

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 509**

51 Int. Cl.:

C02F 1/70 (2006.01)

B09C 1/00 (2006.01)

C02F 103/06 (2006.01)

C02F 101/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2013 PCT/EP2013/069326**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.03.2014 WO14044692**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2013 E 13765349 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2897911**

54 Título: **Método para el uso de una nueva composición de polvo de hierro**

30 Prioridad:

21.09.2012 EP 12185424
23.07.2013 EP 13177597

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2017

73 Titular/es:

HÖGANÄS AB (PUBL) (100.0%)
Bruksgatan 35
26383 Höganäs, SE

72 Inventor/es:

LARSSON, PER-OLOF;
BERG, SIGURD;
VIDARSSON, HILMAR;
BASTIAENS, LEEN y
VELIMIROVIC, MILICA

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 643 509 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

Método para el uso de una nueva composición de polvo de hierro

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para la remediación de suelo, agua o aguas subterráneas contaminados.

10 **Antecedentes**

La era industrial moderna ha proporcionado a la humanidad numerosas sustancias químicas que mejoran las condiciones de vida y la situación global de salud. Sin embargo también se conoce bien y se reconoce que en la búsqueda constante de procedimientos y sustancias más rentables, el efecto a largo plazo sobre las condiciones medioambientales que surgen del uso incontrolado de estas sustancias y procedimientos ha sido, y algunas veces lo es todavía, descuidado durante un largo periodo de tiempo.

El uso de hidrocarburos halogenados (por ejemplo compuestos clorados) en una variedad de aplicaciones ha creado problemas de salud y medioambientales ya que estas sustancias a menudo son muy estables y tienden a acumularse en los organismos vivos.

En sitios industriales u otros lugares en los que la manipulación de tales sustancias ha sido errónea desde los aspectos del peligro para el medio ambiente y la salud, se han acumulado hidrocarburos halogenados en el suelo y las aguas subterráneas y pueden constituir una amenaza a largo plazo contra la salud y el medio ambiente. Por tanto, es por ello de mayor importancia encontrar métodos y materiales adecuados para reducir el contenido de hidrocarburos halogenados en suelo, agua y aguas subterráneas contaminados. Puesto que estos contaminantes pueden estar contenidos en grandes volúmenes de por ejemplo suelos a diversos niveles de concentración, los materiales que van a usarse para descomponer y reducir el contenido de contaminantes deben ser preferiblemente bastante baratos y tener la capacidad de ser eficaces a diversos niveles de concentración y condiciones globales variables.

Las tecnologías de remediación son muchas y variadas pero pueden clasificarse en métodos *ex-situ* e *in-situ*. Los métodos *ex-situ* implican la excavación de los suelos afectados y el tratamiento posterior en la superficie. Los métodos *in-situ* buscan tratar la contaminación sin retirar los suelos. Los enfoques de remediación más tradicionales (usados casi exclusivamente en sitios contaminados desde la década de 1970 hasta la década de 1990) consisten principalmente en la excavación del suelo y su desecho en un vertedero ("excavación y vertedero") y aguas subterráneas ("bombeo y tratamiento"). Las tecnologías *in situ* incluyen solidificación y estabilización y se han usado de manera extensa en los EE.UU.

Una tecnología de remediación *in-situ* interesante para tratar suelo, agua o aguas subterráneas contaminados con hidrocarburos halogenados/clorados se basa en la descomposición de las sustancias en una especie menos perjudicial de la que un producto final son iones cloruro.

El hierro en forma elemental, el denominado hierro cerovalente (ZVI), ha sido propuesto por muchos inventores y científicos para la descomposición de hidrocarburos halogenados en suelo y agua. ZVI solo y en combinación con diversos elementos y sustancias se han descrito en este contexto así como métodos para el uso de los mismos. Puesto que el hierro es un material bastante barato, tiene una alta capacidad redox y un bajo impacto sobre la salud y el medio ambiente, el hierro es el agente más adecuado para este fin.

La solicitud de patente WO2004/007379 describe catalizadores de soporte para la remediación *in situ* de suelo y/o aguas subterráneas contaminados con hidrocarburos clorados, que comprenden carbono activado como absorbente e impregnado con ZVI. Ejemplos de una forma adecuada de ZVI son polvo, virutas o astillas. Entre otros, la solicitud también da a conocer catalizadores de soporte preparados mediante la pirolización de una mezcla de carbono activado y sal de hierro seguido de la reducción del óxido de hierro formado para dar ZVI.

En la patente estadounidense 7.635.236 concedida a Zhao, se da a conocer un método para preparar nanopartículas de ZVI altamente estabilizadas y dispersables y usar las nanopartículas en una tecnología de remediación contra toxinas químicas inorgánicas en sitios contaminados. El método patentado comprende: proporcionar una composición de nanopartículas de ZVI dispersadas en un portador acuoso y estabilizador que comprende carboximetilcelulosa y suministrar dicha composición al sitio contaminado.

La solicitud de patente estadounidense 2009/0191084 (Liskowitz) enseña ZVI en forma de partículas o lana de hierro enriquecida con carbono de grafito y azufre que se supone que crea sitios catalíticos sobre la superficie del ZVI, promoviendo la formación de hidrógeno atómico en un entorno que contiene oxígeno acuoso contaminado con por ejemplo tricloroetileno. El hidrógeno atómico formado promoverá la reducción de tricloroetileno para dar etileno y etano. El ZVI puro por otro lado tiende a promover una cadena de reacción que implica la transferencia de

electrones directa desde el hierro corrosivo hasta el compuesto contaminante disuelto. En el caso del tricloroetileno, este compuesto se descompondrá por tanto en 1,2-cis-dicloroetileno y además en cloruro de vinilo que se considera más perjudicial que el compuesto original. Se recomienda ZVI atomizado con un contenido de al menos el 4% de carbono de grafito y el 0,5% de azufre.

La solicitud de patente estadounidense 2010/0126944 da a conocer la degradación de nitrocompuestos orgánicos, especialmente compuestos nitroaromáticos y nitroaminas, con partículas bimetalicas que comprenden ZVI que tiene recubrimientos discontinuos de cobre metálico sobre la superficie de las mismas. Se logran tasas superiores de degradación cuando el agua tiene un pH de 3,5-4,4 y especialmente cuando está presente ácido acético en el agua.

La solicitud de patente US 2011/0130575 describe una arcilla que comprende un aluminosilicato 2:1 que tiene sitios cargados negativamente; conteniendo la arcilla de aluminosilicato 2:1 partículas de ZVI de tamaño subnanométrico distribuidas sobre la superficie de la arcilla. También se describen métodos de síntesis de la arcilla novedosa así como su uso en aplicaciones de remediación, por ejemplo reducciones de deoloración.

La patente coreana KR1076765B1 da a conocer la reducción de nitratos del agua usando ZVI combinado con níquel, paladio o cobre.

La patente EP EP0506684 concedida a Gilham da a conocer un procedimiento para limpiar un contaminante orgánico halogenado de aguas subterráneas en un acuífero poniendo en contacto las aguas subterráneas contaminadas con un cuerpo de metal, por ejemplo ZVI en forma de limaduras, materiales particulados, fibras etc. en condiciones anaerobias.

La patente japonesa JP2000080401 concedida a Kawasaki Steel Co. da a conocer una aleación de hierro-boro para eliminar sustancias tóxicas en aguas residuales que tienen un contenido en boro del 0,020% en peso al 0,5% en peso.

Muchos de los materiales que contienen ZVI dados a conocer usados para la remediación de suelo o aguas contaminados con hidrocarburos halogenados incluyen partículas de tamaño nanométrico cuya producción es muy costosa mientras que la función de otros se basa en un efecto sinérgico entre ZVI y un metal costoso. Por tanto, existe la necesidad de un material a base de ZVI eficaz y rentable para remediación, y especialmente para remediación *in-situ*, de suelo, agua o aguas subterráneas contaminados con hidrocarburos halogenados.

Sumario

La presente invención proporciona un método para la remediación de suelo, agua o aguas subterráneas contaminados con hidrocarburos halogenados.

Descripción detallada

La presente invención proporciona una solución a los problemas mencionados anteriormente y se basa en el hallazgo inesperado de que partículas de ZVI, en aleación con boro (B), presentan una eficacia sorprendentemente alta en cuanto a la descomposición de agua y suelo contaminados con hidrocarburos halogenados/clorados. También se ha mostrado que ZVI, en aleación con B, que tiene un tamaño de partícula relativamente grueso, muy por encima de la denominada escala nanométrica, tiene una eficacia igual o superior para descomponer agua y suelo contaminados con hidrocarburos halogenados/clorados en comparación con ZVI más fino y/o ZVI de escala nanométrica.

Además, los materiales usados dentro del método de la invención presentan una vida útil relativamente larga, lo que los hace adecuados para fines de remediación, especialmente remediación de suelo/aguas subterráneas contaminados. En un primer aspecto de la presente invención se proporciona un polvo de aleación de B-hierro (también denominado polvo de aleación de B-ZVI) que tiene un contenido de B del 0,7-4% en peso. Un contenido de B por encima del 40% en peso no contribuye a propiedades mejoradas en cuanto a eficacia de reacción y también aumentará considerablemente el coste del material. Un contenido de B por debajo del 0,1% en peso no proporcionará al polvo de aleación las propiedades deseadas. En este contexto, un contenido de B por encima del 7% en peso puede aumentar el riesgo de que se liberen cantidades excesivas de B en el recipiente, constituyendo por ello un posible problema medioambiental. El contenido óptimo de B depende de por ejemplo el tipo y la concentración de compuestos químicos (por ejemplo hidrocarburos clorados) que van a descomponerse y el tipo de suelo, agua o aguas subterráneas contaminados. El polvo de aleación de B-ZVI tiene un contenido de Fe de más del 85%, preferiblemente más del 90% en peso, preferiblemente más del 93% en peso, preferiblemente más del 95% en peso, preferiblemente más del 96% en peso, preferiblemente más del 96,5% en peso.

La cantidad de impurezas inevitables tales como carbono, oxígeno, azufre, manganeso y fósforo deben ser de menos del 5% en peso, preferiblemente menos del 3% en peso.

El carbono y el azufre pueden contribuir en algunas realizaciones a la remediación y por tanto el contenido de estos

elementos puede controlarse a los niveles deseados.

Además pueden añadirse a propósito otros elementos tales como cobre, plata, oro, platino y paladio.

- 5 El intervalo de tamaño de partícula óptimo depende de por ejemplo el tipo y la concentración de hidrocarburos halogenados que van a descomponerse y el tipo de suelo o aguas subterráneas contaminados.

10 En una realización las partículas de polvo de aleación de B-ZVI según la presente invención pueden tener un tamaño de partícula de entre 20 mm y 0,5 mm, preferiblemente de entre 10 mm y 1 mm. Alternativamente o además de esta realización el tamaño de partícula puede definirse mediante el tamaño de partícula promedio en peso, X_{50} , tal como se mide mediante tamizado convencional según la norma SS EN 24497 o mediante difracción láser según la norma SS-ISO 13320-1, que es de entre 8 y 3 mm.

15 En otra realización puede usarse un tamaño de partícula de entre 0,5 mm y 10 mm, preferiblemente 250 mm y 10 mm. Alternativamente o además de esta realización el tamaño de partícula puede definirse mediante el tamaño de partícula promedio en peso, X_{50} , tal como se mide mediante tamizado convencional según la norma SS EN 24497 o mediante difracción láser según la norma SS-ISO 13320-1, que es de entre 150 mm y 20 mm. En una realización adicional, puede usarse un tamaño de partícula de entre 50 mm y 1 mm, preferiblemente 30 mm y 1 mm. Alternativamente o además de esta realización el tamaño de partícula puede definirse mediante el tamaño de
20 partícula promedio en peso, X_{50} , tal como se mide según la norma SS-ISO 13320-1, mediante difractometría láser, que es de entre 20 mm y 5 mm.

25 Para determinadas aplicaciones puede ser interesante usar tamaños de partícula más gruesos que pueden producirse a partir de partículas más finas y convertirse en partículas porosas o no porosa más gruesas, formando de ese modo agregado(s), mediante métodos conocidos tales como aglomeración, compactación y molienda, tratamiento térmico y molienda, o compactación, tratamiento térmico y molienda. Pueden encontrarse ejemplos de tales métodos conocidos en Metals Handbook, novena edición, volumen 7, Powder Metallurgy, American Society for Metals, 1984, páginas 293-492, Consolidation of Metal Powders. Dependiendo de la aplicación, es decir del tipo de suelo o fluido que va a tratarse y del tipo de contaminantes, pueden elegirse diversas mezclas de polvo de aleación
30 de B-ZVI con sustancias conocidas con el fin de obtener una eficacia óptima, formando una composición de polvo de aleación de ZVI-B (también denominada composición de polvo de aleación de B-hierro o composición de polvo de aleación de B-ZVI). El tamaño de partícula se determina mediante tamizado convencional según la norma SS EN 24497 o mediante difracción láser según la norma SS-ISO 13320-1. Los intervalos de tamaño de partícula deben interpretarse como del 80% o más, en peso de las partículas que están dentro de los intervalos.

35 El polvo de aleación de B-ZVI usado puede originarse directamente de la atomización una aleación de hierro fundido-boro, por ejemplo de la atomización en gas o atomización en agua tal como se describe en Metals Handbook, novena edición, volumen 7, Powder Metallurgy, American Society for Metals, 1984, páginas 25-30, Atomization. Alternativamente el polvo de aleación de B-ZVI puede producirse a través de molienda de una aleación
40 de hierro-boro atomizada o a través de molienda de trozos solidificados de diverso tamaño de una masa fundida de aleación de hierro-boro. Se describen ejemplos de operaciones de molienda en Metals Handbook, novena edición, volumen 7, Powder Metallurgy, American Society for Metals, 1984, página 56-70, Milling of Brittle and Ductile Materials. En otra realización del primer aspecto de la presente invención las partículas de polvo de aleación de B-ZVI se dispersan en un portador o espesante tal como goma guar o carboximetilcelulosa evitando así la sedimentación de las partículas y facilitando la manipulación del material, por ejemplo facilitando la inyección de una dispersión en agua que contiene polvo de aleación de B-ZVI en un acuífero o suelo contaminado. En una realización el espesante es disolución de goma guar a una concentración del 0,1-10% en peso, preferiblemente del 0,1-6% en peso, en la que la composición de polvo de aleación de B-ZVI se dispersa. También se ha mostrado que la presencia de boro aumenta la viscosidad de una dispersión a base de goma guar en comparación con una dispersión con material similar pero sin boro. Esto permite adiciones de una cantidad inferior de goma guar,
50 disminuyendo así el coste.

Según la presente invención se proporciona un método para la remediación de suelo, agua o aguas subterráneas contaminados. La contaminación puede deberse a la presencia de hidrocarburos (por ejemplo hidrocarburos
55 halogenados tales como por ejemplo compuestos clorados o borados, tintes, etc.), otros compuestos orgánicos, o metales. El método comprende las etapas de proporcionar un polvo de aleación de B-ZVI o una composición de polvo de aleación de B-ZVI según el primer aspecto, poner en contacto el polvo de aleación de B-ZVI o la composición de polvo de aleación de B-ZVI con el suelo, agua o aguas subterráneas contaminados colocando el polvo de aleación de B-ZVI o la composición de polvo de aleación de B-ZVI en una zanja o en un acuífero en la zona
60 contaminada, alternativamente inyectar el polvo de aleación de B-ZVI o la composición de polvo de aleación de B-ZVI en el suelo o acuífero contaminado, durante un tiempo suficiente para descomponer los contaminantes. En una realización del método según la presente invención, se permitirá que el polvo de aleación de B-ZVI o la composición de polvo de aleación de B-ZVI permanezca en el suelo o acuífero después de que las reacciones de descomposición hayan disminuido o cesado. El polvo de aleación de B-ZVI o la composición de polvo de aleación de B-ZVI según la invención también puede aplicarse en recipientes de tipo reactor de materiales, por encima del terreno o por debajo del nivel del terreno. El polvo de aleación de B-ZVI o la composición de polvo de aleación de B-ZVI según la
65

invención también puede aplicarse en mezclado de suelos.

El polvo de aleación de B-ZVI usado en el método de la presente invención es adecuado para la remediación de suelo o aguas (subterráneas) contaminados con hidrocarburos halogenados tales como hidrocarburo alifático clorado (CAH). Otros ejemplos de contaminantes pueden ser etenos clorados que comprenden tetracloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE) y cis-dicloroetileno (cDCE); el grupo de cloroetanos que comprende 1,1,1,2-tetracloroetano (1111-TeCE), 1,1,2,2-tetracloroetenos (1122-TeCE), 1,1,1-tricloroetano (111-TCA), 1,1,2-tricloroetano y 1,1-dicloroetano (11-DCA); el grupo de clorometanos que comprende cloroformo, diclorobromometano; y el grupo de propanos clorados que comprende 1,2,3-tricloropropano.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran los diversos aspectos y realizaciones de los materiales usados en el método de la presente invención pero no deben interpretarse como que restringen la invención a los mismos.

Se eligieron diversos materiales de hierro conocidos en la técnica como materiales de referencia y se compararon con los polvos y las composiciones según la invención. Se caracterizaron todos los materiales con respecto a la distribución de tamaño de partícula, análisis químico y área de superficie específica. Se midieron las distribuciones de tamaño de partícula X10, X50 y X90 según la norma SS-ISO 13320-1 mediante difracción láser con un sensor de difracción láser HELOS junto con difracción con una unidad de dispersión RODOS. Las unidades X10, X50 y X90 representan los tamaños de partícula, un porcentaje (10%, 50%, 90%) de las partículas del material es más pequeño que el tamaño indicado. Las longitudes focales fueron R3 y R5. Los umbrales de activación para las condiciones de inicio/parada fueron del 2%, respectivamente. El modelo de dispersión de luz era según Fraunhofer. Se usó dispersión en seco, con un diámetro de inyección de 4 mm, la presión primaria era de 3 bar. Se fijó la unidad de dispersión para que alcanzara una concentración óptica de entre el 5 y el 15%.

Se analizaron las áreas de superficie específicas mediante medición en un único punto con un instrumento Micromeritics Flowsorb III según el método BET (método de Brunauer-Emmett-Teller) usando adsorción de N₂ a la temperatura de N₂ líquido. Se desgasificaron todas las muestras a 110°C durante 30 minutos antes del análisis.

Se realizó el análisis químico usando métodos analíticos convencionales. La siguiente tabla 1 muestra características de los materiales usados. Los materiales 1 a 3 son materiales de referencia frente a los que se compararon las composiciones de la invención.

N.º	Nombre del producto (proveedor)	X10 [µm]	X50 [µm]	X90 [µm]	BET [m ² /kg]	B [%]	C [%]	O [%]	S [%]	N [%]
1	Nanohierro RNIP-10DS (TODA Kogyo Corp.)		0,07*		4970*		NA	NA	NA	NA
2	HQ (BASF)	0,6	1,2	2,4	818		0,75	0,44	0,00	0,75
3	Polvo de hierro atomizado (Höganäs)	22	41	62	94		0,00	0,09	0,01	0,00
4	Fe0.8B (Höganäs)	20	58	103	76	0,8	0,02	1,1	0,01	0,01
	Fe1.5B	18	55	105	700	1,43	0,04	0,68	0,00	0,01
5	Fe3B (Höganäs)	2	30	59	515	3	0,28	1,86	0,00	0,00
6	Fe18B (Höganäs)	1	5	12	1098	18	0,01	0,71	0,00	0,00

Tabla 1. Características de los materiales usados; *datos del proveedor; NA: no aplicable

Ejemplo 1 - Pruebas de reactividad

Los siguientes ejemplos muestran la capacidad para la degradación de algunos CAH para los diversos materiales según la tabla 1. Los CAH usados fueron tetracloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE), cis-dicloroetileno (cDCE) y 1,1,1-tricloroetano (111-TCA).

Se prepararon todas las pruebas de lotes en viales de vidrio de 160 ml con tapón gris de butil/PFTE que contenían 100 ml de aguas subterráneas simuladas anaerobias y 60 ml de espacio de cabeza, se añadieron 5 g de ZVI para las muestras 2 a 6 y 0,5 g para la muestra 1 de ZVI a nanoescala. Se seleccionaron concentraciones inferiores de partículas a nanoescala debido a su elevada reactividad. Se realizaron adiciones conocidas en las aguas subterráneas simuladas de aproximadamente 5 mg/l de PCE, 5 mg/l de TCE, 5 mg/l de c-DCE y 5 mg/l de 111-TCA.

Se establecieron los experimentos en condiciones anaerobias y por triplicado. Entonces se colocaron los viales para su mezclado suave continuo a 12°C. Se midieron H₂, CAH, acetileno, etano y metano como arranque (sólo blanco) y tras 14, 28, 49 y 105 días. Se midieron las concentraciones de CAH (incluyendo productos de descomposición) usando un instrumento GC-FID (VARIAN). Se analizó la producción de hidrógeno en cada tiempo de toma de muestras usando un instrumento de GC-TCD (Interscience). En cada tiempo de toma de muestras se midieron el

ES 2 643 509 T3

potencial redox y el pH usando un medidor de pH/redox (Radiometer).

En las tablas 2 a 4 se muestran las concentraciones de PCE, TCE y c-DCE con respecto al tiempo. Las tablas 5 y 6 muestran las concentraciones con respecto al tiempo de los productos de descomposición eteno y etano.

5

		DÍAS				
		0	14	25	49	105
N.º		Concentración µg/l de PCE				
1	<i>Nanohierro RNIP-10DS</i>	5000	2100	1400	1000	200
2	<i>HQ</i>	4000	300	50	0	0
3	<i>Polvo de hierro atomizado</i>	3600	1700	1000	500	0
4	<i>Fe0.8B</i>	5300	1000	100	0	0
5	<i>Fe1.5B</i>	3700	1500	500	50	0
6	<i>Fe3B</i>	4600	1700	600	50	0
7	<i>Fe18B</i>	4600	1000	0	0	0

Tabla 2, concentración de PCE [µg/l]

		Días				
		0	14	25	49	105
N.º		Concentración µg/l TCE				
1	<i>Nanohierro RNIP-10DS</i>	5100	1600	700	400	100
2	<i>HQ</i>	4000	1500	400	0	0
3	<i>Polvo de hierro atomizado</i>	5100	1800	400	200	100
4	<i>Fe0.8B</i>	5500	100	0	0	0
5	<i>Fe1.5B</i>	4300	400	20	0	0
6	<i>Fe3B</i>	4800	0	0	0	0
7	<i>Fe18B</i>	4800	0	0	0	0

10 Tabla 3, concentración de TCE [µg/l]

		Días				
		0	14	25	49	105
N.º		Concentración c-DCE [µg/l]				
1	<i>Nanohierro RNIP-10DS</i>	5800	4800	4600	4400	3800
2	<i>HQ</i>	4000	2100	1300	900	500
3	<i>Polvo de hierro atomizado</i>	5700	5500	4900	3900	200
4	<i>Fe0.8B</i>	5600	200	0	0	0
5	<i>Fe1.5B</i>	5000	700	0	0	0
6	<i>Fe3B</i>	4800	0	0	0	0
7	<i>Fe18B</i>	4800	0	0	0	0

Tabla 4, concentración de c-DCE [µg/l]

		Días				
		0	14	25	49	105
N.º		Concentración eteno [µg/l]				
1	<i>Nanohierro RNIP-10DS</i>	100	400	800	1000	1200
2	<i>HQ</i>	0	500	600	700	500
3	<i>Polvo de hierro atomizado</i>	0	300	600	800	700
4	<i>Fe0.8B</i>	0	1300	800	400	100
5	<i>Fe1.5B</i>	0	1200	900	500	50
6	<i>Fe3B</i>	0	1000	500	200	0
7	<i>Fe18B</i>	0	50	0	0	0

15

Tabla 5, concentración de eteno [µg/l]

		Días				
		0	14	25	49	105
N.º		Concentración etano [µg/l]				
1	<i>Nanohierro RNIP-10DS</i>	50	300	400	500	400
2	<i>HQ</i>	0	400	600	700	500
3	<i>Polvo de hierro atomizado</i>	0	500	600	800	1000

4	Fe0.8B	0	1000	1300	1800	2000
5	Fe1.5B	0	750	1000	1800	1900
6	Fe3B	0	1100	1700	2300	2600
7	Fe18B	0	2700	2900	2900	3000

Tabla 6, concentración de etano [µg/l]

5 Tal como puede observarse a partir de las tablas 2 a 4 anteriores, los materiales que contienen boro usados en los métodos de la invención n.ºs 4 a 7 muestran una velocidad de reactividad superior para reducir los contaminantes TCE y c-DCE en comparación con los materiales de referencia n.ºs 1 a 3. El material disponible comercialmente n.º 2 (HQ, polvo de carbonilo-hierro; BASF) muestra una velocidad de reactividad comparable en relación con la descomposición del contaminante PCE, en comparación con los materiales usados en el método de la invención. Las tablas 5 y 6 anteriores muestran la concentración de los productos de reacción menos perjudiciales de las reacciones de descomposición, eteno y etano. Puede observarse que las concentraciones de eteno y etano aumentan más rápidamente para los materiales usados en el método de la invención en comparación con los materiales de referencia.

15 Ejemplo 2 - Velocidades de corrosión

15 Durante la descomposición de los contaminantes según el ejemplo 1, se consumieron parcialmente los diversos materiales de ZVI, pero también el agua anaerobia que reaccionó con los materiales de ZVI estaba produciendo hidrógeno. Por tanto pudo calcularse una velocidad de corrosión para cada material de ZVI a través de la medición del hidrógeno producido. La siguiente tabla 7 muestra la velocidad de corrosión y la vida útil para algunos de los materiales de ZVI del ejemplo 1.

N.º		Velocidad de corrosión [mol/(gs)]	Vida útil [años]
1	Nanohierro RNIP-10DS	$3,50 \cdot 10^{-10}$	1,62
2	HQ	$3,32 \cdot 10^{-11}$	17,1
3	Polvo de hierro atomizado	$2,1 \cdot 10^{-11}$	26,3
4	Fe0.8B	$6,01 \cdot 10^{-11}$	9,44
5	Fe1.5B	$3,32 \cdot 10^{-11}$	17,1
6	Fe3B	$3,78 \cdot 10^{-11}$	15,0
7	Fe18B	$3,22 \cdot 10^{-11}$	17,6

Tabla 7, velocidades de corrosión [mol/(gs)] y vida útil [años]

25 Tal como puede observarse a partir de la tabla 7 anterior, los materiales usados en el método de la invención muestran vidas útiles del mismo orden que ZVI a microescala conocido y considerablemente más largas que el material 1 de ZVI a nanoescala.

30 Ejemplo 3

30 Se calcularon las velocidades de deoloración de varios contaminantes en presencia del ZVI usando la ecuación de velocidad de pseudo-primer orden; $C=C_0 \cdot e^{-kt}$, en la que C es la concentración en cualquier tiempo, C_0 es la concentración inicial, k es la constante de desintegración de primer orden [día⁻¹] y t es el tiempo de reacción [días]. Se calcularon las semividas como $t_{1/2} = \ln 2/k$ [días].

N.º		t1/2 de PCE [días]	t1/2 de TCE [días]	t1/2 de c-DCE [días]	t1/2 de 1,1,1-TCA [días]
1	Nanohierro RNIP-10DS	4,1	3,0	33	1,9
2	HQ	10,0	8,64	29,6	1,17
3	Polvo de hierro atomizado	16,7	16,0	24,9	4,68
4	Fe0.8B	5,25	2,41	2,43	1,15
	Fe1.5B	10,0	3,81	1,52	0,75
5	Fe3B	8,00	1,15	1,15	1,17
6	Fe18B	6,0	1,15	1,15	1,17

Tabla 8, semividas [días] para los contaminantes PCE, TCE, c-DCE y 1,1,1-TCA

40 La tabla 8 anterior muestra que las semividas globales de los contaminantes PCE, TCE, c-DCE y 1,1,1-TCA tratados con el material usado en el método de la invención, n.ºs 4 a 6, son considerablemente inferiores en comparación con contaminantes tratados con los materiales a microescala comparativos, n.ºs 2 y 3. Sólo para PCE el hierro a nanoescala conocido (n.º 1) muestra mejores resultados.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la remediación de suelo, aguas subterráneas o acuíferos contaminados que comprende las etapas de;

 - proporcionar un polvo de aleación de boro-hierro o una composición de polvo que contiene un polvo de aleación de boro-hierro en el que el polvo de aleación de boro-hierro consiste en el 0,7-4% en peso de boro, más del 85% en peso de hierro e impurezas inevitables hasta un contenido del 10% en peso, y en el que el polvo de aleación de boro consiste en partículas que tienen un tamaño de partícula de entre 0,5 mm y 20 mm, preferiblemente entre 1 mm y 10 mm,
 - poner en contacto el polvo de aleación de boro-hierro o la composición de polvo el suelo, agua o aguas subterráneas contaminados,
 - incubar la mezcla de polvo de aleación de boro-hierro o la composición de polvo con el suelo, agua o aguas subterráneas contaminados para descomponer los contaminantes.

- 15 2. Método para la remediación de suelo, aguas contaminadas o acuíferos contaminados que comprende las etapas de;

 - proporcionar un polvo de aleación de boro-hierro o una composición de polvo que contiene un polvo de aleación de boro-hierro en el que el polvo de aleación de boro-hierro consiste en el 0,7-4% en peso de boro, más del 85% en peso de hierro e impurezas inevitables hasta un contenido del 10% en peso, y en el que el polvo de aleación de boro consiste en partículas que tienen un tamaño de partícula de entre 10 mm y 0,5 mm, preferiblemente entre 10 mm y 250 mm,
 - poner en contacto el polvo de aleación de boro-hierro o la composición de polvo con el suelo, agua o aguas subterráneas contaminados,
 - incubar la mezcla de polvo de aleación de boro-hierro o composición de polvo con el suelo, agua o aguas subterráneas contaminados para descomponer los contaminantes.

- 30 3. Método para la remediación de suelo, aguas subterráneas o acuíferos contaminados que comprende las etapas de;

 - proporcionar un polvo de aleación de boro-hierro o una composición de polvo que contiene un polvo de aleación de boro-hierro en el que el polvo de aleación de boro-hierro consiste en el 0,7-4% en peso de boro, más del 85% en peso de hierro e impurezas inevitables hasta un contenido del 10% en peso, y en el que el polvo de aleación de boro consiste en partículas que tienen un tamaño de partícula de entre 1 mm y 50 mm, preferiblemente entre 1 mm y 30 mm,
 - poner en contacto el polvo de aleación de boro-hierro o la composición de polvo con el suelo, agua o aguas subterráneas contaminados,
 - incubar la mezcla de polvo de aleación de boro-hierro o la composición de polvo con el suelo, agua o aguas subterráneas contaminados para descomponer los contaminantes.

4. Método según las reivindicaciones 1-3, en el que el polvo de aleación de boro-hierro o la composición de polvo permanece en el suelo o acuífero después de que las reacciones de descomposición hayan cesado.

- 45 5. Método según las reivindicaciones 1-3, en el que los contaminantes son hidrocarburos que comprenden hidrocarburos halogenados, hidrocarburos bromados y otros compuestos orgánicos.

- 50 6. Método según las reivindicaciones 1-3, en el que los contaminantes se eligen del grupo de etenos clorados que comprende tetracloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE) y cis-dicloroetileno (cDCE); el grupo de cloroetanos que comprende 1,1,1,2-tetracloroetano (1111-TeCE), 1,1,2,2-tetracloroetenos (1122-TeCE), y 1,1,1-tricloroetano (111-TCA), 1,1,2-tricloroetano y 1,1-dicloroetano (11-DCA); el grupo de clorometanos que comprende cloroformo, diclorobromometano; y el grupo de propanos clorados que comprende 1,2,3-tricloropropano.