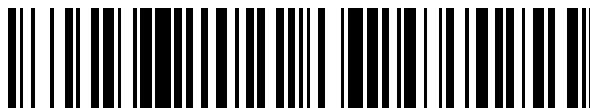


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 633**

21 Número de solicitud: 201630289

51 Int. Cl.:

B01D 53/72 (2006.01)

B09C 1/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

14.03.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.09.2017

Fecha de la concesión:

25.04.2018

45 Fecha de publicación de la concesión:

04.05.2018

73 Titular/es:

CODISOIL, S.A. (100.0%)
Polígono Industrial A Granxa Parcela nº 5
36470 PORRIÑO (Pontevedra) ES

72 Inventor/es:

PRADO PORTELA, Celsa del Carmen;
ALVES COMESAÑA, David;
VILLAR COMESAÑA, Iria;
PEREZ DIAZ, Domingo y
MATO DE LA IGLESIA, Salustiano

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento biológico de residuos contaminados con hidrocarburos**

57 Resumen:

Procedimiento para el tratamiento biológico de residuos contaminados con hidrocarburos.

Procedimiento para el tratamiento biológico de residuos con alto contenido de hidrocarburos mediante procesos de compostaje, en combinación con procesos de fitorremediación y vermicompostaje. Durante el compostaje el sedimento del residuo obtenido en la limpieza de tanques de almacenamiento de hidrocarburos se mezcla con un residuo orgánico que tiene un contenido en grasa superior al 15% de un contenido orgánico superior al 75%, y se añade un estructurante vegetal recirculado a la mezcla. La mezcla depositada en pilas alcanza una temperatura superior a 60°C, durante más de 15 días y, después de un mínimo de 4 meses, se obtiene un material compostado con una importante reducción de hidrocarburos. El producto obtenido tiene un alto contenido en materia orgánica estable que permite el crecimiento de diversas especies vegetales y animales reduciendo, en mayor medida, la concentración de hidrocarburos.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

ES 2 632 633 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el tratamiento biológico de residuos contaminados con hidrocarburos

5 **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere al campo de la Biorremediación. En particular contempla un procedimiento para el tratamiento biológico de residuos contaminados con hidrocarburos mediante nuevos procesos de compostaje, en combinación con procesos de fitorremediación y vermicompostaje.

10

Antecedentes de la invención

La alta demanda de productos derivados del petróleo provoca a escala global un movimiento y almacenamiento de grandes volúmenes de combustibles hidrocarbureados. En la composición de estos derivados se presentan sustancias altamente tóxicas (hidrocarburos, metales pesados, etc.) para los organismos, constituyendo un riesgo potencial para la salud.

15

Existen diferentes técnicas de gestión para los materiales contaminados por hidrocarburos o de naturaleza hidrocarbureada (suelos, sedimentos, lodos, etc.) entre ellos estabilización, incineración, depósito en vertedero y biorremediación.

20

Para la medición de la carga contaminante se emplea el término TPH (*Total Petroleum Hydrocarbon*), que se utiliza para describir una familia de varios cientos de compuestos procedentes del petróleo. Debido a que los compuestos que forman el petróleo son muy numerosos, para una primera valoración, generalmente, no es práctico medir cada uno individualmente, por lo tanto se obtiene un valor de la cantidad total de hidrocarburos que se encuentran en una muestra particular.

25

Los suelos, sedimentos y residuos contaminados por hidrocarburos pueden presentar una acumulación de tóxicos en concentraciones muy elevadas, superando su poder de amortiguamiento natural y alterando negativamente sus propiedades. Esto impide o ralentiza el desarrollo microbiano, por lo que se minimiza o reduce la biodegradación de los contaminantes orgánicos, siendo necesaria la aclimatación del material contaminado para

30

acelerar su biorremediación.

Se han empleado, en el estado de la técnica, varios sistemas para biorremediar suelos contaminados por hidrocarburos (de Mesa, J. B. L., Quintero, G., Vizcaíno, A. L. G., Cáceres, D. C. J., Riaño, S. M. G., García, J. M., 2006. *Bioremediación de suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo*. Nova, 4(5), 82-90). Según Semple y col. (Semple, K. T., Reid, B. J., Fermor, T. R., 2001. *Impact of composting strategies on the treatment of soils contaminated with organic pollutants*. *Environmental pollution*, 112(2), 269-283.), el compostaje es un método adecuado para la mejora de un suelo contaminado, aunque su biorremediación depende de la disponibilidad y biodegradabilidad de los contaminantes orgánicos. En el artículo de Atlas (Atlas, R. M., 1975.) *Effects of temperature and crude oil composition on petroleum biodegradation*. *Applied microbiology*, 30(3), 396-403) se sugirió que las elevadas temperaturas estimulan la degradación de hidrocarburos, por lo que el compostaje es un proceso idóneo para acelerar la degradación de los hidrocarburos.

El compostaje es un proceso biooxidativo controlado, en el que un sustrato orgánico heterogéneo experimenta una etapa termofílica y una liberación transitoria de fitotoxinas obteniéndose como productos: dióxido de carbono, agua, minerales y materia orgánica estabilizada denominada "compost" (Zucconi, F., De Bertoldi, M., 1986. *Organic waste stabilization throughout composting and its compatibility with agricultural uses*. En: *Global Bioconversions*. D.L. Wise (ed.) CRC Press Boca Raton. Florida. Vol. 3, pp. 109-37). Debido a la elevada actividad microbiana durante el proceso de compostaje, la temperatura se incrementa y se acelera la degradación y mineralización de la materia orgánica. La variación de la temperatura a lo largo del proceso permite distinguir 4 fases:

- Fase mesófila: caracterizada por el incremento de la temperatura desde valores cercanos a la temperatura ambiental hasta alcanzar los 45°C aproximadamente. Durante esta fase los microorganismos mesófilos comienzan a degradar lentamente la materia orgánica.
- Fase termófila: a temperaturas superiores a 40°C, la actividad mesófila cesa y la degradación entra en una etapa termófila, llegándose hasta valores de 60-70 °C. La fase termófila es muy importante, ya que al alcanzarse temperaturas de esta

magnitud se produce una pasteurización del producto, destruyendo los microorganismos patógenos y semillas de especies vegetales invasoras, comúnmente reconocidas como “malas hierbas”, ello asegura la higienización del material producido. A partir de los 70°C, el calor excesivo puede provocar la muerte de la mayoría de los microorganismos cesando la actividad degradativa, por lo que el compostaje debe ser controlado para que no se excedan estas temperaturas.

- Fase de enfriamiento: la temperatura desciende lentamente hasta valores inferiores a los 40°C. La mezcla comienza a enfriar debido a que los materiales fácilmente degradables se han consumido durante la fase mesófila y, principalmente, en la fase termófila. A consecuencia de esto se produce una vuelta a la etapa mesófila, donde la temperatura desciende hasta situarse cerca de los valores de la temperatura ambiente.
- Fase de maduración: en esta etapa se producen complejas reacciones secundarias de condensación y de polimerización, las cuales dan lugar al “compost” como producto final. Es necesario que esta fase tenga una duración mayor que las anteriores, para que el material adquiera la madurez y la estabilidad necesarias en una enmienda orgánica de aplicación agrícola.

Mediante el compostaje se pueden obtener enmiendas orgánicas a partir de residuos y desechos agrícolas, ganaderos o industriales. Además de esto, el propio proceso de compostaje puede llegar a ser más útil, al emplearlo para conseguir la reducción o eliminación de algunos compuestos orgánicos, los cuales son atacados por la inmensa variedad de microorganismos que se suceden a lo largo del proceso. Por consiguiente, se trata de aprovechar la acción de esa gran variedad de poblaciones microbianas que se desarrollan durante el compostaje para degradar contaminantes orgánicos. De la misma manera que si se tratara de un residuo orgánico, los suelos, sedimentos o residuos contaminados con ciertos contaminantes orgánicos se pueden compostar, siendo necesario, en la mayoría de los casos, la mezcla con materiales apropiados que posibiliten una adecuada estructura, composición y desarrollo microbiano. Así mismo, la degradación de los contaminantes orgánicos es facilitada por la adición de materia orgánica, lo cual aumenta los niveles de sustrato para el cometabolismo de los contaminantes (*Barker, A. V., Bryson, G. M., 2002. Bioremediation of heavy metals and organic toxicants by composting. The Scientific World Journal, 2, 407-420*). Por ejemplo, Kriipsalu y col. (*Kriipsalu, M., Marques,*

M., Nammari, D. R., Hogland, W., 2007. *Bio-treatment of oily sludge: The contribution of amendment material to the content of target contaminants, and the biodegradation dynamics. Journal of hazardous materials*, 148(3), 616-622) emplearon distintos co-sustratos para la biorremediación de lodo procedente del tratamiento secundario de aguas residuales de refinería y Ouyang y col. (Ouyang, W., Liu, H., Murygina, V., Yu, Y., Xiu, Z., Kalyuzhnyi, S., 2005. *Comparison of bio-augmentation and composting for remediation of oily sludge: A field-scale study in China. Process Biochemistry*, 40(12), 3763-3768) mezclaron lodo de refinería y suelo contaminado con estiércol y paja.

10 Para conseguir la biorremediación de un residuo, suelo o sedimento mediante compostaje se pueden emplear como cosustratos lodos de depuradora (Namkoong, W., Hwang, E., Park, J. Choi, J., 2002: *Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. Environmental Pollution* 119, 23-31), de manera que éstos proporcionen las condiciones necesarias para la realización del proceso de compostaje de los materiales contaminados.

15 La estructura del material a compostar es, en muchos casos, inadecuada por lo que puede verse inhibida la oxigenación, siendo necesario que éstos se mezclen con un agente estructurante, con el objetivo de aportar la estructura y porosidad necesarias para facilitar a los microorganismos una concentración de oxígeno acorde con sus necesidades aerobias (Wang, X., Wang, Q., Wang, S., Li, F., Guo, G., 2012. *Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge. Bioresource Technology*, 111, 308-315). Marín y col. (Marín, J. A., Moreno, J. L., Hernández, T., García, C., 2006. *Bioremediation by composting of heavy oil refinery sludge in semiarid conditions. Biodegradation*, 17(3), 251-261) observaron que el compostaje de lodo de refinería de petróleo con virutas de madera posibilitaba una reducción del TPH del 59% al mejorar la aireación del lodo.

Autores como Filauro y col. (Filauro, G., Andreotti, G., Arlotti, D., Reisinger, H.J., 1998. *Blowout of Trecate 24 crude oil well: how bioremediation techniques are solving a major environmental emergency in a valuable agricultural area. En: Contaminated Soil* 98, Thomas Telford, London, pp. 403-412) presentaron degradaciones del TPH entorno al 48% en concentraciones de 10.000 mg/kg y Porta y col. (Porta, A., Trovato, A., McCarthy, K., Uhler, A., Andreotti, G., 1997. *Degradation of saturated and polycyclic aromatic hydrocarbons and*

formation of their metabolites in bioremediated crude oil-containing soils. En: Alleman, B.C., Leeson, A. (Eds.), In Situ and On-site Bioremediation: Vol. 1. Battelle Press, Columbus, OH, pp. 505-510) consiguieron un 60% de degradación trabajando con unas concentraciones de partida de TPH de 16.000 mg/kg. El porcentaje de degradación de TPH depende de cómo se desarrolle el proceso, del sistema de compostaje empleado (pilas, reactores), del sistema de aireación (mecánico, aireación forzada,...) y del tiempo de proceso. Así mismo, el tipo de contaminante hidrocarburado influirá en la capacidad de biorremediación, ya que no es lo mismo un residuo, sedimento o suelo contaminado con hidrocarburos ligeros (diesel o gasoil) que una contaminación con hidrocarburos pesados (aceites y lubricantes), siendo estos últimos de más difícil degradación debido a su menor volatilidad y mayor tamaño.

Por otra parte, el empleo de plantas como mecanismo para la eliminación de hidrocarburos y metales pesados es una técnica que cada vez tiene más presencia en la sociedad debido a la sostenibilidad y bajo coste del proceso. Dentro de los mecanismos adoptados por la planta para el tratamiento de los contaminantes están: la degradación biológica en la rizosfera, lixiviación, absorción, degradación abiótica, mineralización, volatilización y adsorción. Existen diversas experiencias sobre la efectividad de la fitorremediación de sitios contaminados por derivados del petróleo. Günther y col. (*Günther, T., Dornberger, U. y Fritsche, W., 1996. Effects of ryegrass on biodegradation of hydrocarbons in soil. Chemosphere 33, 203-215*) demostraron en suelos plantados con ryegrass (*Lolium multiflorum*) reducciones en la concentración de hidrocarburos totales superiores al 97% (concentración inicial de 4330 mg TPH/kg de suelo). Los autores atribuyeron este resultado al mayor número de microorganismos activos presentes en las parcelas con plantas en comparación con los suelos no plantados. Un trabajo de Reilley y col. (*Reilley, K.A., Banks, M.K., Schwab, A.P., 1996. Organic chemicals in the environment: dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere. Journal of Environmental Quality 25, 212-219*) concluyó que la presencia de pastos y leguminosas mejoran la pérdida de PAHs con un 30-40% más de degradación en comparación con los suelos no plantados. Pradhan y col. (*Pradhan, P., Conrad, J., Paterek, J., Sriastava, V., 1998. Potential of phytoremediation for treatment of PAHs in soils at MGP sites. Journal of Soil Contamination. 7 (4), 467-480*) determinaron que suelos sementados con alfalfa y otras especies de pastos reducen la concentración de PAHs en más de un 50% en un tiempo de seis meses.

- Un gran número de artículos hablan del papel de las plantas en la remediación de suelos y aguas contaminadas y describen cómo estos organismos, a través de varios procesos, disminuyen el grado de toxicidad, estos procesos incluyen modificaciones físicas y químicas de las propiedades del suelo contaminado. Sangabriel y col. (Sangabriel, W.; Ferrera, R.; Trejos, A.; Mensoza, M., Cruz, J., Alarcón, A., 2006. *Tolerancia y capacidad de fitorremediación de combustóleo en el suelo por seis especies vegetales. Revista Internacional de Contaminación Ambiental. Universidad Nacional Autónoma de México* 22 (2), 63-73) evaluaron la tolerancia y capacidad de biorremediar combustibles en el suelo por gramíneas y leguminosas, concluyendo que las primeras fueron más tolerantes; Phillips y col., (Phillips, L.; Greer, C., Germida, J., 2006. *Culture-based and culture-independent assessment of the impact of mixed and single plant treatments on rhizosphere microbial communities in hydrocarbon contaminated flare-pit soil. Soil Biology Biochemistry* 38, 2823–2833) investigaron la fitorremediación de hidrocarburos en suelos con 6 especies diferentes de gramíneas y el efecto combinado de ellas; después de 4,5 meses se encontraron que los mayores descensos de concentración de hidrocarburos (50%) se dieron en los tratamientos individuales (*Festuca rubra*). También se realizaron experimentos con especies ornamentales como *Mirabilis jalapa* L. (Dondiego de noche) (Peng, S, Zhou, Q., Cai, Z., Zhang, Z., 2009. *Phytoremediation of petroleum contaminated soils by Mirabilis Jalapa L. in a greenhouse plot experiment. Journal of Hazardous Materials.* 168, 1490–1496), midiendo la capacidad del Dondiego para biorremediar suelos contaminados con hidrocarburos procedentes de un yacimiento petrolífero. Después de 127 días obtuvieron reducciones entre el 40 y 60% de los hidrocarburos. Además concluyeron que el Dondiego presenta tolerancia a la contaminación con hidrocarburos hasta valores cerca de los 10.000 mg/Kg.
- Otra técnica de biorremediación, menos estudiada, es el vermicompostaje. Este proceso de bio-oxidación, degradación y estabilización de la materia orgánica esta mediado por la acción combinada de lombrices de tierra y microorganismos. Mediante el vermicompostaje se obtiene un producto final estabilizado, homogéneo y de granulometría fina denominado vermicompost, lumbricompost, compost de lombriz o humus de lombriz. El producto obtenido puede alcanzar un elevado valor agronómico ya que la presencia de las lombrices de tierra en el vermicompostaje acelera e incrementa el ratio de mineralización del nitrógeno (Domínguez, J., Edwards, C.A., 2011. *Relationships between composting and vermicomposting. En: Edwards, C.A., Arancon, N., Sherman, R. (ed.), Vermiculture*

Technology. 1st edn. 11-27 CRC Press, Boca Raton FL USA).

Las especies de lombrices más utilizadas son *Eisenia foetida* y *Eisenia andrei* debido, entre otras razones, a que: a) son especies que tienen la capacidad de colonizar diferentes
 5 residuos orgánicos, b) toleran amplios intervalos de temperatura y humedad, c) son resistentes y su manejo es sencillo, d) presentan una elevada tasa reproductora, lo que les permite colonizar diferentes ambientes ricos en restos orgánicos y e) su longevidad es muy superior a la de las lombrices comunes (Nogales, R., Melgar, R., Guerrero, A., Lozada, G., Benitez, E., Thompson, R., Gómez, M., 1999. *Growth and reproduction of Eisenia andrei in*
 10 *dry olive cake mixed with other organic wastes. Pedobiologia. 43, 744-752).*

La tecnología del vermicompostaje consta de tres fases: un pretratamiento que depende del tipo de residuo o residuos a procesar, una fase de digestión o vermicompostaje, y una fase de afino. Así mismo, durante la fase de vermicompostaje se pueden distinguir: a) una
 15 subfase activa (hidrolítica), donde las lombrices procesan el residuo, y está caracterizada por la biodegradación de las sustancias orgánicas más lábiles por los microorganismos presentes en el residuo o por los asociados al tracto intestinal de las lombrices, y b) una subfase de maduración durante la cual los microorganismos asumen el control de la descomposición del material, previamente procesado por las lombrices, y aparecen
 20 poblaciones microbianas especializadas en degradar compuestos orgánicos más complejos, como la celulosa y la lignina (Domínguez, J., Aira, M., Gómez-Brandón, M., 2010. *Vermicomposting: earthworms enhance the work of microbes. En: Insam, H., Franke-Whittle, I., Goberna, M. (Eds), Microbes at Work: from Wastes to Resources. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 93-114).* La duración de la subfase de maduración depende de la
 25 complejidad del material inicial y de la eficacia con la que la subfase activa del proceso se lleva a cabo; ésta viene determinada, a su vez, por la especie y la densidad de lombrices, así como por las tasas de ingestión y procesado de la materia orgánica (Aira, M. Domínguez, J., 2008. *Optimizing vermicomposting of animal wastes: effects of dose of manure application on carbon loss and microbial stabilization. Journal of Environmental*
 30 *Management 88, 1525-1529).* Las lombrices de tierra son animales que se alimentan filtrando el suelo y otros materiales orgánicos, por ello el vermicompostaje se muestra como una técnica innovadora que puede ser empleada para determinar el efecto de los materiales producidos en los propios animales (ensayos de toxicidad) y por su capacidad

biorremediadora.

La patente española ES2538626 describe un procedimiento que utiliza la actividad de las lombrices de tierra para acelerar la eliminación de productos fitosanitarios presentes en el suelo. Sin embargo, hay menos referencias en el tratamiento de contaminantes orgánicos como los hidrocarburos por medio del vermicompostaje. El uso de las lombrices como medio para la biorremediación de los materiales contaminados por hidrocarburos adquirió un interés creciente a principios de este siglo, prueba de ello lo demuestran los trabajos de Ceccanti y col. (Ceccanti, B., Masciandaro, G., Garcia, C., Macci, C., Doni, S., 2006. *Soil bioremediation: combination of earthworms and compost for the ecological remediation of a hydrocarbon polluted soil. Water, air, and soil pollution* 177, 383–97) que observaron una importante eliminación de hidrocarburos en presencia de lombrices *Eisenia fetida* durante los tratamientos de biorremediación de suelo contaminado con lodos de la refinería de petróleo mediante la co-aplicación de compost y lombrices de tierra. En un estudio anterior, Schaefer (Schaefer, M., 2001. *Earthworms in crude oil contaminated soils: toxicity tests and effects on crude oil degradation. Contaminated Soils, Sediments and Water* 35, 708) ya concluyó que la presencia de *E. fetida* era la responsable de la pérdida del 91% (1074 mg/kg a 96 mg/kg) de la descontaminación por petróleo crudo. Stom y col. (Stom, D.I., Potapov, D.S., Balayan, A.E., Matveeva, O.N., 2003. *Transformation of oil in soil by a microbial preparation and earthworms. Eurasian Soil Science* 36(3), 329–331) investigaron el efecto de la lombriz (*E. fetida*) en conjunto con la aplicación de microorganismos en suelos contaminados por petróleo crudo (25 g/kg), durante 40 días, observando pérdidas mínimas en el tratamiento con lombrices, pero un efecto mejorador de la estructura del suelo debido a la actividad de las mismas que posibilitó una pérdida de 15 g/kg de hidrocarburos en los tratamientos de inoculación microbiana y lombrices.

Uno de los pocos estudios que se realizaron con miras a la utilización de distintos géneros de lombrices, específicamente para la biorremediación de contaminantes orgánicos, fue el realizado por Schaefer y col. (Schaefer, M., Peterson, S.O., Filser J., 2005. *Effects of Lumbricus terrestris, Allolobophora chlorotica and Eisenia fetida on microbial community dynamics in oil-contaminated soil. Soil Biology Biochemistry* 37, 2065–2076) que investigaron los efectos de las diferentes especies de lombrices (*Lumbricus terrestris*, *Allolobophora chlorotica* y *Eisenia fetida*) en la comunidad microbiana de un suelo

contaminado por petróleo crudo (10.000 mg/kg de TPH) en 28 días de proceso. En este experimento se observó que las concentraciones de TPH se redujeron significativamente, sin embargo, la biorremediación fue diferente entre las especies de lombrices debido posiblemente a su diferente comportamiento ecológico: reducción del TPH entorno al 30-42% en las muestras con *L. terrestris*, 31-37% en las muestras con *E. fetida* y de 17-18% en las muestras con *A. chlorotica*.

Además de las contaminaciones puntuales con hidrocarburos que se producen sobre los suelos y las aguas de manera accidental, se generan periódicamente residuos como resultado de la producción y almacenamiento de hidrocarburos, los cuales deben ser gestionados adecuadamente, siendo una opción para ello, el tratamiento biológico. Un tipo de material con alto contenido en hidrocarburos son los sedimentos que se generan en los tanques o depósitos de almacenamiento de hidrocarburos. Tras la limpieza de los tanques de almacenamiento de hidrocarburos, se obtiene un lodo con un alto contenido líquido, el cual se puede someter a decantación o cualquier otro proceso que ocasione la separación de la parte más sólida, obteniéndose un sedimento.

Este sedimento se caracteriza por presentar:

- Un alto contenido de hidrocarburos, por lo que está considerado como un residuo peligroso por la Orden MAM/304/2002, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos y con la Directiva 91/689/CEE del Consejo, de 12 de diciembre de 1991, relativa a los residuos peligrosos. La concentración de los sedimentos pueden superar los 35000mg/kg de TPH.
- Una textura arenosa y un bajo contenido de materia orgánica. Los sedimentos pueden presentar un contenido orgánico inferior a 10%.
- Un difícil manejo, debido a que es un residuo impregnado en aceites.
- Una muy baja actividad biológica, debido a las condiciones de baja oxigenación y materia orgánica disponible, además de la elevada presencia de contaminantes que dificultan el crecimiento microbiano.

El tratamiento directo de este residuo mediante técnicas biológicas como el compostaje, la

fitorremediación o el vermicompostaje no es posible, ya que no permite el crecimiento y desarrollo de su propia microbiota, provoca una alta mortalidad de las lombrices de tierra y las semillas de las plantas tienen muchas dificultades para germinar y desarrollarse debido a las propiedades físico-químicas de estos compuesto orgánicos.

5

Para superar estos problemas y ante la necesidad en el estado de la técnica de nuevos procesos de biorremediación efectivos para la recuperación de suelos, sedimentos y residuos contaminados con hidrocarburos, los autores de la presente invención, tras un importante trabajo experimental, han desarrollado un nuevo proceso de compostaje que mejora las características físico-químicas del material contaminado y reduce, en gran medida, la concentración total de hidrocarburos con un bajo coste de proceso. El material obtenido es un material carente de malos olores y con un alto contenido en materia orgánica que permite el crecimiento de diversas especies vegetales. Además, dicho material permite el crecimiento y desarrollo de lombrices de tierra. Este nuevo método de compostaje permite la aplicación de técnicas biotecnológicas de bajo coste, como la fitorremediación y el vermicompostaje, completando así los mecanismos de eliminación de los contaminantes hidrocarburos aún presentes en el producto obtenido por compostaje.

10

15

Descripción de las figuras

20

Figura 1. Gráfica de evolución en el tiempo de las temperaturas en las distintas zonas de la pila de compostaje: Norte (—), Sur (.....), Este (■ ■ ■), Oeste (— — —), centro a 40 cm profundidad (——), centro a 80 cm de profundidad (.....) y de la temperatura ambiental (==).

25

Figura 2. Gráfica de evolución del TPH (mg/kg) en la pila de compostaje durante los 6 meses de tratamiento.

Figura 3. Detalle de ejemplares de *Pennisetum clandestinum* al final del proceso de biorremediación de la invención.

30

Descripción de la invención

Ante la necesidad en el estado de la técnica de procesos de biorremediación efectivos para la recuperación de residuos contaminados con hidrocarburos, los autores de la presente

invención han desarrollado un nuevo proceso de biorremediación para el tratamiento biológico de este tipo de residuos.

Así, en una realización principal de la invención, se contempla un procedimiento (de aquí en adelante procedimiento de la invención) para el tratamiento biológico de residuos con un alto contenido líquido contaminados con hidrocarburos basado en los siguientes pasos:

- a) Obtención del sedimento del residuo líquido de partida,
- b) Mezcla del sedimento obtenido en a) con un residuo orgánico, donde el residuo orgánico tiene un contenido en grasa superior al 15% y un contenido orgánico superior al 75%, en una relación 2:1 con respecto al sedimento del residuo,
- c) Adición de un estructurante vegetal recirculado a la mezcla obtenida en b) en una proporción 2 veces en volumen al de la mezcla,
- d) Deposición de la mezcla obtenida en c) en pilas de compostaje, y
- e) Desarrollo del proceso de compostaje en la mezcla depositada en d) durante un tiempo superior a 4 meses en el que:
 - i) La mezcla alcanza una temperatura superior a 60°C manteniéndose durante un tiempo superior a 15 días, y
 - ii) La mezcla se somete a al menos 2 volteos durante la fase termófila del proceso y 1 volteo al mes durante la fase de maduración del proceso, donde dicho proceso de maduración tiene una duración mínima de 2 meses.

En la presente invención, el término “residuo” se refiere a aquellos residuos procedentes de la producción o almacenamiento de hidrocarburos, así como también pueden incluirse suelos y sedimentos contaminados con hidrocarburos. En particular, se refiere a residuos que proceden de la limpieza de los tanques de almacenamiento de los combustibles.

En una realización preferida, el residuo orgánico empleado como cosustrato es lodo de depuradora de la industria del procesado de alimentos con alto contenido en grasas, lo que denominamos de aquí en adelante como lodo alimentario. Debido a que tanto hidrocarburos como grasas son moléculas hidrofóbicas, y por lo tanto no se pueden disolver en agua, el

lodo de alimentaria se mezcla con mayor facilidad con el material contaminado por hidrocarburos. Además de aportar una alta dosis de carbono y nitrógeno, fundamentales para el crecimiento de los microorganismos, este lodo, debido a su origen, carece de otro tipo de contaminantes, como por ejemplo, metales pesados.

5

Este tipo de lodo permite además alcanzar y mantener la etapa termófila durante un tiempo suficiente, y a temperaturas superiores a 60°C, asegurando así una fase fundamental en el proceso de compostaje. Por estos motivos, los autores de la presente invención han comprobado que el lodo de alimentaria es un cosustrato ideal para el compostaje de estos

10

El estructurante vegetal es imprescindible en el compostaje de lodos porque, además de aportar porosidad a la mezcla, mejora las condiciones de humedad de la masa y proporciona una fuente de carbono recalcitrante para los microorganismos del medio.

15

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, el estructurante vegetal recirculado empleado en c) es madera triturada que ha sido empleada como estructurante en procesos previos de compostaje y recuperada, mediante su cribado, para su separación del compost. Este estructurante recirculado se caracteriza por presentar una

20

El empleo, como cosustratos, del lodo orgánico fresco y de madera triturada, en las proporciones definidas, durante el proceso de compostaje, mejora las características físico-químicas y biológicas del material y reduce, en gran medida, la concentración total de hidrocarburos con un bajo coste de proceso.

25

En realizaciones particulares del procedimiento de la presente invención, en el paso e) la mezcla se mantiene a una temperatura superior a 60°C durante 30-40 días. De forma preferida, la temperatura alcanzada en esta etapa e) está comprendida entre 65 y 70°C.

30

El volteo, realizado durante la etapa e), consiste en la acción mecánica de mezclar el material en proceso de compostaje. Mediante el volteo se consigue mejorar la porosidad,

evitar la compactación, deshacer los agregados, aumentar la oxigenación, introducir sustratos biodegradables y microorganismos del exterior de la pila al interior, evitar la estratificación de las temperaturas, permitir la humectación del material de una manera más homogénea y, en el proceso de biorremediación de la presente invención, ayudar a la volatilización de los hidrocarburos más ligeros. Preferentemente los volteos durante la fase termófila se realizarán cuando las temperaturas alcancen los 70°C o la oxigenación del material sea muy baja (valores inferiores al 5%), siendo como mínimo de 2 volteos. Tras la fase termófila, y de forma preferida, se volteará una vez al mes para asegurar la completa estabilización y homogeneización del compost.

El procedimiento de la presente invención da lugar a un material que permite el crecimiento y desarrollo de lombrices y plantas. Por ello, este nuevo método de compostaje permite la aplicación de técnicas biotecnológicas de bajo coste como la fitorremediación y el vermicompostaje, completando así los mecanismos de eliminación de los contaminantes hidrocarburos que aún puedan estar presentes en el producto obtenido por compostaje.

En base a esto, en una realización particular de la invención se contempla, tras el paso e), la realización de un paso adicional f) en el que se añaden lombrices y semillas al material obtenido en el proceso de compostaje.

De forma preferida, la especie de lombriz empleada en el paso f) es *Eisenia andrei* y las semillas pertenecen a la especie *Pennisetum clandestinum*.

A continuación se presenta una serie de ejemplos que sirven para ilustrar, pero no limitar, la presente invención.

EJEMPLO 1. ENSAYOS DE COMPOSTAJE

Se llevó a cabo una pila de unos 6 m³ de volumen compuesto por estructurante vegetal, lodo alimentario y residuo contaminado con hidrocarburos. La proporción elegida para la mezcla lodo + residuo contaminado con hidrocarburos fue un 2:1 en volumen y la relación de esta mezcla con el estructurante vegetal fue también un 2:1.

En la tabla 1 se pueden ver los parámetros físico-químicos iniciales del lodo y el residuo contaminado con hidrocarburos:

Tabla 1. Parámetros físico químicos iniciales del lodo y el residuo contaminado con hidrocarburos.

5

Parámetros	Residuo contaminado con hidrocarburos	Lodo graso
pH	6.94 ± 0.21	4.66 ± 0.70
CE mS/cm	0.35 ± 0.10	0.55 ± 0.04
% Humedad	33.66 ± 3.01	62.29 ± 2.25
% SSVV	41.03 ± 4.92	89.43 ± 3.50
N-NH ₄ ⁺ mg/kg	123 ± 11.10	231 ± 92.6
% Carbono	16.82 ± 0.99	51.99 ± 1.14
% Nitrógeno	0.21 ± 0.08	2.32 ± 0.32
C/N ratio	80.10 ± 3.12	22.36 ± 2.22
Respiración mgO ₂ /(kgVS*h)	82 ± 11.69	565 ± 51.10
TPH g/kg	96.03 ± 8.92	No detectado
Grasa g/kg	4.91 ± 0.51	208.28 ± 22.33
Cadmio mg/kg s.m.s	4.13 ± 0.52	0.85 ± 0.17
Cobre mg/kg s.m.s	923 ± 84	8.51 ± 2.57
Níquel mg/kg s.m.s	194.59 ± 25.9	6.78 ± 2.62
Plomo mg/kg s.m.s	553 ± 46	5.19 ± 1.51
Zinc mg/kg s.m.s	1325 ± 103	19.11 ± 2.35
Mercurio mg/kg s.m.s	2.58 ± 0.09	0.05 ± 0.04
Cromo total mg/kg s.m.s	552.5 ± 41.7	12.40 ± 1.19

A lo largo del tiempo de compostaje en pila, se llevó a cabo el control analítico mediante la determinación de la humedad, materia orgánica, pH, conductividad, formas de nitrógeno,

formas de carbono y respiración, así como el seguimiento y control, mediante volteo, de la temperatura y el porcentaje de oxígeno.

Montaje de la pila

- 5 El estructurante vegetal fue traído en unos “big bags” de un metro cúbico de capacidad y expandidos en la placa de hormigón armado. A continuación se vertió el lodo alimentario sobre el estructurante vegetal de manera que quedase repartido por toda la superficie de éste.
- 10 Una vez formadas la capa inferior de estructurante vegetal y la siguiente de lodo, se vertió el residuo contaminado con hidrocarburos sobre la capa de lodo.

- Al terminar de extender el residuo contaminado con hidrocarburos se procedió a mezclar los tres materiales mediante el empleo de una pala mecánica. El proceso de formación y mezcla
- 15 de la pila duró en torno a una hora, hasta dejar los tres materiales repartidos de la forma más homogénea posible.

- Finalmente, la pila fue configurada con una forma cónica con el fin de que el volumen interior fuera mayor que en la forma de meseta, para conseguir mayor temperatura y, con ello, una
- 20 mayor intensidad de degradación y reducción del TPH. Con el objetivo de evitar olores y de minimizar la emisión de los hidrocarburos a la atmósfera se cubrió la pila con una malla plástica. Esta malla permitió el paso del aire a través de ella evitando la anoxia del material, además también permitió la retención del vapor, producido por las altas temperaturas, evitando la pérdida de humedad de la masa.

- 25 Las dimensiones finales de la pila después de su montaje fueron: 1,60 metros de altura y unos 11 metros de perímetro.

Evolución de las temperaturas

- 30 La evolución de la temperatura indicó que la pila alcanzó los 45°C de la fase termófila al día después de su montaje (figura 1), y que estuvo en esta etapa unos 40 días, a partir de los cuales comenzó la fase de enfriamiento. La pila redujo la temperatura hasta llegar a valores

cercanos a las temperaturas ambientales durante la maduración del material.

- El proceso completo duró unos 6 meses durante los cuales se alcanzaron temperaturas por encima de los 70°C. El número de volteos fue cuatro y la frecuencia se estableció en función de las necesidades del proceso. El primer volteo se realizó una semana después del montaje con el fin de destruir los agregados de lodo que se forman en este tipo de materiales. El segundo volteo fue realizado en la tercera semana de proceso con el motivo de homogeneizar el material y que los microorganismos tuvieran accesible toda la masa, evitando la formación de zonas anaerobias. Después del segundo volteo la pila no se volvió a voltear hasta pasadas 3 semanas puesto que fue el período más activo y donde se alcanzaron las temperaturas más altas. En un proceso de compostaje común interesa tener el material sin sobrepasar los 65°C de temperatura pero en los procesos de biorremediación se tratan alcanos de elevado peso molecular, por lo que interesa una mayor actividad de los microorganismos para conseguir una mayor biodegradación de los contaminantes. Una vez que se observó el descenso de la temperatura se realizó el cuarto volteo para reactivar la pila. En el caso de no producirse una reactivación del material comienza la fase de enfriamiento. Durante estas tres semanas la pila perdió temperatura progresivamente hasta voltearse por cuarta vez para comenzar la fase de maduración.
- En la **figura 1** observamos como la temperatura fue muy similar en todas las zonas de la pila sin influir la colocación de ésta. Se observa una pequeña diferencia en la zona del centro de la pila a una profundidad de unos 80 centímetros, esta zona comprende la parte inferior de la masa, justo por debajo del “corazón” de la pila.
- Además de homogeneizar y humectar el material, los volteos sirvieron para recoger una muestra representativa con la que hacer las analíticas y observar los parámetros de madurez y estabilidad necesarios para determinar la calidad del compost final. Durante el volteo del material se desprendieron gran cantidad de gases como: agua, dióxido de carbono y los alcanos más volátiles. Por lo tanto, durante la aireación mecánica del mezclado se produjo una reducción de la concentración de hidrocarburos.

Evolución de los parámetros de compostaje

La evolución en los parámetros de compostaje de la pila se representa en la tabla 2. La toma de muestras se realizó durante los volteos de la pila con el fin de recoger una fracción representativa de la masa.

Tabla 2. Evolución de los parámetros de compostaje en las muestras tomadas durante los volteos.

Parámetros	Inicial	1 ^{er} volteo	2 ^o volteo	3 ^{er} volteo	4 ^o volteo	5 ^o volteo	Compost final
pH	6,61 ± 0,06	7,81 ± 0,09	8,48 ± 0,03	8,87 ± 0,03	8,83 ± 0,03	8,37 ± 0,11	8,18 ± 0,10
CE (mS/cm)	1,42 ± 0,09	2,18 ± 0,16	2,18 ± 0,15	1,75 ± 0,17	1,58 ± 0,12	1,66 ± 0,13	0,97 ± 0,05
Humedad (%)	44,06 ± 0,10	42,01 ± 1,21	35,01 ± 1,84	34,40 ± 1,63	36,96 ± 0,56	40,39 ± 1,04	42,50 ± 0,94
SSVV (%)	39,94 ± 0,17	36,44 ± 2,27	32,87 ± 3,31	33,29 ± 2,77	32,05 ± 1,97	28,36 ± 1,25	27,38 ± 1,40
Tasa de respiración (mgO₂/kgVS/h)	4991 ± 264	1081 ± 112	721 ± 73	381 ± 84	322 ± 52	202 ± 6	180 ± 5
AT4 mgO₂/gTS	89,37 ± 1,75	37,83 ± 3,92	23,06 ± 2,34	12,16 ± 2,71	6,81 ± 0,18	5,50 ± 0,17	5,02 ± 0,16
NH₄⁺ (mg/kg)	1217 ± 139	3221 ± 204	2900 ± 303	2007 ± 260	1044 ± 61	66 ± 11	38 ± 6
NO₃⁻ (mg/kg)	52,80 ± 7,26	104,19 ± 11,27	103,15 ± 14,35	108,70 ± 15,98	167,61 ± 18,91	240,77 ± 22,31	172,09 ± 29,49
Relación NH₄⁺ / NO₃⁻	21,75 ± 3,18	30,98 ± 1,39	28,29 ± 1,12	17,63 ± 0,11	6,25 ± 1,21	0,30 ± 0,02	0,21 ± 0,01
Carbono total (%)	19,31 ± 0,89	17,55 ± 0,14	15,95 ± 1,59	15,70 ± 1,38	15,61 ± 1,20	15,43 ± 1,29	13,01 ± 1,84

Nitrógeno total (%)	1,29 ± 0,04	1,17 ± 0,07	1,08 ± 0,07	1,02 ± 0,06	1,10 ± 0,09	1,08 ± 0,09	1,12 ± 0,12
Relación C/N	14,96 ± 0,31	15,08 ± 0,96	14,70 ± 0,62	15,39 ± 0,75	14,19 ± 0,24	14,29 ± 0,76	11,38 ± 0,43
TPH (mg/kg)	9764 ± 142	4995 ± 335	4199 ± 268	3435 ± 345	3376 ± 286	3148 ± 63	2311 ± 1

La evolución del pH muestra que, inicialmente, la mezcla tuvo un carácter levemente ácido, sin embargo, durante el proceso, el pH evolucionó hasta alcanzar valores básicos.

- 5 En cuanto a la conductividad eléctrica se apreció una tendencia inicial a su incremento. A partir de los veinte días de proceso la conductividad comenzó a decrecer hasta reducirse por debajo de los valores iniciales.

- 10 El porcentaje de humedad de inicio estuvo por encima del 40% debido a que los materiales utilizados eran muy hidrofóbicos, sin embargo, durante el proceso, la humedad no disminuyó considerablemente y se mantuvo cerca de los mismos valores, para ello, fue preciso regar la pila con unos 150 litros de agua en cada volteo. Esto fue necesario hacerlo para evitar la parada de la actividad microbiana. Valores por debajo del 30% de humedad pueden perjudicar el crecimiento de los microorganismos aerobios propios del compostaje.

15

- En lo que respecta a los sólidos volátiles (SSVV) se aprecia una clara tendencia a disminuir partiendo de valores entorno al 40% y terminando en la maduración del material en valores por debajo del 30%. La disminución de los SSVV es debida al uso de moléculas orgánicas para el crecimiento de los microorganismos y la emisión de energía de éstos en la producción de calor. Las altas temperaturas alcanzadas durante el compostaje y la elevada actividad de los microorganismos sugieren un intenso consumo del carbono y nitrógeno presentes en la mezcla de lodo, residuo contaminado con hidrocarburos y triturado vegetal.

20

- La concentración de nitrógeno amoniacal (NH_4^+) aumentó de manera exponencial durante los 15 primeros días y disminuyó de manera constante hasta el final del proceso.

25

La concentración de nitrógeno en forma de nitrato (NO_3^-) aumentó durante los 100 primeros días pero a partir de los 50 días este incremento fue más intenso, coincidiendo con el enfriamiento del material. Por el contrario, se registra un descenso en la maduración indicando que debe haber sido consumido o eliminado en el lixiviado.

5

La relación $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ sirve como parámetro de madurez y de estabilidad del compost, su evolución indica que la concentración de nitrato superó la concentración de amonio a partir de los 80 días desde el inicio del proceso.

10 En lo que respecta al índice respirométrico muestra que, inicialmente, la pila tuvo una elevada actividad microbiana pero al final del proceso se vio muy reducida. Se aprecia una mayor reducción inicial en la tasa de respiración relacionada con los sólidos volátiles que en la AT_4 (actividad respirométrica acumulada a los 4 días) relacionada con los sólidos totales.

15 El porcentaje de carbono y nitrógeno total disminuye a lo largo de todo el proceso debido a la alta tasa de consumo invertida por los microorganismos en su propio crecimiento.

La disminución de estos porcentajes hace que la relación de carbono y nitrógeno total se mantenga constante a lo largo del proceso de compostaje, el cual indica un buen ajuste de esta proporción al utilizar este tipo de materiales. Si esta relación aumentara durante el proceso se produciría un exceso de nitrógeno frente al carbono y, por lo contrario, si esta relación disminuyera, la mezcla contendría un exceso de carbono frente al nitrógeno. En los dos casos se ralentizaría el compostaje del material, por tener poca cantidad de estos elementos esenciales para el crecimiento microbiano.

25

Evolución de los contaminantes

Se detectó un acusado descenso en la concentración de TPH (**figura 2**) en los diez primeros días del proceso debido a la aireación de la mezcla producida por el efecto del estructurante vegetal y la alta temperatura del material, esto facilita la volatilización de los alcanos de menor peso molecular. Después de estos diez días, la concentración de hidrocarburos continuó disminuyendo pero de manera paulatina y con menos intensidad, hasta situarse por debajo del 25% de la concentración inicial. Esta elevada reducción (>75%) en la

30

concentración de hidrocarburos se debe, principalmente, a las altas temperaturas producidas por los microorganismos presentes en la pila en los 40 días de duración de la fase termófila. A partir del tercer volteo, en la etapa de enfriamiento seguida de la maduración del material, la biorremediación del TPH se estabiliza hasta el final del proceso.

5

Resultados

Con el material final se realizó la determinación de su granulometría. Para ello se tomaron entorno a los 2 kilos de muestra representativa de los distintos puntos de la pila, posteriormente, la muestra se dejó secar al aire, se cribó mediante un tamiz de luz de 0,5 centímetros de diámetro y, finalmente, se pesaron las distintas fracciones separadas (tabla 3).

10

Tabla 3. Granulometría del material compostado.

Fracciones	Pesos(gramos)	Porcentajes(%)
Menor a 0,5cm	1174,56	57,82
Mayor a 0,5cm	841,72	41,44
Impropios	14,18	0,70
Lombrices	0,93	0,05
TOTAL	2031,39	100,00

15

De los datos aportados por la granulometría del material se obtuvo que un 57,82% del producto final se corresponde al material final recuperado y un 41,44% puede ser reciclado para emplearse en otro ciclo de compostaje.

20

Del análisis de estos datos destaca la presencia de impropios como telas, trapos o colillas que no pueden ser degradados por los microorganismos y persisten en el material mayor de 5mm. Otro dato interesante es la colonización por parte de animales como las lombrices de tierra, lo cual abre la puerta a la utilización de otras técnicas biológicas para tratar el material.

Conclusiones

En las pruebas de compostaje se obtuvo un material con un elevado descenso en la concentración total de hidrocarburos (reducción del TPH = 75%). La conclusión de la prueba fue que el compostaje del residuo contaminado con hidrocarburos, empleando como cosustratos un lodo orgánico fresco y madera triturada, en las proporciones establecidas, mejora las características físico-químicas del material y reduce, en gran medida, la concentración total de hidrocarburos con un bajo coste de proceso. Además el material compostado final, obtenido después de 6 meses desde el inicio del montaje de la pila, es un material carente de malos olores y con un alto contenido de materia orgánica que permite el crecimiento de diversas especies vegetales.

EJEMPLO 2. ENSAYO CON PLANTAS Y LOMBRICES

Con el objeto de tratar y valorar los efectos del material compostado en el crecimiento y en el desarrollo de vegetales y descomponedores del suelo, se realizó un tratamiento prueba. Para ello, el material obtenido en el ensayo anterior fue cribado por un tamiz de 5 milímetros para facilitar el enraizamiento de las plantas.

La planta utilizada en la prueba de fitorremediación fue *Pennisetum clandestinum*, (var. Whittet) nombre común kikuyo, que es una especie perenne tropical de la familia Poaceae. Esta especie, en condiciones favorables, adquiere un rápido crecimiento, lo que le permite dominar las demás especies que se siembren con ella. Se reproduce vegetativamente por medio de potentes rizomas y estolones.

La elección de esta especie para la realización de la prueba estuvo condicionada por el crecimiento rápido y continuo del sistema radicular. *P. clandestinum* presenta una gran capacidad de adaptación a las condiciones ambientales y una enorme facilidad para la dispersión vegetativa en un suelo. A su vez, esta especie tiene bajos requerimientos de luz, agua y temperatura para mantener su actividad durante los meses más duros del año.

Como representante de la mesofauna descomponedora se empleó la especie de lombriz *Eisenia andrei*, debido a que tiene una enorme capacidad para alimentarse y vivir en diferentes residuos orgánicos, además de presentar una elevada tasa reproductora.

Como sistema de replicación se emplearon recipientes plásticos de 10 litros de capacidad para la realización de la prueba. Estos recipientes disponían de un fondo agujereado para facilitar el drenaje y evitar el encharcamiento del material. Un total de 20 recipientes fueron llenados con 9 litros del material a estudiar cada uno, de éstos 20, a 5 de ellos se les introdujo 10 gramos de *E. andrei* preclitadas, a otros 5 se les introdujeron 100 semillas de *P. clandestinum*, a otros 5 se les sumó los 10 gramos de lombriz y las 100 semillas de *P. clandestinum* y, finalmente, 5 recipientes se dejaron solamente con el material compostado, con la finalidad de servir de tratamiento control (tabla 4). Los recipientes se guardaron en una sala en condiciones de luz, temperatura y humedad favorables para el desarrollo de las plantas sin perjudicar a las lombrices.

Tabla 4. Elementos y cantidades empleados en la prueba de biorremediación conjunta.

Parámetros	Cantidad
Nº de recipientes	20
Nº de recipientes control	5
Nº de recipientes con lombriz	5
Nº de recipientes con <i>P. clandestinum</i>	5
Nº de recipientes con <i>P. clandestinum</i> + lombriz	5
Volumen del recipiente (l)	10
Volumen de material total (l)	180
Peso total de lombrices (g)	116,6
Peso lombrices por recipiente (g)	~10
Nº total de lombrices	420
Nº total de semillas	1000

Las 420 lombrices empleadas en el experimento tenían un peso medio de 0,28 gramos con una desviación estándar de 0,6 gramos. Todos los recipientes fueron regados con la misma frecuencia y en las mismas condiciones de insolación, temperatura y calidad del agua.

Resultados de la prueba

Después de tres meses de tratamiento se obtuvieron una serie de resultados de germinación, crecimiento y biomasa que se detallan en la tabla 5.

- 5 La germinación de las semillas de *P. clandestinum* en ambos tratamientos de la prueba fue similar y se mantuvo, en todos los recipientes, en valores muy elevados, de manera que la concentración de hidrocarburos no fue determinante en la germinación de las semillas.

En este vegetal, el enraizamiento y el crecimiento de los tallos surgen de un mismo engrosamiento, ello confiere a esta hierba un gran poder de sujeción, por lo que suele ser
10 empleada en terrenos con un elevado riesgo de erosión. En estos recipientes, la competencia entre ejemplares de *P. clandestinum* puede provocar un aumento en la inversión de biomasa aérea para obtener una mayor radiación solar y ello puede repercutir en la inversión en biomasa radicular. Sin embargo los ejemplares de *P. clandestinum*,
15 después de 3 meses de crecimiento, obtuvieron unas largas y robustas raíces (figura 3) que llegaron a cubrir gran parte del recipiente.

En los tratamientos con *P. clandestinum*, la germinación y el crecimiento de los ejemplares fue elevado y no se observaron diferencias importantes debido a la presencia de lombrices.

20

En la **figura 3** observamos ejemplares de *P. clandestinum* en la que se aprecia el crecimiento de los tallos a partir de un mismo engrosamiento y las numerosas raíces que se desarrollaron tras 3 meses de tratamiento.

- 25 De la suma de los pesos individuales de las lombrices se obtiene el dato medio de biomasa de lombriz en cada recipiente. Tras el tercer mes se incrementó en torno a un 35% la biomasa total de lombriz por réplica en ambos tratamientos. Esto indica que la presencia de *P. clandestinum* no afectó al crecimiento de las lombrices.

- 30 Los valores de pH y conductividad eléctrica, se mantuvieron muy similares en todos los tratamientos con respecto al material de partida.

Tabla 5. Evolución de los parámetros y medidas al inicio y al fin de la prueba.

Parámetros	Valores iniciales	Control	<i>E. andrei</i>	<i>P. clandestinum</i>	<i>E. andrei + P. clandestinum</i>
pH	8,18 ± 0,10	8,09 ± 0,09	8,12 ± 0,11	8,13 ± 0,06	8,06 ± 0,08
CE (mS/cm)	0,97 ± 0,05	0,82 ± 0,10	1,05 ± 0,11	1,12 ± 0,09	0,99 ± 0,08
Germinación (%)	-	-	-	75,55 ± 1,32	74,71 ± 1,03
Biomasa vegetal total (g MS)	-	-	-	8,28 ± 0,75	7,92 ± 0,66
Supervivencia lombrices (%)	-	-	91,02 ± 0,78	-	90,31 ± 0,66
Peso total lombrices (g/caja)	10,41 ± 0,1	-	14,08 ± 0,65	-	13,22 ± 0,91
TPH (mg/kg)	2311 ± 11	2298 ± 49	2302 ± 37	2095 ± 42	1960 ± 39

Evolución de los hidrocarburos

- 5 Se detectó un descenso en la concentración de TPH en presencia de la especie *P. clandestinum* tras tres meses de proceso, siendo mayor la reducción en el tratamiento con *E. andrei*. La acción conjunta de las lombrices y la biomasa radicular de las plantas permite la disminución en la concentración total de hidrocarburos. Este efecto puede ser debido a la estimulación o creación de las condiciones favorables para el crecimiento de las
- 10 comunidades microbianas responsables de la degradación de los hidrocarburos. Las lombrices y las raíces modifican las condiciones del sustrato, al aumentar la porosidad y aireación, y aumentan la disponibilidad y el tipo de nutrientes debido al paso del material a través del tracto intestinal de las lombrices y a los exudados de las raíces.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el tratamiento biológico de residuos con un alto contenido líquido contaminados con hidrocarburos que comprende:
 - 5 a. Obtención del sedimento del residuo líquido de partida,
 - b. Mezcla del sedimento obtenido en a) con un residuo orgánico, donde el residuo orgánico tiene un contenido en grasa superior al 15% y un contenido orgánico superior al 75%, en una relación 2:1 con respecto al sedimento del residuo,
 - 10 c. Adición de un estructurante vegetal recirculado a la mezcla obtenida en b) en una proporción 2 veces en volumen al de la mezcla,
 - d. Deposición de la mezcla obtenida en c) en pilas de compostaje, y
 - e. Desarrollo del proceso de compostaje en la mezcla depositada en d) durante un tiempo superior a 4 meses en el que:
 - 15 i. La mezcla alcanza una temperatura superior a 60°C, manteniéndose durante un tiempo superior a 15 días,
 - ii. La mezcla se somete a al menos 2 volteos durante la fase termófila del proceso y 1 volteo al mes durante la fase de maduración del proceso, donde dicho proceso de maduración tiene una duración
 - 20 mínima de 2 meses.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 donde el residuo orgánico empleado b) es lodo alimentario.
- 25 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el estructurante vegetal recirculado empleado en c) es madera triturada.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en el paso e.i), la mezcla se mantiene a una temperatura superior a 60°C durante 30-40
- 30 días.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura alcanzada en el paso e.i) está comprendida entre 65 y 70°C.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde tras el paso e), se lleva a cabo un paso f) para la adición de lombrices y semillas al material obtenido en el proceso de compostaje.

5 7. Procedimiento según la reivindicación 6, donde la especie de lombriz empleada en el paso f) es *Eisenia andrei*.

8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, donde las semillas empleadas en f) pertenecen a la especie *Pennisetum clandestinum*

10

15

20

25

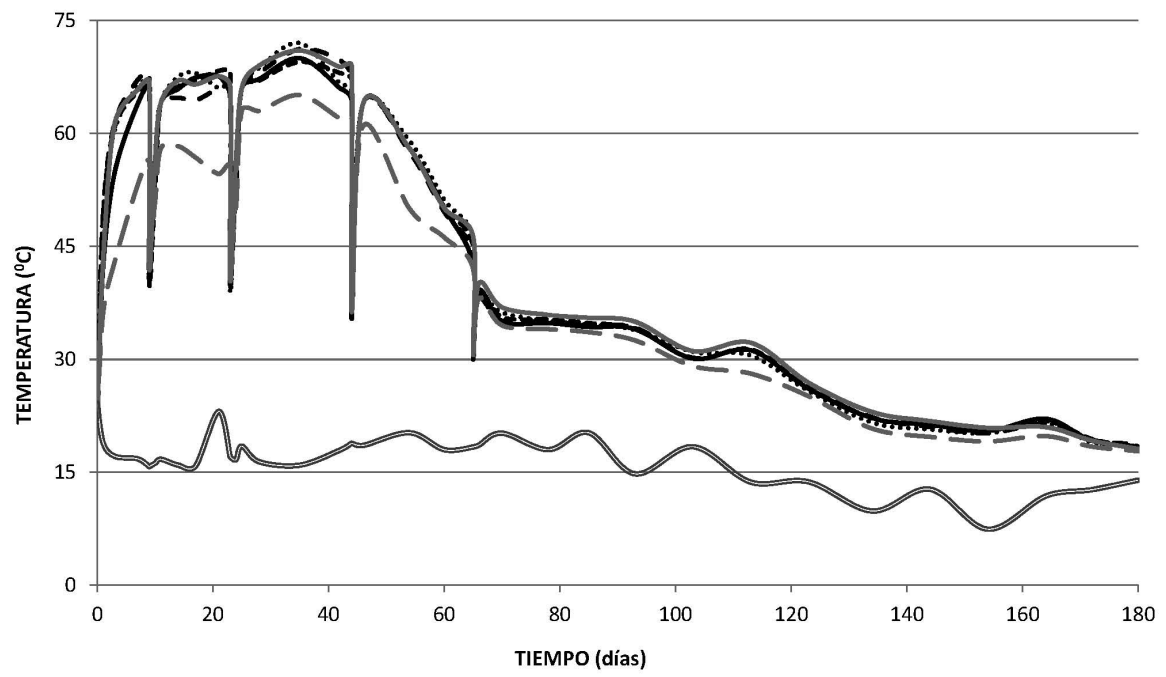


FIGURA 1

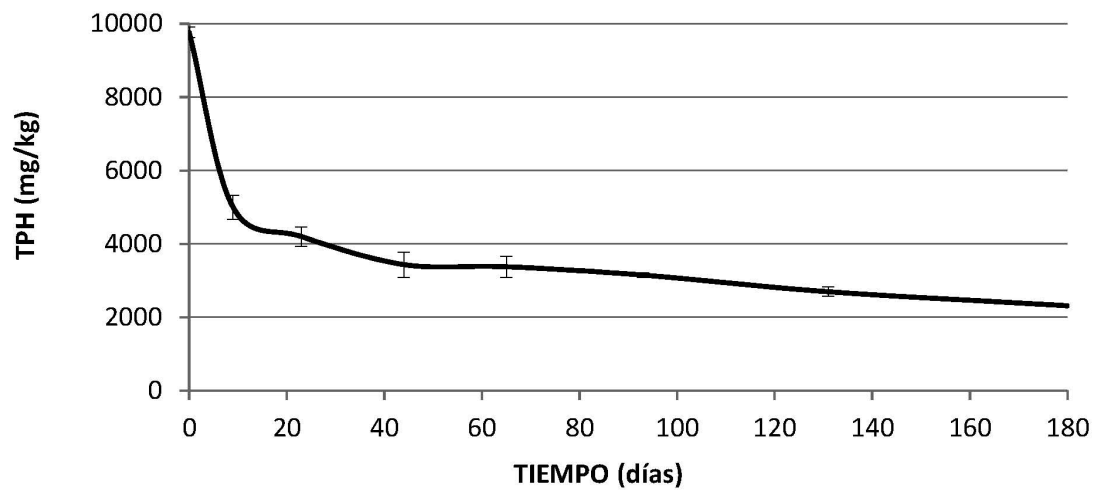


FIGURA 2

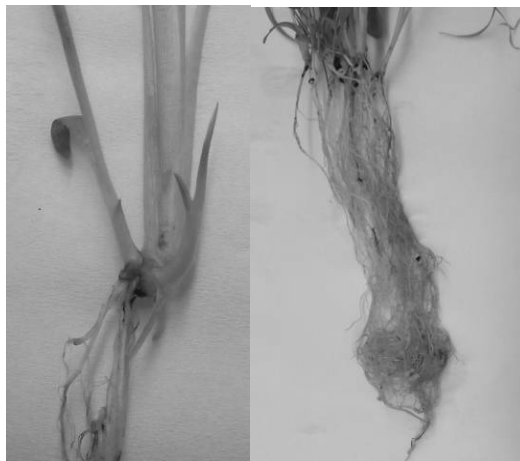


FIGURA 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA

- ②① N.º solicitud: 201630289
②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.03.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01D53/72** (2006.01)
B09C1/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	Namkoong W. et al. Bioremediation of diesel-contaminated soil with composting. Environmental Pollution. 2002, Vol. 119, páginas 23–31 (todo el documento)	1-5
X	Marín J. A. et al. Bioremediation by composting of heavy oil refinery sludge in semiarid conditions. Biodegradation. 2006, Vol. 17, páginas 251–261 (todo el documento)	1-5
X	Ayotamuno J. et al. Composting and Phytoremediation Treatment of Petroleum Sludge. Soil and Sediment Contamination. 11.2010, Vol. 19(6), páginas 686-695 (todo el documento)	1-5
Y		6-8
Y	Martín-Gil J. et al. Composting and vermicomposting experiences in the treatment and bioconversion of asphaltens from the Prestige oil spill. Bioresource Technology. 23.05.2007, Vol. 99, páginas 1821–1829 (todo el documento)	6-8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
21.02.2017

Examinador
M. Cumbreño Galindo

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D, B09C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, MEDLINE, NPL, EMBASE, BIOSIS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.02.2017

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-8	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-8	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Namkoong W. et al. Environmental Pollution. Vol. 119, páginas 23–31	2002
D02	Marín J. A. et al. Biodegradation. Vol. 17, páginas 251–261	2006
D03	Ayotamuno J. et al. Composting and Phytoremediation Treatment of Petroleum Sludge. Soil and Sediment Contamination. Vol. 19(6), páginas 686-695	11.2010
D04	Martín-Gil J. et al. Bioresource Technology. Vol. 99, páginas 1821–1829	23.05.2007

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

D01 tiene como finalidad hallar la proporción adecuada de mezcla de enmiendas orgánicas para mejorar la degradación del aceite diésel durante el compostaje del suelo contaminado. Para ello, el suelo contaminado es mezclado con lodo y con compost, este último constituido por desechos alimentarios y astillas de madera.

D02 intenta determinar la eficacia de una tecnología de bajo coste, en nuestro caso, el compostaje, como técnica de biorremediación para reducir el contenido de hidrocarburos de los lodos de refinería de petróleo en condiciones semiáridas y en pilas abiertas removidas periódicamente durante 3 meses. Se estudia la eficacia del proceso, añadiendo al sedimento del lodo virutas de madera como agente estructurante (3:1), y adicionando purines de cerdo, como fertilizante orgánico.

D03 estudia un método para reducir el contenido de hidrocarburos en lodos de petróleo para lo cual se mezcla el lodo con suelo agrícola en una relación 2:1 lo que proporciona una fuente de microbios y nutrientes. Además, se añade compost, compuesto por abono de aves de corral y serrín, que actúa como agente estructurante. La relación lodo, suelo, compost es 4:2:1. Después, se desarrolló un proceso de fitorremediación utilizando *Pennisetum purpureum*.

D04 ilustra la efectividad del compostaje y del vermicompostaje en la degradación de emulsiones de combustible en agua procedente de derrames de petróleo. Para el proceso de compostaje, el chapapote se mezcla con estiércol de bovino y, como espesante, se emplea serrín, entre otros materiales de origen vegetal. A continuación, se realiza el vermicompostaje utilizando *Eisenia foetida* y, posteriormente, un ensayo de germinación con semillas de *Watercress aleonis*. El producto obtenido tiene menor contenido en hidrocarburos policíclicos aromáticos y en asfaltenos.

NOVEDAD (ART. 6.1 LP 11/1986) Y ACTIVIDAD INVENTIVA (ART. 8.1 LP11/1986)

Los documentos citados anticipan procedimientos para el tratamiento biológico de residuos contaminados con hidrocarburos, similares al que es objeto de la presente invención, aunque ni el contenido en grasa del residuo orgánico ni las proporciones de los distintos componentes de la mezcla coinciden. Tampoco especifican que se lleve a cabo un vermicompostaje con *Eisenia andrei* simultáneo a la siembra con *Pennisetum clandestinum*. Por consiguiente, se considera que las reivindicaciones 1 a 8 son nuevas.

Sin embargo, los documentos mencionados divulgan procedimientos para el tratamiento biológico de residuos contaminados con hidrocarburos que comprenden la mezcla del residuo a tratar con un residuo orgánico y la adición de un estructurante vegetal, como la madera triturada, con el posterior desarrollo del proceso de compostaje. Así pues, D01- D04 afectan a la actividad inventiva de las reivindicaciones 1 a 5.

Respecto a las reivindicaciones 6 a 8, la diferencia de D03 con la presente invención es que este documento no alude a la adición de lombrices, en concreto *Eisenia*, al material obtenido en el proceso de compostaje.

D04 ilustra la efectividad del compostaje y del vermicompostaje en la degradación de emulsiones de combustible en agua procedente de derrames de petróleo. En concreto, expone la realización de un proceso de vermicompostaje utilizando *Eisenia* a continuación del compostaje.

Así pues, para un experto en la materia sería evidente realizar un proceso de vermicompostaje utilizando *Eisenia* a continuación del compostaje (D04) en un procedimiento para el tratamiento biológico de residuos contaminados con hidrocarburos (D03) y, por tanto, las reivindicaciones 6 a 8 carecen de actividad inventiva.