



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00911

(22) Data de depozit: 04.12.2012

(41) Data publicării cererii:  
30.07.2014 BOPI nr. 7/2014

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU ECOLOGIE  
INDUSTRIALĂ,  
STR. DRUMUL PODUL DÂMBOVIȚEI  
NR. 71-73, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• ȘTEFĂNESCU MIHAI,  
BD. 1 DECEMBRIE 1918 NR. 68, BL. U25,  
SC. 1, ET. 6, AP. 60, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;

• BUMBAC COSTEL, STR. BĂRSĂNEȘTI  
NR.6, BL. 154, SC.2, AP.68, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• CRISTEA IONUȚ,  
ALEEA CETATEA VECHIE NR. 2, BL. 41,  
SC. 3, ET. 3, AP. 55, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• NICOLAU MARGARETA,  
ȘOS. GIURGIULUI NR. 125, BL. 4A, SC. 2,  
ET. 6, AP. 53, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• COSMA CRISTIANA,  
STR.SERG.LĂȚEA GHEORGHE NR.18,  
BL.C 37, SC.A, ET.6, AP.40, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU COMBINAT CHIMIC ȘI BIOLOGIC DE  
REMEDIERE A SOLURILOR POLUATE CU PESTICIDE  
ORGANOCOLORATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de remediere a solurilor poluate cu pesticide organoclorurate, din categoria poluanților organici persistenți, de tipul izomerilor hexaclorciclohexanului (HCH), diclordifeniltricoretan (DDT) și derivaților acestuia, diclordifenildicoretan (DDD) și diclordifenildicloretenă (DDE). Procedeu conform invenției constă în aceea că solurile contaminate cu pesticide organoclorurate sunt tratate *ex-situ* sau On-site în trepte, prin combinarea procesului de oxidare chimică cu peroxid de hidrogen constând din soluție 5...20%, în funcție de gradul de contaminare, sau peroxid de hidrogen în combinație cu peroxid de calciu, în cazul solurilor acide în doze variabile pe domeniul 30...100 x necesarul stoechiometric, introduse periodic în 12 porții la interval de 2 h, în prezență de catalizator

pe bază de fier bivalent în doze de 10...50 mg Fe<sup>2+</sup>/kg sol uscat, introdus în 2 porții la interval de 12 h, urmată de remediere biologică secvențială, cu adaos de sursă suplimentară de carbon, tip melasă, în doze de 10...50 g/kg sol uscat, în funcție de gradul de poluare, în cicluri de bioremediere succesive, timp de maximum 5 luni, obținându-se eficiențe globale de îndepărtare pesticide de peste 90%, fiecare ciclu de bioremediere cuprinzând o succesiune de faze cu condiții aerobe sau anaerobe, durata fazei aerobe variind între 3 și 10 zile, iar durata fazei anaerobe variind între 6 și 20 de zile, în funcție de tipul și gradul de contaminare, precum și de intensitatea treptei chimice de oxidare.

Revendicări: 7

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



a 2012 00911  
04.12.2012

## PROCEDEU COMBINAT CHIMIC ȘI BIOLOGIC DE REMEDIERE A SOLURILOR POLUATE CU PESTICIDE ORGANOCLORURATE

Invenția se referă la un procedeu combinat chimic și biologic de remediere a solurilor poluate cu pesticide organoclorurate care aparțin categoriei de poluanți organici persistenți (POPs)

Reprezentanții principali ai grupeii pesticidelor organoclorurate au fost  $\gamma$  hexaclorciclohexanul ( $\gamma$  HCH, lindan) și diclordifeniltriclorețanul (DDT), a căror fabricație s-a sistat datorită problemelor legate de toxicitatea acestora față de elementele de faună și floră. Sursele potențiale de contaminare a solurilor cu pesticide sunt reprezentate de depozitarea necontrolată de deșuri/reziduuri.

Hexaclorciclohexanul (HCH) este un amestec de stereo izomeri,  $\gamma$ HCH fiind cel mai cunoscut datorită utilizării ca pesticid în agricultură (lindan). Deși în România nu se mai fabrică de mult timp lindan și DDT, izomerii inactivi ai HCH-ului sunt încă prezenți în sol, sedimente și apă în apropierea depozitelor sau a fostelor instalații de fabricație.

Limitele de concentrație ale acestor poluanți în sol, funcție de calitatea și destinația acestuia sunt reglementate la noi în țara de Ordinul 756/1997 (tabelul 1).

**Tabel 1** Limite de concentrație conform Ordin 756/1997

Nr. crt.	Izomeri HCH	$\mu\text{g}/\text{kg}$ s.u.				
		Valori normale	Prag alertă		Prag intervenție	
			Folosințe sensibile	Folosințe mai puțin sensibile	Folosințe sensibile	Folosințe mai puțin sensibile
1	$\alpha$ HCH	2	100	300	200	800
2	$\beta$ HCH	1	50	150	100	400
3	$\gamma$ HCH	1	20	50	50	200
4	$\delta$ HCH	1	50	150	100	400
5	$\Sigma$ HCH	5	250	750	500	2000
6	DDT	50	250	750	500	2000
7	DDE	50	250	750	500	2000
8	DDD	50	250	750	500	2000
9	$\Sigma$ DDT	150	500	1500	1000	4000

La nivel mondial există metode **fizico-chimice și biologice** de remediere a solurilor poluate cu pesticide organoclorurate.

Principalele tehnici **fizico-chimice** de remediere pentru îndepărtarea/degradarea pesticidelor din sol sunt: spălarea solului, extracția cu vapori, solidificarea/stabilizarea, tratarea termică, oxidarea chimică ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ , foto-Fenton, persulfat de sodiu activat), reducerea chimică (tehnologiile zero-valent metal -  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Mg}^0/\text{Pd}^{4+}$ ) [1,2,3].

Pesticidele organoclorurate, ca DDT și HCH pot fi, conform datelor de literatură, îndepărtate din sol prin stimularea microorganismelor, prin combinarea proceselor oxice cu anoxice și aplicarea acestei strategii de bioremediere până la îndepărtarea prin mineralizare a pesticidului din sol. În etapa anaerobă, pesticidul este declorurat iar produșii intermediari de metabolism care rezultă sunt oxidați în etapa următoare, aerobă [4]. Studiile de laborator au arătat că **bioremedierea** este realizată în special prin stimularea consorțiilor de microorganisme izolate din mediile naturale puternic poluate. Bacteriile izolate cu capacitate de degradare a POPs aparțin genurilor *Escherichia*, *Enterobacter*, *Klebsiella*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Pandoraea*, *Flavobacterium* și *Arthrobacter* [5]. Datele de literatură privind bioremedierea solurilor poluate cu pesticide organoclorurate (HCH, DDX) sunt numeroase comparativ cu cele referitoare la remedierea prin procedee fizico-chimice, fiind cunoscute deja aplicații la scară industrială în special pentru tehnologiile ex-situ. Procesul de remediere este un proces complex, de durată, care necesită alternarea condițiilor anaerobe cu cele aerobe precum și prezența unui cosubstrat pentru dezvoltarea/creșterea microorganismelor responsabile de biodegradarea poluanților organoclorurați [6,7].

Este cunoscută utilizarea combinată a proceselor de reducere chimică (utilizând fier zerovalent) și biologică pentru remedierea acviferelor poluate cu diferiți contaminanți [8]. Dezavantajele procedeeului de remediere bazat pe combinarea reducerii cu Fe zerovalent și remediere biologică în sistem anaerob-aerob constau în:

- Durata mare a procesului de remediere chimică de minim 1 lună, funcție de nivelul de poluare și respectiv gradul de contaminare;
- Lipsa informațiilor privind eficiența de reducere în cazul prezenței simultane a poluanților persistenți de tip HCH și DDT la nivele comparabile de concentrații (zeci mg/kg sol uscat)

Procedeul de remediere a solurilor poluate cu pesticide organoclorurate, conform invenției înlătură dezavantajele menționate prin aceea că se asigură decontaminarea solului în cazul prezenței simultane a izomerilor HCH și derivaților DDT, în concentrații variabile de ordinul mg/kg sol uscat ... zeci mg/kg sol uscat, prin combinarea procesului de oxidare chimică cu peroxid de hidrogen (soluție de concentrație 5% ... 20%) în doze variabile pe domeniul 30 ... 100 x necesarul stoichiometric, introduse periodic în 12 porții la intervale de 2 ore, în prezență de catalizator pe bază de fier bivalent în doze de 10 ... 50 mg Fe<sup>2+</sup>/kg sol uscat, introduse în 2 porții la intervale de 12 ore, urmată de remediere biologică secvențială, cu adaos de sursă suplimentară de carbon, tip melasă, în doze de 10 ... 50 g/kg sol uscat (în funcție de gradul de poluare) în cicluri de tratare biologică ce cuprind o succesiune de faze aerobe și anaerobe, durata fazei aerobe variind între 3 și 10 zile iar durata fazei anaerobe variind între 6 și 20 de zile (în funcție de tipul și gradul

de contaminare precum și de intensitatea treptei chimice de oxidare), timp de maxim 5 luni, obținându-se eficiențe totale de îndepărtare pesticide de peste 90%.

Avantajele procedurii, conform invenției, sunt următoarele:

- Reacțiile de oxidare catalitică ale izomerilor HCH și derivaților DDT cu peroxid de hidrogen în prezență de ioni feroși decurg cu viteză ridicată, conducând la scurtarea timpului de degradare comparativ cu procesul chimic de reducere în prezență de fier zerovalent;
- Dozarea controlată a peroxidului de hidrogen pe toată durata procesului asigură utilizarea eficientă a oxidantului în procesul de oxidare degradativă a poluanților. În cazul solurilor acide se poate utiliza ca agent oxidant și peroxidul de calciu în combinație cu peroxidul de hidrogen, având rol suplimentar de corecție pH în domeniul admis pentru procesele biologice din secvențele ulterioare.
- Dozarea catalizatorului solubil influențează pozitiv procesul de degradare a derivaților DDT.
- Operarea la pH-ul solului favorizează procesele ulterioare de degradare biologică a pesticidelor remanente și a intermediarilor de oxidare, în secvențe aerobe-anaerobe, în prezență de sursă adițională de carbon (melasă) – biostimulator pentru creșterea microbiană și cosubstrat în procesul de degradare a poluanților;
- Procesul secvențial aerob-anaerob condus în condiții optime de stimulare a consorțiilor bacteriene specifice (umiditate, concentrații nutrienți, concentrație oxigen) poate asigura îndepărtarea avansată, până la mineralizare, a pesticidelor organoclorurate.
- Nu se aduce aport de poluare secundară;
- Procedeu adaptabil la fiecare tip de sol;
- Dotări de infrastructură minime (reactoare deschise, omogenizare mecanică);
- Operare ușoară;
- Randamente ridicate de îndepărtare poluanți (>90%)
- Posibilitate de automatizare;
- Posibilitate de conversie la remediere in-situ.

În continuare se prezintă un **exemplu de remediere** a unei probe de sol poluată cu pesticide organoclorurate (izomeri HCH și derivați DDT) prin procedeu propus, conform invenției.

Experimentul a fost realizat, în condiții de laborator utilizând 5 kg de sol contaminat cu izomeri HCH și derivați DDT. Proba supusă experimentelor de oxidare a avut următoarele caracteristici fizico-chimice:  $\alpha$ HCH-2997  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u.,  $\beta$ HCH-38929  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u.,  $\gamma$ HCH-728  $\mu\text{g}/\text{kg}$

s.u.,  $\delta\text{HCH}$ -57  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u.,  $\Sigma\text{HCH} = 42711$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u., DDE-20700  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u., DDD-21600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u., DDT-22312  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u.,  $\Sigma\text{DDX} = 64612$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u.; Solul contaminat a fost adăugat în vasul de experimentare, și s-a corectat umiditatea probei până la 40%.

Treapta fizico-chimica de tratare a solului începe cu adăugarea catalizatorului  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – în doză totală = 50  $\text{mgFe}^{2+}/\text{kg}$  sol uscat, sub formă de soluție de concentrație 5g/L, în 2 porții egale. Prima porție de soluție catalizator (125 mL) a fost adăugată în proba de sol contaminat și s-a omogenizat timp de 15 minute după care s-a adăugat, sub agitare, soluția de peroxid de hidrogen (20%) în porții de câte 54 mL, la fiecare 2 ore, timp de 12 ore. După primele 12 ore de reacție se adaugă încă o porție de catalizator, respectiv 125 mL soluție 5g/L  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ , se agită și ulterior se continuă cu dozarea oxidantului – peroxid de hidrogen - soluție de concentrație 10%, respectiv 108 mL/porție, în 6 porții egale, din două în două ore, timp de 12 ore. Procesul de oxidare cu peroxid de hidrogen în prezență de catalizator de  $\text{Fe}^{2+}$ , după un timp de reacție de 24 ore permite, prin degradare oxidativă, obținerea unor randamente de îndepărtare de peste 50 % ( $\text{HCH}_{\text{total}} = 54\%$ ,  $\text{DDX}_{\text{total}} = 57\%$ ). Prezența catalizatorului de  $\text{Fe}^{2+}$  asigură dublarea randamentului de îndepărtare a derivaților DDT, obținut în absența acestuia. În figura nr.1 se prezintă comparativ evoluția randamentelor de îndepărtare a pesticidelor organoclorurate prin oxidare cu peroxid de hidrogen la doze de 100x doza stoichiometrică, în absența și în prezența catalizatorului  $\text{Fe}^{2+}$ , la pH-ul inițial al solului, după 24 ore de reacție.

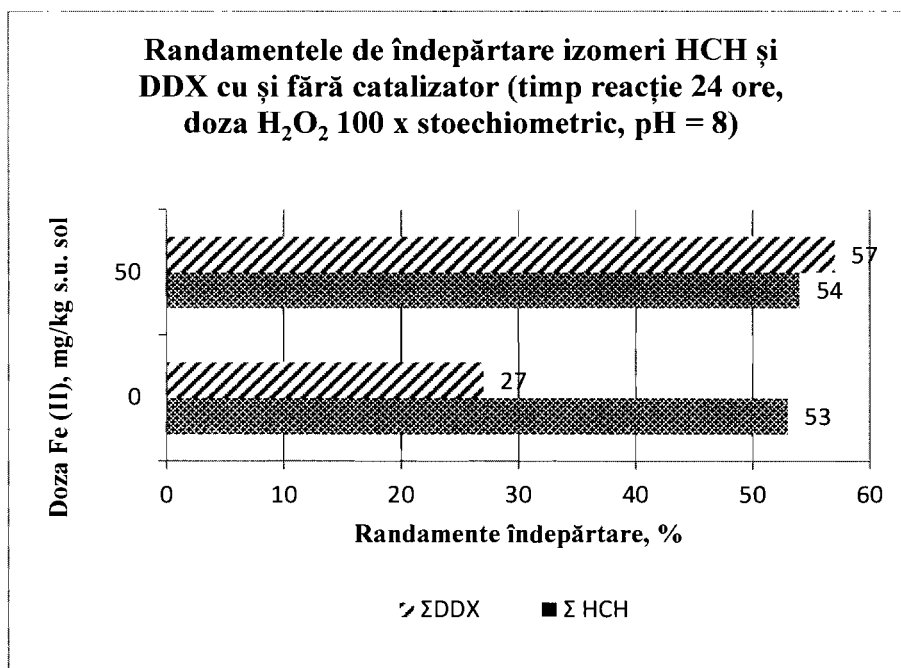


Fig. 1 Eficiența treptei de remediere fizico-chimică

Procesul de oxidare chimică permite degradarea parțială a structurilor de baza ale pesticidelor organoclorurate, favorizând astfel dezvoltarea microorganismelor și procesul de biodegradare din treapta a doua pentru remedierea solului tratat fizico-chimic (umiditate 50%).

**Procesul biologic** decurge în cicluri aerobe-anaerobe, fiecare ciclu cuprinde o succesiune de 2 faze cu condiții aerobe și respectiv anaerobe, durata fazei aerobe variind între 3 și 10 zile iar durata fazei anaerobe variind între 6 și 20 de zile, în funcție de tipul și gradul de contaminare precum și de intensitatea treptei chimice de oxidare, timp de maxim 5 luni. Pentru exemplul de față, având în vedere concentrațiile remanente de  $\Sigma\text{HCH} = 19647 \mu\text{g/kg s.u.}$  și  $\Sigma\text{DDX} = 27783 \mu\text{g/kg s.u.}$ , s-au utilizat cicluri succesive a câte 15 zile din care 5 zile în condiții aerobe (solul supus tratării este amestecat timp de 2 ore zilnic) și 10 zile în condiții anaerobe (solul nu este amestecat), timp de 5 luni cu dozare de substrat organic (melasă sub formă de soluție apoasă 10%) în 5 porții (o dată/luna câte 10 g melasă/kg sol uscat) la începutul fazei aerobe cu asigurarea omogenizării corespunzătoare – doză totală utilizată - 50 g/ kg sol uscat.

Adăugarea de substrat organic biodegradabil – melasă – a avut ca efect stimularea activității microorganismelor. Astfel, numărul total de bacterii a crescut exponențial de la  $7 \times 10^3$  la  $9,4 \times 10^7$  în primele 2 luni de experimentare și a scăzut treptat spre sfârșitul lunii a 5-a până la  $1,6 \times 10^5$  (figura 2.)

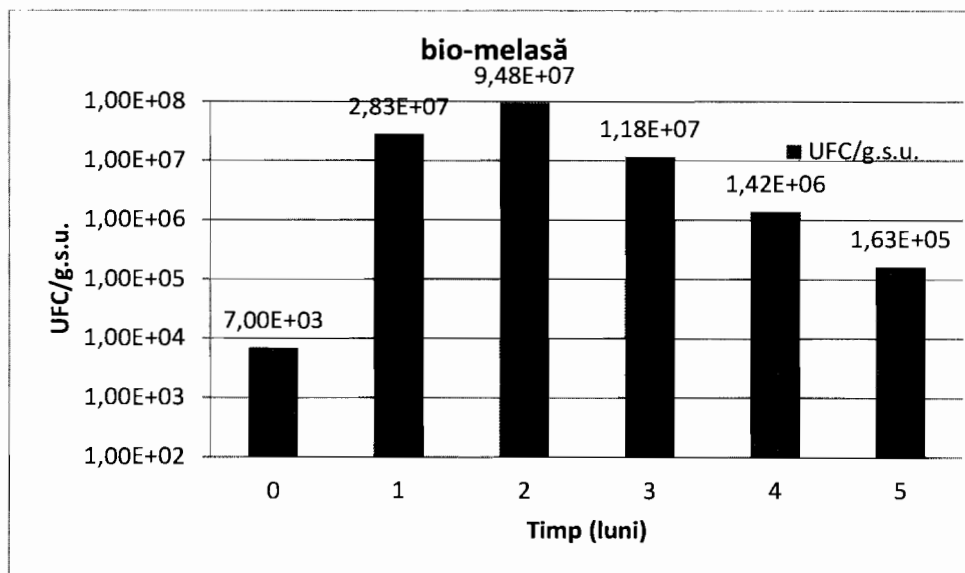


Fig.2. Evoluția în timp a numărului de bacterii din probă

Rezultatele experimentale privind evoluția concentrațiilor de izomeri HCH în treapta de bioremediere cu melasă (biostimulare) sunt reprezentate grafic în figurile 3 și 4 (lindan și respectiv  $\Sigma\text{HCH}$ ).

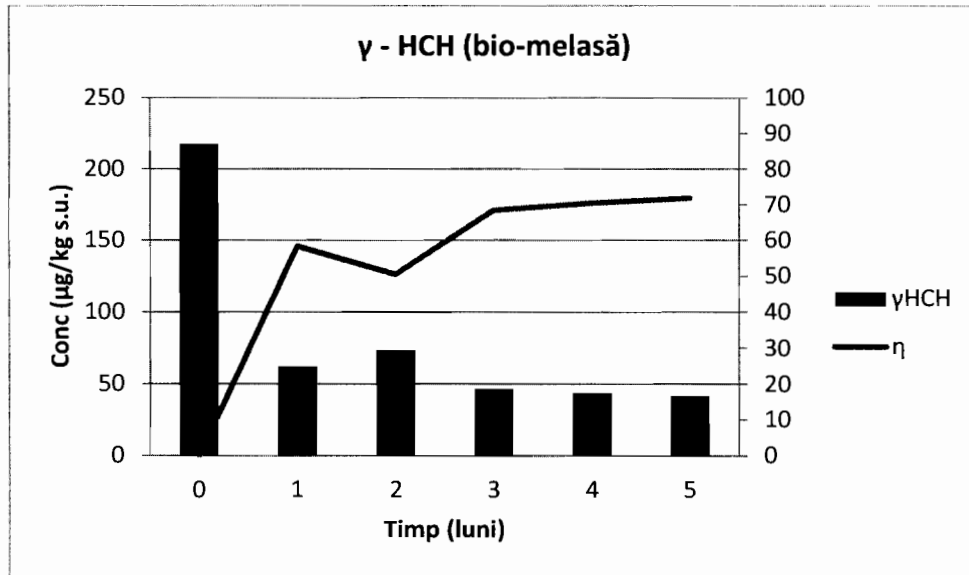


Fig.3 Eficiența treptei de remediere biologică asupra îndepărtării izomerului  $\gamma$ HCH (lindan)

Izomerul  $\gamma$ -HCH, aflat inițial în concentrația cea mai mică (218  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{s.u.}$ ) a fost metabolizat ușor de microorganismele existente în sol, concentrația acestuia atingând valoarea de 48  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{s.u.}$  după 3 luni, valoare situată sub nivelul pragului de intervenție (50  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{s.u.}$  pentru folosințe sensibile) conform HG 756/1997;

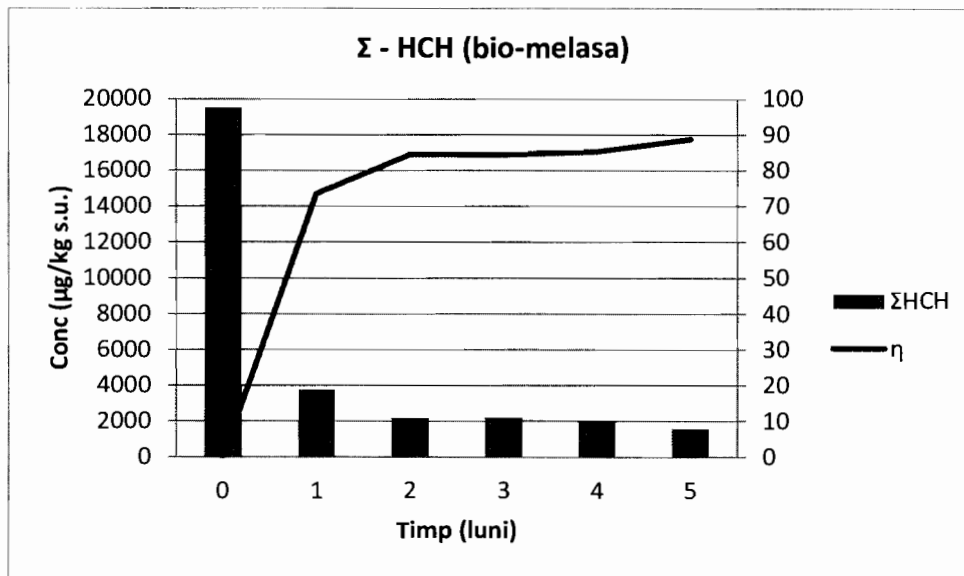


Fig.4 Eficiența treptei de remediere biologică asupra îndepărtării izomerilor HCH

În ceea ce privește evoluția în timp a concentrațiilor și eficiențelor de îndepărtare a izomerilor HCH ( $\Sigma$ HCH) se evidențiază faptul că, adăugarea de substrat organic biodegradabil crează condiții favorabile pentru biodegradarea izomerilor de HCH. Astfel, după numai o luna, concentrația izomerilor HCH scade cu aproximativ 74% iar după 5 luni de zile, concentrația reziduală este de 1602  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{s.u.}$ , valoare situată sub nivelul pragului de intervenție pentru zone mai puțin sensibile (2000  $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{s.u.}$ ).

Concentrațiile de DDX (DDT, DDD și DDE) reziduale au putut fi determinate, prin tehnica GC-MS (limita de detecție = 0,2  $\mu\text{g}/\text{kg.s.u}$ ) numai după prima lună de experimentare: DDE = 61  $\mu\text{g}/\text{kg.s.u}$ ., DDD = 47  $\mu\text{g}/\text{kg.s.u}$ . Randamentele de îndepărtare au fost de peste 99,99% după a doua lună de experimentare.

Dupa 5 luni de remediere biologică, când s-au atins valori ale concentrațiilor poluanților sub nivelul pragului de intervenție, experimentul a fost considerat încheiat, iar solul a fost transferat pe paturi de uscare pentru deshidratare.



## BIBLIOGRAFIE

1. US 2008/0272063A1, 2008; Ex-situ and in-situ remediation with activated persulfate, Noel Boulos;
2. US 2008/0264876A1, Oxidation of organic compounds, Philip A. Block;
3. US 7,722,292B2, 2010; Soil decontamination by mechanically activated oxidation, Mathieu Barbeau,
4. Eric Christian Hince, Solid-chemical composition for the non-exothermic chemical oxidation and aerobic bioremediation of environmental contaminants, 2007;
5. US 6,905,288B2, 2005; Method of remedying contaminated soil by microorganism, Hideo Miyazaki Kanagawa,
6. US 5,908,774, 1999; Remediation of pesticide-contaminated soil, Edward Shaw;
7. US 5,264,018, 1993, Use of metallic peroxides in bioremediation, Stephen Koenigsberg,
8. US 6719902/2004, Fe (0) based bioremediation of aquifers contaminated with mixed wastes, Pedro Alvarez

## REVENDICĂRI

1. Procedeu combinat chimic și biologic de remediere soluri poluate cu pesticide organoclorurate **caracterizat prin aceea că** pentru îndepărtarea poluanților organici persistenți (POPs) de tipul izomerilor hexaclorciclohexanului (HCH), diclordifeniltriclorometan (DDT), diclordifenildiclorețan (DDD) și diclordifenildiclorețenă (DDE), acesta cuprinde etapele de oxidare chimică cu peroxid de hidrogen la doza maximă de 100 x necesarul stoichiometric, în prezență de catalizator de  $Fe^{2+}$  la doza maximă de 50 mg  $Fe^{2+}$ /kg sol uscat și de remediere biologică în cicluri aerob-anaerob, în prezență de melasă sau altă sursă de carbon ușor biodegradabil (acetat, lactat).
2. Procedeu de remediere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** dozarea controlată a agentului de oxidare pe durata procesului chimic, în 12 doze la interval de 2 ore, precum și a catalizatorului pe bază de fier bivalent în 2 doze la interval de 12 ore, asigură obținerea unor eficiențe de degradare a izomerilor HCH și derivaților DDT de peste 50%.
3. Procedeu de remediere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** durata secvenței chimice de oxidare care asigură randamente de peste 50% este de 24 ore.
4. Procedeu de remediere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** procesul chimic de oxidare decurge la pH-ul solului neutru sau acid, în cazul solurilor acide, cu randamente comparabile.
5. Procedeu de remediere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în cazul solurilor acide se poate utiliza ca agent oxidant și peroxidul de calciu în combinație cu peroxidul de hidrogen, având rol suplimentar de corecție pH în domeniul admis pentru procesele biologice din secvențele ulterioare.
6. Procedeu de remediere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, remedierea biologică are loc în prezență de sursă suplimentară de carbon (tip melasă) ce acționează ca co-substrat în cicluri succesive de tratare.
7. Procedeu de remediere, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** ciclurile succesive de remediere biologică conform revendicării 6 sunt **caracterizate prin aceea că** fiecare ciclu cuprinde o succesiune de 2 faze cu condiții aerobe și respectiv anaerobe, durata fazei aerobe variind între 3 și 10 zile iar durata fazei anaerobe variind între 6 și 20 de zile, în funcție de tipul și gradul de contaminare precum și de intensitatea treptei chimice de oxidare.