

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 799**

51 Int. Cl.:

C09C 1/02 (2006.01)

C02F 1/68 (2006.01)

C02F 3/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2012 PCT/EP2012/065251**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2013 WO13020918**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2012 E 12741360 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2742100**

54 Título: **Carbonato de calcio tratado en superficie para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo**

30 Prioridad:

09.08.2011 EP 11177031

16.08.2011 US 201161523867 P

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

15.09.2017

73 Titular/es:

OMYA INTERNATIONAL AG (100.0%)

Baslerstrasse 42

4665 Oftringen, CH

72 Inventor/es:

DI MAIUTA, NICOLA;

SCHWARZENTRUBER, PATRICK y

SKOVBY, MICHAEL

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 632 799 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

Carbonato de calcio tratado en superficie para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo

5 La invención se refiere a un carbonato de calcio tratado en superficie para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo, a un método para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo, así como al uso de carbonato de calcio tratado en superficie para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo y a un material compuesto que comprende el carbonato de calcio tratado en superficie y una composición que contiene hidrocarburo.

15 La polución de suelos, del agua de mar o de las aguas subterráneas, con fluidos insolubles en agua, tales como composiciones que comprenden hidrocarburos, ha planteado un grave problema medioambiental en todo el mundo. En este sentido, las composiciones que contienen hidrocarburos, tales como petróleo bruto, contribuyen significativamente a la contaminación del agua de mar y de los suelos, mientras que los productos refinados de petróleo, tales como la gasolina, el carburante de aviones, carburante diésel y otros productos refinados de petróleo, son los agentes contaminantes más frecuentes de las aguas subterráneas y del suelo. En particular, los vertidos de petróleo, entre los que se incluyen, escapes de petróleo crudo de tanques, plataformas marinas, perforaciones y pozos, así como pozos y vertidos de productos refinados de petróleo y carburantes más pesados utilizados por grandes embarcaciones, tales como combustible para calderas, o el vertido de residuos o desechos oleaginosos, se han convertido en un problema cada vez mayor.

25 En la técnica, se han propuesto diversas estrategias para la remediación medios contaminados con hidrocarburo tales como suelos, agua subterránea, agua de mar y líneas de costa. Por ejemplo, en el caso de agua contaminada con hidrocarburo, una estrategia implica la adición de agentes hundimiento en forma de agentes emulsionantes y dispersantes para unir fluidos insolubles en agua, tales como petróleo crudo y mantener la mezcla de agente de hundimiento y de petróleo crudo, suspendida en el agua de mar. Por ejemplo, el documento GB 1 353 945 se refiere a un método para convertir un producto de petróleo en una emulsión biodegradable que comprende poner en contacto el producto de petróleo con agua y con una composición emulsionante que comprende: a) de 15 a 80 partes en peso de un nutriente para microorganismos, que comprende melaza, celulosa, residuos de remolacha azucarera, caseína, un extracto de manta, una proteosa, una sal de amonio, una amina, una amida y/o vinaza, b) de 10 a 50 partes en peso de un componente reductor de tensión superficial que es una sal metálica alcalina o alcalinotérrica y que comprende silicato de calcio, silicato de sodio, silicato de potasio, carbonato de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de amonio, fosfato sódico dibásico, fosfato dicálcico y/o fosfato de amonio mono o dibásico y c) un diluyente, y mezclar los componentes para formar una emulsión. El documento EP 0 617 991 A1 se refiere a un método de recuperación de aceite de fluidos de aceite residual y de eliminación de aceite de aguas residuales industriales, respectivamente, utilizando polímeros solubles en agua dispersados en un medio salino concentrado. El documento US 2006/032820 A1 describe un proceso para la eliminación de aceite de un material sólido de pozo de perforación, tal como detritos o agua de perforación, tales como los producidos por una formación subterránea, que incluye poner en contacto el material sólido/agua con un polímero amino sustituido, tal como quitosano, y un agente halogenante. El documento GB 1.192.063 se refiere a un método de tratamiento de agua contaminada en su superficie con aceites o derivados de aceite, que comprende aplicar al aceite o a los derivados de aceite, un polvo mineral que se ha tratado para hacerlo hidrófobo o más hidrófobo, mediante lo cual se forma un aglomerado del polvo y del aceite o derivados de aceite, que tiene una gravedad específica en comparación con la del agua, y se hunde en el agua. El documento GB 1 400 256 A se refiere a un proceso para degradar biológicamente un material residual de petróleo que comprende emulsionar dicho material en agua usando un pegamento o goma biodegradable y materiales que contienen nitrógeno y fósforo, para dar una emulsión que tiene un contenido de nitrógeno que varía de 6-8% en peso y un contenido de fósforo que varía de 1-3% en peso, basándose en el peso del material residual de petróleo, y someter la emulsión a condiciones aerobias.

50 En un medio, tal como el agua de mar, esta estrategia tiene la ventaja de que el aceite, por ejemplo, de un vertido, se elimina rápidamente de la superficie del agua suspendiendo la mezcla de agente de hundimiento y aceite en el agua, y por tanto, impide que se produzca una contaminación por hidrocarburo de las líneas costeras adyacentes a un mayor grado.

55 Sin embargo, esta estrategia a menudo causa problemas debido a que la mezcla suspendida que comprende el agente de hundimiento y el aceite respectivo, se considera que es tóxica para muchos organismos marinos con los consecuentes índices de mortalidad más elevados, por ejemplo, pájaros marinos, mamíferos marinos y peces y consiguiente alteración del equilibrio ecológico del medio marino durante varios años. Además, la suspensión de la mezcla de agente de hundimiento y aceite, en el agua de mar, facilita la distribución sobre un área amplia a través de la corriente oceánica y, por tanto, pueden observarse los efectos desventajosos en áreas distantes.

65 Otra estrategia contempla la utilización de microorganismos, tales como bacterias y algas, eficaces en la biodegradación de petróleo y de productos de petróleo, inoculando al medio contaminado los microorganismos respectivos. Por ejemplo, el documento US 5.753.122 se refiere a un método de remediación microbiano potenciado térmicamente *in situ* para la limpieza de componentes tóxicos de hidrógenos de combustible de petróleo y

disolventes orgánicos halogenados. El documento WO 2010/080266 A2 se refiere a una cepa de *Gordonia sihwensis* que puede utilizarse para secuestrar y/o biodegradar hidrocarburos. El documento WO 2011/060107 A1 se refiere a sistemas y métodos de biorremediación basados en algas, en los que las algas crecen en un fotobiorreactor al cual se suministran nutrientes a partir de un sistema de nutrientes. El documento EP 0 962 492 A1 se refiere a una composición para su uso en la biorremediación de suelos o fluidos contaminados por compuestos orgánicos, que comprende quitina y/o derivados de la misma y microorganismos. El documento WO 2007/093993 A2 se refiere en general al campo de la degradación de hidrocarburo, y más particularmente, a composiciones bacterianas inocuas desde el punto de vista ambiental, útiles para la limpieza y el tratamiento de agua y superficies contaminadas con hidrocarburo. El documento US 6.057.147 se refiere a un aparato y método para potenciar la biorremediación de hidrocarburos eliminados de un objeto contaminado, que comprende: (a) un recipiente para la limpieza de dicho objeto contaminado con hidrocarburo, teniendo dicho recipiente un medio para introducir una solución de limpieza biorremediadora de reciclaje (NATURES WAY PC™) para lavar dicho objeto, un medio para drenar dicha solución de dicho recipiente en un tanque con biocámaras y un medio para cribar partículas de dicha solución antes de que entre en dicho tanque; y (b) teniendo dicho tanque un medio de control de temperatura entre 32,2 a 44,4 °C (90 ° a 112 °F), un medio para oxigenar dicha solución, un medios para agitar dicha solución, un medio de salida a una pluralidad de filtros para filtrar dicha solución, un medio de salida a una pluralidad de filtros para filtrar dicha solución, un medio de entrada desde dichos filtros y un medios para eliminar los sedimentos filtrados. El documento WO 2008/015688 A2 se refiere a un método bioasistido para el tratamiento de suelo contaminado con hidrocarburo, que emplea nuevos microbios que pueden descontaminar el suelo contaminado con hidrocarburo que tiene agua que fluye libremente o que está en forma de lechada o que tiene una gran cantidad de grava. El documento US 2008/020947 A1 desvela microorganismos que tienen excelente biodegradabilidad y un método para el biorremediación de suelo contaminado con aceite. El documento WO 2010/112696 A1 se refiere a bacterias *Rhodococcus wratislaviensis* CNCM I-4088, o a bacterias *Rhodococcus aetherivorans* CNCM I-4089, capaces de degradar compuestos de petróleo múltiples en solución en efluentes acuosos. El documento EP 0594125 A2 se refiere a un transportador que da soporte a microorganismos, caracterizado por que da soporte a microorganismos para su uso en la remediación de suelos, que tienen poros, y que lleva un nutriente en los poros o es un nutriente para los microorganismos. El documento EP 0962492 que se refiere al uso de quitina y/o derivados de la misma, como biocatalizadores o bioestimuladores para estimular, acelerar, potenciar y proteger el crecimiento de microorganismos y a un método para la biorremediación de suelos y fluidos contaminados por compuestos orgánicos, que comprende la adición de quitina y/o derivados de la misma a dichos suelos y fluidos.

Sin embargo, la actividad de la mayoría de las bacterias capaces de biodegradar productos de hidrocarburo es mejor si las temperaturas y las concentraciones de los nutrientes inorgánicos están en intervalos óptimos específicos. Por tanto, en condiciones reales, tales como con cambios de temperatura y nutrientes limitados, la acción obtenida de dichas bacterias es, en algunos casos, insuficiente para obtener un biorremediación óptima de medios contaminados con hidrocarburo, tales como suelos, agua de mar, aguas subterráneas y/u otros medios contaminados.

El documento US 2002/022084 A1 se refiere a un método para producir regularmente un material en partículas recubierto que tiene un nivel reducido de partículas de interferencia y que tiene partículas de un carbonato metálico alcalinotérreo con una mediana del tamaño de partícula entre aproximadamente 0,8 µm y 1,95 µm que comprende: (a) producir un material en partículas recubierto, tratando las partículas de un material en partículas inorgánico que comprende un compuesto de carbonato metálico alcalinotérreo que tiene una mediana del tamaño de partícula entre aproximadamente 0,8 µm y aproximadamente 1,95 µm por reacción con un agente de tratamiento de superficies hidrofobizante que comprende uno o más ácidos carboxílicos alifáticos que tienen al menos 10 átomos de carbono en cadena para producir un recubrimiento hidrófobo en las partículas; (b) tratar el material en partículas recubierto para dar como resultado un producto de carbonato que tiene un nivel de aglomerado de 0,285% en peso o inferior para las partículas de interferencia a 44 µm o superior. El documento US 2010/069552 A1 se refiere a un método de fabricación de un material termoplástico clorado que comprende al menos un relleno mineral, que actúa como un agente compatibilizante, en el que al menos un polímero, que es un polímero de tipo peine, contiene al menos un grupo de óxido de polialquileno injertado sobre al menos un monómero aniónico que tiene insaturación etilénica. El documento US 4 151 136 A se refiere a un método para hacer que los rellenos minerales inorgánicos que pueden reaccionar con ácidos, sean más compatibles con resinas de polietileno para mejorar las propiedades físicas de las resinas.

Por lo tanto, existe una necesidad continua de materiales y métodos alternativos para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo, que proporcionen un mejor comportamiento que los materiales y métodos existentes y disminuyan, de un modo eficaz, la concentración de composiciones que contienen hidrocarburo en agua de mar, agua subterránea, suelos y otros medios a tratar.

Este y otros objetos se resuelven con la materia objeto de la presente invención. De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un carbonato de calcio tratado en superficie para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo, en el que al menos un 10% del área de superficie accesible a un ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción del mismo, en el que el carbonato de calcio tratado en superficie comprende adicionalmente al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburos, en el que el microorganismo

capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburos, es al menos una cepa de bacterias seleccionadas del grupo que comprende *Psychrobacter*, *Pseudomonas*, *Pseudobacterium*, *Acinetobacter*, *Vibrio*, *Planococcus*, *Actinobacterium*, *Arthrobacter*, *Marinobacter*, *Methylosinus*, *Methylomonas*, *Methylobacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Micrococcus*, *Corynebacterium*, *Sarcina*, *Streptomyces*, *Flavobacterium*, *Xanthomonas* y mezclas de las mismas.

Los autores de la invención descubrieron sorprendentemente que el producto anterior de acuerdo con la presente invención, proporcionaba una unión y actividad de biorremediación eficaz para las composiciones que contenían hidrocarburos y que por tanto, se obtenía un medio contaminado con hidrocarburos que contenía una cantidad de hidrocarburos que era al menos 25% más baja que la cantidad de hidrocarburos en un medio contaminado con hidrocarburos correspondiente, obtenido por el mismo método pero sin ponerlo en contacto con el carbonato de calcio tratado en superficie. Más exactamente, los autores de la presente invención descubrieron que la unión y actividad de biorremediación para las composiciones que contenían hidrocarburos podían mejorarse con un carbonato de calcio que estuviese tratado en superficie con ácidos carboxílicos alifáticos definidos.

Debe entenderse que, para los fines de la presente invención, los siguientes términos tienen los siguientes significados:

La expresión "carbonato de calcio", en el sentido de la presente invención, se refiere a carbonato de calcio molido (CCM) o natural y/o a carbonato de calcio sintético o precipitado (CCP) y/o a carbonato de calcio modificado (CCMO) en superficie. "Carbonato de calcio molido" (CCM), en el sentido de la presente invención, es un carbonato de calcio obtenido de fuentes naturales, tales como caliza, mármol o caliza de Creta o dolomita, y se procesa a través de un tratamiento tal como molienda, tamizado y/o fraccionamiento mediante un proceso húmedo y/o seco, por ejemplo, mediante un ciclón o clasificador. "Carbonato de calcio precipitado" (CCP), en el sentido de la presente invención, es un material sintetizado, generalmente obtenido por precipitación después de reacción del dióxido de carbono y cal en un medio acuoso o por precipitación de una fuente de iones de calcio y de carbonato en agua. "Carbonato de calcio modificado en superficie" (CCMS), en el sentido de la presente invención, se refiere a un carbonato de calcio natural y/o a un carbonato de calcio precipitado, obtenido haciéndolo reaccionar con un ácido y con dióxido de carbono antes de la preparación del carbonato de calcio tratado en superficie, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* por el tratamiento ácido y/o se proporciona a partir de una fuente externa.

La expresión carbonato de calcio "tratado en superficie", en el sentido de la presente invención, se refiere a un carbonato de calcio molido y/o a un carbonato de calcio precipitado y/o a un carbonato de calcio modificado en superficie que se ha procesado con ácidos carboxílicos alifáticos a través de una etapa de tratamiento adicional para hacer que la superficie de las partículas de carbonato de calcio sean más hidrófobas.

La expresión "ácido carboxílico alifático", en el sentido de la presente invención, se refiere a compuestos orgánicos de cadena lineal, ramificada, saturados, insaturados o alicíclicos, compuestos de carbono e hidrógeno. Dicho compuesto orgánico contiene adicionalmente un grupo carboxilo colocado en el extremo del esqueleto de carbono.

La expresión "área de superficie accesible a ácido carboxílico alifático", en el sentido de la presente invención, se refiere a la superficie de la partícula de carbonato de calcio que es accesible, o que está expuesta, al ácido carboxílico alifático, aplicado por técnicas de recubrimiento conocidas por el experto en la materia, tales como recubrimiento con pulverización de lecho fluidizado con calor, recubrimiento húmedo con calor, recubrimiento ayudado con disolvente o autoensamblado y similar y por lo tanto formando una monocapa de ácido carboxílico alifático en la superficie de la partícula de carbonato de calcio. En este sentido, debe observarse que la cantidad de ácido carboxílico alifático necesaria para la saturación completa del área de superficie accesible se define como una concentración monocapa. Por tanto pueden seleccionarse concentraciones más altas, así como mediante las cuales se forman estructuras multicapa o bicapa en la superficie de la partícula de carbonato de calcio. El experto en la materia puede calcular fácilmente dichas concentraciones monocapa, basándose en la publicación de Papirer, Schultz y Turchi (Eur. Polym. J., Vol. 20, N.º 12, págs. 1155-1158, 1984).

La expresión "productos de reacción", en el sentido de la presente invención, se refiere a productos típicamente obtenidos por la puesta en contacto de un carbonato de calcio molido y/o un carbonato de calcio precipitado con un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono. Dichos productos de reacción se forman preferentemente entre el ácido carboxílico alifático aplicado y las moléculas localizadas en la superficie del carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado.

La expresión "composición que contiene hidrocarburo", en el sentido de la presente invención, se refiere a una composición que comprende al menos un tipo de hidrocarburo. El término "hidrocarburo", como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos orgánicos de cadena lineal, ramificada, saturados, insaturados o alicíclicos, compuestos de carbono e hidrógeno. Estos incluyen alcanos, alquenos, alquinos o hidrocarburos aromáticos.

La expresión "biorremediación" o "biorremediar", en el sentido de la presente invención, se refiere a la eliminación al

menos parcial de contaminantes utilizando microorganismos.

La expresión "tasa de degradación", en el sentido de la presente invención, corresponde a la reducción de la cantidad de hidrocarburos en la composición que contiene hidrocarburos al cabo de 60 días, mediante la adición del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención en comparación con una composición correspondiente que contiene hidrocarburos que no contiene carbonato de calcio tratado en superficie.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo, que comprenden las siguientes etapas:

- a) proporcionar una composición que contenga hidrocarburo;
- b) proporcionar el al menos un carbonato de calcio tratado en superficie; y
- c) poner en contacto la composición que contiene hidrocarburo de la etapa a) con el carbonato de calcio tratado en superficie de la etapa b) para obtener un material compuesto que comprende dicho carbonato de calcio tratado en superficie y dicha composición que contiene hidrocarburo.

Se prefiere que la composición que contiene hidrocarburo sea aceite crudo y/o un producto refinado de petróleo seleccionado del grupo que consiste en gasolina, combustible diésel, combustible de aviación, aceite hidráulico, queroseno y mezclas de los mismos. Se prefiere adicionalmente que la etapa c) se realice recubriendo al menos parcialmente la superficie de la composición de la etapa a) que contiene hidrocarburo, con el carbonato de calcio tratado en superficie de la etapa b) y/o mezclando la composición de la etapa a) que contiene hidrocarburo, con el carbonato de calcio tratado en superficie de la etapa b). También se prefiere que la etapa c) se realice de manera que la proporción en peso de la composición que contiene hidrocarburo y el carbonato de calcio tratado en superficie sea de 10:1 a 1:100, más preferentemente de 1:1 a 1:50, incluso más preferentemente de 1:1 a 1:25 y lo más preferentemente de 1:1 a 1:15. Incluso se prefiere que el método comprenda adicionalmente la etapa d) de poner en contacto el material compuesto obtenido en la etapa c) con una composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo. Adicionalmente se prefiere que el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, se seleccione de al menos una cepa de bacterias y/u hongos. Se prefiere que la al menos una cepa de bacterias se seleccione del grupo que comprende *Psychrobacter*, *Pseudomonas*, *Pseudobacterium*, *Acinetobacter*, *Vibrio*, *Planococcus*, *Actinobacterium*, *Arthrobacter*, *Marinobacter*, *Methylosinus*, *Methylomonas*, *Methylobacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Micrococcus*, *Corynebacterium*, *Sarcina*, *Streptomyces*, *Flavobacterium*, *Xanthomonas* y mezclas de las mismas, más preferentemente que se seleccione del grupo que comprende *Psychrobacter glacincola*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Acinetobacter faecalis* y mezclas de las mismas. Adicionalmente se prefiere que la etapa c) y la etapa d) se realicen simultánea o individualmente. También se prefiere que la etapa c) y/o la etapa d) se repitan una o más veces.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso del carbonato de calcio tratado en superficie para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo. Se prefiere que el carbonato de calcio tratado en superficie se use en suelos, agua de mar, aguas subterráneas, aguas tranquilas, líneas de costa, contenedores y/o depósitos.

Otro aspecto más de la presente invención se refiere a un material compuesto que comprende el carbonato de calcio tratado en superficie y una composición que contiene hidrocarburo.

Cuando a continuación se hace referencia a realizaciones preferidas o a detalles técnicos del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo, debe entenderse que estas realizaciones preferidas o detalles técnicos también se refieren al método de la invención para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo, al uso del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención así como al material compuesto que comprende el carbonato de calcio tratado en superficie y a la composición de hidrocarburo definida en el presente documento y viceversa (siempre que sea aplicable). Si, por ejemplo, se establece que el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención comprende preferentemente carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio modificado en superficie, también se proporciona el carbonato de calcio tratado en superficie en el método de la invención, el uso de la invención así como el material compuesto de la invención comprende preferentemente carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio modificado en superficie.

De acuerdo con una realización preferida del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, el carbonato de calcio tratado en superficie comprende carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio modificado en superficie, preferentemente carbonato de calcio molido.

De acuerdo con otra realización preferida del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, la fuente de carbonato de calcio molido (CCM) se selecciona de mármol, caliza de Creta, calcita, dolomita, caliza y mezclas de los mismos y/o el carbonato de calcio precipitado (CCP) se selecciona de una o más las formas cristalinas mineralógicas, aragoníticas, vateríticas y calcíticas.

De acuerdo con otra realización preferida del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, el carbonato de calcio tratado en superficie tiene una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} comprendido entre 0,1 μm y 250 μm , preferentemente entre 1 μm y 200 μm , más preferentemente entre 1 μm y 150 μm , incluso más preferentemente entre 1 μm y 100 μm y de manera más preferente entre 3 μm y 100 μm .

5 De acuerdo con una realización preferida del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, el recubrimiento del carbonato de calcio tratado en superficie comprende al menos un ácido carboxílico alifático seleccionado del grupo que consiste en ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido
10 palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y mezclas de los mismos, preferentemente el ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y mezclas de los mismos y más preferentemente el ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y mezclas de los
15 mismos.

De acuerdo con otra realización preferida del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, al menos el 20 % del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción del mismo, preferentemente al menos el 30 % del área de superficie accesible y más preferentemente al menos el 50 % del
20 área de superficie accesible.

El carbonato de calcio tratado en superficie comprende adicionalmente al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

25 De acuerdo con una realización preferida del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, el carbonato de calcio tratado en superficie se inmoviliza con al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

30 De acuerdo con otra realización preferida del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo es al menos una cepa de bacterias y hongos.

35 De acuerdo aún con otra realización preferida del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, la al menos una cepa de bacterias es al menos una cepa de bacterias degradadoras de petróleo o la al menos una cepa de bacterias y hongos es al menos una cepa de bacterias degradadoras de petróleo y hongos degradadores de petróleo. La al menos una cepa de bacterias se selecciona del grupo que comprende *Psychrobacter*, *Pseudomonas*, *Pseudobacterium*, *Acinetobacter*, *Vibrio*, *Planococcus*, *Actinobacterium*, *Arthrobacter*, *Marinobacter*, *Methylosinus*, *Methylomonas*, *Methylobacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Micrococcus*,
40 *Corynebacterium*, *Sarcina*, *Streptomyces*, *Flavobacterium* y mezclas de las mismas, más preferentemente se selecciona del grupo que comprende *Psychrobacter glacincola*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Acinetobacter faecalis* *Xanthomonas* y mezclas de las mismas.

45 De acuerdo con otra realización preferida del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, el carbonato de calcio tratado en superficie está en forma de polvo y/o en forma de gránulos o en forma de lechada.

De acuerdo aún con otra realización preferida del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, el carbonato de calcio tratado en superficie se incorpora en un tejido no tejido. Se prefiere que el carbonato de calcio tratado en superficie se incorpore en un tejido no tejido biodegradable.

50 A continuación, se hace referencia a realizaciones preferidas adicionales de la presente invención:

De acuerdo con el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, al menos el 10 % del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbonos y/o productos de
55 reacción del mismo.

60 En una realización preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie comprende carbonato de calcio molido (CCM) (o natural) o carbonato de calcio precipitado (CCP) (o sintético) o carbonato de calcio modificado en superficie (CCMS). En otra realización preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie comprende una mezcla de al menos dos carbonatos de calcio seleccionados de CCM, CCP y CCMS. Por ejemplo, el carbonato de calcio tratado en superficie comprende una mezcla de CCM y CCP. Como alternativa, el carbonato de calcio tratado en superficie comprende una mezcla de CCM y CCMS. Como alternativa, el carbonato de calcio tratado en superficie comprende una mezcla de CCP y CCM.

65 En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie comprende carbonato de

calcio molido.

El carbonato de calcio molido (CCM) (o natural) se entiende que es una forma de origen natural de carbonato de calcio, extraído de rocas sedimentarias tales como caliza o caliza de Creta, o de rocas de mármol metamórficas. Se sabe que el carbonato de calcio existe como tres tipos de polimorfos cristalinos: calcita, aragonita y vaterita. La calcita, el polimorfo cristalino más habitual, se considera que es la forma cristalina más estable del carbonato de calcio. Menos habitual es la aragonita, que tiene una estructura cristalina ortorrómbica en forma de aguja agregada o individual. La vaterita es el polimorfo de carbonato de calcio más inusual y es generalmente inestable. El carbonato de calcio molido es casi exclusivamente del tipo polimorfo de calcita, que se dice que es trigonal-romboédrico y representa los polimorfos más estables de carbonato de calcio.

Preferentemente, la fuente del carbonato de calcio molido se selecciona del grupo que comprende mármol, caliza de Creta, calcita, dolomita, caliza y mezclas de los mismos. En una realización preferida, la fuente del carbonato de calcio molido es calcita.

El término "fuente" del carbonato de calcio, en el sentido de la presente invención, se refiere a material mineral de origen natural, a partir del cual se obtiene el carbonato de calcio. La fuente del carbonato de calcio puede comprender componentes adicionales de origen natural, tales como carbonato de magnesio, silicato de aluminio, etc.

Adicionalmente o como alternativa, el carbonato de calcio tratado en superficie comprende un carbonato de calcio precipitado (CCP). Los polimorfos de carbonato de calcio del tipo CCP a menudo incluyen, además de calcitas, polimorfos menos estables de tipo aragonítico, que tienen una forma cristalina ortorrómbica, acicular, y de tipo vaterítico hexagonal, que se tienen una menor estabilidad incluso más baja que la aragonita. Las diferentes formas de CCP pueden identificarse de acuerdo con sus picos característicos de difracción de rayos x (DRX) de polvo. La síntesis de CCP se produce más habitualmente mediante una reacción de precipitación sintética que incluye una etapa de puesta en contacto del dióxido de carbono con una solución de hidróxido de calcio, proporcionándose esta última más frecuentemente en forma de una suspensión acuosa de óxido de calcio, conocida también como cal viva, cuya suspensión se conoce habitualmente como lechada de cal. Dependiendo de las condiciones de reacción, este CCP puede aparecer en varias formas, incluyendo polimorfos tanto estables como inestables. De hecho, a menudo el CCP representa un material de carbonato de calcio termodinámicamente inestable. Cuando en el contexto de la presente invención se hace referencia a CCP, se entenderá que se refiere a productos de carbonato de calcio sintéticos, obtenidos especialmente por carbonatación de un fango de hidróxido de calcio, normalmente denominado en la técnica fango de cal viva o lechada de cal viva cuando procede de partículas de óxido de calcio finamente divididas en agua.

El carbonato de calcio precipitado preferido se selecciona de formas cristalinas mineralógicas aragoníticas, vateríticas o calcíticas o mezclas de las mismas.

De manera adicional o como alternativa, dicho CCM o CCP puede reaccionar en superficie para formar un carbonato de calcio modificado en superficie, que es un material que comprende CCM y/o CCP y una sal de calcio que no es de carbonato, insoluble, al menos particularmente cristalina, que se extiende desde la superficie de al menos parte del carbonato de calcio. Dichos productos modificados en superficie pueden prepararse, por ejemplo, de acuerdo con los documentos WO 00/39222, WO 2004/083316, WO 2005/121257, WO 2009/074492, EP 2 264 108 A1, EP 2 264 264

Por ejemplo, el carbonato de calcio modificado en superficie se obtiene haciendo reaccionar carbonato de calcio natural y/o carbonato de calcio precipitado con un ácido y con dióxido de carbono, antes de la preparación del carbonato de calcio tratado en superficie, en el que el dióxido de carbono se forma *in situ* por el tratamiento ácido y/o se proporciona a partir de una fuente externa. El tratamiento ácido puede realizarse con un ácido que tenga un pK_a a 25 °C de 2,5 o menor. Si el pK_a a 25 °C es 0 o menor, el ácido se selecciona preferentemente de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o mezclas de los mismos. Si el pK_a a 25 °C varía de 0 a 2,5, el ácido se selecciona preferentemente de H_2SO_3 , $M^+HSO_4^-$ (M^+ es un ion metálico alcalino seleccionado del grupo que comprende sodio y potasio), H_3PO_4 , ácido oxálico o mezclas de los mismos.

En una realización especialmente preferida, las partículas de carbonato de calcio del presente carbonato de calcio tratado en superficie, tiene una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} comprendido entre 0,1 μm a 250 μm antes del tratamiento en superficie, preferentemente comprendido entre 1 μm a 200 μm , más preferentemente entre 1 μm a 150 μm y de manera más preferente entre 1 μm a 100 μm , medido de acuerdo con el método de sedimentación. En una realización especialmente preferida, las partículas de carbonato de calcio del presente carbonato de calcio tratado en superficie tienen una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} comprendido entre 3 μm a 100 μm antes del tratamiento en superficie. Por ejemplo, las partículas de carbonato de calcio del carbonato de calcio tratado en superficie tienen una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} de 19,5 μm antes del tratamiento en superficie. Como alternativa, las partículas de carbonato de calcio del carbonato de calcio tratado en superficie tienen una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} de 1,4

μm antes del tratamiento en superficie. Las partículas de carbonato de calcio que tienen un d_{98} menor de 100 μm , preferentemente menor de 85 μm , también pueden ser ventajosas, por ejemplo, de 83 μm . Como alternativa, las partículas de carbonato de calcio que tienen un d_{98} menor de 20 μm , preferentemente menor de 10 μm , pueden ser ventajosas, por ejemplo, de 5 μm .

5 Como se usa en el presente documento y como se define generalmente en la técnica, el valor de mediana en peso del diámetro de partícula " d_{98} " se define como el tamaño al cual el 98% (el punto medio) del volumen o masa de las partículas está representado por partículas que tienen un diámetro igual al valor especificado. La mediana en peso del diámetro de partícula se midió de acuerdo con el método de sedimentación. El método de sedimentación es un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravimétrico. La medición se realiza con un Sedigraph™ de Micromeritics Instrument Corporation.

10 Las partículas de carbonato de calcio del presente carbonato de calcio tratado en superficie tienen preferentemente un área de superficie específica de 0,5 m^2/g a 120 m^2/g antes del tratamiento en superficie, preferentemente de 0,5 m^2/g a 100 m^2/g , más preferentemente de 0,5 m^2/g a 75 m^2/g y de manera más preferente de 0,5 m^2/g a 50 m^2/g , medido utilizando nitrógeno y el método BET. Por ejemplo, las partículas de carbonato de calcio del carbonato de calcio tratado en superficie tienen un área de superficie específica de 0,5 m^2/g a 10 m^2/g antes del tratamiento en superficie. Como alternativa, las partículas de carbonato de calcio del presente carbonato de calcio tratado en superficie tienen un área de superficie específica de 5 m^2/g a 15 m^2/g .

20 En una realización preferida, las partículas de carbonato de calcio del presente carbonato de calcio tratado en superficie tienen un área de superficie específica dentro del intervalo de 0,5 m^2/g a 120 m^2/g y una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} en el intervalo de 0,1 a 250 μm antes del tratamiento en superficie. Más preferentemente, el área de superficie específica está en el intervalo de 0,5 m^2/g a 100 m^2/g y el valor de mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} está en el intervalo de 1 a 200 μm antes del tratamiento en superficie. Incluso más preferentemente, el área de superficie específica está dentro del intervalo de 0,5 m^2/g a 75 m^2/g y la mediana en peso del diámetro de partícula está en el intervalo de 1 a 150 μm antes del tratamiento en superficie. De manera más preferente, el área de superficie específica está en el intervalo de 0,5 m^2/g a 50 m^2/g y el valor de mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} está dentro del intervalo de 1 a 100 μm antes del tratamiento en superficie. Por ejemplo, las partículas de carbonato de calcio del presente carbonato de calcio tratado en superficie tienen un área de superficie específica en el intervalo de 5 m^2/g a 15 m^2/g y una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} de 1,4 μm . Como alternativa, las partículas de carbonato de calcio del presente carbonato de calcio tratado en superficie tienen un área de superficie específica en el intervalo de 0,5 m^2/g a 10 m^2/g y una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} de 19,5 μm .

35 De acuerdo con el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, al menos el 10% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción de los mismos.

40 En este sentido, el al menos un ácido carboxílico alifático puede seleccionarse de uno o más ácidos carboxílicos de cadena lineal, ramificada, saturados, insaturados y/o alicíclicos. Preferentemente, el ácido carboxílico alifático es un ácido monocarboxílico, es decir, el ácido carboxílico alifático se caracteriza por que tiene un solo grupo carboxilo. Dicho grupo carboxilo se coloca en el extremo del esqueleto de carbono.

45 En una realización preferida, el al menos un ácido carboxílico alifático se selecciona de ácidos carboxílicos saturados, no ramificados, es decir, el al menos un ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y mezclas de los mismos.

50 En una realización preferida adicional, el al menos un ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y mezclas de los mismos. Preferentemente, el al menos un ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y mezclas de los mismos.

En una realización especialmente preferida, el ácido carboxílico alifático es ácido esteárico.

60 En una realización preferida, el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de al menos dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono. Preferentemente, si el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de al menos dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono, un ácido carboxílico alifático es ácido esteárico.

65 En una realización adicional preferida, el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de dos ácidos

carboxílicos alifáticos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono, en la que un ácido carboxílico alifático es ácido esteárico y el otro se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido araquídico, ácido behénico y ácido lignocérico.

- 5 Si el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono, la proporción molar de ácido esteárico y el segundo ácido carboxílico alifático es de 99:1 a 1:99, más preferentemente de 50:1 a 1:50, incluso más preferentemente de 25:1 a 1:25 y de manera más preferente de 10:1 a 1:10. En una realización especialmente preferida de la presente invención, la proporción molar de ácido esteárico y el segundo ácido carboxílico alifático es de 90:1 a 1:1, más preferentemente de 90:1 a 10:1 y de manera más preferente de 90:1 a 50:1. En otra realización preferida, la proporción molar de ácido esteárico y el segundo ácido carboxílico alifático es de 1:1.

- 15 Si el ácido carboxílico alifático comprende una mezcla de dos ácidos carboxílicos alifáticos que tienen entre 5 y 24 átomos de carbono, al menos el 10% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende preferentemente una mezcla de ácido esteárico, ácido mirístico y/o productos de reacción de los mismos. En una realización adicional preferida, al menos el 10% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido palmítico y/o productos de reacción de los mismos. En otra realización aún preferida, al menos el 10% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido araquídico y/o productos de reacción de los mismos. En otra realización incluso preferida, al menos el 10% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido behénico y/o productos de reacción de los mismos. En una realización adicional preferida, al menos el 10% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido lignocérico y/o productos de reacción de los mismos. En otra realización incluso preferida, al menos el 10% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende una mezcla de ácido esteárico, ácido octanoico y/o productos de reacción de los mismos.

- 30 El al menos un ácido carboxílico alifático está preferentemente presente en el recubrimiento que recubre el carbonato de calcio en una cantidad tal que el peso total de dicho al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático en la superficie del producto de carbonato de calcio tratado en superficie está comprendido entre 0,01% p/p y 50% p/p del carbonato de calcio.

- 35 En una realización preferida, el al menos un ácido carboxílico alifático está presente en el recubrimiento que recubre el carbonato de calcio en una cantidad tal que el peso total de dicho al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático en la superficie del producto de carbonato de calcio tratado en superficie es menor que 50% p/p, más preferentemente menor que 15% p/p y de manera más preferente menor que 10% p/p del carbonato de calcio.

- 40 En otra realización preferida, el al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático, están presentes en el recubrimiento que recubre al menos el 10% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio, en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a 10% en peso, más preferentemente de aproximadamente 0,1% en peso a 8% en peso, incluso más preferentemente de aproximadamente 0,2% en peso a 5% en peso y lo más preferentemente de aproximadamente 0,2% en peso a 2,5% en peso, basándose en el peso seco del carbonato de calcio.

- 50 Como alternativa, al menos el 20% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio, se recubre con un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático. En una realización preferida, al menos el 30% del área de superficie accesible del ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende el al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático, preferentemente al menos el 50% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático. En otra realización preferida, al menos el 75% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende el al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático. Por ejemplo, al menos el 90% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende el al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático. Como alternativa, entre el 10% y 25% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende el al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción de dicho al menos un ácido carboxílico alifático.

- 65 En una realización preferida, al menos el 75% del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático de las partículas de carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende ácido esteárico y/o productos de reacción de ácido esteárico.

En otra realización preferida, entre el 10% y el 25% del área de superficie accesible al ácido carboxílico de las partículas de carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende ácido esteárico y/o productos de reacción de ácido esteárico.

5 En una realización preferida, el al menos un ácido carboxílico alifático tiene una solubilidad en agua por debajo de 5 g/100 ml de agua, preferentemente por debajo de 2,5 g/100 ml de agua, incluso más preferentemente por debajo de 1 g/100 ml de agua y de manera más preferente por debajo de 0,5 g/100 ml de agua. En una realización especialmente preferida, el al menos un ácido carboxílico alifático es inmisible en agua.

10 El carbonato de calcio tratado en superficie está preferentemente en forma de un material en partículas, y puede tener una distribución de tamaño de partícula como se emplea convencionalmente para el material, o materiales, implicado(s) en el tratamiento de medios contaminados con hidrocarburo. En general, el valor de mediana en peso del diámetro de partícula d_{50} del carbonato de calcio tratado en superficie, está comprendido en el intervalo entre 0,1 μm a 250 μm , preferentemente entre 1 μm y 200 μm , más preferentemente entre 1 μm y 150 μm , incluso más preferentemente entre 1 μm y 100 μm y lo más preferentemente entre 3 μm y 100 μm , medido de acuerdo con el método de sedimentación. Por ejemplo, el carbonato de calcio tratado en superficie tiene una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} de 19,5 μm . Como alternativa, el carbonato el calcio tratado en superficie tiene una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} de 1,4 μm . También puede ser ventajoso un carbonato de calcio tratado en superficie que tenga un d_{98} menor que 100 μm , preferentemente menor que 85 μm , por ejemplo, de 83 μm . Como alternativa, el carbonato de calcio tratado en superficie que tiene un d_{98} menor que 20 μm , preferentemente menor que 10 μm puede ser ventajoso, por ejemplo, de 5 micrómetros.

15 El carbonato de calcio tratado en superficie de la invención tiene preferentemente un área de superficie específica de 0,5 m^2/g a 120 m^2/g , preferentemente de 0,5 m^2/g a 100 m^2/g , y más preferentemente de 0,5 m^2/g a 75 m^2/g , medido utilizando nitrógeno y el método BET. Por ejemplo, el carbonato de calcio tratado en superficie tiene un área de superficie específica de 0,5 m^2/g a 10 m^2/g , por ejemplo, un área de superficie específica de 0,61 m^2/g . Como alternativa, el carbonato de calcio tratado en superficie tiene un área de superficie específica de 5 m^2/g a 15 m^2/g , por ejemplo, un área de superficie específica de 5,5 m^2/g .

20 El carbonato de calcio tratado en superficie comprende adicionalmente al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

25 Para los fines de la presente invención, un microorganismo que “degrada” al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo corresponde a microorganismos que tienen la capacidad de convertir al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, en formas inactivas y/o en moléculas pequeñas, por ejemplo, utilizando estos sustratos como productos intermedios en sus rutas.

30 Dicho carbonato de calcio tratado en superficie y dicho al menos un microorganismo pueden estar en distinta forma y/o dicho carbonato de calcio tratado en superficie se inmoviliza con dicho al menos un microorganismo.

35 Si el carbonato de calcio tratado en superficie y el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, están en distinta forma, tanto en el carbonato de calcio tratado en superficie, como el al menos un microorganismo, están preferentemente en forma de suspensión. Dicha suspensión puede estar presente de acuerdo con formas bien conocidas y pueden prepararse por métodos bien conocidos por el experto en la técnica.

40 Por ejemplo, el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención está presente en forma de polvo y/o en forma de gránulos y el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo está presente en forma de la suspensión acuosa. Como alternativa, el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención está presente en forma de lechada y el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo está presente en forma de una suspensión acuosa. Opcionalmente, la suspensión acuosa del al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, comprende adicionalmente nutrientes tales como fosfato, nitrato de amonio, proteínas, fosfatos de amonio de metales alcalinos, glucosa, dextrosa, urea, levadura y similares. De manera adicional o como alternativa, estos nutrientes pueden estar presentes en la lechada de dicho carbonato de calcio tratado en superficie.

45 En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie se inmoviliza con al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

50 En general, el carbonato de calcio tratado en superficie se inmoviliza con el al menos un microorganismo de acuerdo con métodos bien conocidos. Por ejemplo, puede utilizarse un método de inmovilización que comprenda la exposición del carbonato de calcio tratado en superficie, a una suspensión acuosa del al menos un microorganismo a inmovilizar. Si se desea, dicha exposición puede ser solamente durante un tiempo suficiente para permitir la adsorción del microorganismo sobre el carbonato de calcio tratado en superficie. Como alternativa, si la suspensión

acuosa comprende un caldo nutriente, dicha exposición puede ser durante un periodo de tiempo más largo lo que permitirá que durante el procedimiento de inmovilización se produzca algún crecimiento de microorganismos sobre el carbonato de calcio tratado en superficie. De manera adicional o como alternativa, el método de inmovilización puede comprender confinar el microorganismo en los poros del carbonato de calcio tratado en superficie a presión reducida.

En este sentido, no se pone ninguna limitación particular sobre el microorganismo a utilizar con el carbonato de calcio tratado en superficie de la presente invención, sino que seleccionan microorganismos adecuados de microorganismos que se sabe que tienen una capacidad de degradación en diversos hidrocarburos normalmente encontrados en petróleo crudo y/o en un producto refinado de petróleo. Los microorganismos capaces de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo que se utilizan en la presente invención son al menos una cepa de bacterias. En una realización, los microorganismos capaces de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo que se utilizan en la presente invención son al menos una cepa de bacterias y hongos.

En una realización preferida, la al menos una cepa de bacterias capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo es al menos una cepa de bacterias degradadoras de petróleo. Como alternativa, la al menos una cepa de bacterias y hongos capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo es al menos una cepa de bacterias degradadoras de petróleo y de hongos degradadores de petróleo.

Los ejemplos específicos de cepas de bacterias que se utilizan en la presente invención se seleccionan del grupo que comprende *Psychrobacter*, *Pseudomonas*, *Pseudobacterium*, *Acinetobacter*, *Vibrio*, *Planococcus*, *Actinobacterium*, *Arthrobacter*, *Marinobacter*, *Methylosinus*, *Methylomonas*, *Methylobacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Micrococcus*, *Corynebacterium*, *Sarcina*, *Streptomyces*, *Flavobacterium*, *Xanthomonas* y mezclas de las mismas.

En una realización especialmente preferida, la al menos una cepa de bacterias se selecciona del grupo que comprende *Psychrobacter glacincola*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Acinetobacter faecalis* y mezclas de las mismas.

En una realización preferida, la al menos una cepa de bacterias capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, es al menos una cepa de bacterias modificadas genéticamente, es decir, las bacterias se han modificado genéticamente para regular positivamente la ruta metabólica para degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

En una realización preferida, la al menos una cepa de hongos es capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, es al menos una cepa de hongos filamentosos.

Los ejemplos específicos de cepas de hongos que pueden utilizarse adecuadamente en la presente invención se seleccionan del grupo que comprende *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigates*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus niveus*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus versicolor*, *Fusarium* sp., *Mortierella* spp., *Mucor*, *Mycelia*, *Penicillium corylophilum*, *Paecilomyces niveus*, *Paecilomyces variotti*, *Rhizopus*, *Talamoryces*, *Trichoderma* spp. y mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, es un microorganismo que es capaz de degradar al menos dos componentes de la composición que contiene hidrocarburo, preferentemente al menos tres componentes de la composición que contiene hidrocarburo y más preferentemente una pluralidad de componentes de la composición que contiene hidrocarburo.

El al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo se selecciona de tal manera que el al menos un microorganismo muestre una tasa de degradación para la composición que contiene hidrocarburo de al menos 25%, preferentemente de al menos 40%, más preferentemente de al menos 50%, incluso más preferentemente de al menos 60% y de manera más preferente de al menos 70%, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo. En una realización especialmente preferida, el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo muestra una tasa de degradación para la composición que contiene hidrocarburo de al menos 75%, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo.

En una realización preferida, el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo es una mezcla de al menos dos microorganismos capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo. Preferentemente, el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo es una mezcla de al menos tres microorganismos capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo. Preferentemente, si el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo es una mezcla de al menos dos microorganismos, un microorganismo es una cepa bacteriana de *Psychrobacter glacincola*.

El carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, puede estar presente en cualquier forma apropiada, por ejemplo, en forma de gránulos o en forma de polvo o en forma de una torta. Preferentemente, el carbonato de calcio tratado en superficie está en forma de polvo y/o en forma de gránulos. En una realización preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie está en forma de polvo. Como alternativa, el carbonato de calcio tratado en superficie
5 puede estar presente como una suspensión acuosa, por ejemplo en forma de lechada.

Una "lechada" o "suspensión", en el sentido de la presente invención, comprende sólidos insolubles, es decir, carbonato de calcio tratado en superficie y agua y opcionalmente otros aditivos. Las suspensiones normalmente contienen grandes cantidades de sólidos y son más viscosas y generalmente de mayor densidad que el líquido a partir del cual se forman. En la técnica se acepta que el término general "dispersión" incluye, entre otros,
10 "suspensiones" o "lechadas" como un tipo de dispersión específico.

En una realización preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, se suspende en agua de tal manera que la lechada tiene un contenido de carbonato de calcio tratado en superficie dentro del intervalo del 1 % en peso a 80 % en peso, más preferentemente del 3 % en peso al 60 % en peso, e incluso más preferentemente del 5 % en peso al 40 % en peso, basándose en el peso de la lechada.
15

El carbonato de calcio tratado en superficie puede mantenerse en suspensión, opcionalmente estabilizado también con un dispersante. Pueden utilizarse dispersantes convencionales conocidos por el experto en la técnica. Un dispersante preferido es el ácido poliacrílico.
20

En el contexto de la presente invención, también es posible proporcionar un tejido no tejido que comprende el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención. En este sentido, pueden utilizarse tejidos no tejidos convencionales conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, pueden utilizarse tejidos no tejidos que están fabricados formando una capa de fibra (red de fibra) mediante un método en seco, un proceso en húmedo o similar, y enlazando entre sí fibras en la capa de fibra por medio de un método de enlace químico, un método de enlace térmico o similar.
25

En una realización preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención se incorpora en un tejido no tejido biodegradable. Si el tejido no tejido es biodegradable, el tejido no tejido está preferentemente fabricado de algodón, lino, cáñamo, yute, ramio, fibra de coco, sisal, abacá, kenaf, bagazo o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el tejido no tejido biodegradable se fabrica de algodón y/o lino. Se prefiere que el tejido no tejido biodegradable esté fabricado de algodón o lino.
30

En una realización preferida, el tejido no tejido comprende el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención inmovilizado con al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo. Opcionalmente, el tejido no tejido puede comprender adicionalmente nutrientes como se ha descrito anteriormente.
35

En otra realización preferida, el tejido no tejido que comprende el carbonato de calcio tratado en superficie y una suspensión acuosa de al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, opcionalmente, la suspensión acuosa de al menos un microorganismo comprende adicionalmente nutrientes como se ha descrito anteriormente.
40

De acuerdo con la presente invención, el carbonato de calcio tratado en superficie es adecuado para unirse a, y biorremediar, de un modo eficaz, composiciones que contienen hidrocarburo y tienen una tasa de degradación para la composición que contiene hidrocarburo de al menos 25 %, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo.
45

En una realización preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie se selecciona de tal manera que se obtiene una tasa de degradación para la composición que contiene hidrocarburo de al menos 40 %, preferentemente de al menos 50 %, más preferentemente de al menos 60 % y de manera más preferente de al menos 70 %, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo. En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie se selecciona de tal manera que se obtiene una tasa de degradación para la composición que contiene hidrocarburo de al menos 75 %, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo.
50
55

Una "composición que contiene hidrocarburo", como se usa en el presente documento, se refiere a una composición que comprende al menos un hidrocarburo, es decir, la composición comprende al menos un tipo de hidrocarburo. En una realización preferida, la composición que contiene hidrocarburo comprende al menos dos hidrocarburos, es decir, la composición comprende al menos dos tipos de hidrocarburos. En una realización especialmente preferida, la composición que contiene hidrocarburo comprende una pluralidad de hidrocarburos, es decir, la composición es una mezcla de diferentes tipos de hidrocarburos.
60

Como ejemplos de hidrocarburos se incluyen hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos nitroaromáticos, hidrocarburos halo-alifáticos, hidrocarburos halo-aromáticos i mezclas de los mismos. En una realización
65

preferida, la composición que contiene hidrocarburo comprende al menos un tipo de hidrocarburos seleccionados del grupo que comprende alcanos tales como metano, etano, propano, butano, isobutano, pentano, isopentano, neopentano, hexano, heptano, 2,4-dimetilhepano, octano, isooctano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano y eicosano y mezclas de los mismos; alquenos tales como eteno, propeno, buteno, butadieno, isobuteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, noneno y deceno y mezclas de los mismos; alquinos tales como etino, propino, butino, pentino, hexino, heptino, octino, nonino y decino y mezclas de los mismos; cicloalcanos tales como ciclopropano, ciclobutano, metilciclopropano, ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, metilciclohexano, ciclooctano, ciclononano y ciclodecano y mezclas de los mismos; alcadienos tales como aleno, butadieno, pentadieno, isopreno, hexadieno, heptadieno, octadieno, nonadieno, decadieno y mezclas de los mismos e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, naftaleno, antraceno, acenafteno, acenaftileno, benzopireno, pireno, tolueno, xilenos, trimetilbenceno, etilbenceno, metilnaftaleno, anilina, fenol, fenantreno y dimetilfenol y mezclas de los mismos.

La composición química exacta del petróleo crudo y de los productos refinados de petróleo varía dependiendo del origen del petróleo crudo.

En una realización preferida, la composición que contiene hidrocarburo comprende del 10 % en peso al 90 % en peso de un tipo de hidrocarburo, preferentemente del 15 % en peso al 75 % en peso, más preferentemente del 20 % en peso al 65 % en peso, incluso más preferentemente del 25 % en peso al 65 % en peso y de un modo más preferente del 30 % en peso al 65 % en peso, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo.

En una realización adicional preferida, la composición que contiene hidrocarburo comprende dos o más tipos de hidrocarburos estando cada hidrocarburo presente a una determinada cantidad. En una realización especialmente preferida, un primer tipo de hidrocarburo está presente en una cantidad del 1 % en peso al 25 % en peso y un segundo tipo de hidrocarburo está presente en una cantidad del 70 % en peso al 90 % en peso, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo. En otra realización preferida, un primer tipo de hidrocarburo está presente en una cantidad del 10 % en peso al 50 % en peso y un segundo tipo de hidrocarburo está presente en una cantidad del 40 % en peso al 80 % en peso basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo. En una realización adicional preferida, un primer tipo de hidrocarburo está presente en una cantidad del 20 % en peso al 60 % en peso y un segundo tipo de hidrocarburo está presente en una cantidad del 30 % en peso al 75 % en peso basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo.

En una realización especialmente preferida, una mezcla de cuatro a seis tipos de hidrocarburos está presente en una cantidad de al menos 40 % en peso, más preferentemente de al menos 50 % en peso y de un modo más preferente de al menos 60 %, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo. Por ejemplo, una mezcla de cinco tipos de hidrocarburos está presente en una cantidad de al menos 40 % en peso, más preferentemente de al menos 50 % en peso y de un modo más preferente de al menos 60 % en peso, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo.

En una realización preferida, la composición que contiene hidrocarburo es petróleo crudo y/o un producto refinado de petróleo seleccionado del grupo que comprende gasolina, combustible diésel, combustible de aviación, aceite hidráulico, queroseno y mezclas de los mismos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, el método de unión a, y biorremediación de, composiciones que contienen hidrocarburo, comprende una etapa de proporcionar una composición que contenga hidrocarburo. Otra etapa del presente método comprende proporcionar al menos un carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, en el que al menos el 10 % del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio, se recubre con un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbonos y/o productos de reacción del mismo. Una etapa adicional del método de la invención comprende poner en contacto la composición que contiene hidrocarburo con el al menos un carbonato de calcio tratado en superficie para obtener un material compuesto de carbonato de calcio tratado en superficie y una composición que contiene hidrocarburo.

En una realización preferida, la composición que contiene hidrocarburo es petróleo crudo y/o un producto refinado de petróleo, seleccionado del grupo que comprende gasolina, combustible diésel, combustible de aviación, aceite hidráulico, queroseno y mezclas de los mismos.

En otra realización preferida, la etapa de poner en contacto la composición que contiene hidrocarburo, con el al menos un carbonato de calcio tratado en superficie en el que al menos el 10 % del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbonos y/o productos de reacción del mismo, se realiza preferentemente de tal manera que la superficie de la composición que contiene hidrocarburo está recubierta, al menos parcialmente, con el al menos un carbonato de calcio tratado en superficie. Adicionalmente, o como alternativa, la etapa de poner en contacto la composición que contiene hidrocarburo con el al menos un carbonato de calcio tratado en superficie, se realiza preferentemente de tal manera que la composición que contiene

hidrocarburo de la etapa a) se mezcla con el carbonato de calcio tratado en superficie de la etapa b). El experto en la técnica adaptará las condiciones de la mezcla (tales como la configuración de la velocidad de la mezcla) de acuerdo con sus necesidades y equipo disponible.

5 En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie se incorpora en un tejido no tejido que puede colocarse en la superficie de la composición que contiene hidrocarburo. En una realización preferida, el tejido no tejido es un tejido no tejido biodegradable.

10 En una realización adicional preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie se inmoviliza con al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

15 La duración del tratamiento para realizar la puesta en contacto de la al menos una composición que contiene hidrocarburo, con el al menos un carbonato de calcio tratado en superficie, se realiza durante un periodo de 5 min o más, preferentemente durante un periodo de 1 hora o más, más preferentemente durante un periodo de 12 horas o más y de manera más preferente durante un periodo de 24 horas o más. En general, la duración del contacto de la composición que contiene hidrocarburo con el al menos un carbonato de calcio tratado en superficie, se determina en función del grado de contaminación de hidrocarburo y del medio que vaya a tratarse. Por ejemplo, cuando el grado de contaminación de hidrocarburo está restringido a áreas espacialmente confinadas, tales como una filtración de aceite hidráulico en cemento sellado, el tiempo de tratamiento es de tan solo, por ejemplo, de 5 minutos a 6
20 horas. Si el grado de contaminación de hidrocarburo es de gran alcance, tal como una contaminación con hidrocarburo de agua de mar y de la línea de costa correspondiente afectada por un vertido de petróleo, el tiempo de tratamiento puede ser tan largo como, por ejemplo, de aproximadamente 12 horas a 90 días. En una realización preferida, el tiempo de tratamiento es de aproximadamente 60 a 90 días.

25 Debe entenderse que la cantidad de carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con la presente invención se selecciona de tal manera que sea suficiente en la composición que contiene hidrocarburo, es decir, suficientemente alta para proporcionar una unión y una actividad biorremediadora eficaz, para al menos un tipo de hidrocarburo presente en la composición que contiene hidrocarburo, pero a la vez tan bajo que no se observe ninguna cantidad significativa de carbonato de calcio tratado en superficie no unido en el medio contaminado a
30 tratar. En otras palabras, utilizando el método o el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, se proporciona una unión y una actividad biorremediadora eficaz y se evitan enormes cantidades (y por tanto no deseadas) de carbonato de calcio tratado en superficie.

35 En una realización preferida, la puesta en contacto de la al menos una composición que contiene hidrocarburo con el al menos un carbonato de calcio tratado en superficie, se realiza de manera que la proporción en peso de la composición que contiene hidrocarburo y del carbonato de calcio tratado en superficie sea de 1:1 a 1:100, más preferentemente de 1:1 a 1:50, incluso más preferentemente de 1:1 a 1:25 y de manera más preferente de 1:1 a 1:15.

40 En una realización preferida, el método comprende adicionalmente la etapa de poner en contacto el material de compuesto obtenido en la etapa c) con una composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

45 Si el material compuesto de carbonato de calcio tratado en superficie y la composición que contiene hidrocarburo, se pone en contacto adicionalmente con una composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, dicha composición puede proporcionarse de cualquier forma apropiada conocida por el experto en la técnica.

50 Por ejemplo, la composición que comprende al menos al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo de la etapa d) puede proporcionarse en forma de una suspensión acuosa. Si el al menos un microorganismo es al menos una cepa de bacterias, la densidad de las bacterias de la suspensión acuosa a añadir al medio contaminado a tratar, depende de la concentración de la composición que contiene hidrocarburo añadida al medio contaminado. En una realización preferida, la densidad de las bacterias de la suspensión está en el intervalo de 1 célula/litro a 10^8 células/litro, más preferentemente en el
55 intervalo de 10^2 células/litro a 10^6 células/litro y de manera más preferente en el intervalo de 10^4 células/litro a 10^5 células/litro.

60 Dicha suspensión acuosa que comprende microorganismos puede pulverizarse sobre la superficie del material compuesto del carbonato de calcio tratado en superficie y composición que contiene hidrocarburo y/o puede inyectarse en el medio contaminado que comprende el material compuesto de carbonato de calcio tratado en superficie y composición que contiene hidrocarburo, mediante medios de bombeo adecuados. Dependiendo del al menos un microorganismo seleccionado capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, el crecimiento del microorganismo añadido al medio contaminado puede mantenerse también pulverizando y/o inyectando cantidades suficientes de nutrientes clave, tales como fosfato, nitrato de amonio, proteínas, fosfatos de amonio de metales alcalinos, glucosa, dextrosa, urea, levaduras y similares. Dichos nutrientes
65 pueden añadirse a la suspensión acuosa que comprende el microorganismo. De manera adicional o como

alternativa, dichos nutrientes pueden inyectarse en, y/o pulverizarse sobre, la superficie del material compuesto en una suspensión acuosa distinta.

5 En el caso de que el carbonato de calcio tratado en superficie se incorpore en un tejido no tejido, dicho tejido no tejido puede tratarse adicionalmente con dicha suspensión acuosa que comprende microorganismos, de manera que la suspensión acuosa se pulveriza sobre el tejido no tejido y/o se inyecta en el tejido no tejido. Opcionalmente, pueden pulverizarse nutrientes sobre el tejido no tejido y/o inyectarse en el tejido no tejido como se ha descrito anteriormente.

10 En una realización preferida de la presente invención, la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, se añade al material compuesto de carbonato de calcio tratado en superficie y composición que contiene hidrocarburo en una cantidad de 1 ppm a 10.000 ppm, preferentemente en una cantidad de 250 ppm a 5.000 ppm y más preferentemente dicha cantidad está en el intervalo de 500 ppm a 2.500 ppm, calculada con respecto a la composición que contiene hidrocarburo.

15 Las proporciones del carbonato de calcio tratado en superficie y la composición que contiene al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, pueden variar sobre un amplio intervalo. En el material compuesto de acuerdo con la invención, la proporción del carbonato de calcio tratado en superficie y la composición de microorganismos corresponde preferentemente a una proporción en peso de 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:5, de manera particular, preferentemente, de 2:1 a 1:2.

20 La composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, comprende preferentemente bacterias aerobias. Si el agua que va a tratarse con la composición comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, el contenido de oxígeno en el agua es preferentemente al menos de 0,2 mg/litro, más preferentemente al menos de 0,5 mg/litro, incluso más preferentemente al menos de 1 mg/litro y lo más preferentemente de al menos 1,5 mg/litro.

25 Las cepas de bacterias que se utilizan en la etapa d) del presente método, se seleccionan del grupo que comprende *Psychrobacter*, *Pseudomonas*, *Pseudobacterium*, *Acinetobacter*, *Vibrio*, *Planococcus*, *Actinobacterium*, *Arthrobacter*, *Marinobacter*, *Methylosinus*, *Methylomonas*, *Methylobacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Micrococcus*, *Corynebacterium*, *Sarcina*, *Streptomyces*, *Flavobacterium*, *Xanthomonas* y mezclas de las mismas.

30 En una realización especialmente preferida, la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, comprende una cepa bacteriana seleccionada del grupo que comprende *Psychrobacter glacincola*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Acinetobacter faecalis* y mezclas de las mismas.

35 Los ejemplos de cepas de hongos que pueden utilizarse adecuadamente en la etapa d) del presente método se seleccionan del grupo que comprende *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigates*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus niveus*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus versicolor*, *Fusarium* sp., *Mortierella* spp., *Mucor*, *Mycelia*, *Penicillium corylophilum*, *Paecilomyces niveus*, *Paecilomyces variotti*, *Rhizopus*, *Talamoryces*, *Trichoderma* spp. y mezclas de los mismos.

40 La composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo como se utiliza en la etapa d) del método de la invención, se selecciona preferentemente de tal manera que al menos un microorganismo muestre una tasa de degradación por la composición que contiene hidrocarburo, de al menos 25 %, preferentemente de al menos 40 %, más preferentemente de al menos 50 %, incluso más preferentemente de al menos 60 % y lo más preferentemente de al menos de 70 %, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo. En una realización especialmente preferida, la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo utilizada en la etapa d) del método de la invención, muestra una tasa de degradación para la composición que contiene hidrocarburo de al menos 75 %, basándose en el peso total de la composición que contiene hidrocarburo.

45 En una realización preferida, la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, comprende una mezcla de al menos dos microorganismos capaces de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo. Preferentemente, la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, comprende una mezcla de al menos tres microorganismos capaces de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo. Incluso más preferentemente, la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, comprende una pluralidad de microorganismos capaces de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo. Si la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, comprende una mezcla de al menos dos microorganismos, un microorganismo es

preferentemente una cepa bacteriana de *Psychrobacter glacincola*.

En una realización especialmente preferida, el carbonato de calcio tratado en superficie de la etapa b) se inmoviliza adicionalmente con al menos microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

En una realización preferida, las etapas c) y d) se realizan simultáneamente. Si las etapas c) y d) se realizan simultáneamente, el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención y la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, se proporcionan preferentemente juntos en forma de lechada, es decir, la lechada comprende el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención así como la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

Como alternativa, las etapas c) y d) se realizan por separado. En este caso, la composición que contiene hidrocarburo se pone primero en contacto con el carbonato de calcio tratado en superficie y después con la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

En una realización preferida del método de la invención, las etapas c) o d) se repiten una o más veces. En una realización preferida adicional, las etapas c) y d) se repitan una o más veces. Si las etapas c) y d) se repiten una o más veces, las etapas c) y d) pueden repetirse independientemente, es decir, la etapa c) puede repetirse varias veces, mientras que la etapa d) se repita más o menos veces que la etapa c) y viceversa. Por ejemplo, la etapa c) puede repetirse dos veces, mientras que la etapa d) se repite una vez o más de dos veces.

El uso del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención o método para unir composiciones que contienen hidrocarburo, proporciona diversas propiedades mejoradas. En primer lugar, el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención proporciona una excelente actividad de unión y biorremediadora cuando se aplica, al menos parcialmente, sobre la superficie de una composición que contiene hidrocarburo o se mezcla con la composición que contiene hidrocarburo. Además, el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, proporciona excelente actividad de unión y biorremediadora cuando se aplica, al menos parcialmente, sobre la superficie de una composición que contiene hidrocarburo y se mezcla con la composición que contiene hidrocarburo. Adicionalmente, el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención proporciona excelente actividad de unión y biorremediadora cuando se incorpora en un tejido no tejido, por ejemplo, un tejido no tejido biodegradable y se aplica sobre la superficie de una composición que contiene hidrocarburo en forma de dicho tejido no tejido. Preferentemente, el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención proporciona excelente actividad de unión y biorremediadora cuando se aplica sobre la superficie de una composición que contiene hidrocarburo si el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención comprende adicionalmente una suspensión acuosa de al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo y/o se inmoviliza con al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.

La adición o el uso del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención o método, da como resultado un material compuesto de carbonato de calcio tratado en superficie y una composición que contiene hidrocarburo que puede eliminarse fácilmente del medio contaminado a tratar. Además, la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo por el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención, da como resultado una buena calidad depuradora del medio a tratar.

El carbonato de calcio tratado en superficie puede conservarse durante periodos de tiempo indefinidamente largos, no se categoriza como un producto tóxico y puede pulverizarse fácilmente sobre el medio contaminado a tratar. Además, el carbonato de calcio tratado en superficie comprende adicionalmente una suspensión acuosa de al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo y/o se inmoviliza con al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo que permite una unión eficaz de la composición que contiene hidrocarburo así como una biorremediación eficiente de la composición que contiene hidrocarburo en un corto periodo de tiempo.

Dependiendo de los requisitos específicos y/o de las propiedades físicas y/o químicas respectivas de la composición a tratar que contiene hidrocarburo, el carbonato de calcio tratado en superficie y la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo para usar de acuerdo con el método de la invención, pueden aplicarse individualmente o pueden utilizarse en una mezcla acabada. En la forma de una adición medida individualmente de los componentes individuales del carbonato de calcio tratado en superficie y la composición que comprende al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, la proporción de la concentración puede ajustarse individualmente dependiendo del medio contaminado presente a tratar. El medio contaminado puede tratarse con el carbonato de calcio tratado en superficie formulado, por ejemplo, como una formulación habitual, tal como, por ejemplo, una solución, una emulsión, una suspensión, un polvo, una espuma, concentrados, gránulos, aerosoles e incorporaciones en tejidos no tejidos.

Una ventaja adicional del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención o del método de la invención, reside en el hecho de que el carbonato de calcio tratado en superficie utilizado, acelera un proceso de remediación biológica de la composición que contiene hidrocarburo sin alterar el equilibrio ecológico. Otra ventaja del carbonato de calcio tratado en superficie de la invención o del método de la invención, es que ninguno de los componentes empleados, en concreto, el carbonato de calcio tratado en superficie y/o el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, produce contaminación posterior del medio a tratar. Después de su uso quedan como materiales ya presentes en el medioambiente natural.

Entre las aplicaciones en suelos, líneas de costa, agua de mar, aguas tranquilas o aguas subterráneas, la aplicación más importante es la limpieza de composiciones que contienen hidrocarburo, distribuidas accidentalmente. En particular, los vertidos de petróleo afectados por escapes de petróleo crudo de tanques, plataformas marinas, perforaciones y pozos, así como los vertidos de productos refinados de petróleo y combustibles más pesados utilizados por grandes embarcaciones, tales como combustible para calderas, o el vertido de residuos o desechos oleaginosos, se considera que son aplicaciones importantes. También pueden ser posibles aplicaciones para la limpieza de medios contaminados con hidrocarburo, originados en diferentes industrias, tales como industrias de transporte por ferrocarril, líneas aéreas y transporte terrestre, así como industrias de almacenamiento, transporte, refinado y distribuidoras de combustible. En este sentido, la limpieza de contenedores, depósitos y de cualquier tipo de medio para almacenar, transportar, refinar y distribuir combustible, se considera que es una aplicación importante. A la vista de los muy buenos resultados del carbonato de calcio tratado en superficie en cuanto a la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo de medios contaminados, como se define anteriormente, un aspecto adicional de la presente invención es el uso de los mismos para la unión y biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un material compuesto que comprende el carbonato de calcio tratado en superficie y una composición que contiene hidrocarburo. Con respecto a la definición de carbonato de calcio tratado en superficie y/o de la composición que contiene hidrocarburo y realizaciones preferidas de las mismas, se hace referencia a las afirmaciones proporcionadas anteriormente cuando se comentan los detalles técnicos del carbonato de calcio tratado en superficie y/o de la composición que contiene hidrocarburo.

Los siguientes ejemplos pueden ilustrar adicionalmente la invención, pero no significa que limiten la invención a las realizaciones que sirven como ejemplo. Los siguientes ejemplos muestran la buena estabilidad microbiológica de las preparaciones acuosas de minerales, pigmentos o cargas protegidos con la composición de acuerdo con la presente invención:

EJEMPLOS

Métodos de medición

Para evaluar los parámetros dados en los ejemplos y en las reivindicaciones, se utilizaron los siguientes métodos de medición.

Área de superficie específica BET de un material

El área de superficie específica BET se midió a través del método BET de acuerdo con la ISO 9277 utilizando nitrógeno, después de acondicionar la muestra calentando a 250 °C durante un periodo de 30 minutos. Antes de realizar dichas mediciones, la muestra se filtró, se aclaró y se secó a 110 °C en un horno durante al menos 12 horas.

Distribución del tamaño de partículas (% de masa de las partículas con un diámetro <X) y mediana en peso del diámetro (d_{50}) de un material de partículas

La mediana en peso del diámetro de grano peso y la distribución de masa del diámetro de grano de un material en partículas se determinaron mediante el método de sedimentación, es decir, un análisis del comportamiento de sedimentación en un campo gravitacional. La medición se realizó con un Sedigraph™ 5100.

Los expertos en la técnica conocen tanto el método como el instrumento y se utilizan habitualmente para determinar el tamaño del grano de las cargas y pigmentos. Las mediciones se realizaron en una solución acuosa de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ al 0,1 % en peso. Las muestras se dispersaron utilizando un agitador a alta velocidad y ultrasonido.

Degradación aerobia

Las mediciones se realizaron de acuerdo con el ensayo en frasco cerrado OECD 301 D.

Degradación anaerobia

Las mediciones se realizaron de acuerdo con el OECD 301 D.

La biodegradabilidad anaerobia de los compuestos orgánicos en lodo digerido se realizó midiendo la producción de gas.

Demanda biológica de oxígeno

La DBO se evaluó como se describe en OECD 301 D.

5 GC-MS analítica

Las muestras se extrajeron con éter dietílico y se analizaron en un AutoSystem XL Perkin Elmer de acuerdo con el método estándar del laboratorio RDS-ANA (Informe 58072.10).

10 Área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático

El área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático puede determinarse por el método descrito en la publicación de Papirer, Schultz y Turchi (Eur. Polym. J., Vol. 20, N.º 12, págs. 1155-1158, 1984).

15 Ejemplo 1

El siguiente Ejemplo ilustrativo implica el uso de un polvo de carbonato de calcio natural tratado en superficie para la unión y biorremediación de una composición que contiene hidrocarburo determinando los compuestos de hidrocarburo residuales durante un periodo de 60 días para muestras aerobias y anaerobias, respectivamente. Dicho polvo de carbonato de calcio natural tratado en superficie, tiene una mediana en peso del valor de diámetro de partícula d_{50} de 1,4 μm (medido de acuerdo con el método de sedimentación) y un área de superficie específica de 5,5 m^2/g (medido usando nitrógeno y el método BET), antes del tratamiento de la superficie. El carbonato de calcio natural tratado en superficie se recubrió con un recubrimiento que comprendía ácido esteárico y/o productos de reacción del mismo. El ácido esteárico y/o los productos de reacción del ácido esteárico están presentes en el recubrimiento en una cantidad de 0,7 % en peso, basándose en el peso seco del carbonato de calcio.

La biodegradación aerobia y anaerobia del petróleo crudo en agua de mar se realizó con agua de mar muestreada de un fiordo cerca de Omya molde en Noruega. Se utilizó petróleo crudo 1000 ppm y el agente de hundimiento era el polvo de carbonato de calcio natural tratado en superficie como se ha descrito anteriormente. El carbonato de calcio natural tratado en superficie se utilizó en una proporción en peso de carbonato de calcio natural tratado en superficie y composición que contiene hidrocarburo de 10:1. La producción de biogás (BG) se controló durante un periodo de 60 días a 10 °C para las muestras aerobias y anaerobias respectivamente. Los compuestos de hidrocarburo residuales se midieron por GC-MS. La Tabla 1 resume los detalles de las cepas de bacterias utilizadas y la recuperación de petróleo medida.

Tabla 1

Muestra	Condición	Bacteria	Recuperación de petróleo (%; GC-MS)
Petróleo en agua de mar	aerobia	ninguna	100
Petróleo en agua de mar	aerobia	fango activado	60
Petróleo en agua de mar	aerobia	Ultramicrobios	65
Petróleo en agua de mar	anaerobia	ninguna	100
Petróleo en agua de mar	anaerobia	fango digerido	77
Petróleo en agua de mar	anaerobia	<i>Psychrobacter glacincola</i>	100

Las bacterias Ultramicrobios las proporcionó UltraTech (USA) y era el producto biológico/microbiológico más antiguo registrado en el Listado de Productos de Contingencia Nacional del EPA para aplicaciones en agua que implican aceite. Se muestrearon muestras de fango de una instalación localizada en Aarburg. Los perfiles de GC-MS proporcionan una indicación del aceite biorremediado en comparación con las muestras de control sin microorganismos. Durante la degradación aerobia en presencia del fango activado y de los Ultramicrobios, así como en la muestra anaerobia inoculada con el fango digerido, se midió una reducción de aproximadamente un 30 % de los hidrocarburos por GC-MS. Por tanto, se puede llegar a la conclusión de que durante la degradación aerobia se proporciona una actividad degradadora de aceite por bacterias.

Ejemplo 2

El siguiente Ejemplo ilustrativo implica el uso de un polvo de carbonato de calcio natural tratado en superficie (véase Ejemplo 1 anterior) para la unión y biorremediación de una composición que contiene hidrocarburo en agua de mar, determinando los compuestos de hidrocarburo residuales durante un periodo de 60 días a una temperatura de aproximadamente 4 °C. La biorremediación aerobia de petróleo 100 ppm en agua marina se realizó a 4 °C durante un periodo de tiempo de 60 días. El carbonato de calcio natural tratado en superficie se utilizó en una proporción en peso de carbonato de calcio tratado en superficie y composición que contiene hidrocarburo de 10:1. Los compuestos de hidrocarburo residuales se midieron por GC-MS. La Tabla 2 resume los detalles de las bacterias utilizadas y la recuperación de petróleo medida.

Tabla 2

Muestra	Bacterias	Recuperación de petróleo (%; GC-MS)
Petróleo en agua de mar	ninguna	100
Petróleo en agua de mar	<i>Psychrobacter glacincola</i>	22
Petróleo en agua de mar	fango activado	60
Petróleo en agua de mar	fango digerido	65
Petróleo en agua de mar	fango de fondo marino	87
Petróleo en agua de mar	Ultramicrobios	100

5 Durante la biorremediación aerobia, se obtuvo una biorremediación de aproximadamente 78 % a 13 % a 4 °C dependiendo del microorganismo utilizado. La combinación de carbonato de calcio tratado en superficie y de la especie bacteriana *Psychrobacter glacincola*, una cepa bacteriana degradadora de hidrocarburo aislada de hábitats extremadamente fríos, consiguió una biorremediación de hasta un 78 % en comparación con la concentración inicial de hidrocarburo determinada por GC-MS. Utilizando las muestras de aguas residuales de diferentes instalaciones, se obtuvo una biorremediación de aproximadamente 35 % y 40 %. En cambio, se obtuvo una biorremediación de los microorganismos de fango de fondo marino solo de aproximadamente un 13 % de los hidrocarburos y los Ultramicrobios no mostraron ninguna actividad biorremediadora a 4 °C. Por tanto se puede llegar a la conclusión de que durante la unión y la biorremediación aerobia se proporciona una actividad degradadora de aceite por bacterias.

Ejemplo 3

15 El siguiente Ejemplo ilustrativo implica el uso de un polvo de carbonato de calcio natural tratado en superficie (véase el Ejemplo 1 anterior) en combinación con el agente dispersante disponible en el comercio Corexit 9500 (disponible en el comercio de Nalco, USA) para la unión y biorremediación de una composición que contenía hidrocarburo en agua de mar, determinando los compuestos de hidrocarburo residuales durante un periodo de 60 días a una temperatura de aproximadamente 4 °C. Además, los resultados obtenidos para los compuestos de hidrocarburo residuales durante un periodo de 60 días a una temperatura de 4 °C, con la combinación de polvo de carbonato de calcio natural tratado en superficie/Corexit 9500, se compararon con los obtenidos con polvo de carbonato de calcio natural tratado en superficie.

25 La biorremediación aerobia de petróleo crudo en agua de mar se realizó con agua de mar que contenía un dispersante. Se utilizaron 100 ppm de petróleo y el agente de hundimiento era el polvo de carbonato de calcio natural tratado en superficie, como se ha descrito anteriormente, en combinación con el agente de dispersión disponible en el comercio Corexit 9500 (Nalco). El carbonato de calcio natural tratado en la superficie se utilizó en una proporción en peso de carbonato de calcio tratado en la superficie y composición que contiene hidrocarburo de 10:1. Los compuestos de hidrocarburo residuales se midieron por GC-MS. La Tabla 3 resume los detalles de las bacterias utilizadas y la recuperación de petróleo medida.

Tabla 3

Muestra	Bacterias	Recuperación de petróleo (%; GC-MS)
Petróleo en agua de mar	ninguna	100
Petróleo en agua de mar	<i>Psychrobacter glacincola</i>	66
Petróleo en agua de mar	fango activado y digerido	47
Petróleo en agua de mar	molde 1 de fango de fondo marino	69
Petróleo en agua de mar	molde 2 de fango de fondo marino	100
Petróleo en agua de mar	Ultramicrobios	100

35 La siguiente Tabla 4 refleja la recuperación de petróleo con la combinación de polvo de carbonato de calcio natural tratado en superficie/Corexit 9500 en comparación con los resultados obtenidos con polvo de carbonato de calcio natural tratado en superficie durante un periodo de 60 días a una temperatura de aproximadamente 4 °C.

Tabla 4

Muestra	Bacterias	Recuperación de petróleo (%; GC-MS) Sin dispersante	Recuperación de petróleo (%; GC-MS) Con dispersante COREXIT 9500
Petróleo en agua de mar	ninguna	100	100
Petróleo en agua de mar	<i>Psychrobacter glacincola</i>	22	66
Petróleo en agua de mar	fango activado y digerido	62	47
Petróleo en agua de mar	molde 1 de fango de fondo marino	87 ^{a)}	69
Petróleo en agua de mar	molde 2 de fango de fondo marino		100

Muestra	Bacterias	Recuperación de petróleo (%; GC-MS) Sin dispersante	Recuperación de petróleo (%; GC-MS) Con dispersante COREXIT 9500
Petróleo en agua de mar	Ultramicrobios	100	100
a) Una mezcla (1:1) de ambas muestras de fondo marino			

Ejemplo 4

Determinación de la viabilidad de bacterias después de inmovilización en CaCO₃

5 Se inmovilizaron *Pseudomonas* sp. y *Psychobacter glacinola* en CaCO₃ y se conservaron durante 31 días a temperatura ambiente. Después de la conservación se determinó la viabilidad bacteriana.

10 Cada una de las partes de 100 µl (> 10⁹ UFC/ml PBS) de una suspensión de *Pseudomonas* sp. y *Psychobacter glacinola*, se mezclaron por separado con 100 µl de PBS estéril, glicerol estéril al 80 %, aceite comestible (aceite de colza) y polietilenglicol (número de orden Fluka 8220), que sirvieron como disolventes para los microorganismos.

15 El carbonato de calcio molido natural se recubrió con ácido esteárico en cantidades de 0,2 % en peso, 0,6 % en peso y 1,2 % en peso. El área de superficie específica BET fue 0,61 m²/g y la mediana en peso del tamaño fue de 19,5 µm.

20 Cada suspensión de 200 µl de bacterias previamente mezcladas se mezcló con 4 g de muestras de carbonato de calcio recubiertas con ácido esteárico. Las muestras se sometieron a agitación vorticial durante 1 minuto y se agitaron durante 30 minutos en una mezcladora Turbula y se incubaron a temperatura ambiente en viales cerrados. Después de 3, 10 y 31 días, se utilizó 1 g del polvo de carbonato de calcio seco con bacterias inmovilizadas para la determinación de recuento total de bacterias viables (RTV).

25 Para esta determinación, 1 g de polvo se mezcló con 9 ml de tampón de alteración (Tris 10 mM tamponado en solución salina al 0,9 %, pH 8,0) para separar los microorganismos de las muestras de polvo de pigmento blanco. Las suspensiones se agitaron en un vórtice durante 60 segundos a 2500 rpm antes de ponerlas en el agitador de rotación durante 30 minutos a 400 UpM (a temperatura ambiente).

30 A partir de estas preparaciones, muestras de 100 µl se sembraron en una placa con TSA (agar de soja tríptico) y se incubaron hasta 5 días a 30 °C. No es preciso decir, que todas las operaciones deben realizarse en condiciones estériles.

35 Todos los recuentos bacterianos mencionados (los valores del Recuento Total de bacterias Viables (RTV) se dan en ufc/ml) a continuación en las Tablas del presente documento, se determinaron 5 días después de la siembra en placa y de acuerdo con el método de recuento descrito en "Bestimmung von aeroben mesophilen Keimen", Schweizerisches Lebensmittelbuch, capítulo 56, párrafo 7.01, edición de 1985, versión revisada de 1988.

Las Tablas 5 a 7 son un listado de los resultados con *Pseudomonas* sp., la Tabla 8 es un listado de los resultados con *Psychobacter glacinola*.

40 Tabla 5: Resultados RTV obtenidos con un cultivo de *Pseudomonas* (después de 3 días de conservación a temperatura ambiente).

Disolvente para microorganismos	Recubrimiento con ácido esteárico CaCO ₃	RTV
Glicerol 80 %	1,2 %	<100
	0,6 %	<100
	0,2 %	<100
aceite comestible	1,2 %	>>10 ⁴
	0,6 %	>>10 ⁴
	0,2 %	>>10 ⁴
polietilenglicol	1,2 %	<100
	0,6 %	<100
	0,2 %	<100
agua/PBS	1,2 %	>>10 ⁴
	0,6 %	>>10 ⁴
	0,2 %	>>10 ⁴

Tabla 6: Resultados RTV obtenidos con un cultivo de *Pseudomonas* (después de 10 días de conservación a temperatura ambiente).

Disolvente para microorganismos	Recubrimiento con ácido esteárico CaCO ₃	RTV
Glicerol 80 %	1,2 %	<100
	0,6 %	<100
	0,2 %	<100
aceite comestible	1,2 %	>>10 ⁴
	0,6 %	>>10 ⁴
	0,2 %	>>10 ⁴
polietilenglicol	1,2 %	<100
	0,6 %	<100
	0,2 %	<100
agua/PBS	1,2 %	3,2*10 ⁴
	0,6 %	>>10 ⁴
	0,2 %	>>10 ⁴

5

Tabla 7: Resultados RTV obtenidos con un cultivo de *Pseudomonas* (después de 31 días de conservación a temperatura ambiente).

Disolvente para microorganismos	Recubrimiento con ácido esteárico CaCO ₃	RTV
Glicerol 80 %	1,2 %	<100
	0,6 %	<100
	0,2 %	<100
aceite comestible	1,2 %	>>10 ⁴
	0,6 %	>>10 ⁴
	0,2 %	>>10 ⁴
polietilenglicol	1,2 %	<100
	0,6 %	<100
	0,2 %	<100
agua/PBS	1,2 %	>>10 ⁴
	0,6 %	3,5*10 ⁴
	0,2 %	3,18*10 ⁴
Tampón de alteración: <10, como control negativo		

El crecimiento de las colonias se verificó después de 24 y 48 horas (después de 3 días [tabla 5] solo después de 24 horas dado que *Pseudomonas* es una especie de crecimiento rápido). Los resultados obtenidos después de 48 horas fueron los mismos que los obtenidos después de 24 horas.

10

Tabla 8: Resultados RTV obtenidos con un cultivo de *Psychrobacter* (después de 21 días de conservación a temperatura ambiente. Las placas se verificaron a diferentes días, la siembra de las bacterias se produjo una vez).

Disolvente para microorganismos	Recubrimiento con ácido esteárico CaCO ₃	RTV 48 h	RTV 72 h	RVT 7 días
Glicerol 80 %	1,2 %	<100	<100	1,8*10 ³
	0,6 %	<100	<100	<100
	0,2 %	<100	<100	<100
aceite comestible	1,2 %	sc	>>10 ⁴	>>10 ⁴
	0,6 %	sc	>10 ⁴	>>10 ⁴
	0,2 %	sc	>10 ⁴	>>10 ⁴
polietilenglicol	1,2 %	<100	<100	<100
	0,6 %	<100	<100	<100
	0,2 %	<100	<100	<100
agua/PBS	1,2 %	sc	>10 ⁴	10 ⁴
	0,6 %	sc	1,7*10 ³	4,7*10 ³
	0,2 %	sc	10 ⁴	>10 ⁴
Tampón de alteración: <10 (3 y 7 días) como control negativo.				

15 Aceite comestible: <10 después 1 y 5 días de incubación del TSA. Dado que el aceite comestible no estaba esterilizado, ni microfiltrado, fue necesario un control negativo para excluir que el posible crecimiento de las bacterias se debiese a microorganismos presentes en el aceite comestible debido a contaminación.

20 Los resultados muestran claramente que cuando los microorganismos se inmovilizan en carbonato de calcio tratado pueden mantenerse durante al menos 31 días sin perder el poder de crecimiento, particularmente tanto en aceite comestible como en agua/PBS.

En general, se puede llegar a la conclusión de que el uso del agente dispersante COREXIT 9500 en combinación con un carbonato de calcio tratado en superficie, no tiene efectos positivos sobre la eficacia de la unión y biorremediación sobre la cepa bacteriana *Psychrobacter glacincola*, que mostró una biorremediación de petróleo de hasta un 34 % (en comparación con la concentración de hidrocarburo inicial determinada por GC-MS). A diferencia de esto, el carbonato de calcio tratado en superficie de la invención consigue una biorremediación de hasta un 78 % en comparación con la concentración de hidrocarburo inicial determinada por GC-MS. En este contexto, debe observarse que el agente dispersante COREXIT 9500 utilizado en combinación con el carbonato de calcio tratado en superficie, también contiene diversos compuestos orgánicos. Por tanto, debe de asumirse que el exceso de compuestos orgánicos extraños de aceite podría tener un impacto sobre el equilibrio metabólico de las cepas bacterianas utilizadas y por tanto sobre la biorremediación de los compuestos de petróleo respectivos. compuestos podría tener un impacto sobre el equilibrio metabólico de las cepas bacterianas utilizadas y por tanto sobre la biorremediación de los compuestos de petróleo respectivos

REIVINDICACIONES

1. Un carbonato de calcio tratado en superficie para la unión y la biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo, en el que al menos el 10 % del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio, se recubre con un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático que tiene entre 5 y 24 átomos de carbono y/o productos de reacción del mismo, en el que el carbonato de calcio tratado en superficie comprende adicionalmente al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo, en el que el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo es al menos una cepa de bacterias seleccionadas del grupo que comprende *Psychrobacter*, *Pseudomonas*, *Pseudobacterium*, *Acinetobacter*, *Vibrio*, *Planococcus*, *Actinobacterium*, *Arthrobacter*, *Marinobacter*, *Methylosinus*, *Methylomonas*, *Methylobacterium*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Micrococcus*, *Corynebacterium*, *Sarcina*, *Streptomyces*, *Flavobacterium*, *Xanthomonas* y mezclas de las mismas.
2. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el carbonato de calcio tratado en superficie comprende carbonato de calcio molido y/o carbonato de calcio precipitado y/o carbonato de calcio modificado en superficie, preferentemente carbonato de calcio molido.
3. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la fuente de carbonato de calcio molido (CCM) se selecciona de mármol, caliza de Creta, calcita, dolomita, caliza y mezclas de los mismos y/o el carbonato de calcio precipitado (CCP) se selecciona de una o más de las formas cristalinas mineralógicas, aragoníticas, vaterfíticas y calcíticas.
4. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el carbonato de calcio tratado en superficie tiene un valor de mediana en peso de diámetro de partícula d_{50} comprendido entre 0,1 μm y 250 μm , preferentemente entre 1 μm y 200 μm , más preferentemente entre 1 μm y 150 μm , incluso más preferentemente entre 1 μm y 100 μm y de manera más preferida entre 3 μm y 100 μm .
5. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el recubrimiento del carbonato de calcio tratado en superficie comprende al menos un ácido carboxílico alifático seleccionado del grupo que consiste en ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido decanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido heneicosílico, ácido behénico, ácido tricosílico, ácido lignocérico y mezclas de los mismos, preferentemente el ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido octanoico, ácido decanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico y mezclas de los mismos y de manera más preferente el ácido carboxílico alifático se selecciona del grupo que consiste en ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y mezclas de los mismos.
6. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que al menos un 20 % del área de superficie accesible al ácido carboxílico alifático del carbonato de calcio se recubre con un recubrimiento que comprende al menos un ácido carboxílico alifático y/o productos de reacción del mismo y preferentemente al menos un 30 % del área de superficie accesible y de manera más preferente al menos un 50 % del área de superficie accesible.
7. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el carbonato de calcio tratado en superficie se inmoviliza con al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo.
8. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 7, en el que el al menos un microorganismo capaz de degradar al menos un componente de la composición que contiene hidrocarburo es al menos una cepa de bacterias y hongos.
9. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con la reivindicación 1 u 8, en el que la al menos una cepa de bacterias es al menos una cepa de bacterias degradadoras de petróleo o la al menos una cepa de bacterias y hongos es al menos una cepa de bacterias degradadoras de petróleo y de hongos degradadores de petróleo.
10. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 u 8 o 9, en el que la al menos una cepa de bacterias se selecciona del grupo que comprende *Psychrobacter glacincola*, *Acinetobacter calcoaceticus*, *Acinetobacter faecalis* y mezclas de las mismas.
11. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el carbonato de calcio tratado en superficie está en forma de un polvo y/o en forma de gránulos o en forma de lechada.
12. El carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el

que el carbonato de calcio tratado en superficie se incorpora en un tejido no tejido, preferentemente el carbonato de calcio tratado en superficie se incorpora en un tejido no tejido biodegradable.

5 13. Un método de unión y de biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo, que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una composición que contiene hidrocarburo;

b) proporcionar al menos un carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12; y

10 c) poner en contacto la composición de la etapa a) que contiene hidrocarburo, con el carbonato de calcio tratado en superficie de la etapa b) para obtener un material compuesto de carbonato de calcio tratado en superficie y de la composición que contiene hidrocarburo.

15 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la composición que contiene hidrocarburo es petróleo crudo y/o un producto refinado de petróleo seleccionado del grupo que comprende gasolina, combustible diésel, combustible de aviación, aceite hidráulico, queroseno y mezclas de los mismos.

20 15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, en el que la etapa c) se realiza recubriendo, al menos parcialmente, la superficie de la composición de la etapa a) que contiene hidrocarburo, con el carbonato de calcio tratado en superficie de la etapa b) y/o mezclando la composición de la etapa a) que contiene hidrocarburo, con el carbonato de calcio tratado en la superficie de la etapa b).

25 16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, en el que la etapa c) se realiza de manera que la proporción en peso de la composición que contiene hidrocarburo y el carbonato de calcio tratado en superficie sea de 10:1 a 1:100, más preferentemente de 1:1 a 1:50, incluso más preferentemente de 1:1 a 1:25 y de manera más preferente de 1:1 a 1:15.

30 17. El uso de carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la unión y la biorremediación de composiciones que contienen hidrocarburo.

18. El uso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el carbonato de calcio tratado en superficie se utiliza en el suelo, en el agua de mar, en aguas subterráneas, en aguas tranquilas, líneas de costa, contenedores y/o depósitos.

35 19. Un material compuesto que comprende el carbonato de calcio tratado en superficie de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 y una composición que contiene hidrocarburo.