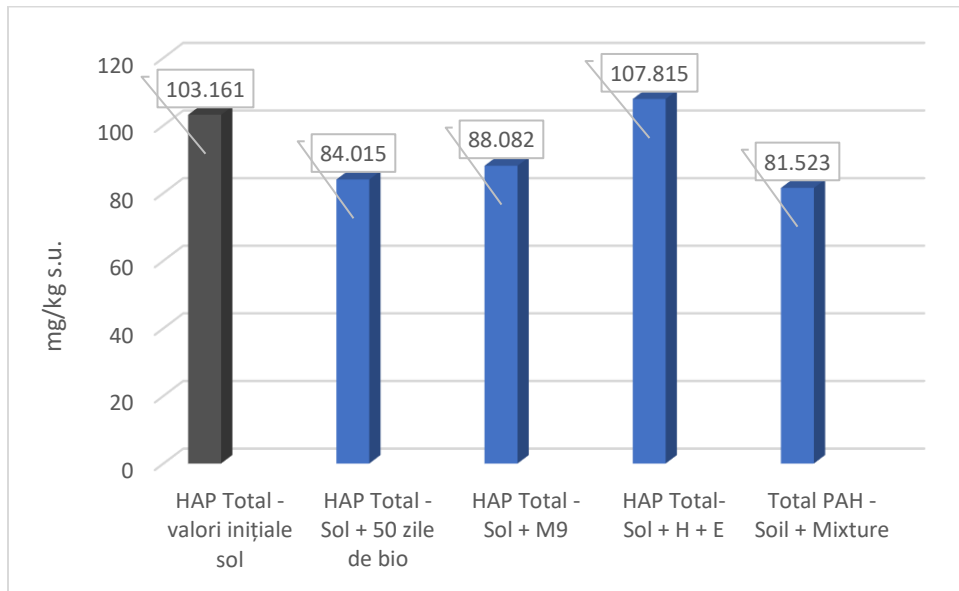
Parametru	U.M.	Valori det. Sol inițial	% Reducerea probei de			
			Sol	Sol + M9	Sol + H + E	Sol + Mixtură
			După BIO50			
Din valorile solului inițial						
TPH/C10 - C40	mg/kg s.u.	15346.2	10.14%	37.41%	9.87%	3.73%
HAP-uri totale	mg/kg s.u.	103.161	18.559%	14.617%	-4.511%	20.975%

În următoarele figuri se vor prezenta diferențele dintre valorile inițiale de TPH și HAP-uri și cele obținute în urma aplicării procesului de bioremediere solului inițial.



**Fig. 4.8.** Evaluarea trendului privind nivelul de concentrații de TPH din solul inițial pentru toate variantele experimentale testate





**Fig. 4.9.** Evaluarea trendului privind nivelul de concentrații de **PAH-uri totale** din solul inițial pentru toate variantele experimentale testate

#### 4.2.7 Concluzii

După cum s-a putut observa în rezultatele prezentate în ultimul subcapitol, aplicarea pe o perioadă de 50 de zile a procesului de bioremediere doar solului contaminat inițial, nu a condus la o scădere uriașă a cantităților de contaminanți.

Însă, constatând activitatea microbiană din sol și deja testând anterior o metodă de decontaminare care nu ar afecta activitatea microbiană, în cadrul cercetării a fost gândită experimentarea unei metode hibride de cuplare a două procese de remediere (EC + BIO) pentru a vedea ce rezultate pot fi obținute.

În cadrul sub-capitolului următor este prezentat experimentul de cuplare a metodelor de electroremediere și bioremediere.

#### 4.3. Cuplarea proceselor de electroremediere și de bioremediere

Factorul decizional pentru a alege o metodă potrivită de decontaminare a unui sol contaminat istoric trebuie să ia în considerare mai multe aspecte pentru a se putea lua o decizie, și anume: timpul necesar procesului, gradul de decontaminare, costurile implicate și altele.

În cazul unei poluări complexe, ideea de a cupla două metode de tratare a fost considerată a fi cea mai adecvată. Procesul de tratare cu care ar putea fi cuplat procedeul de bioremediere este cel de tratare electro-chimică deoarece acesta nu afectează activitatea microbiană, activitate ce trebuie susținută și nu combătută, așa cum a fost deja anterior specificat.

În acest sens, au fost create microcosmosuri cu probe de sol obținute în urma procesului de electroremediere, și anume cu probele de sol EC10, obținute în urma aplicării procesului de

Soluții integrate pentru remedierea siturilor poluate cu produse petroliere

electroremediere timp de 10 zile probei de sol inițial și EC20 obținut în urma aplicării aceluiași proces pe o perioadă de 20 de zile.

#### 4.3.1 Procesele de electroremediere și de bioremediere aplicate probei de sol EC10

În Tabelul 4.4. sunt prezentate tipurile de microcosmosuri create pentru proba de sol EC10.

**Tabelul 4.4 Microcosmosurile pregătite pentru procesul de bioremediere utilizând proba de sol EC10**

	Proba	Procesul	Perioada
<b>Sol EC10</b>			
1.	EC10	Bioatenuare	50 zile
2.	EC10 + M9	Biostimulare	50 zile
3.	EC10 + H + E	Bioaugmentare	50 zile
4.	EC10 + Mixtură de alcani (C <sub>10</sub> – C <sub>40</sub> ) + Fenantren	Bioaugmentare	50 zile

Rezultatele obținute pentru compușii de interes (TPH și PAH) în urma aplicării procesului de bioremediere pe o perioadă de 50 de zile probei de sol EC10 se pot observa în tabelul următor.

**Tabelul 4.5 Evaluarea nivelului de concentrații de poluanți TPH și PAH în solul EC10 supus procesului de bioremediere în comparație cu valoarea inițială**

Nr.	Parametru	U.M.	Valori det. - Sol inițial	Valori det. - Sol EC10	EC10	EC10 + M9	EC10 + H + E	EC10 + Mixtură
					+ 50 zile BIO			
1	TPH/C10 - C40	mg/kg s.u.	15346.2	11933	9282.8	6971.4	9299.4	7350.5
2	HAP-uri totale	mg/kg s.u.	103.161	89.156	43.11	45.157	43.296	34.308

**Tabelul 4.6 Reducerea procentuală a nivelului de concentrații de TPH și HAP Total din solul EC10 supus procesului de remediere în comparație cu valoarea solului EC10 înainte de bioremediere**

Param.	U.M.	Valori det. - Sol inițial	Valori det. - Sol EC10	% Reducerea probei de			
				EC10	EC10 + M9	EC10 + H + E	EC10 + Mixtură
				După BIO50			
				Din valoarea EC10 inițială			
TPH/C10 - C40	mg/kg s.u.	15346.2	11933	22.21%	41.58%	22.07%	38.40%

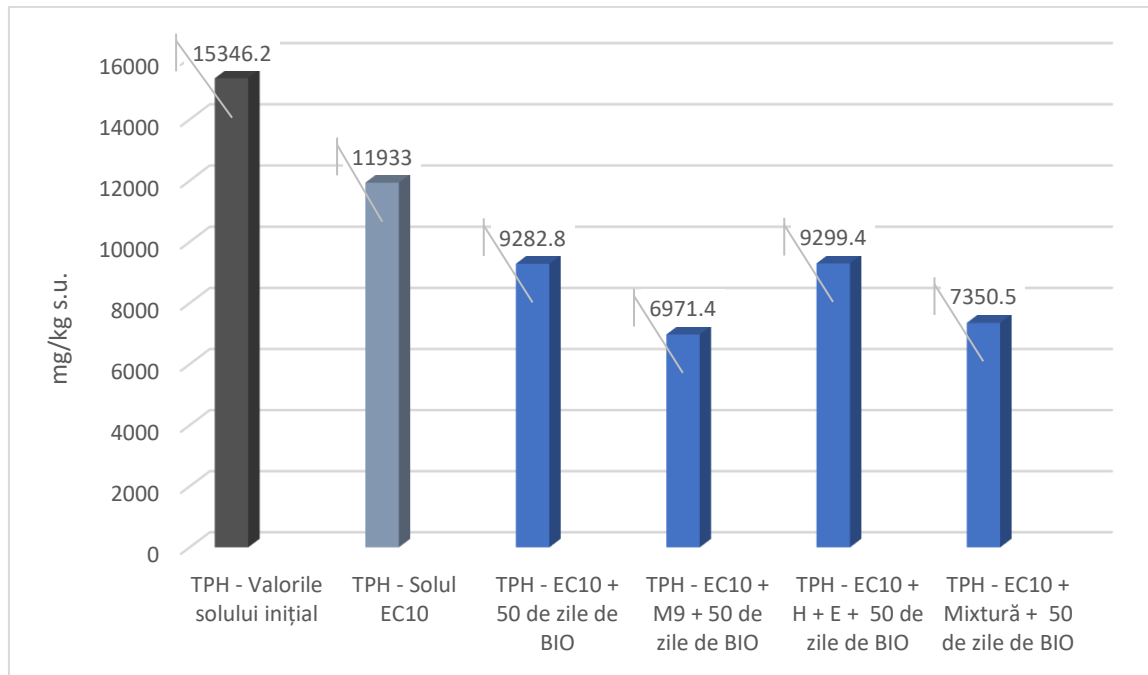
Soluții integrate pentru remedierea siturilor poluate cu produse petroliere

HAP Total	mg/kg s.u.	103.161	89.156	51.65%	49.35%	51.44%	61.52%
-----------	------------	---------	--------	--------	--------	--------	--------

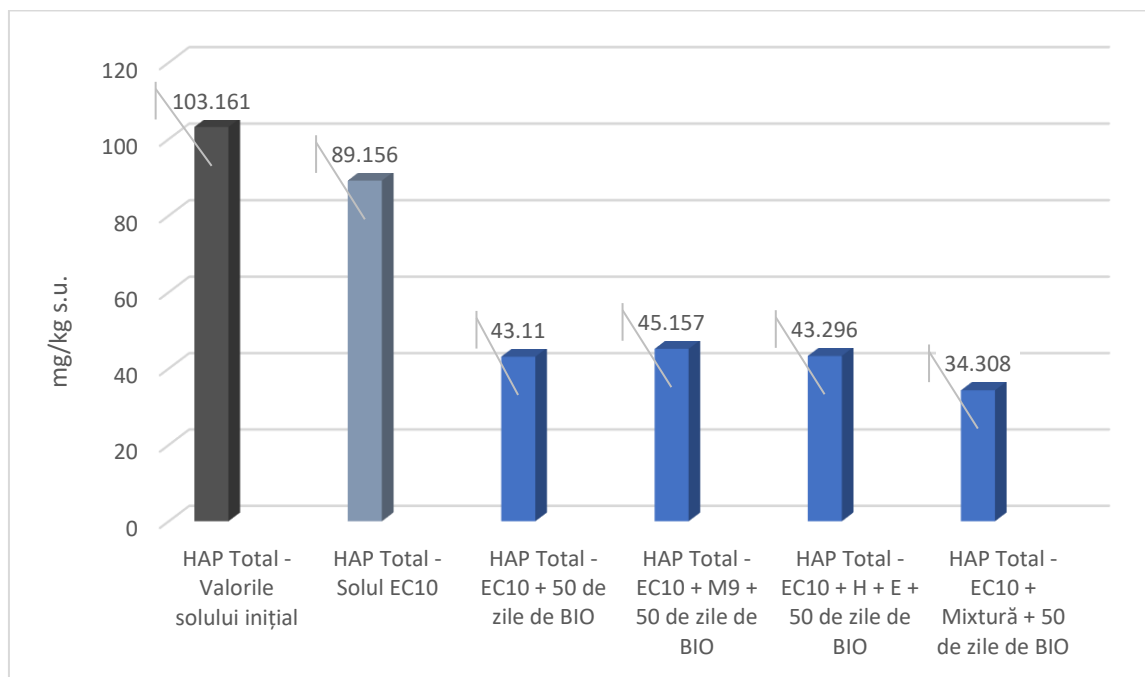
**Tabelul 4.7 Reducerea procentuală a nivelului de concentrații TPH și HAP Total din valorile solului EC10 supus procesului de remediere în comparație cu valoarea solului inițial**

Param.	U.M.	Valori det. - Sol inițial	Valori det. - Sol EC10	% Reducerea probei de			
				EC10	EC10 + M9	EC10 + H + E	EC10 + Mixtură
				După BIO50			
				Din valoarea solului inițial			
TPH/C10 - C40	mg/kg s.u.	15346.2	11933	39.51%	54.57%	39.40%	52.10%
HAP Total	mg/kg s.u.	103.161	89.156	58.21%	56.23%	58.03%	66.74%

În figurile următoare sunt prezentate diferențele dintre valorile inițiale de TPH și HAP-uri și cele obținute în urma aplicării procesului de bioremediere solului EC10.



**Fig. 4.10.** Evaluarea trendului privind nivelul de concentrații de TPH din solul EC10 pentru toate variantele experimentale testate



**Fig. 4.11.** Evaluarea trendului privind nivelul de concentrații de HAP Total din solul EC10 pentru toate variantele experimentale testate

#### 4.3.2. Procesele de electroremediere și de bioremediere aplicate probei de sol EC20

În cazul solului EC20 (obținut în urma aplicării procesului EC solului inițiat pe o perioadă de 20 de zile) au fost gândite mai multe tipuri de microcosmosuri pentru a vedea care tip de proces obține cele mai bune rezultate (Tabelul 4.8).

**Tabelul 4.8** Microcosmosurile pregătite pentru procesul de bioremediere utilizând proba de sol EC20

	Proba	Procesul	Perioada
<b>Sol EC20</b>			
1.	EC20	Bioatenuare	50 zile
2.	EC20 + H + E	Biostimulare	50 zile
3.	EC20 + Mixtură de alcani (C <sub>10</sub> – C <sub>40</sub> ) + Fenantren	Bioaugmentare	50 zile
4.	EC20 + M9	Biostimulare	50 zile
5.	EC20 + H + E + M9	Biostimulare	50 zile
6.	EC20 + Mixtură de alcani (C <sub>10</sub> – C <sub>40</sub> ) + Fenantren + M9	Bioaugmentare	50 zile

Microcosmosurile au fost cuprinse în cadrul procesului de bioremediere pe o perioadă de 50 de zile iar rezultatele pot fi vizualizate în următoarele tabele.

**Tabelul 4.9 Evaluarea nivelului de concentrații de poluanți de TPH și HAP în solul EC20 supus procesului de bioremediere în comparație cu valoarea inițială**

Nr.	Parametru	U.M.	Valori det. - Sol inițial	Valori det. - Sol EC20	EC20	EC20 + H + E	EC20 + Mixtură	EC20 + M9	EC20 + H + E + M9	EC20 + Mixtură + M9
					+ 50 zile de bio					
1	TPH/C10 - C40	mg/kg s.u.	15346.2	8104.25	5504.9	4265.5	5794.3	6000.8	4735.2	3683.4
2	HAP-uri totale	mg/kg s.u.	103.161	89.524	45.221	49.00	52.688	53.571	52.39	42.612

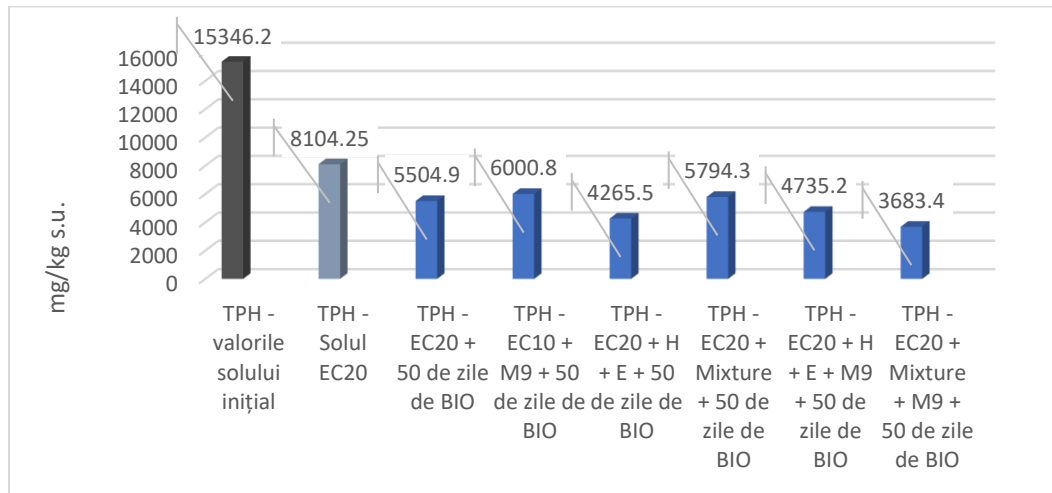
**Tabelul 4.10 Reducerea procentuală a nivelului de concentrații de TPH și HAP Total din solul EC20 supus procesului de remediere în comparație cu valoarea solului EC20 înainte de bioremediere**

Param.	U.M.	Valori det. - Sol inițial	Valori det. - Sol EC20	% Reducerea probei de					
				EC20	EC20 + H + E	EC20 + Mixtură	EC20 + M9	EC20 + M9 + H + E	EC20 + M9 + Mixtură
				După BIO50					
				Din valoarea EC20 inițială					
TPH/C10 - C40	mg/kg s.u.	15346.2	8104.25	32.07%	47.37%	28.50%	25.95%	41.57%	54.55%
HAP Total	mg/kg s.u.	103.161	89.524	49.49%	45.27%	41.15%	40.16%	41.48%	52.40%

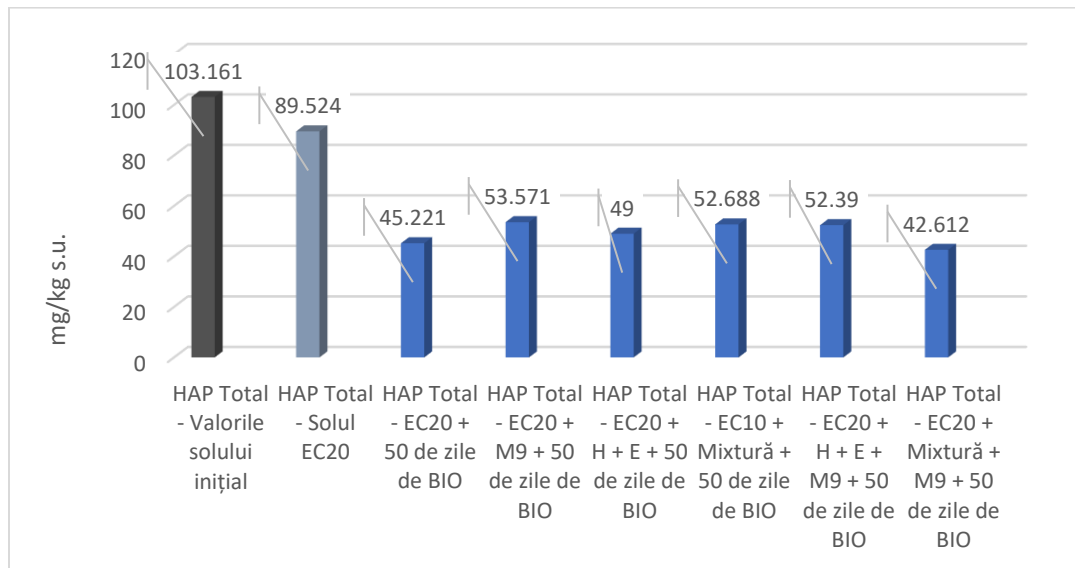
**Tabelul 4.11 Reducerea procentuală a nivelului de concentrații de TPH și HAP Total din valorile solului EC20 supus procesului de remediere în comparație cu valoarea solului inițial**

Param.	U.M.	Valori det. - Sol inițial	Valori det. - Sol EC20	% Reducerea probei de					
				EC20	EC20 + H + E	EC20 + Mixtură	EC20 + M9	EC20 + M9 + H + E	EC20 + M9 + Mixtură
				După BIO50					
				Din valoarea solului inițial					
TPH/C10 - C40	mg/kg s.u.	15346.2	8104.25	64.13%	72.20%	62.24%	60.90%	69.14%	76.00%
HAP Total	mg/kg s.u.	103.161	89.524	56.16%	52.50%	48.93%	48.07%	49.22%	58.69%

În următoarele figuri sunt prezentate diferențele dintre valorile concentrațiilor inițiale de TPH și HAP-uri și cele obținute în urma aplicării procesului de bioremediere solului EC20.



**Fig. 4.12** Evaluarea trendului privind nivelul de concentrații de TPH din solul EC20 pentru toate variantele experimentale testate



**Fig. 4.13** Evaluarea trendului privind nivelul de concentrații de HAP Total din solul EC20 pentru toate variantele experimentale testate

Așa cum se poate observa în **Tabelul 4.9**, cel mai bun rezultat în ceea ce privește reducerea concentrației de TPH a fost obținut în cazul microcosmosului **EC20 + Mixtură + M9**. În urma testelor, valoarea de TPH a scăzut de la 15346.2 mg/kg s.u. (valoarea de TPH din solul inițial), până la 3683.4 mg/kg s.u., scăderea procentuală fiind de 76 %.

Valoarea finală a concentrației de TPH, cea de 3683.4 mg/kg s.u. nu a scăzut sub nicio valoare a pragurilor de alertă și de intervenție (pentru ambele tipuri de folosință, sensibilă, respectiv mai puțin sensibilă) din legislația românească. Însă, trebuie să se țină cont de faptul că, valoarea de TPH din solul EC20 este egală cu 8104.25 mg/kg s.u. și în 50 de zile de bioremediere a scăzut cu 54%. Această scădere conduce la concluzia că, aplicarea procesului de bioremediere pe o perioadă mai lungă ar conduce cu siguranță la rezultatul dorit.

Totodată, în ceea ce privește costurile implicate de un proces mai lung de bioremediere, acestea ar fi ne semnificative deoarece nici un cost suplimentar nu este necesar.



## CAPITOLUL 5

### EVALUAREA SOLUȚIEI INTEGRATE DE REMEDIERE DIN PUNCT DE VEDERE AL CONSUMULUI DE ENERGIE ȘI AL COSTURILOR ECONOMICE

Costurile asociate consumului de energie diferă de la o metodă de remediere la alta. Totodată, acestea depind și de anumiți factori precum: cantitatea de sol contaminat care este supus remedierii, gradul de contaminare, timpul în care se dorește a fi finalizată decontaminarea. În funcție de cele menționate anterior, și în funcție de metoda de tratare aleasă în fiecare caz de decontaminare în parte, aceste costurile de remediere pot varia semnificativ.

În cadrul cercetării experimentale prezente, cele două metode de tratare alese, metoda electrochimică și cea biologică, au fost aplicate unui sol poluat istoric cu un nivel ridicat de contaminare, așa cum a fost prezentat în capitolele anterioare. Acest aspect trebuie luat în considerare deoarece, un procent de contaminare redus, ar fi implicat atât un timp mai redus necesar decontaminării, cât și costuri scăzute.

În mod specific, costurile evaluate în capitolul curent, sunt costuri generate ca urmare a utilizării metodei de tratare electrochimică a solului contaminat. Această alegere se datorează faptului că, această metodă necesită utilizarea energiei electrice în vederea utilizării ei pentru decontaminarea solului poluat, ceea ce generează costuri suplimentare. Spre deosebire de metoda electrochimică, cea de-a doua metodă de decontaminare studiată în cadrul tezei de cercetare (bioremedierea), nu necesită consum de energie în scopul aplicării ei. Singurul consum de energie poate fi asociat pregătirii procesului de bioremediere, atunci când se utilizează diferite echipamente precum agitatorul orbital, turbidimetru, centrifuga, hota cu flux laminar unde se lucrează sub mediu steril, în scopul de a nu contamina probele.

#### 5.1. Consumul de energie

Pe parcursul celor 20 de zile de tratare electrochimică a probei de sol contaminat, intensitatea curentului a fost monitorizată zilnic.

Totodată, consumul de energie a fost monitorizat pe parcursul experimentelor. Pentru măsurarea consumului de energie s-a utilizat un contor de energie electrică, model KGS02-01/1109.

Consumul de energie electrică măsurat la finalul procesului EC10 a fost de 9,93 kWh, iar cel de la finalul procesului EC20 a fost de 14,7 kWh.



## 5.2. Calculul consumului de energie raportat la cantitatea de poluant îndepărtat

În instalația experimentală au fost introduse 6 kg de sol contaminat inițial. Pentru a trata această cantitate de sol, așa cum a fost menționat anterior, 9,93 kWh au fost consumați pe o perioadă de 10 zile de tratament, respectiv 14,7 kWh pe o perioadă de 20 de zile de tratament.

Pentru a calcula consumul de energie necesar fiecărui proces (EC10 și EC20) raportat la cantitatea totală de poluant îndepărtat, în Tabelul 5.1 sunt evidențiate rezultatele obținute cu privire la cantitatea de TPH din sol care a fost îndepărtată cu ajutorul celor două procese (EC10 și EC20), față de valoarea inițială.

**Tabelul 5.1. Cantitatea totală de poluant îndepărtat la finalul proceselor EC10 și EC20**

Cantitatea de TPH din solul inițial	Cantitatea de TPH din solul EC10	Cantitatea de TPH îndepărtată din solul inițial utilizând procesul EC10	Cantitatea de TPH din solul EC20	Cantitatea de TPH îndepărtată din solul inițial utilizând procesul EC20
mg/kg <sub>s.u.</sub>				
<b>15346,2</b>	<b>11933</b>	<b>3413,2</b>	<b>8104,25</b>	<b>7241,95</b>

În continuare este prezentată modalitatea de calcul a consumului de energie aferent aplicării procesului electrochimic, considerând timpul de remediere de 10 și respectiv 20 zile (EC10 și respectiv EC20).

### **EC10**

9,93 kWh : 6 kg (sol inițial în celula electrochimică) = 1,655 kWh/kg sol  
 1,655 kWh/kg sol : 0.0034132 kg poluant = 484,88 kWh / kg

### **EC20**

14,7 kWh : 6 kg (sol inițial în celula electrochimică) = 2,45 kWh/kg sol  
 2,45 kWh/kg sol : 0.00724195 kg poluant = 338,30 kWh / kg

Așa cum este evidențiat anterior, în urma utilizării procesului de electroremediere pe o perioadă de 10 zile (EC10), s-au consumat 1,655 kWh/kg sol. Pentru cantitatea de poluant de TPH eliminată pe parcursul celor 10 zile, 0.0034132 kilograme de poluant, consumul de energie a fost de 484,88 kWh / kg.

Continuând procesul cu încă 10 zile, s-au consumat 2,45 kWh/kg sol. Pe durata celor 20 de zile de tratare, s-au îndepărtat 0.00724195 kilograme de poluant de TPH, în acest caz fiind necesar un consum de energie de 338,30 kWh / kg.

## 5.3. Costurile implicate de consumul de energie pe durata aplicării tratării electrochimice

Conform Eurostat, în primul semestru al anului 2020, prețul în Euro pentru consumul energiei electrice exprimate în kWh în România, pentru consumatorii non casnici este de 0,0890 Euro/kWh, fără taxe incluse, respectiv 0,1265 Euro/kWh, cu taxe incluse [33].

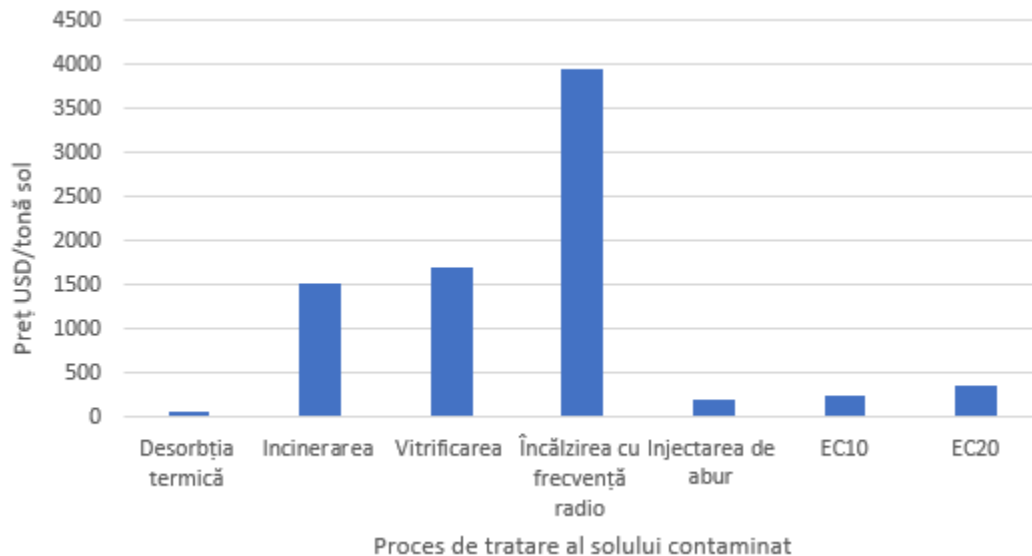
Costurile asociate consumului de energie necesare aplicării procesului EC10, pe parcursul a 10 zile de tratare, sunt de 0,209 EUR/kg sol, respectiv 209,3 EUR/tonă sol (249,10 USD/tonă sol).

În cazul tratării electrochimice pe durata a 20 de zile, EC20, costurile consumului de energie sunt de 0,309 EUR/kg sol, respectiv 309,9 EUR/tonă sol (368,83 USD/tonă).

Conform literaturii de specialitate, costurile generate de alte metode de tratare exprimate în USD/tonă sunt [34]:

- Desorbția termică - între 46 și 99 USD/tonă;
- Incinerarea – între 150 – 2900 USD/tonă;
- Vitrificarea - între 486 – 2900 USD/tonă;
- Încălzirea cu frecvență radio - între 400 – 7500 USD/tonă;
- Injectarea de abur - între 37 – 380 USD/tonă;

În Figura 5.3 se poate observa comparația între media costurilor fiecărui proces în parte prezentat anterior, și costurile implicate de consumul de energie pe durata aplicării tratării electrochimice din cadrul prezentei teze.



**Fig. 5.3.** Comparație între media costurilor diferitelor procese de tratare a solurilor contaminate cu costurile implicate de consumul de energie pe durata aplicării tratării electrochimice

Costurile consumului de energie generate în urma utilizării procesului de electroremediere, așa cum este demonstrat și în lucrarea de față, sunt mai mici decât cele generate de alte procese precum incinerarea, vitrificarea, încălzirea cu frecvență radio. Însă, așa cum au dovedit atât studiile din literatura de specialitate, cât și lucrarea prezentă, în urma aplicării doar a metodei de tratare electrochimică în vederea decontaminării unui sol poluat istoric, pot fi generate costuri mai mari deoarece este implicat un consum mai ridicat de energie. Însă, combinarea acestei metode cu o

Soluții integrate pentru remedierea siturilor poluate cu produse petroliere

metodă biologică și prietenoasă cu mediul (bioremedierea), costurile pot fi diminuate cu mult, iar consumul de energie este redus.

## CONCLUZII

### C.1. Concluzii generale

Scopul principal al studiului a fost acela de a identifica o metodă de depoluare a unui sol contaminat istoric cu produse petroliere care să țină cont atât de gradul de remediere al soluției propuse, cât și de costurile asociate acesteia. Având în vedere concentrația ridicată de TPH prezentă în sol, mai multe strategii de decontaminare au fost considerate. Cercetarea doctorală a fost inițiată cu utilizarea procesului de electroremediere în vederea decontaminării solului poluat. Acest tip de proces a fost utilizat în numeroase cercetări de-a lungul anilor și s-a dovedit a fi unul de succes, mai ales datorită faptului că, după ce contaminanții sunt îndepărtați, solul poate fi în continuare destinat anumitor utilizări (agricole sau neagricole). În urma utilizării procesului electrochimic testat în cadrul lucrării, s-a observat faptul că nivelul de concentrații de contaminanți de TPH din sol a început să scadă semnificativ după 10 zile de la inițierea experimentului. Concentrația de TPH din solul inițial era de 15967,4 mg/kg<sub>s.u.</sub> și, după numai 10 zile în care procesul electrochimic a fost aplicat, a scăzut la valoarea de 11933 mg/kg<sub>s.u.</sub>, înregistrându-se astfel o scădere procentuală de 25% a contaminanților din sol. În continuare, un alt scop al cercetării, a fost acela de a evalua gradul de remediere obținut în urma aplicării procesului de electrochimic pe o durată mai mare de timp. Astfel, proba de sol a fost supusă procesului de electroremediere pentru încă 10 zile (în total 20 de zile). La finalul celor 20 de zile de aplicare a procesului electrochimic (EC20), scăderea procentuală de TPH din sol a fost de 49%, față de valoarea inițială a concentrației de poluant din solul contaminat. Concentrația de TPH a fost practic înjumătățită după ce procesul de electroremediere a fost aplicat pe o perioadă totală de 20 de zile, ajungându-se la o valoare de 8104,25 mg/kg<sub>s.u.</sub>. Rezultă astfel faptul că valoarea concentrației de TPH-uri din solul EC20 depășește încă valorile pragului de intervenție stabilite de Ordinul 756/1997 din România. Se reamcă însă, scăderea semnificativă a concentrației de contaminanți din sol. Mai mult, a fost evaluată și concentrația inițială de PAH-uri prezentă în sol precum și valoarea obținută în urma aplicării metodei electrochimice: de la 103,161 mg/kg<sub>s.u.</sub> (valoarea inițială) s-a ajuns la o concentrație de 89,159 mg/kg<sub>s.u.</sub> după aplicarea procesului timp de 10 zile, și respectiv 89,524 mg/kg<sub>s.u.</sub> după aplicarea procesului pentru 20 de zile.

O a doua metodă luată în considerare în cadrul cercetării a fost bioremedierea. Pentru a determina dacă procesul de bioremediere poate fi aplicat solului cercetat, s-au identificat caracteristicile solului, precum: pH, potasiu, fosfor, etc. Solul a fost în continuare analizat pentru a determina coloniile de bacterii, numărul de ciuperci (fungi) și numărul de drojdii. Chiar dacă în multe cercetări se pune accentul pe bacteriile care degradează contaminanții din sol, prezența ciupercilor și drojdiilor filamentoase în medii poluate cu hidrocarburi este destul de bine cunoscută

și acestea jucând un rol important în procesul de degradare a contaminanților anterior amintiți. Pentru a aplica cu succes metoda de bioremediere, un pas foarte important este acela de a alege tulpinile microbiale adecvate din punct de vedere al calității solului, al caracterizării poluării și al interacțiunilor microbiene. În urma testelor efectuate pe proba de sol s-a dovedit că încărcătura microbiană a solului este una ridicată. Acest lucru a indicat faptul că procesul de bioremediere poate fi aplicat cu succes.

Pentru a identifica cele mai bune metode de decontaminare a solului poluat s-au luat în considerare mai mulți factori precum: costul, timpul de tratare și dacă respectiva metodă este sau nu prietenoasă cu mediul. Metodele principale de tratare care au fost luate în considerare sunt cele două metode amintite anterior, procesul electrochimic și bioremedierea. Cele două metode au fost totodată studiate și din punct de vedere al avantajelor și dezavantajelor. Fiecare metodă aplicată separat prezintă atât avantaje cât și dezavantaje pentru scopul principal la care se dorea să se ajungă la finalul cercetării prezente. Pe de o parte, procesul electrochimic are o durată mai scurtă de timp în care concentrația de poluanți scade promițător, însă un consum mare de energie este necesar pentru a atinge acest scop. Pe de altă parte, aplicând doar bioremedierea ca metodă de tratare, concentrațiile de contaminanți pot fi reduse la un costuri reduse și cu un consum de energie aproape egal cu zero, însă, ca cu o durată de timp destul de mare. Tot în cazul aplicării procesului de bioremediere se mai poate menționa faptul că, atunci când concentrația inițială de poluanți din sol este mai mare, ca și în cazul cercetării curente, durata de decontaminare se prelungește semnificativ.

Cunoscând toate aceste avantaje și dezavantaje și luându-se în considerare și faptul că solul este un sol contaminat istoric având o contaminare complexă, s-a considerat că, o strategie (hibridă) de cuplare a două procese remediere ar putea să ofere rezultatele dorite într-un timp mai scurt și având costuri reduse. Totodată, studiile de specialitate au demonstrat că aplicarea procesului electrochimic nu dăunează activității microbiene aflate în sol, acest lucru reprezentând un mare avantaj al acestui mod hibrid (de cuplare a metodei electrochimice cu cea biologică).

În acest sens, au fost create microcosmosuri cu probe de sol care au fost obținute în urma procesului de electroremediere, și anume cu probele de sol EC10 (obținute în urma aplicării procesului de electroremediere timp de 10 zile probei de sol inițial) și EC20 (obținute în urma aplicării aceluiași proces pe o perioadă de 20 de zile).

Procesul de bioremediere a fost aplicat celor două probe de sol, EC10 și EC20 pe o durată de 50 de zile (bioatenuare). Totodată, în vederea obținerii unor rezultate optime, fiecare probă de sol amintită anterior, a fost supusă și altor tipuri de teste utilizând procesul de bioremediere precum:

- Biostimulare - acolo unde s-au adăugat nutrienți pentru încurajarea creșterii microorganismelor prezente care degradează substanțele chimice
- Bioaugmentare - unde au fost introduse practic specii competente specifice sau consorții de microorganisme în solul contaminat.

În urma utilizării strategiei de cuplare a două procese de remediere, cel mai bun rezultat în ceea ce privește reducerea concentrației de TPH a fost obținut în cazul microcosmosului EC20 + Mixtură + M9. În urma testelor făcute cu această combinație, valoarea de TPH a scăzut de la 15346.2 mg/kg s.u. (valoarea inițială a concentrației de TPH din sol), până la 3683.4 mg/kg s.u., reducerea procentuală fiind de 76 %. Acesta reprezintă un procent semnificativ care a fost obținut în urma tratării solului contaminat cu ajutorul electroremedierii pentru o perioadă de 20 de zile.

Testul a fost continuat cu aplicarea procesului de bioremediere adăugându-se mixtura de alcani și M9 final) pentru o perioadă de 50 de zile. Această valoare nu a scăzut sub valorile pragurilor de alertă, respectiv de intervenție din legislația românească. Însă, valoarea de TPH din solul EC20 este egală cu 8104.25 mg/kg s.u., iar în urma aplicării procesului de bioremediere pe o perioadă de 50 de zile, aceasta a scăzut cu 54%. De aici se poate trage concluzia că, aplicarea procesului de bioremediere pe o perioadă mai lungă ar conduce cu siguranță la rezultatul dorit, fără costuri adiționale.

În ceea ce privește costurile, utilizarea doar a procesului de tratare electrochimică poate genera costuri mai mari decât în cazul în care ar fi combinat cu un alt proces care implică costuri reduse. În lucrarea prezentă, procesul EC10 a generat costuri pentru consumul de energie în valoare de 249,10 USD/tonă sol, iar procesul EC20 în valoare de 368,83 USD/tonă sol. Costurile sunt mai mici față de alte procese de tratare, precum cele termice. Mai mult, un alt avantaj al acestei soluții de remediere este acela că, solul poate fi utilizat în urma tratării electrochimice, spre exemplu, spre deosebire de solul care este supus proceselor termice. Însă, faptul că utilizarea doar a metodei de tratare electrochimică în vederea decontaminării unui sol poluat istoric poate genera costuri mai mari din cauza implicării unui consum mai ridicat de energie, în cadrul cercetării curente a fost propusă strategia cuplării metodei electrochimice cu cea biologică. Mai mult, în ceea ce privește metoda de tratare biologică (bioremedierea), se evidențiază faptul că, această soluție dispune de numeroase opțiuni de creare a diferitelor microcosmosuri. În funcție de capacitatea de degradare, mai multe tipuri de microorganisme pot fi utilizate în vederea tratării unui sol contaminat. Microorganismele precum bacteriile, drojdiile sau ciupercile, pot fi utilizate atât împreună, cât și separat. Utilizând un sol tratat inițial electrochimic pe o durată mai mică de timp, se pot crea diferite tipuri de microcosmosuri cu ajutorul microorganismelor, a nutrienților, etc.

Astfel, în vederea identificării unei metode prietenoase cu mediul pentru tratarea solurilor contaminate cu produse petroliere, și, totodată, pentru a selecta o strategie de remediere care să nu genereze un consum ridicat de energie, și respectiv costuri ridicate, cuplarea metodei electrochimice cu cea biologică, rămâne în continuare o soluție viabilă și de viitor.

## C.2. Contribuții personale

Contribuțiile personale din cadrul acestei cercetări cuprind activitățile experimentale realizate atât în țară, în cadrul Laboratorului de Analiză, Control și Depoluarea Solurilor din cadrul Centrului de Cercetări Avansate pentru Materiale, Produse și Procese Inovative (CAMPUS) al Universității POLITEHNICA din București din cadrul Universității POLITEHNICA din București, cât și cele realizate în cadrul Departamentului de inovare a sistemelor biologice, alimentație și silvicultură DIBAF din cadrul Universității Tuscia, Viterbo, Italia.

În cadrul cercetării doctorale, am reușit să aplic strategia de remediere pentru decontaminarea unui sol contaminat istoric, combinând cu succes cele două metode de tratare, și anume metoda de tratare electrochimică și cea biologică (de bioremediere). Metodele au fost aplicate atât individual, cât și împreună, pentru a observa, în cadrul fiecărui scenariu în parte, valoarea gradului de decontaminare (acesta fiind un punct esențial al cercetării) dar și pentru a ne asigura de faptul că scopul pentru care am ales cercetarea și aplicarea acestei metodei combinate electrochimic-bioremediere, este respectat. Scopul principal este acela de a proteja mediul înconjurător ținând seama de câteva aspecte: timpul de aplicare a fiecărei metode, conservarea

activității microbiene și totodată asigurarea că metodele de tratare sunt prietenoase cu mediul înconjurător.

În cadrul testelor și experimentelor realizate în laborator am pus în aplicare cunoștințele dobândite atât de la mentorii mei, cât și din literatura de specialitate. Totodată, un alt punct importat care trebuie menționat, este acela că am învățat să lucrez într-un domeniu cu totul nou pentru mine, cel de microbiologie și că am pus în aplicare cu succes tot ceea ce am învățat.

### C.3. Perspective de viitor

- ❖ Aplicarea metodei de bioremediere unui sol cu o concentrație inițială redusă de poluanți în sol pentru a observa timpul necesar degradării contaminanților până la valori mai mici decât cele de referință din cadrul legislația în vigoare; compararea timpului necesar degradării contaminanților din solul slab poluat cu timpul necesar degradării contaminanților dintr-un sol cu o poluare mai complexă;
- ❖ Utilizarea mixturii și a soluției de M9 final și pentru un microcosm care conține probă de sol EC10;
- ❖ Aplicarea procesului de bioremediere microcosmosului EC20 + Mixtură + M9 pe o perioadă mai lungă de 50 de zile pentru a observa în cât timp valorile de contaminanți vor scădea sub cele ale pragului de intervenție din Ordinul 756/1997 din România;
- ❖ Utilizarea și a microorganismelor de tip drojdie și ciuperci în diferite scenarii de microcosmosuri.

## BIBLIOGRAFIE

[1] *Marc van Liedekerke, Gundula Prokop, Sabine Rabl-Berger, Mark Kibblewhite, Geertrui Louwagie*, Progress in the management of Contaminated Sites in Europe, 2014, ISBN 978-92-79-34846-4 (pdf) ISSN 1831-9424 (online) doi:10.2788/4658

[2] Agenția Europeană de Mediu, Progress in management of contaminated sites, Created 04 Mar 2014, Published 02 May 2014, Last modified 17 Jan 2019

Website: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/progress-in-management-of-contaminated-sites-3/assessment>

[3] *Panos Panagos, Marc Van Liedekerke, Yusuf Yigini, and Luca Montanarella*, Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network, Journal of Environmental and Public Health Volume 2013 (2013), Article ID 158764, 11 pages.

[4] *Ana Payá Pérez, Natalia Rodríguez Eugenio*, Status of local soil contamination in Europe, 2018, PDF ISBN 978-92-79-80072-6 ISSN 1831-9424 doi:10.2760/093804.

Website: [https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public\\_path/shared\\_folder/doc\\_pub/EUR29124.pdf](https://esdac.jrc.ec.europa.eu/public_path/shared_folder/doc_pub/EUR29124.pdf);

[5] Hotărârea de Guvern HG 683/2015 privind aprobarea Strategiei Naționale și a Planului Național pentru Gestionarea Siturilor Contaminate din România.

[6] Environmental Protection Agency of South Australia (EPA South Australia), Site contamination – Overview fact sheet, 8 December 2016.

[7] "What is Superfund?", United States Environmental Protection Agency, accessed March 2020  
Website: <https://www.epa.gov/superfund/what-superfund>.

[8] *S. Covino, A. D'Annibale, S. R. Stazi, T. Cajthaml, M. Čvančarová, T. Stellab, M. Petruccioli*, "Assessment of degradation potential of aliphatic hydrocarbons by autochthonous filamentous fungi from a historically polluted clay soil", Science of The Total Environment, Volume 505, 1 February 2015, Pages 545–554.

[9] Contaminated Land, United States Environmental Protection Agency, accessed March 2020.  
Website: <https://www.epa.gov/report-environment/contaminated-land>

[10] Soil Contaminants, Soil Science Society of America, accessed March 2020.  
Website: <https://www.soils.org/about-soils/contaminants>

[11] *Guy Schwartz, Eyal Ben-Dor, Gil Eshel*, Quantitative Analysis of Total Petroleum Hydrocarbons in Soils: Comparison between Reflectance Spectroscopy and Solvent Extraction by 3 Certified Laboratories, Applied and Environmental Soil Science Volume 2012 (2012), Article ID 751956, 11 pages;

[12] US EPA (United States Environmental Protection Agency), What are Total Petroleum Hydrocarbons (TPH)?, 2017.

[13] *Tayssir Kadri, Tarek Rouissi, Satinder Kaur Brar, Maximiliano Cledon, Saurabhjyoti Sarma, Mausam Verma*, Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by fungal enzymes: A review, 3 October 2016, Journal of Environmental Sciences 51 (2017) 52 – 74.

[14] Comisia Europeană, Soil, accesat în Martie 2020.

Website: [https://ec.europa.eu/environment/soil/index\\_en.htm](https://ec.europa.eu/environment/soil/index_en.htm)

[15] *Yijia Chen*, Withdrawal of European Soil Framework Directive: Reasons and Recommendations, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing, China, doi:10.5539/jsd.v13n1p1, URL: <https://doi.org/10.5539/jsd.v13n1p1>

Website:

[https://www.researchgate.net/publication/337770618\\_Withdrawal\\_of\\_European\\_Soil\\_Framework\\_Directive\\_Reasons\\_and\\_Recommendations](https://www.researchgate.net/publication/337770618_Withdrawal_of_European_Soil_Framework_Directive_Reasons_and_Recommendations)



[16] Ordinul 135 din 10 februarie 2010 privind aprobarea Metodologiei de aplicare a evaluării impactului asupra mediului pentru proiecte publice și private.

[17] Ordinul 756 din 3 noiembrie 1997 pentru aprobarea Reglementării privind evaluarea poluării mediului.

[18] Legea nr. 74 din 25 aprilie 2019 privind gestionarea siturilor potențial contaminate și a celor contaminate.

[19] Actul Canadian de protecție a mediului, 1999.

Website: [http://www.oas.org/dsd/fida/laws/legislation/canada/canada\\_epa-1999.pdf](http://www.oas.org/dsd/fida/laws/legislation/canada/canada_epa-1999.pdf)

[20] „Deșeurile solurilor contaminate din Australia” (Contaminated soil wastes in Australia), 2014, accesat în Mai, 2020.

[21] *K. Guemiza, L. Coudert, S. Metahni, G. Mercier, S. Besner, J.-F. Blais*, “Treatment technologies used for the removal of As, Cr, Cu, PCP and/or PCDD/F from contaminated soil: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 333, 5 July 2017, Pages 194–214.

Website: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.03.021>

[22] *D. M. Cocârță, D.-M. Dumitru, A.-R. Lăcătușu, A. Badea*, “Evaluation of bioremediation efficiency in crude-oil contaminated soils”, 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, 2 - 5 November, 2016, SGEM Vienna GREEN 2016, Austria, Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining - Conference Proceedings, Volume IV, pp. 103 - 110, ISBN 978-619-7105-80-3, ISSN 1314-2704.

Website: DOI 10.5593/sgem2016HB14

[23] *Z.-Y. Dong, W.-H. Huang, D.-F. Xing, H.-F. Zhang*, “Remediation of soil co-contaminated with petroleum and heavy metals by the integration of electrokinetics and biostimulation”, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 260, 15 September 2013, Pages 399-408.

Website: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.003>

[24] *Mohammed A. Karim*, Electrokinetics and soil decontamination: concepts and overview

Website: [http://www.jese-online.org/Articles/OLF/jESE\\_0054\\_SI\\_EEC.pdf](http://www.jese-online.org/Articles/OLF/jESE_0054_SI_EEC.pdf)

[25] *Reinout Lageman, Lisbeth M. Ottosen, Alexandra B. Ribeiro*, Electrochemical remediation of CCA polluted soil

Website: <https://www.lambdaconsult.com/downloads/er-cca.pdf>

[26] *María S. Vásquez-Murrieta, Oscar J. Hernández-Hernández, Juan A. Cruz-Maya, Juan C. Cancino-Díaz and Janet Jan-Roblero*, Approaches for Removal of PAHs in Soils: Bioaugmentation, Biostimulation and Bioattenuation, Submitted: March 8th 2016Reviewed: June 23rd 2016Published: December 21st 2016, DOI: 10.5772/64682.

Website: <https://www.intechopen.com/books/soil-contamination-current-consequences-and-further-solutions/approaches-for-removal-of-pahs-in-soils-bioaugmentation-biostimulation-and-bioattenuation>

[27] *Christopher Chibueze Azubuiké, corresponding author Chioma Blaise Chikere, and Gideon Chijioke Okpokwasili*, Bioremediation techniques—classification based on site of application: principles, advantages, limitations and prospects, *World J Microbiol Biotechnol.* 2016; 32(11): 180, Published online 2016 Sep 16. doi: 10.1007/s11274-016-2137-x.

Website: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5026719/>

[28] Decretul Legislativ nr. 152 din 3 aprilie 2006 (Legislative Decree No. 152 from April 3, 2006, Environmental Regulations), publicat în Gazzetta Ufficiale nr. 88 din 14 Aprilie 2006.

[29] *D.M. Cocarta, D.M. Dumitru, L. Pesciaroli, M. Felli, B. Raduly & S. Crognale*, (2019): Cultivable Hydrocarbonoclastic Microbial Community from Historically Polluted Soil: Tests for Consortium Development, Soil and Sediment Contamination: An International Journal, DOI: 10.1080/15320383.2019.1578335.

[30] *Das, N. and Chandran, P.* 2011. Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: An overview. *Biotechnol. Res. Int.* 2011, 1–13.

[31] *Bovio, E., Gnani, G., Prigione, V., Spina, F., Denaro, R., Yakimov, M., Calogero, R., Crisafi, F., and Varese, G. C.* 2017. The culturable mycobiota of a Mediterranean marine site after an oil spill: Isolation, identification and potential application in bioremediation. *Sci. Total Environ.* 576, 310–318. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.10.064.

[32] *McGenity, T. J., Folwell, B. D., McKew, B. A., and Sanni, G. O.* 2012. Marine crude-oil biodegradation: A central role for interspecies interactions. *Aquat. Biosyst.* 8, 10. doi:10.1186/2046-9063-8-10;

[33] Electricity prices for non-household consumers - bi-annual data (from 2007 onwards), Eurostat. Accesat: 2021

[https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg\\_pc\\_205/default/table?lang=en](https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/nrg_pc_205/default/table?lang=en)

[34] *Julia E. Vidonish, Kyriacos Zygourakis, Caroline A. Masiello, Gabriel Sabadell, Pedro J.J. Alvarez,* Thermal Treatment of Hydrocarbon-Impacted Soils: A Review of Technology Innovation for Sustainable Remediation,

Website: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095809917300796?fbclid=IwAR2XXKq4HXPb0DoyRcTjFo8EKUqCFovMtJlr2RurP9TtFzF3lpI4jTiSg-8>