



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00570

(22) Data de depozit: 04/08/2015

(41) Data publicării cererii:
28/02/2017 BOPI nr. 2/2017

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
PEDOLOGIE, AGROCHIMIE ȘI PROTECȚIA
MEDIULUI - ICPA BUCUREȘTI,
BD.MĂRĂȘTI NR.61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• SÎRBU CARMEN EUGENIA,
STR.INDEPENDENȚEI NR.10, BL.6, SC.A,
ET.3, AP.8, CRAIOVA, DJ, RO;
• CIOROIANU TRAIAN MIHAI,
BD. MĂRĂȘTI NR. 61, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DUMITRU MIHAIL, STR.SPINIȘ NR.2,
BL.105, SC.C, ET.1, AP.23, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BURTAN LAVINIA, BD. MĂRĂȘTI NR. 61,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PRODUS NUTRITIV UTILIZAT ÎN BIOREMEDIEREA
SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un produs nutritiv utilizat în bioremedierea solurilor poluate cu produse petroliere. Produsul conform invenției este constituit din 198,4...216,5 g/l azot total, 28,7...30,1 g/l pentaoxid de fosfor, 27,1...28,6 g/l oxid de potasiu, 15,93...20,32 g/l microelementele: fier, cupru, zinc, magneziu, mangan,

bor, sulf, și 71,86...106,63 g/l substanțe organice, din care 7,8...12 g/l substanțe humice, și are un pH de 6,8...7,5.

Revendicări: 2



PRODUS NUTRITIV UTILIZAT IN BIOREMEDIEREA SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE

Contaminarea solului cu hidrocarburi petroliere continuă să fie, la nivel mondial, una dintre problemele majore de mediu datorate scurgeri accidentale de țiței brut și produse rafinate în timpul operațiunilor de rutină, cum ar fi extracția, transportul, depozitarea, rafinarea și distribuția (Nikolopoulou et al. 2007). Scurgerile de produse petroliere survenite prin deteriorarea, învechirea și/sau coroziunea conductelor de transport, accidentelor în timpul transportului, scurgerile din rezervoarele de stocare și cele provenite din diverse alte activități industriale sunt clasificate ca deșeuri periculoase (Bartha și Bossert 1984) și sunt considerate ca fiind cei mai frecvenți poluanți organici ai ecosistemelor terestre și acvatice (Bossert et al 1984, Margesin și Schinnur 1997. Margesin, R. 2000).

Țițeiul este un amestec extrem de complex și variabil de compuși organici care constau, în principal, din hidrocarburi alături de compuși heterociclici care conțin sulf, azot și oxigen, precum și unele metale grele. Diferitele hidrocarburi care alcătuiesc țițeiul sunt compuși cu o gamă largă de mase moleculare, de la gaz metan până la gudroane și bitumuri cu mase moleculare foarte ridicate, și cu structuri moleculare diferite, cu catene lineare și ramificate, inele simple sau condensate și inele aromatice.

Pentru remedierea eficientă a solurilor contaminate cu hidrocarburi din țiței au fost utilizate în principal tehnologiile convenționale bazate pe diferite procese fizice și chimice (Khan et al 2004. Malina și Zawierucha 2007). Cu toate acestea, cele mai multe dintre aceste tehnici sunt foarte scumpe, iar unele dintre ele conduc și la apariția unor produși secundari toxici care pot cauza contaminarea secundară a solului și a apelor freatice sau de suprafață, ceea ce necesită post-tratamente suplimentare, monitorizare continuă și control pentru obținerea de performanțe optime (Liang et al. 2009). Aceste tehnologii convenționale nu duc de obicei la o distrugere completă a contaminanților și pot afecta negativ sau distruge structura și funcțiile solului (Gouda și colab. 2008).

Metodele biologice, cum este bioremedierea reprezintă o alternativă la tratamentele fizico-chimice (Atlas, 1991; Bartha, 1986) în urma căreia din hidrocarburi petroliere rezultă compuși finali netoxici, cum ar fi CO₂, apă și metan (Walter et al 1997, Vidali 2001; Sarkar et al 2005). Acest proces considerat relativ rentabil este și o eco-tehnologie care optimizează degradarea microbiană prin controlul pH-ului, echilibrul nutrienților, aerarea și amestecarea substratului (Desai și Banat 1997; Hosokawa et al 2009).

Bioremedierea este o metodă de tratament care exploatează microorganismele și activitățile lor enzimatică pentru a elimina eficient contaminanții din siturile poluate.

(Scherr et al. 2007), putând fi definită și ca o degradare naturală sau controlată biologic a poluanților mediului (Saadoun și Al-Ghzawi, 2005). În mod normal, microorganismele indigene ale solului sunt capabile să efectueze bioremedierea, însă, rata biodegradării hidrocarburilor din sol este afectată de anumite proprietăți fizico-chimice ale solului și contaminanților și de caracteristicile biologice ale microorganismelor indigene, incluzând numărul și speciile microorganismelor prezente, concentrațiile de hidrocarburi și condițiile de mediu (pH, temperatură, nutrienți, oxigen și umiditate) adecvate pentru degradarea microbială (Leahy și Colwell 1990; Gouda et. al 2008; Perfumo et. al 2007; Horel și Schiewer 2009).

Există două metode principale prin care se poate îmbunătăți activitatea microorganismelor, crescând astfel rata biodegradării în timpul bioremedierii solurilor contaminate cu hidrocarburi petroliere: bioaugmentarea prin aplicarea directă la nivelul solului a speciilor degradatoare de hidrocarburi din țigăi selecționate, și biostimularea care implică aplicarea în sol a unui agent adecvat pentru a intensifica activitatea microorganismelor indigene (Odokuma și Dickson 2003; Perfumo et. al 2007). Factorii care influențează bioremedierea solurilor poluate cu hidrocarburi sunt factorii chimici, fizici și biologici.

Biostimularea se bazează pe creșterea activității bacteriilor indigene existente în sol, de tipul *Arthrobacter*, *Achromobacter*, *Novocardia*, *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, prin furnizarea de substanțe nutritive (azot, fosfor, potasiu), oxigen, surfactanți sau apă solului contaminat (Coulon și Delille, 2003) sau modificarea condițiilor de mediu (de exemplu, temperatura, pH-ul, potențialul redox) ale acestuia. Se consideră că bacteriile indigene sunt cel mai bine adaptate exact mediului din situl supus tratării, iar crearea unui mediu nutritional optim printr-o fertilizare adecvata a solului reprezintă cel mai important factor de succes al procesului de bioremedierii (Rahman et al 2003, Voiculescu et al, 2005; Lacatusu AR et al, 2009; Lăcătușu R., et al. 2009, Lacatusu, AR. et. al. 2013).

Concentrațiile de elemente nutritive (azot, fosfor, potasiu, mezo și microelemente) și oxigen reprezintă întotdeauna un punct cheie în fezabilitatea unei operații de bioremediere prin accelerarea procesului de biodegradare a poluanților organici.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor compoziții nutritive complexe și stabile fizico-chimic ce conțin substanțe humice într-o matrice de săruri minerale, mezo și microelemente utilizate în procesul de bioremediere a solurilor poluate cu produse petroliere pentru creșterea activității bacteriilor indigene, dar care prin aportul de nutrienți aplicați omogen optimizează și nutriția plantelor, stimulează dezvoltarea vegetativă radicală și extraradicală, cresc rezistența plantelor la factorii de stres în zonele poluate accidental, favorizând procesul de bioremediere a solurilor poluate.

Substanțele humice reprezintă compuși cu o structură cvasi-morfă, polimeri tridimensionali, formați din unități structurale reprezentate dintr-un nucleu aromatic rezultat din heteroplicondensarea radicalilor fenolici și chinonici și din catene alifatic



reprezentate de aminoacizi, peptide, proteine, uronide, aminogluclide. Se estimează că o formulă aproximativă a acizilor humici ar putea fi definită prin $C_{187}H_{189}O_{89}N_9S$, iar pentru acizii fulvici $C_{68}H_{91}O_{48}N_3S$, acestea însă diferă în funcție de natura materiilor prime (lignit, leonardit, composturi vegetale, namoluri), procesele de obținere și separare utilizate.

Pentru obținerea produsului nutrient utilizat în procesele de bioremediere, ce face obiectul prezentei invenții, ca sursă de substanțe organice naturale s-a utilizat o soluție de substanțe humice extrase din lignit cu o soluție de hidroxid de potasiu de concentrație 1% K_2O în mediu oxidant de acid azotic și insuflare de aer timp de 6...8 ore la temperatura de 70...80° C. Soluția de humat de potasiu rezultată și utilizată a avut o concentrație de 10...15 g/l K_2O și 25...30 g/l substanțe humice.

Produsul nutrient ce face obiectul prezentei invenții este obținut prin introducerea într-o matrice de tip NPK rezultată prin neutralizarea acidului fosforic cu carbonat/hidroxid de potasiu la un raport $KH_2PO_4 : K_2HPO_4 = 0,70...0,85$, adăugarea ca sursă de azot uree, azotat de amoniu și/sau respectiv sulfat de amoniu, sau dizolvarea fosfaților de potasiu, respectiv amoniu și adăugarea unei soluții de microelemente fier, cupru, zinc, mangan, magneziu, bor chelatare cu sarea tetrasodica a acidului etilendiaminotetraacetic și acid citric, adăugarea de polizaharide și a unei soluții de humat de potasiu.

Se dau în continuare 2 exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1 48,9 g acid fosforic de concentrație 85% se neutralizează cu 38,4 g carbonat de potasiu, reacția având loc sub agitare continuă și la o temperatură constantă de 25...30°C, adăugarea treptată, pastrand temperatura la 28... 30°C a 308,5 g uree ca sursă de azot sub formă amidică, 30 g sulfat de amoniu și 150 g azotat de amoniu ca sursa de azot amoniacal, nitric și sulf, rezultând o soluție de macronutrienți azot, fosfor, potasiu și mezoelementul sulf, cu un raport $N:P_2O_5:K_2O$ de 7:1:1, un raport $KH_2PO_4 : K_2HPO_4 = 0,70$ și un pH = 6,2...6,5, ce se răcește la 20...25°C.

Peste soluția de macronutrienți obținută se adaugă 300 cm³ soluție humat de potasiu de concentrație 26 g/l acizi humici și 10 g/ K_2O , 50 g glucoza, 100 cm³ dintr-o soluție de microelemente ce conține pentru un litru produs: 0,43 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,40 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 1,45 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,46 g $Mn(SO_4) \cdot H_2O$, 1,85 g $Mg(SO_4) \cdot 7H_2O$, 3,63 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 0,018 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 0,049 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ chelatare/complexate sarea tetrasodica a acidului etilendiaminotetraacetic, respectiv acid citric și se agită timp 1 ora la temperatura de 25...30° C.

Produsul obținut conform invenției, prezintă următoarele caracteristici: 198,4 g/l azot total, din care 141,8 g/l sub forma amidică, 21,5 g/l nitrică și 31,5 g/l amoniacală, 30,1 g/l pentaoxid de fosfor, 28,6 g/l oxid de potasiu și microelementele 0,11 g/l cupru, 0,09 g/l zinc, 0,29 g/l fier, 0,15 g/l mangan, 0,18 g/l magneziu, 0,01 g/l cobalt complet chelatare cu sarea tetrasodica a acidului etilendiaminotetraacetic și acid citric, 0,30



04-08-2015

g/l bor, 0,01 g/l molibden, 20,32 g/l sulf ca SO_3 , 71,86 g/l substanțe organice, din care 7,8 g/l substanțe humice și un pH = 7...7,5.

Exemplul 2 46,6 g acid fosforic de concentrație 85% se neutralizează cu 34,6 g carbonat de potasiu, reacția având loc sub agitare continuă și la o temperatură constantă de 25...30°C, adăugarea treptată, pastrand temperatura la 28... 30°C a 388,7 g uree ca sursă de azot sub formă amidică, 20 g sulfat de amoniu și 100 g azotat de amoniu ca sursa de azot amoniacal, nitric și sulf, rezultând o soluție de macronutrienți azot, fosfor, potasiu și mezoelementul sulf, cu un raport $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ de 8:1:1, un raport $\text{KH}_2\text{PO}_4 : \text{K}_2\text{HPO}_4 = 0,85$ și un pH = 6,3...6,7, ce se răcește la 20...25°C.

Peste soluția de macronutrienți obținută se adaugă 400 cm³ soluție humat de potasiu de concentrație 30 g/l acizi humici și 15 g/ K_2O , 70 g glucoza, 100 cm³ dintr-o soluție de microelemente ce conține pentru un litru produs: 0,31 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,53 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2,78 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,94 g $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, 3,90 g $\text{Mg}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 2,83 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0,018 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,049 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ chelatare/complecare sarea tetrasodica a acidului etilendiaminotetraacetic, respectiv acid citric și se agită timp 2 oră la 25...30° C.

Produsul obținut conform invenției, prezintă următoarele caracteristici: 216,5 g/l azot total, din care 178,8 g/l sub formă amidică, 16,7 g/l nitrică și 21,0 g/l amoniacală, 28,7 g/l pentoxid de fosfor, 27,1 g/l oxid de potasiu și microelementele 0,08 g/l cupru, 0,12 g/l zinc, 0,56 g/l fier, 0,31 g/l mangan, 0,38 g/l magneziu, 0,01 g/l cobalt complet chelatare cu sarea tetrasodica a acidului etilendiaminotetraacetic și acid citric, 0,32 g/l bor, 0,01 g/l molibden, 15,93 g/l sulf ca SO_3 , 106,63 g/l substanțe organice, din care 12,0 g/l substanțe humice și un pH = 6,8...7,5.



2

PRODUS NUTRITIV UTILIZAT IN BIOREMEDIEREA SOLURILOR POLUATE CU PRODUSE PETROLIERE

Revendicări

1. Produsul nutritiv complex, conform invenției, constituit din: 198,4...216,5 g/l azot total, din care 21,0...31,5 g/l azot amoniacal, 16,7...21,5 g/l azot nitric și 141,8...178,8 g/l azot amidic, 28,7...30,1 g/l pentoxid de fosfor, 27,1...28,6 g/l oxid de potasiu și 0,08...0,11 g/l cupru, 0,09...0,12 g/l zinc, 0,29...0,56 g/l fier, 0,15...0,31 g/l mangan, 0,18...0,38 g/l magneziu, 0,01 g/l cobalt complet chelatare cu sarea tetrasodica a acidului etilendiaminotetraacetic și acid citric, 0,30...0,32 g/l bor, 0,01 g/l molibden, sulf ca SO₃ în concentrație 15,93...20,32 g/l și substanțe organice 71,86...106,63 g/l din care 7,8...12,0 g/l substanțe humice, un raport N:P₂O₅:K₂O de 7...8:1:1, un raport KH₂PO₄ : K₂HPO₄ = 0,7...0,85 și un pH de 6,8...7,5.

2. Produsul nutritiv conform invenției, se aplică în procesul de bioremediere a solurilor poluate cu hidrocarburi prin încorporare în sol în cantitate de 600 ...2000 litri/ha împreună cu materiale absorbante și inocul de microorganisme indigene.

