

RESEARCH ON THE IN SITU BIOLOGICAL EXTRACTION OF HEAVY METALS FROM POLLUTED SOILS

Ph.D. THESIS – Summary

CERCETĂRI PRIVIND EXTRAȚIA METALELOR GRELE PRIN BIOLIXIVIERE IN SITU DIN SOLURILE POLUATE

TEZĂ DE DOCTORAT – Rezumat

Ioana Monica BERAR (SUR)

Technical University of Cluj-Napoca, Faculty of Materials and Environmental Engineering, Department Environmental Engineering and Sustainable Development Entrepreneurship, 103-105 Muncii Ave, Cluj-Napoca, Romania

Abstract: *The heavy metals accumulation in soil are very serious due to the toxicity of these metals. The elimination and the extraction of metals (Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cd) by biological treatment of contaminated soil is the aim of the PhD. The theoretical and experimental research effectuated to achieve this PhD. Thesis were conducted in order to identify the existent pollutants, their extraction from soil by different solutions, elaboration of an innovative solution for leaching treatment of soil placed in a test stand. The application of in situ bioleaching using Thionabillus thiooxidans microorganisms for soil sampled within the limits of Romplumb, conducted to the following efficiencies: Fe 96 %, Cd 85 – 97 %, Mn 85 – 95 %, Pb 78 – 90 %, Zn 74 – 90 % și Cu 68 – 84 %. The high values of obtained efficiencies imprint to the experimental research a special importance from the application at pilot scale point of view.*

Keywords: *bioleaching, heavy metals, in situ, microorganisms, polluted soils.*

Rezumat: *Acumularea metalelor grele în sol sunt deosebit de grave datorită toxicității acestora. Aceasta teza de doctorat are ca scop eliminarea și extracția metalelor (Cu, Zn, Pb, Fe, Mn, Cd,) prin tratare biologică cu ajutorul microorganismelor. Cercetările teoretice și experimentale efectuate în cadrul tezei s-au concentrat pe identificarea poluanților existenți, extracția acestora din sol cu diferite soluții, și elaborarea unei soluții inovative de tratare pentru levigarea solului așezat în standul de laborator. Aplicarea biolixivierii in situ cu microorganisme de tipul Thiobacillus thiooxidans pentru solul prelevat din incinta Romplumb a condus la obținerea următoarelor randamente de extracție: Fe 96 %, Cd 85 – 97 %, Mn 85 – 95 %, Pb 78 – 90 %, Zn 74 – 90 % și Cu 68 – 84 %. Valorile ridicate ale randamentelor obținute imprimă cercetării experimentale o importanță deosebită, prin prisma aplicabilității.*

Cuvinte cheie: *biolixiviere, in situ, metale grele, microorganisme, sol poluat.*

1. PhD. Thesys actuality and novelty

Ecological implications generated by the heavy metals accumulation in soil are very serious due to the toxicity of these metals and their metallic compounds, but also for the chemical bound that is formed by metals with the mineral fraction of soil. The heavy metals pollution increases the soil reactivity generating the risk of ground water contamination due to both transport of new heavy metals compounds, by infiltration waters, and their uptake by plants through which they enter the food chain.

1. Actualitatea și importanța tezei de doctorat

Implicațiile ecologice generate de acumularea metalelor grele în sol sunt deosebit de grave datorită toxicității acestora și a compușilor lor, dar și prin legătura chimică pe care o formează cu fracția minerală a solului, ceea ce influențează negativ reacția solului. Poluarea cu metale grele crește reactivitatea solului apărând pericolul de contaminare a apelor subterane datorită transportului noilor compuși ai metalelor grele de către apele de infiltrație, precum și de preluarea acestora de către plante și pătrunderea lor în lanțul trofic.

Ensuring the soil quality protection as an extension measure of soil resources as well for the environment protection, provide among others the utilization of of some techniques and treatment technologies for pollutant flux neutralization or efficiency and the application of law for soil quality. The application of in situ treatment for the heavy metals contaminated soils is not implemented because of the lack of a solid scientific database. The research conducted worldwide till present were orientated on the reduction of heavy metals extracted quantities or on the growth of uneatable plants on this soils.

The elimination and the extraction of metals (Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cd) by biological treatment of contaminated soil is the aim of the PhD. Thesis. It must be mentioned that both worldwide and in Romania, some researches were conducted in order to use microorganisms for the elimination of heavy metals from polluted soils. Thus the theme of this PhD. Thesis presents a great actuality, and domains like Materials Engineering and Environmental Engineering are successfully interacted and have a common aim: *elimination and extraction of metals from polluted soils.*

The theoretical and experimental research effectuated to achieve this PhD. Thesis were conducted in order to identify the existent pollutants, their extraction from soil by different solutions, elaboration of an innovative solution for leaching treatment of soil placed in a test stand. The test stand was imagined for in situ bioleaching of polluted soil with heavy metals. An important factor for choosing the sampling area was the metallic ions content of polluted soil. The Romplumb Baia Mare was identified as an area with high content of metals in soil profile based on the bibliographic study: Pb: 499 – 48430 mg/kg; Zn: 117 – 79310 mg/kg; Cu: 96.8 – 7550 mg/kg; Cd: 4.32 – 49.79 mg/kg; Mn: 314.4 – 10960 mg/kg; As: 7.24 – 2157 mg/kg; Cr: 38,67 – 150.9 mg/kg.

The application of in situ bioleaching using *Thionabillus thiooxidans* microorganisms for soil sampled within the limits of Romplumb, conducted to the following efficiencies: Fe 96 %, Cd 85 – 97 %, Mn 85 –95 %, Pb 78 –90 %, Zn 74 – 90 % și Cu 68 – 84 %. The high values of obtained efficiencies imprint to the experimental research a special importance from the application at pilot scale point of view.

Asigurarea protecției calității solurilor, ca mijloc de creștere a resurselor de sol, cât și pentru protecția mediului înconjurător, prevede printre altele utilizarea unor procedee și tehnologii de depoluare menite să neutralizeze sau să blocheze fluxul de poluanți asigurând în același timp eficiența dorită și aplicarea legislației privind protecția calității solului. Datorită lipsei unei baze științifice solide, aplicarea în teren a depoluării solurilor contaminate cu metale grele nu se realizează. Cercetările întreprinse, până în prezent, la nivel mondial au fost orientate fie spre diminuarea cantității de metale grele extrase din sol, fie spre cultivarea de plante necomestibile pe aceste soluri.

Scopul tezei de doctorat îl reprezintă eliminarea și extracția metalelor (Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, Cd,) prin tratare biologică cu ajutorul microorganismelor. Trebuie menționat faptul că atât la nivel național, cât și internațional, există foarte puține cercetări care au vizat eliminarea metalelor din solurile poluate utilizând microorganisme. Astfel, tema abordată este de mare actualitate, reușind ca domeniile Ingineria Materialelor și Ingineria Mediului să se întrepătrundă și să aibă un scop comun: *eliminarea și extracția metalelor din solurile poluate.*

Cercetările teoretice și experimentale efectuate în cadrul tezei s-au concentrat pe identificarea poluanților existenți, extracția acestora din sol cu diferite soluții, și elaborarea unei soluții inovative de tratare pentru levigarea solului așezat în standul de laborator. Standul de laborator a fost conceput în vederea realizării biolixivierii in situ a solului poluat cu metale grele. Un factor important urmărit în alegerea amplasamentului de prelevare a solului poluat a fost conținutul de ioni metalici. Pe baza studiului bibliografic efectuat, s-a identificat perimetrul Romplumb Baia Mare ca fiind o zonă cu concentrație ridicată de metale în profilul de sol: Pb: 499 – 48430 mg/kg; Zn: 117 – 79310 mg/kg; Cu: 96,8 – 7550 mg/kg; Cd: 4,32 – 49,79 mg/kg; Mn: 314,4 – 10960 mg/kg; As: 7,24 – 2157 mg/kg; Cr: 38,67 – 150,9 mg/kg.

Aplicarea biolixivierii in situ cu microorganisme de tipul *Thiobacillus thiooxidans* pentru solul prelevat din incinta Romplumb a condus la obținerea următoarelor randamente de extracție: Fe 96 %, Cd 85 – 97 %, Mn 85 –95 %, Pb 78 – 90 %, Zn 74 – 90 % și Cu 68 – 84 %. Valorile ridicate ale randamentelor obținute imprimă cercetării experimentale o importanță deosebită, prin prisma aplicabilității.

2. The objectives of this PhD. Thesis

The main theoretical and specific objectives which were followed for the achievement of this Thesis are:

- realization of the present-day bibliographic study on the in situ extraction technologies of metals based on the recent and suggestive studies and researches conducted nationally and worldwide in the extraction domain;
- physical and chemical characterisation of studied materials used for the experimental researches: soil with high content of metals;
- establishment of the influence factors on the bioleaching process of metals, based on the preliminary experimental researches effectuated with different solutions on small amounts of soil;
- final set-up of the in situ bioleaching technology based on the experimental research accomplished based on the experimental model;
- utilization of *UnSat suite* software for experimental results analysis obtained comparative to the natural attenuation of the pollutants transfer process in soil.

3. Organization and structure of the thesis

The Thesis extents on seven chapters to which are added a list with bibliographic references and 14 annexes.

In Chapter 1 named “*Present-day study on the researches of heavy metals in situ extraction methods*” are presented problems of soil pollution, with the aim of their best decontamination techniques. The adherence of Romania to European Union structures assess taking of measures for competitiveness parameters fruition, through which some performances in technical, technological, economical and energetically plane could be achieved, being in harmony with the legislative cadre in the European Union. Some remediation technologies depending on the pollution type are required by this fact.

The decontamination procedures of heavy metals polluted soils imply high costs, money that Romania doesn't have. This is way the in situ bioleaching treatment is proposed as the decontamination method of polluted soils.

In Chapter 2 named “*Studies on the influence factors of in situ bioleaching*” are presented the most important characteristics

2. Obiectivele tezei de doctorat

Principalele **obiective** teoretice și specifice care au fost urmărite în realizarea acestei lucrări sunt:

- realizarea studiului bibliografic asupra stadiului actual al tehnologiilor de extracție a metalelor aplicate in situ, în baza celor mai recente și sugestive studii și cercetări în domeniul extracției întreprinse la nivel mondial și național;
- caracterizarea fizico – chimică a materialului utilizat în cercetările experimentale: solul cu concentrații ridicate de metale.
- stabilirea factorilor de influență asupra procesului de biolixiviere a metalelor, pe baza cercetărilor experimentale preliminare efectuate pe probele de sol cu diferite soluții.
- definitivarea tehnologiei de biolixiviere in situ prin cercetarea experimentală realizată pe modelul de laborator.
- utilizarea softului *UnSat suite* pentru analizarea rezultatelor experimentale obținute comparativ cu atenuarea naturală a procesului de transfer al poluanților în sol.

3. Organizarea și structura tezei de doctorat

Lucrarea se extinde pe șapte capitole, la care se adaugă o listă cu referințele bibliografice utilizate și 14 anexe.

În capitolul 1 intitulat „*Stadiul actual al cercetărilor privind metodele de extracție in situ a metalelor grele*” sunt prezentate problemele legate de poluarea solurilor, cu scopul identificării celor mai bune metode de depoluare a acestora. Încadrarea României în structurile Uniunii Europene a impus, în industria românească, luarea unor măsuri în vederea atingerii unor parametri de competitivitate, care să conducă la realizarea unor performanțe în plan tehnic, tehnologic, economic și energetic aflate în armonie cu cadrul legislativ din Uniunea Europeană. Acest fapt necesită stabilirea unor tehnologii de remediere în funcție de tipul poluării.

Analizând procedeele de decontaminare a solurilor poluate cu metale grele s-a constatat că acestea necesită costuri ridicate, bani de care România nu dispune. Acesta fiind un argument de a propune ca metodă de depoluare tratarea biologică prin biolixiviere.

În capitolul 2 intitulat „*Studiu asupra factorilor de influență ai biolixivierii in situ*” sunt

which sustain the bioleaching successfulness:

- knowledge the existent pollutants and their biodegradability;
- choice of oxidant and nutritive substances;
- characteristics of the medium which is decontaminated;
- type of used microorganism.

In Chapter 3 “*Physical and chemical characterization of soils from studied area*” are described the sampling points of soil assays and the physical and chemical analyses effectuated for adequate extraction method establishment.

The used analysis methods for the identification of pedological characteristics of soil samples were establish and adapted after the *National Research-Development Institute for Pedology, Agro-chemistry and Environmental Protection – Bucharest* (ICPA – Bucharest), the place where those analyses were effectuated. The soil samples were analysed by X-ray diffractometry and inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy. The mineral phases identification, the content of metals present in soil samples respectively, were the aim of those analyses. Thus, the possibility of in situ bioleaching utilization as an extraction method of metals from polluted soils was highlighted.

In Chapter 4 “*Preliminary laboratory experiments for the extraction of metals from polluted soils*” are described the experiments effectuated and the results obtained for the identification and assessment of the influence factors on the bioleaching process. This chapter was focused on the extraction of metals from soil using different leaching solutions, three experiments being effectuate, wherefrom in two of them small amounts of soil (homogenised), and for the third one the soil samples were used in natural state, the soil structure being reclaimed.

Chapter 5 “*Researches on the heavy metals extraction on the experimental model*” represents the most important part of this PhD. Thesis. This chapter contains the elaboration techniques of the test stand, the work method applied for the research of the bioleaching process, as well as the extraction efficiency of metals from polluted soils by microorganism utilization.

In Chapter 6 “*Computer modelling of pollutants behaviour in unsaturated zone under natural attenuation conditions and in comparison with the in situ bioleaching process*” was achieved

prezentate cele mai importante caracteristici care stau la baza succesului biolixivierii:

- cunoașterea poluanților existenți și biodegradabilitatea acestora;
- alegerea oxidantului și a substanțelor nutritive;
- caracteristicile mediului supus depoluării;
- tipul microorganismelor utilizate.

În capitolul 3 „*Caracterizarea fizico-chimică a solurilor din zona luată în studiu*” sunt descrise punctele de prelevare a probelor de sol și analizele fizico - chimice efectuate în vederea stabilirii metodei adecvate de extracție.

Metodele de analiză utilizate în identificarea caracteristicilor pedologice ale probelor de sol au fost cele stabilite și adaptate după *Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Pedologie, Agrochimie și Protecția Mediului – București* (ICPA – București), locul de efectuare a acestor analize. Probele de sol au fost analizate prin difractometrie de raze X și spectrometrie de emisie atomică cu plasmă cuplată inductiv. Determinarea fazelor minerale, respectiv concentrațiile de metale prezente în probele de sol, a fost scopul acestor analize. Astfel, s-a pus în evidență posibilitatea utilizării biolixivierii in situ ca metodă de extracție a metalelor din solurile poluate.

În capitolul 4 „*Experimentări preliminare de laborator în vederea extracției metalelor din solul poluat*” sunt descrise experimentele realizate și rezultatele obținute privind identificarea și stabilirea factorilor de influență asupra procesului de biolixiviere. Acest capitol s-a axat pe extracția metalelor din sol în diferite soluții de solubilizare, efectuându-se trei experimente, din care două pe probe mici de sol (omogenizate), iar cel de-al treilea pe probe prelevate în stare naturală, refăcându-se structura solului.

Capitolul 5 „*Cercetări privind extracția metalelor grele pe modelul experimental*” reprezintă cea mai importantă parte a acestei teze de doctorat. Acest capitol cuprinde tehnica de elaborare a standului de laborator, metoda aplicată în cercetarea procesului de biolixiviere, precum și randamentul de extracție al metalelor utilizand microorganismele din solurile poluate.

În capitolul 6 „*Modelarea computerizată a comportamentului poluanților în zona nesaturată în condiții de atenuare naturală și în comparație cu procesul de biolixiviere in situ*” a fost realizată

a comparative analysis between the results obtained for the first experimental model and the natural attenuation. The application of bioleaching solution in the case of metals polluted soil beside the transfer by natural way of pollutants in the soil profile highlighted the bioleaching process efficiency.

The conclusions and the future direction of researches are contained by *Chapter 7*, being presented synthetic the most important and relevant conclusions detached based on the studies and the researches effectuated, as well my personal contributions.

After the last chapter is *Bibliography*, which includes references used in this thesis.

And finally the *Annexes* attached and the *scientific work paper published and communicated* during doctoral internship.

4. Personal contributions

- The Thesis theme opportunity, actuality and importance was highlighted by the synthesis that presents the present-day tendencies and methods of in situ biological treatment for metals extraction from polluted soil.
- A bibliographic study was effectuated in order to highlight the most important extraction methods of metals from polluted soils.
- The influences factor of in situ bioleaching were identified in order to be applied a remediation method of heavy metals polluted soils: time, temperature and O₂.
- Polluted soil assays were sampled from Romplumb Baia Mare, which were analysed by modern methods used for physical and chemical properties characterization and for the determination of heavy metals pollution grade.
- Two types of preliminary experiments were effectuated with soil samples: homogenous and in natural state.
- An experimental laboratory model was elaborated, designed and developed for the extraction of metals from polluted soils by in situ bioleaching.
- The testing method was effectuated by successive assays sampling of both soil and lechate, the elimination of metals from soil assays and the increase of metals content in lechate was investigated.

o analiză comparativă între rezultatele obținute pe modelul experimental și atenuarea naturală. Aplicarea soluției biolixiviantă în cazul solului poluat cu metale, față de transferul pe cale naturală al poluanților în profilul de sol, a scos în evidență eficiența procesului de biolixiviere.

Concluziile și referirile despre direcțiile viitoare de cercetare sunt cuprinse în *Capitolul 7*, fiind prezentate sistematizat cele mai importante și relevante concluzii desprinse în urma studiilor și cercetărilor întreprinse, precum și contribuțiile proprii.

După ultimul capitol este *Bibliografia*, care cuprinde referințele utilizate în cadrul acestei teze.

Iar în final sunt atașate *Anexe și Lucrări științifice publicate și comunicate* pe perioada stagiului de doctorat.

4. Contribuții personale

- Oportunitatea, actualitatea și importanța temei acestei teze de doctorat a fost subliniată prin realizarea unei sinteze a tendințelor și metodelor actuale de tratare biologică in situ privind extracția metalelor din solul contaminat.
- S-a realizat studiului bibliografic prin care s-au scos în evidență cele mai importante metode de extracție a metalelor din solurile poluate.
- În vederea aplicării metodei de remediere a solurilor contaminate cu metale grele s-au identificat principalii factorii de care depinde succesul biolixivierii: timpul, temperatura și O₂.
- Au fost prelevate probe de sol poluat din zona Romplumb, Baia-Mare, care au fost analizate prin metode performante în vederea caracterizării proprietăților fizico-chimice și a determinării gradului de poluare cu metale grele.
- S-au realizat două tipuri de experimente preliminare cu probe de sol: omogene și prelevate în stare naturală.
- S-a elaborat, proiectat și realizat un model experimental de laborator pentru extracția metalelor grele din solurile poluate prin biolixiviere in situ.
- Testarea metodei s-a efectuat prin colectări succesive de probe de sol și levigat urmărindu-se eliminarea metalelor din probele de sol și creșterea cantității de metale în levigat.

- The development of the metals extraction process was investigated by correlating the concentrations obtained before, during and at finish time of soil treatment on the laboratory model;
- The utilization of the computer modelling of the pollutants transfer in unsaturated zone in order to highlight the in situ bioleaching efficiency compared to natural attenuation;
- In the three years of PhD. I wrote 24 articles, from which 16 were published in speciality magazines, 8 are in process of publication and an ISI article. In these years I also activated as a member in the research team for the following project: *“Innovative remediation technology of polluted soils by activities specific to metallurgy”*, RESOLOMET.
- Desfășurarea procesului de extracție al metalelor a fost urmărit prin corelarea concentrațiilor obținute înainte, în cursul și la finalul tratării solului pe modelul de laborator.
- Utilizarea tehnicilor de modelare computerizată a transferului poluanților în zona nesaturată pentru a arăta eficiența biolixivierii in situ comparativ cu atenuarea naturală.
- Pe parcursul celor trei ani de stagiu am realizat 24 articole, dintre care 16 publicate în reviste de specialitate, 8 în curs de publicare dintre care și un articol ISI. În această perioadă am efectuat activitate de cercetare în echipa de cercetare în cadrul proiectului: *“Tehnologie inovativă de remediere a solurilor contaminate prin activitățile specifice industriei metalurgice”*-RESOLMET.

5. Acknowledgement

This paper was supported by the project POSDRU 6/1.5/S/5, project co-founded from European Social Found through Sectorial Operational Program Human Resources 2007–2013.

The present study was supported by the Romanian Ministry of Education and Research, PNCDI II Program (Project RESOLMET no. 32161/2008).

5. Mulțumiri

Această lucrare a beneficiat de suport financiar prin proiectul POSDRU 6/1.5/S/5, proiect cofinanțat din Fondul Social European Program Operațional Sectorial Resurse Umane 2007 – 2013.

Această lucrare a fost finanțată de Ministerul Educației și Cercetării, prin programul PNCDI II (Proiectul RESOLMET nr. 32161/2008).