



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00911**

(22) Data de depozit: **04/12/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2016** BOPI nr. **5/2016**

(41) Data publicării cererii:  
**30/07/2014** BOPI nr. **7/2014**

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

(72) Inventatori:  
• **ȘTEFĂNESCU MIHAI,  
BD.1 DECEMBRIE 1918 NR.68, BL.U 25,  
SC.1, ET.6, AP.60, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **BUMBAC COSTEL, STR.BĂRSĂNEȘTI  
NR.6, BL.154, SC.2, ET.6, AP.68,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **CRISTEA IONUȚ,  
ALEEA CETATEA VECHE NR.2, BL.41,  
SC.3, ET.3, AP.55, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **NICOLAU MARGARETA,  
ȘOS.GIURGIULUI NR.125, BL.4 A, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 20080221380 A1; US 5264018;  
US 5277815**

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



# RO 129627 B1

1 Invenția se referă la un procedeu combinat chimic și biologic, de remediere a solurilor  
2 poluate cu pesticide organoclorurate care aparțin categoriei de poluanți organici persistenti  
3 (POPs).

4 Reprezentanții principali ai grupeii pesticidelor organoclorurate au fost  $\gamma$  hexaclorciclo-  
5 hexanul ( $\gamma$ HCH, lindan) și diclordifeniltricloretanul (DDT), a căror fabricație s-a sistat din cauza  
6 problemelor legate de toxicitatea acestora față de elementele de faună și floră. Sursele  
7 potențiale de contaminare a solurilor cu pesticide sunt reprezentate de depozitarea necontrolată  
8 de deșeuri/reziduuri.

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

13 Limitele de concentrație ale acestor poluanți în sol, în funcție de calitatea și destinația  
14 acestuia, sunt reglementate la noi în țară de Ordinul 756/1997 (tabel).

Tabel

17 *Limite de concentrație conform Ordin 756/1997*

Nr. crt.	Izomeri HCH	pg/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

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

39 Principalele tehnici fizico-chimice de remediere pentru îndepărtarea/degradarea  
40 pesticidelor din sol sunt: spălarea solului, extracția cu vapori, solidificarea/stabilizarea, tratarea  
41 termică, oxidarea chimică ( $H_2O_2/Fe$ , foto-Fenton, persulfat de sodiu activat), reducerea chimică  
42 (tehnologiile zero-valent metal -  $Fe^0$ ,  $Mg^0/Pd^{4+}$ ) [US 2008/0272063 A1, US 2008/0264876 A1,  
43 US 7722292 B].

44 Pesticidele organoclorurate, ca DDT și HCH, pot fi, conform datelor din literatură,  
45 îndepărtate din sol prin stimularea microorganismelor, prin combinarea proceselor oxidice cu  
46 anoxidice, și aplicarea acestei strategii de bioremediere până la îndepărtarea prin mineralizare  
47 a pesticidului din sol. În etapa anaerobă, pesticidul este declorurat, iar produșii intermediari de

# RO 129627 B1

metabolism ce rezultă sunt oxidați în etapa următoare, aerobă [E. Ch. Hince, "Solid chemical composition for the non-exothermic chemical oxidation and anaerobic bioremediation of environmental contaminants", 2007]. 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* [US 6905288 B]. Datele din 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 [US 5908774, US 5264018].

Este cunoscută utilizarea combinată a proceselor de reducere chimică (utilizând fier zerovalent) și biologică, pentru remedierea acviferelor poluate cu diferiți contaminanți [US 6719902]. Dezavantajele procedurii 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 minimum 1 lună, în funcție de nivelul de poluare și, respectiv, de gradul de contaminare;

- lipsa informațiilor privind eficiența de reducere în cazul prezenței simultane a poluanților persistenți, de tip HCH și DDT, la niveluri comparabile de concentrații (zeci mg/kg sol uscat).

Scopul invenției este de a trata solurile poluate istoric cu pesticide organoclorurate, până la valori ale concentrațiilor reziduale de poluanți în solul remediat aflate sub limitele admise de legislația în vigoare.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor eficiențe de peste 90% la îndepărtarea pesticidelor organoclorurate din solurile poluate.

Procedeele combinate chimic și biologic, de remediere a solurilor poluate cu pesticide organoclorurate, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că va cuprinde următoarele etape:

- a) oxidare chimică, utilizând peroxid de hidrogen în prezența catalizatorilor de  $Fe^{2+}$ , și
- b) tratare biologică în cicluri aerob-anaerob, în prezență de melasă sau altă sursă de carbon ușor degradabil, cum ar fi acetatul sau lactatul.

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;

# RO 129627 B1

1 - procesul secvențial aerob-anaerob, condus în condiții optime de stimulare a consorțiilor  
bacteriene specifice (umiditate, concentrații nutrițive, concentrație oxigen), poate asigura  
3 îndepărtarea avansată, până la mineralizare, a pesticidelor organoclorurate;

- nu se aduce aport de poluare secundară;

5 - procedeul este adaptabil la fiecare tip de sol;

- dotări de infrastructură minime (reactoare deschise, omogenizare mecanică);

7 - operare ușoară;

- randamente ridicate de îndepărtare a poluanților (>90%);

9 - posibilitate de automatizare;

- posibilitate de conversie la remediere *in situ*.

11 Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu fig. 1...4, ce  
reprezintă:

13 - fig. 1, eficiența treptei de remediere fizico-chimică;

- fig. 2, evoluția în timp a numărului de bacterii din faza de remediere biologică;

15 - fig. 3, eficiența treptei de remediere biologică asupra îndepărtării izomerului  $\gamma$ HCH  
(lindan);

17 - fig. 4, eficiența treptei de remediere biologică asupra îndepărtării izomerilor HCH.

Experimentul a fost realizat în condiții de laborator, utilizând 5 kg de sol contaminat cu  
19 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 -  
21 728  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u.,  $\delta$ HCH - 57  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u.,  $\Sigma$ HCH = 42711  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u., DDE - 20700  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u., DDD -  
23 21600  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u., DDT - 22312  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u.,  $\Sigma$ 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-chimică de tratare a solului începe cu adăugarea catalizatorului  $\text{FeSO}_4$   
25  $\times 7\text{H}_2\text{O}$  - în doză totală = 50 mg  $\text{Fe}^{2+}/\text{kg}$  sol uscat, sub formă de soluție de concentrație 5 g/l,  
în 2 porții egale. Prima porție de soluție catalizator (125 ml) a fost adăugată în proba de sol  
27 contaminat și s-a omogenizat timp de 15 min, după care s-a adăugat, sub agitare, soluția de  
peroxid de hidrogen (20%) în porții de câte 54 ml, la fiecare 2 h, timp de 12 h. După primele  
29 12 h de reacție se adaugă încă o porție de catalizator, respectiv, 125 ml soluție 5 g/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  
31 concentrație 10%, respectiv, 108 ml/porție, în 6 porții egale, din două în două ore, timp de 12 h.  
Procesul de oxidare cu peroxid de hidrogen în prezență de catalizator de  $\text{Fe}^{2+}$ , după un timp de  
33 reacție de 24 h, permite, prin degradare oxidativă, obținerea unor randamente de îndepărtare  
de peste 50% ( $\text{HCH}_{\text{total}} = 54\%$ , DDX total = 57%). Prezența catalizatorului de  $\text{Fe}^{2+}$  asigură  
35 dublarea randamentului de îndepărtare a derivaților DDT, obținut în absența acestuia.

În fig. 1 se prezintă comparativ evoluția randamentelor de îndepărtare a pesticidelor  
37 organoclorurate prin oxidare cu peroxid de hidrogen la doze de 100 x doza stoichiometrică, în  
absența și în prezența catalizatorului  $\text{Fe}^{2+}$ , la pH-ul inițial al solului, după 24 h de reacție.

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

Procesul biologic decurge în cicluri aerobe-anaerobe, fiecare ciclu cuprinde o  
43 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  
45 contaminare, precum și de intensitatea treptei chimice de oxidare, timp de maximum 5 luni.  
Pentru exemplul de față, având în vedere concentrațiile remanente de  $\Sigma$ HCH = 19647  $\mu\text{g}/\text{kg}$  s.u.  
47 și  $\Sigma$ ODX = 27783  $\mu\text{g}/\text{kg}$  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 h zilnic) și 10 zile în condiții

# RO 129627 B1

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/lună câte 10 g melasă/kg sol uscat), la începutul fazei aerobe, cu asigurarea omogenizării corespunzătoare - doză totală utilizată - 50 g/kg sol uscat. 1  
3

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  $1,6 \times 10^5$  (fig. 2). 5  
7

Rezultatele experimentale privind evoluția concentrațiilor de izomeri HCH în treapta de bioremediere cu melasă (biostimulare) sunt reprezentate grafic în fig. 3 și 4 (lindan și, respectiv, ΣHCH). 9  
11

Izomerul γ-HCH, aflat inițial în concentrația cea mai mică (218 μg/kg s.u.), a fost metabolizat ușor de microorganismele existente în sol, concentrația acestuia atingând valoarea de 48 μg/kg s.u. după 3 luni, valoare situată sub nivelul pragului de intervenție (50 μg/kg s.u. pentru folosințe sensibile), conform HG 756/1997. 13  
15

În ceea ce privește evoluția în timp a concentrațiilor și eficiențelor de îndepărtare a izomerilor HCH (ΣHCH), se evidențiază faptul că adăugarea de substrat organic biodegradabil creează condiții favorabile pentru biodegradarea izomerilor de HCH. Astfel, după numai o lună, concentrația izomerilor HCH scade cu aproximativ 74%, iar după 5 luni de zile, concentrația reziduală este de 1602 μg/kg s.u., valoare situată sub nivelul pragului de intervenție pentru zone mai puțin sensibile (2000 μg/kg s.u.). 17  
19  
21

Concentrațiile de DDX (DDT, DDD și DDE) reziduale au putut fi determinate, prin tehnica GC-MS (limita de detecție = 0,2 μg/kg s.u.), numai după prima lună de experimentare: DDE = 61 μg/kg s.u., DDD = 47 μg/kg s.u. Randamentele de îndepărtare au fost de peste 99,99% după a doua lună de experimentare. 23  
25

După 5 luni de remediere biologică, atunci când s-au atins valori ale concentrațiilor reziduale de poluanți sub limitele admise de normele în vigoare (sub nivelul pragului de intervenție - Ordinul 756/1997), experimentul a fost considerat încheiat, iar solul a fost transferat pe paturi de uscare, pentru deshidratare. 27  
29

# RO 129627 B1

## Revendicări

1  
3  
5  
7  
9  
11  
13  
15  
17  
19  
21  
23  
25  
27  
29

1. Procedeu combinat chimic și biologic, pentru tratarea solurilor poluate cu pesticide organoclorurate, de tipul izomerilor hexaclorciclohexanului, diclordifeniltriclormetan, diclor-difenildicloreten și diclordifenildicloretenă, **caracterizat prin aceea că** va cuprinde următoarele etape:

a) oxidare chimică, folosind peroxid de hidrogen în prezența catalizatorilor de  $Fe^{2+}$ , și  
b) tratare biologică în cicluri aerob-anaerob, în prezența de melasă sau altă sursă de carbon ușor degradabil, cum ar fi acetatul sau lactatul.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** doza maximă de peroxid de hidrogen utilizată în etapa a) este de 100 x necesarul stoichiometric, iar doza maximă de catalizator  $Fe^{2+}$  utilizată în etapa b) este de 50 mg  $Fe^{2+}$ /kg sol uscat.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** agentul de oxidare se dozează controlat pe durata procesului chimic, în 12 doze la interval de 2 h, iar catalizatorul pe bază de fier bivalent se utilizează în 2 doze la interval de 12 h, pentru a se obține eficiențe de degradare a izomerilor HCH și derivaților DDT de peste 50%.

4. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** durata etapei a), cu asigurarea unor randamente de peste 50%, este de 24 h.

5. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** etapa a) are loc la un pH al solului neutru sau acid, cu randamente comparabile.

6. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, în cazul solurilor acide, se poate utiliza, în combinație cu peroxidul de hidrogen, ca agent oxidant, și peroxid de calciu, ce are rolul de a corecta pH-ul în domeniul admis pentru procesele biologice din etapa b).

7. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** tratarea biologică are loc în prezența unei surse suplimentare de carbon, de exemplu, melasă, care acționează ca și cosubstrat în cicluri succesive de tratare.

8. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** fiecare ciclu biologic 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 etapei chimice de oxidare.

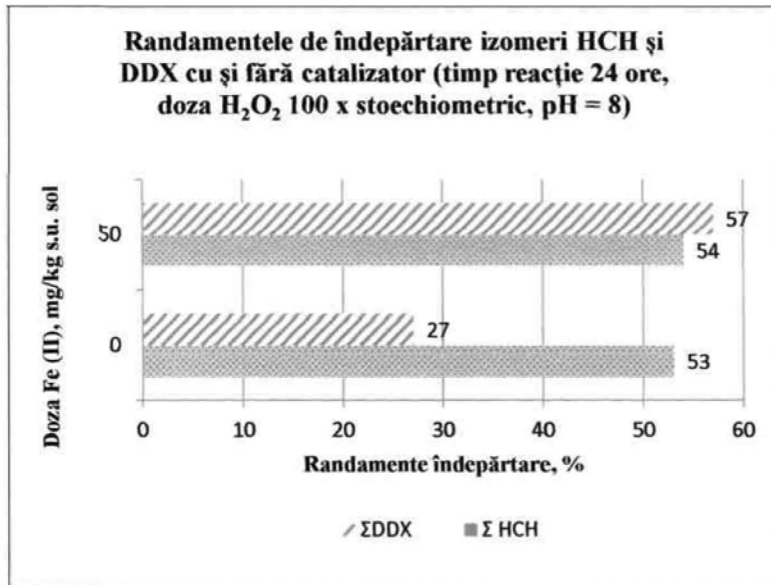


Fig. 1

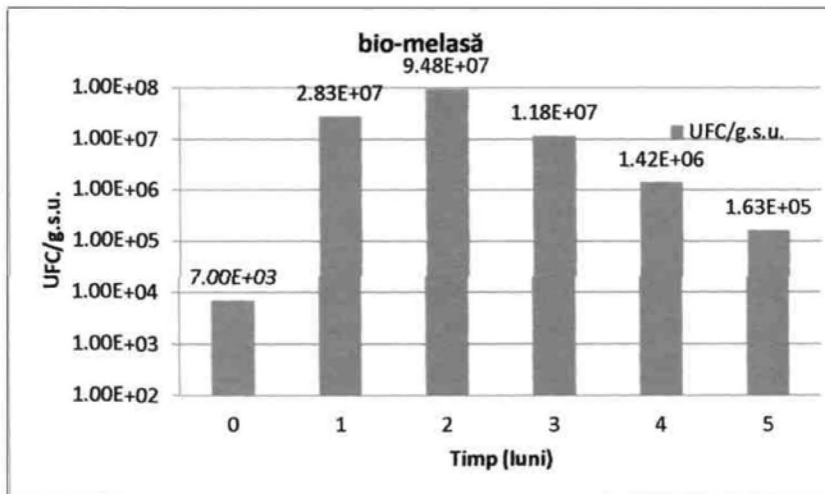


Fig. 2

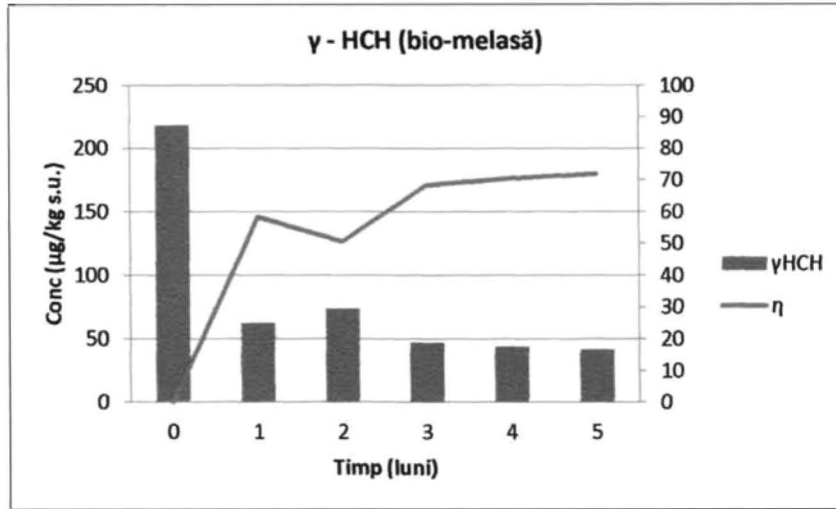


Fig. 3

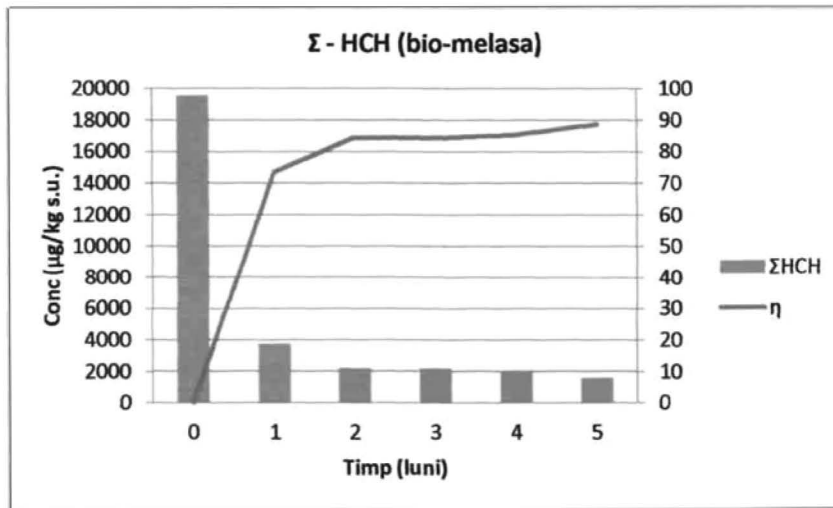


Fig. 4

