

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 417 010**

51 Int. Cl.:

C02F 3/00	(2006.01) B01J 20/06	(2006.01)
B01J 21/18	(2006.01) B01J 20/02	(2006.01)
C02F 1/28	(2006.01) B01J 37/08	(2006.01)
C02F 3/28	(2006.01) B01J 20/28	(2006.01)
C02F 3/34	(2006.01) C02F 1/70	(2006.01)
B09C 1/08	(2006.01) C02F 3/10	(2006.01)
B09C 1/00	(2006.01)	
B01J 23/745	(2006.01)	
B01J 20/32	(2006.01)	
B01J 20/20	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2003 E 11175249 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2390234**

54 Título: **Composiciones para eliminar hidrocarburos e hidrocarburos halogenados de entornos contaminados**

30 Prioridad:

12.07.2002 US 194946

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.08.2013

73 Titular/es:

**REMIEDIATION PRODUCTS, INC. (100.0%)
6390 Joyce Drive, Suite 150 West
Golden, CO 80403, US**

72 Inventor/es:

**NOLAND, SCOTT y
ELLIOTT, BOB**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 417 010 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones para eliminar hidrocarburos e hidrocarburos halogenados de entornos contaminados.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones y métodos para la remediación *in situ* de entornos contaminados, y en particular para la remediación de aguas subterráneas y/o suelos contaminados con hidrocarburos halogenados y la biorremediación de aguas subterráneas y/o suelos contaminados con hidrocarburos.

Descripción del estado anterior de la técnica

10 Debido a la preocupación cada vez mayor que existe sobre la protección del medio ambiente y la salud y seguridad públicas, la identificación y eliminación de materiales contaminantes en el medio ambiente –y sobre todo en el suministro de aguas subterráneas– se ha convertido en una de las preocupaciones medioambientales más importantes en la actualidad. La práctica durante años de realizar vertidos no regulados de materiales peligrosos ha contaminado gravemente las aguas subterráneas en muchas áreas, creando problemas significativos de salud y causando daños importantes al ecosistema local. Como resultado, en los últimos años se ha hecho especial hincapié en la limpieza y la remediación de las aguas subterráneas contaminadas y el entorno que rodea a los vertederos, lo que ha tenido como consecuencia la creación de una nueva industria de limpieza y remediación ambiental. Sin embargo, las tecnologías convencionales que actualmente se utilizan para la remediación de lugares contaminados a menudo son muy costosas, pueden requerir años para su puesta en práctica y no siempre resultan eficaces.

20 Debido al uso generalizado de disolventes clorados e hidrocarburos de petróleo, se han descubierto aguas subterráneas contaminadas en muchos sitios del mundo. Los disolventes clorados, como por ejemplo el tricloroetano (TCE) y el percloroetileno (PCE), son utilizados para fines tales como la limpieza en seco, como desengrasantes y como limpiadores en una amplia gama de industrias. Entre los hidrocarburos de petróleo que se encuentran comúnmente en las aguas subterráneas figuran los componentes de la gasolina, como por ejemplo el benceno, el tolueno, el etilbenceno y el xileno. Otros contaminantes comunes en las aguas subterráneas incluyen el naftaleno y los disolventes clorados. Entre otros contaminantes adicionales de aguas subterráneas y suelos figuran los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), producidos por la combustión, la coquización de carbón, el refinado de petróleo y las operaciones de tratamiento de la madera; así como los bifenilos policlorados (PCB), que en el pasado se utilizaron de forma generalizada en transformadores y condensadores eléctricos y en una amplia gama de usos industriales, pesticidas y herbicidas.

35 Se han utilizado varios métodos *in situ* y *ex situ* para el tratamiento, la remediación o la eliminación de suelos contaminados. Los métodos *ex situ* por lo general incluyen el traslado permanente de los suelos contaminados a un vertedero seguro, la incineración, el tratamiento térmico indirecto, la aireación, la ventilación y la inyección de aire. El traslado de suelos contaminados a vertederos ya no constituye una alternativa atractiva a causa de los elevados costes de excavación, transporte y eliminación, y debido a la posibilidad de responsabilidades civiles subsidiarias. Se pueden llevar a cabo la incineración y el tratamiento térmico indirecto *in situ* o en otro lugar, pero en cualquier caso esta operación incluye la excavación, la manipulación y el tratamiento de la práctica totalidad de los suelos contaminados, así como importantes cantidades de suelo adyacente a los suelos contaminados. A continuación, los suelos deben ser transportados a la planta de tratamiento o el aparato de tratamiento debe ser instalado *in situ*.
40 Otras técnicas complejas y costosas que se han utilizado implican la excavación y el tratamiento de los suelos contaminados utilizando operaciones de unidades de fases múltiples para la separación de los contaminantes y la recuperación del suelo.

45 Entre los métodos y tecnologías adicionales existentes de limpieza figuran los métodos de “bombeo y tratamiento”, en los que se bombea el agua subterránea contaminada a la superficie y se limpia químicamente, o se hace pasar el agua subterránea por un biorreactor y después se vuelve a inyectar en las aguas subterráneas. Este proceso generalmente se lleva a cabo durante un largo periodo de tiempo, normalmente de uno a diez años o un periodo superior. Un tratamiento de remediación común para las aguas subterráneas contaminadas con hidrocarburos clorados supone el bombeo de agua de un pozo o acuífero, la volatilización de los contaminantes en una torre de extracción por aire, y el transporte del agua descontaminada a su lugar de origen. Un tipo de remediación ambiental relacionado consiste en el método de “excavar y arrastrar”, en el que los suelos contaminados son extraídos y sometidos a un tratamiento o trasladados a un vertedero.

50 El mayor problema con los sistemas de bombeo y tratamiento es que, con el tiempo, se vuelven cada vez más ineficaces, por lo que se consolidan concentraciones residuales estables. Cuando esto ocurre, se dice que el sistema se ha “estancado” y los beneficios adicionales que se pueden obtener son muy limitados. Además, también se produce a menudo un proceso de formación de canales, por lo que se crean grandes focos de contaminación y se produce un efecto de rebote cuando se desconectan las bombas.

Se ha evaluado una amplia gama de materiales y métodos para la remediación *in situ* de hidrocarburos clorados, entre los que figuran el hierro cero-valente (ZVI, *zero valent iron*), el permanganato potásico y el peróxido de hidrógeno. El ZVI disminuye la toxicidad del hidrocarburo clorado mediante una deshalogenación reductora, es decir, mediante el reemplazo de sustituyentes de cloro con hidrógeno. En este método, se construyen las paredes reactivas excavando una zanja a través de la trayectoria de migración del penacho y rellenándola con limaduras de hierro. Se utiliza el tablestacado o algún otro medio de dirigir el flujo de agua subterránea para dirigir el agua subterránea contaminada a través de la pared de limaduras. Los hidrocarburos clorados reaccionan con el hierro elemental a medida que el agua subterránea fluye a través de la pared, e idealmente agua limpia emerge por el lado de pendiente descendiente de la pared. La desventaja del método de pared reside en lo difícil que resulta introducir grandes volúmenes de material reactivo sólido, como por ejemplo partículas de hierro, a profundidades eficaces. Los métodos convencionales de excavación limitan en general la profundidad de trabajo práctico a unos 9,15 metros (30 pies), mientras que los contaminantes de las aguas subterráneas se encuentran a profundidades que pueden alcanzar los 91,5 metros (300 pies).

Los materiales de liberación de oxígeno (ORM, *Oxygen Release Materials*) son composiciones como el peróxido de magnesio intercalado que liberan oxígeno lentamente y facilitan la degradación aeróbica de contaminantes de hidrocarburos *in situ*. La eficacia de los ORM es mayor cuando se utilizan para una operación de pulido después de que un sistema mecánico se haya estancado y es menor en nuevos sitios donde no se han aplicado otras medidas de remediación. Poseen el inconveniente de que los ORM son caros y se requieren grandes cantidades para una oxidación completa. Además, a menudo se requieren tratamientos múltiples con el fin de alcanzar los objetivos específicos de limpieza, y pueden ser necesarios dos o tres años para completar el proceso.

El *Hydrogen Release Compound*® o HRC constituye una opción alternativa para la remediación *in situ* de hidrocarburos clorados en condiciones anaeróbicas mediante la deshalogenación reductiva. Cuando se encuentra en contacto con la humedad del subsuelo, el HRC® se hidroliza, liberando lentamente ácido láctico. Los microbios anaerobios nativos (por ejemplo, acetógenos) metabolizan el ácido láctico produciendo uniformemente concentraciones bajas de hidrógeno disuelto. Otros microbios del subsuelo (deshalogenadores reductores) utilizan a continuación el hidrógeno resultante para separar los átomos de cloro de las moléculas de disolvente y permitir una degradación biológica adicional. Se inyecta el HRC® en el entorno afectado bajo presión y cada tratamiento dura aproximadamente un periodo comprendido entre seis y nueve meses. Al igual que los ORM, el HRC® es un método costoso, y se necesitan grandes cantidades del mismo para una degradación completa. Además, a menudo se requieren tratamientos múltiples con el fin de alcanzar objetivos específicos de limpieza, y pueden ser necesarios dos o tres años para completar el proceso.

Otra tecnología emergente de limpieza es la "biorremediación", mediante la cual se aplican microorganismos naturales o producidos mediante ingeniería genética a áreas contaminadas, como por ejemplo aguas subterráneas, suelos o rocas. En esta técnica, se desarrollan cepas de bacterias especializadas que metabolizan diversos hidrocarburos como la gasolina, el petróleo crudo u otros contaminantes basados en hidrocarburos y los reducen gradualmente a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, esta remediación bacteriana requiere que las bacterias y los hidrocarburos sean puestos en contacto estrecho en condiciones en las que las bacterias actuarán para metabolizar los hidrocarburos. Esto requiere un gran trabajo y esfuerzo para dispersar las bacterias en el suelo y después realizar trabajos continuamente en el área contaminada, removiendo y labrando la tierra, hasta que se hayan puesto las bacterias sustancialmente en contacto estrecho con todas las partículas de hidrocarburos contaminadas. Un inconveniente adicional consiste en la propagación ineficaz de las bacterias inyectadas debido a las obstrucciones alrededor de los pozos causadas por la adsorción y la proliferación de las bacterias alrededor de los pozos.

Las tecnologías mencionadas anteriormente comparten uno o más de los siguientes inconvenientes: (1) se requieren periodos prolongados de tiempo para lograr una reducción continuada de las concentraciones de contaminantes; (2) aunque se pueden lograr reducciones, rara vez se alcanzan los niveles u objetivos reglamentarios de limpieza para los suelos y las aguas subterráneas; (3) el rendimiento es irregular y depende en gran medida de las condiciones del área y de los niveles de los contaminantes; (4) por lo que respecta a los sistemas activos, a menudo se trasladan los contaminantes desde una formación (aguas subterráneas, por ejemplo) y se liberan en otra, como por ejemplo el aire. Por consiguiente, los contaminantes no se destruyen, sino que simplemente se transportan desde un lugar a otro; (5) por lo que respecta a los sistemas pasivos para el tratamiento de disolventes clorados, a menudo se liberan subproductos más tóxicos que los contaminantes originales, creando una situación transitoria más negativa que la que existía con anterioridad al tratamiento.

Todavía existe la necesidad de procesos de remediación para limpiar eficazmente las aguas subterráneas y/o los suelos contaminados con hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados que sean rápidos, rentables y no liberen subproductos tóxicos en el suelo, el aire o las aguas subterráneas.

En la patente estadounidense nº 5.733.067 se divulga un método para la remediación *in situ* de aguas y terrenos subterráneos contaminados mediante el uso de láminas química o biológicamente reactivas.

En la patente estadounidense nº 5.833.855 se divulga un método para la eliminación de metales pesados e hidrocarburos halogenados de aguas subterráneas contaminadas.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona composiciones y métodos para una remediación de suelos y aguas subterráneas *in situ* que puede reducir las concentraciones de contaminantes rápidamente a niveles reglamentarios de limpieza. Las composiciones y los métodos actúan en una variedad de condiciones de suelos y de aguas subterráneas y son aplicables para la remediación de una variedad de contaminantes. Los métodos y composiciones de la presente invención no liberan subproductos tóxicos en los suelos, las aguas subterráneas o el aire, y no tienen un impacto en las propiedades del suelo o en la calidad de las aguas subterráneas. Las composiciones de esta invención también son rentables, ya que permanecen activas durante un periodo prolongado de tiempo, por lo que solo es necesario un único tratamiento.

La presente invención proporciona una composición de biorremediación que, cuando se añade a aguas y/o a suelos contaminados con petróleo u otros hidrocarburos, adsorbe los hidrocarburos de los suelos y/o las aguas y los degrada. Más específicamente, esta invención proporciona una composición de biorremediación que comprende un adsorbente capaz de adsorber dichos hidrocarburos, una mezcla de anaerobios facultativos capaces de metabolizar dichos hidrocarburos en condiciones de reducción de sulfato, un compuesto que contiene sulfato y que libera el sulfato durante un periodo de tiempo, y un sistema de nutrientes para promover el crecimiento de dichos microorganismos anaerobios, en el que dicho sistema de nutriente incluye un agente de depuración de sulfuro.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un método para la biorremediación de un entorno contaminado con hidrocarburos, el cual comprende la adición de una composición de biorremediación de esta invención a una o más áreas de dicho entorno contaminado, en el que la mezcla de anaerobios facultativos metaboliza los contaminantes de hidrocarburo.

Las ventajas adicionales y características novedosas de esta invención quedarán expuestas en parte en la descripción y ejemplos que se muestran a continuación, y en parte quedarán evidentes para los expertos en este campo tras el examen de los mismos o se comprenderán mediante la práctica de la invención. Se pueden alcanzar los objetivos y demostrar las ventajas de la presente invención a través de los medios señalados en las reivindicaciones adjuntas y en las combinaciones que específicamente se indican en las mismas.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a composiciones y métodos para la remediación *in situ* de entornos tales como suelos o aguas subterráneas contaminados con hidrocarburos o hidrocarburos halogenados. Las composiciones y métodos de esta invención pueden reducir las concentraciones de contaminantes rápidamente a niveles reglamentarios de limpieza y actuar en una variedad de condiciones de suelos y aguas subterráneas. Los métodos y composiciones de esta invención no liberan subproductos tóxicos en los suelos, las aguas subterráneas o el aire, y no tienen ningún impacto en las propiedades de los suelos o la calidad de las aguas subterráneas. Las composiciones de la presente invención permanecerán activas durante un periodo prolongado de tiempo, por lo que solo es necesario un único tratamiento. Los métodos y las composiciones de la presente invención son aplicables para la remediación de una amplia gama de contaminantes, y poseen una rentabilidad razonable en comparación con los remedios existentes.

Esta invención proporciona una composición de biorremediación para la biorremediación *in situ* de entornos contaminados con hidrocarburos. La gran mayoría de áreas contaminadas con hidrocarburos combustibles se encuentran naturalmente en un estado anaeróbico. La composición de biorremediación de la presente invención se aprovecha de esta condición y está diseñada para promover la oxidación anaerobia de los hidrocarburos a través de un mecanismo de reducción de sulfato. Asimismo, la composición de biorremediación de esta invención comprende un adsorbente que tiene una afinidad por contaminantes de hidrocarburo, proporcionando así un medio para la concentración de los contaminantes y el aumento de la tasa de biorremediación.

Por consiguiente, una composición de biorremediación de esta invención para la biorremediación *in situ* de un entorno contaminado con hidrocarburos comprende un adsorbente capaz de adsorber hidrocarburos, una mezcla de dos o más especies de anaerobios facultativos capaces de metabolizar dichos hidrocarburos en condiciones de reducción de sulfato, un compuesto que contiene sulfato y libera iones de sulfato durante un periodo de tiempo, y un sistema de nutrientes para el metabolismo de dicho anaerobios facultativos, en el que dicha mezcla de nutrientes incluye un agente de depuración de sulfuro.

Un ejemplo ilustrativo de una composición de biorremediación de la presente invención comprende una mezcla de los ingredientes enumerados en la Tabla 1.

Tabla 1

Ingrediente	Composición (% del peso)
Adsorbente	51,3 a 77
Micronutrientes	3,8 a 10,2
Compuesto que contiene sulfato	19,2 a 38,5
Mezcla de anaerobios facultativos	1 x 10 ⁸ CFU/g-carbono

El adsorbente proporciona un medio para concentrar la mezcla de anaerobios facultativos en el área de la contaminación. Además, el adsorbente proporciona una matriz eficaz para adsorber y así concentrar los contaminantes de hidrocarburo. Por consiguiente, se incrementa radicalmente la tasa de biorremediación en relación con las tasas obtenidas a través de métodos convencionales. En una realización, el adsorbente es carbón activado, que posee una alta afinidad por los hidrocarburos. Además, el carbón activado tiene una afinidad por los anaerobios facultativos, lo que resulta ventajoso para la biorremediación *in situ*, en la que se desea obtener un crecimiento de los anaerobios.

La mezcla de anaerobios facultativos comprende degradadores de hidrocarburos que metabolizan los contaminantes de hidrocarburo en condiciones de reducción de sulfato. Un anaerobio facultativo es un microbio, como por ejemplo bacterias y hongos, que puede oscilar entre tipos de metabolismo aeróbicos y anaeróbicos. En condiciones anaeróbicas, crecen mediante la fermentación o la respiración anaerobia. Además, puesto que el oxígeno no es tóxico para los anaerobios facultativos, los anaerobios facultativos utilizados en la composición de esta invención no son sensibles a los bajos niveles de oxígeno que se encuentran frecuentemente en áreas contaminadas. En una realización, la mezcla de anaerobios facultativos comprende anaerobios facultativos simbióticos que actúan conjuntamente con otros. Es decir, un tipo de anaerobio facultativo descompondrá un contaminante de hidrocarburo a un primer producto intermedio, y otro tipo de anaerobio facultativo descompondrá el primer producto intermedio a un segundo producto intermedio o a un subproducto final, etc.

En una realización, la mezcla de anaerobios facultativos incluye al menos un anaerobio que es una bacteria reductora de sulfato. En general, las bacterias reductoras de sulfato están distribuidas ampliamente en la naturaleza donde prevalecen las condiciones anóxicas. Por ejemplo, se ha encontrado este tipo de bacterias en aguas residuales, aguas contaminadas, sedimentos de lagos, el mar y en lodos marinos, pozos de petróleo y entornos similares. En una realización, la composición de la presente invención está diseñada para aumentar radicalmente la actividad de las bacterias de origen natural reductoras de sulfato mediante la introducción de bacterias cultivadas en el entorno contaminado. En lugar de depender de bacterias nativas que habitan en el adsorbente inyectado, se mezcla una suspensión acuosa del adsorbente con la mezcla de anaerobios facultativos que incluye bacterias cultivadas específicamente para la degradación de los hidrocarburos. Se agita esta mezcla durante un breve periodo de tiempo antes de la inyección en el área contaminada para garantizar que se ha disuelto la totalidad de los micronutrientes con el fin de proporcionar una mezcla homogénea. Además, esta operación de premezcla proporciona a las bacterias cultivadas una ventaja con respecto a las bacterias nativas, incrementando al máximo las oportunidades para que las bacterias cultivadas sean predominantes. Al no depender de bacterias nativas para descomponer los contaminantes de hidrocarburo, las composiciones de esta invención proporcionan un medio para la eliminación de contaminantes de hidrocarburo en un periodo de tiempo mucho más breve.

Las mezclas comerciales cultivadas de anaerobios facultativos varían de forma considerable y la cantidad añadida dependerá de la fuente y de si se trata de un producto seco, a base de minerales, o de un concentrado líquido. Con independencia de la fuente, se añade una cantidad suficiente de la mezcla de anaerobio facultativo, de manera que se obtenga una concentración específica de la suspensión de 5 a 10 millones de unidades formadoras de colonias (CFU, *colony forming units*) por mililitro.

En general, las bacterias cultivadas comprenderán especies o cepas múltiples de bacterias. Las especies o cepas de bacterias se derivan ventajosamente de *Pseudomonas*, *Phenylobacterium*, *Stenotrophomonas*, *Gluconobacter*, *Agrobacterium*, *Vibrio*, *Acinetobacter* o *Micrococcus*, y también se pueden utilizar levaduras u otros géneros. Entre los ejemplos de cepas bacterianas figuran *Pseudomonas pseudoalkaligenes*, *Phenylobacterium immobile*, *Stenotrophomonas maltophilia*, *Gluconobacter cerinus*, *Agrobacterium radiobacter* o *Pseudomonas alcaligenes*.

Como se ha mencionado anteriormente, la composición de biorremediación de la presente invención metaboliza contaminantes de hidrocarburo en condiciones de reducción de sulfato, en las que algunos o todos los anaerobios facultativos reducen el sulfato a sulfuro de hidrógeno y metabolizan (oxidán) al menos algunos contaminantes de hidrocarburo durante este proceso. Por lo tanto, la descomposición de hidrocarburos en condiciones de reducción de sulfato requiere una fuente de iones de sulfato. En consecuencia, la composición de biorremediación de esta invención incluye un compuesto que contiene sulfato. Preferentemente, el compuesto que contiene sulfato posee una baja solubilidad en agua y no es tóxico. Un ejemplo ilustrativo de un compuesto apropiado que contiene sulfato es el yeso (sulfato de calcio), un compuesto no tóxico y natural que se encuentra en el suelo. Puesto que el yeso posee una baja solubilidad en agua, se descompone con el paso del tiempo para proporcionar una liberación lenta

de los iones de sulfato, por lo que se puede mantener un nivel bajo pero constante de sulfato durante la biorremediación usando una composición de la presente invención. De esta manera, el yeso actúa como una fuente de "liberación temporizada" de iones de sulfato, lo que resulta ventajoso, ya que la mezcla de anaerobios facultativos consume los contaminantes de hidrocarburo durante un periodo de tiempo. Mientras exista un suministro apropiado de sulfato disuelto se optimizará la actividad de los anaerobios facultativos. Por consiguiente, cualquier compuesto no tóxico que contiene sulfato y que libera iones de sulfato de forma similar al yeso es apropiado para los fines de esta invención. Tal y como se utiliza en el presente, "no tóxico" se refiere a las normas establecidas para las normas de agua potable reguladas por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*) y definidas por la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (*Occupational Health and Safety Administration*).

Se mezclan los bajos niveles de micronutrientes que son necesarios para apoyar el crecimiento de los anaerobios facultativos cultivados con los otros componentes de la composición de biorremediación. Un sistema adecuado de nutrientes para los anaerobios facultativos incluye una fuente de nitrógeno, como por ejemplo una sal de amonio, y una fuente de fósforo, como por ejemplo un compuesto de fosfato de metal alcalino. Preferentemente, la fuente de micronutrientes no contiene arena, grava, rellenos u otros productos insolubles que se pueden encontrar en fertilizantes comerciales. Un ejemplo de una fuente adecuada de micronutrientes para los fines de esta invención contiene nitrógeno (por ejemplo, un 24% en peso como amoníaco y nitrato de amonio en una relación de aproximadamente 2:1), fósforo (por ejemplo, un 10% en peso como fosfato de amonio), potasio (por ejemplo, un 2% en peso como cloruro potásico), azufre (por ejemplo, un 5% en peso como sulfato de amonio) y hierro (por ejemplo, un 2% en peso como sulfato ferroso). El sistema de nutriente también incluye un agente de depuración de sulfuro. En una realización, el agente de depuración de sulfuro es una sal de hierro ferroso, como por ejemplo el sulfato de hierro.

Después de la inyección en las aguas subterráneas o suelos contaminados, la composición de biorremediación reduce rápidamente las concentraciones de los contaminantes de hidrocarburo en suelos y/o aguas subterráneas. Las moléculas de contaminantes de hidrocarburo son adsorbidas por la composición y, por consiguiente, ubicadas junto con los anaerobios facultativos cultivados en los poros de la matriz adsorbente. La concentración de contaminantes de hidrocarburo dentro de la matriz adsorbente se convierte así en sustancialmente mayor a la que existía en los suelos o aguas subterráneas. Como resultado, los ritmos de degradación son significativamente más rápidos que los índices que se observan normalmente cuando se utiliza la tecnología actual. A medida que los contaminantes adsorbidos son degradados, las áreas activas se convierten en disponibles para adsorber contaminantes frescos, y este ciclo se repite hasta que se agotan los alimentos (es decir, los hidrocarburos) en el microcosmos.

Entre los subproductos de la reducción del sulfato figuran el dióxido de carbono, el agua, una variedad de productos de fermentación, como por ejemplo alcoholes ligeros (etanol, alcohol propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, etc.) y el sulfuro de hidrógeno. En una instalación típica no se producen concentraciones elevadas de sulfuro de hidrógeno debido a que se incorpora como uno de los micronutrientes un agente de depuración (*scavenger*) de sulfuro (por ejemplo, el sulfato de hierro). Por ejemplo, una sal de hierro puede depurar el sulfuro de hidrógeno y formar sulfuro de hierro insoluble, evitando así la acumulación de niveles tóxicos de sulfuro de hidrógeno. Por lo tanto, se mantienen las concentraciones transitorias de sulfuro de hidrógeno muy por debajo de los umbrales de regulación, protegiendo de esta manera la calidad de las aguas subterráneas.

La mezcla de anaerobios facultativos incluidos en la composición de la presente invención es capaz de biodegradar varios hidrocarburos alifáticos, aromáticos y aromáticos policíclicos. Por ejemplo, pueden utilizarse las composiciones para biodegradar hidrocarburos aromáticos presentes en la gasolina, como por ejemplo el benceno, el tolueno, el etilbenceno y los xilenos. Entre los ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos que pueden ser biodegradados usando la composición de biorremediación de la presente invención figuran en general cualquiera de los diferentes compuestos aromáticos que contienen estructuras de anillos múltiples. Algunos de los hidrocarburos aromáticos (aromáticos policíclicos) más tóxicos (cancerígenos) son bastante resistentes a la biorremediación, lo que requiere periodos prolongados de asimilación, pero están contenidos firmemente por el carbón activado. Los hidrocarburos policíclicos aromáticos están generalmente presentes en los combustibles fósiles, en particular el carbón y el petróleo, y también se derivan de los mismos. Se encuentran concentraciones relativamente altas de hidrocarburos aromáticos policíclicos en la brea de alquitrán de hulla, el petróleo y la nafta de alquitrán de hulla, y en otras varias fracciones de petróleo de alto punto de ebullición, así como diversos productos que se derivan de las mismas, por ejemplo brea para tejados, materiales de sellado, alquitranes para carreteras, asfaltos, revestimientos de tuberías, materiales impermeabilizantes, colorantes, pesticidas, aditivos para pinturas y conservantes para madera. Un solo derrame de gran volumen de estos materiales con concentraciones elevadas de hidrocarburos aromáticos policíclicos puede tener como consecuencia un incidente grave de contaminación y requerir una rápida acción correctora. Además, diversos combustibles, como la gasolina, el queroseno u otras sustancias que contienen concentraciones bajas de hidrocarburos aromáticos policíclicos, pueden tener un efecto acumulativo. Entre las aplicaciones potenciales de la invención figura la biorremediación en instalaciones en fábricas de producción de gas, instalaciones de hornos de coque, refinerías de petróleo, depósitos de combustible, estaciones de servicio y otras instalaciones industriales.

Como se ha descrito, en la preparación de una composición de biorremediación de esta invención, los anaerobios facultativos y el adsorbente se mezclan con agua durante un breve periodo de tiempo con anterioridad a la aplicación para permitir a los anaerobios facultativos alojarse en los poros de la matriz adsorbente antes de la inyección en el entorno contaminado. Como resultado, el "microcosmos absorbente" se encuentra pre-habitado por un gran número de anaerobios facultativos adaptados para la asimilación rápida de los hidrocarburos combustibles, optimizando la oportunidad de que dichos anaerobios dominen el nicho "de reducción de sulfato" con respecto a los microbios nativos.

Esta invención proporciona además un método para la biorremediación de un sitio contaminado con hidrocarburos, el cual comprende la inyección de una composición de biorremediación de esta invención en o dentro de una o más ubicaciones de la zona contaminada. Algunos ejemplos ilustrativos de entornos contaminados que pueden ser tratados con una composición de biorremediación de esta invención incluyen (pero no se limitan a) suelos, sedimentos, arena, grava, aguas subterráneas, material acuífero y vertederos. Por ejemplo, en una realización se puede inyectar la composición de biorremediación en múltiples zonas dentro de un acuífero, tal y como se describe en el Ejemplo 3. De acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 3, el método de aplicación de numerosas inyecciones a lo largo del penacho de contaminación proporciona una distribución sustancialmente homogénea de la composición de biorremediación. Por consiguiente, el método descrito en el Ejemplo 3 no se basa en el movimiento de aguas subterráneas para la eliminación eficaz de los contaminantes, sino más bien en la adsorción y descomposición por parte de la composición de biorremediación de los productos contaminantes en el penacho. En consecuencia, el método de esta invención es capaz de remediar los suelos contaminados en cuestión de semanas o meses, en vez de requerirse una serie de años para una remediación sustancialmente completa, como ocurre con los métodos convencionales que implican el uso de láminas reactivas.

Las composiciones de biorremediación de la presente invención proporcionan varias ventajas con respecto a los métodos y composiciones convencionales de biorremediación. Por ejemplo, se pueden satisfacer las normas reguladoras de limpieza muy rápidamente, en comparación con las técnicas actuales. El tiempo requerido depende del tipo de suelo; los suelos limosos/arcillosos requieren un periodo de tiempo más prolongado. En suelos con alta conductividad (suelos arenosos o de grava), se puede alcanzar una reducción del 99% en la concentración de contaminantes en cuestión de días.

Otra ventaja de la composición de biorremediación es que los contaminantes son degradados completamente en productos no tóxicos, como por ejemplo dióxido de carbono, agua y metano. Además, el producto de biorremediación no es tóxico. En consecuencia, no se generan subproductos tóxicos, el impacto en las aguas subterráneas como consecuencia de la instalación de la composición es incidental y normalmente en ningún momento se incumple la normativa relativa a agua potable o a aguas subterráneas durante el tratamiento. Se puede llevar a cabo un tratamiento simultáneo de la contaminación en suelos y aguas subterráneas, y las composiciones son fáciles de instalar con equipos de uso generalizado en este sector.

Ejemplo

Aplicación de una composición de la presente invención

Se introducen varillas de inyección de diámetro reducido (por ejemplo, de entre aproximadamente 1,91 cm y 5,08 cm (0,75 y 2 pulgadas) de diámetro) a profundidades específicas (por ejemplo, de 1,52 a 45,72 metros (5 a 150 pies)). La profundidad dependerá de la potencia del equipo de perforación y de la dureza del suelo. Se utilizan equipos de perforación de accionamiento hidráulico y empuje directo para golpear/empujar la varilla de inyección a la profundidad deseada, y luego retirarla unos 15,25 centímetros (6 pulgadas) para crear un pequeño hueco debajo del punto de inyección. Se inyecta a presión por la varilla una suspensión acuosa premezclada de la composición de biorremediación de esta invención. Se permite el incremento de presión en la formación, y el lodo empieza a fluir hacia el interior de la formación. No se lleva a cabo ningún intento para controlar la trayectoria de flujo de fluido, sino que más bien el objetivo es lograr una distribución sustancialmente homogénea de la suspensión dentro de la formación. La suspensión tiende a emanar hacia fuera en todas las direcciones desde la base de la inyección, y la cantidad de fluido bombeado dentro de la varilla controla el radio medio o eficaz de influencia.

Después de la inyección del primer lote de la suspensión, se puede preparar un segundo lote (fresco) de suspensión, se puede instalar una nueva varilla de inyección y se repetirá este proceso. Se continúa el tratamiento de esta manera a lo largo del penacho, reduciendo las concentraciones de contaminantes en las concentraciones de aguas subterráneas a medida que avanza el tratamiento. Si fuera posible ver una sección transversal de la formación, se observaría cómo el régimen de tratamiento tiene como objetivo crear una red tridimensional de material, dispersa aleatoriamente y de manera uniforme en toda la formación tratada.

Un gran número de tecnologías de tratamiento, por ejemplo ZVI, sólo funcionan bien cuando se instalan en aguas subterráneas (suelos saturados) y no resultan eficaces en el tratamiento de suelos (no saturados) de zonas vadosas. Puesto que el carbón activado es muy eficaz en la adsorción de compuestos orgánicos procedentes de corrientes de vapor, las composiciones de la presente invención son capaces de actuar con una eficacia comparable cuando se instalan en la zona vadosa. En consecuencia, los productos resultan igualmente eficaces en el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas y de suelos contaminados.

5 Se considera que la descripción anterior sirve para ilustrar únicamente los principios de la invención. Las palabras
"comprende", "comprenden", "que comprende", "incluye", "que incluye", "incluyen", y "entre los/las que figuran",
cuando se utilizan en esta especificación y en las reivindicaciones siguientes, tienen como objetivo especificar la
presencia de una o varias características, números enteros, componentes o pasos, pero no excluyen la presencia
o adición de otro u otros elementos, números enteros, componentes, pasos o grupos de los mismos. Además,
puesto que a los expertos en este campo se les podría ocurrir fácilmente una serie de modificaciones y cambios,
no se desea limitar la invención a la construcción y el proceso exactos mostrados que se han descrito
anteriormente. Por consiguiente, se considerará que cualesquiera modificaciones y equivalencias apropiadas se
englobarán dentro del ámbito de la invención, tal y como se define en las reivindicaciones que se muestran a
10 continuación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición para la biorremediación *in situ* de aguas subterráneas y/o suelos contaminados con hidrocarburos, la cual comprende un adsorbente capaz de adsorber hidrocarburos, una mezcla de anaerobios facultativos capaz de metabolizar dichos hidrocarburos en condiciones de reducción de sulfato, un compuesto que contiene sulfato y libera sulfato durante un periodo de tiempo y un sistema de nutrientes para promover el crecimiento de dichos anaerobios, en el que el mencionado sistema de nutrientes incluye un agente de depuración de sulfuro.
2. La composición de la reivindicación 2, en la que dicho adsorbente comprende carbón activado.
- 10 3. La composición de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que dicho compuesto que contiene sulfato es un sulfato de calcio.
4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dichos anaerobios facultativos son simbióticos.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho sistema de nutrientes incluye una fuente de nitrógeno y una fuente de fósforo.
- 15 6. La composición de la reivindicación 5, en la que dicha fuente de nitrógeno es una sal de amonio y dicha fuente de fósforo es un fosfato de metal alcalino monobásico.
7. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha fuente de nitrógeno es amoníaco y nitrato de amonio en una relación molar de aproximadamente 2,3 a 1.
- 20 8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho agente de depuración de sulfuro es el sulfato de hierro.
9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que se seleccionan los mencionados hidrocarburos de entre el grupo formado por hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes alifáticos, ésteres, éteres, cetonas e hidrocarburos policíclicos.
- 25 10. Un método para la biorremediación *in situ* de aguas subterráneas y/o suelos contaminados con hidrocarburos, el cual comprende la introducción en el suelo contaminado de una suspensión acuosa de una composición que comprende un adsorbente capaz de absorber los mencionados hidrocarburos, una mezcla de anaerobios facultativos capaz de metabolizar dichos hidrocarburos en condiciones de reducción de sulfato, un compuesto que contiene sulfato y libera sulfato durante un periodo de tiempo y un sistema de nutrientes para promover el crecimiento de dichos anaerobios, en el que el mencionado sistema de nutrientes incluye un agente de depuración de sulfuro.
- 30 11. El método de la reivindicación 10, en el que dicha introducción comprende:
 - (a) la introducción de varillas de inyección de diámetro reducido en el suelo contaminado a una profundidad de entre aproximadamente 1,52 metros y 45,72 metros (5 y 150 pies);
 - (b) la retirada parcial de dicha varilla para crear un hueco por debajo del punto de inyección:
 - 35 (c) la inyección de dicha suspensión acuosa a presión por la mencionada varilla hasta que la presión en el mencionado hueco se incrementa a un punto en el que la suspensión emana hacia fuera desde el hueco.
 - (d) la repetición de los pasos (a) a (c) por todo el suelo contaminado hasta que se logra la distribución sustancialmente homogénea de la suspensión acuosa por la totalidad del suelo contaminado.