(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 676 911**

(21) Número de solicitud: 201730092

(51) Int. Cl.:

B09C 1/08 (2006.01)
B09C 1/10 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

25.01.2017

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

26.07.2018

(71) Solicitantes:

IRAGAZ WATIN, S.A. (100.0%)
Polígono Ugarte, 145
20720 AZKOITIA (Gipuzkoa) ES

(72) Inventor/es:

SÁNCHEZ ARZALLUZ, Miguel María;
MENDOZA LARRAÑAGA, Amaia;
ORUETA AZCARGORTA, Maider;
VIRTO QUECEDO, Iñigo Abdón;
DE SOTO GARCÍA, Isabel Sonsoles;
VILAS VILELA, José Luis;
GALDAMES IGLESIAS, Alazne;
LLORENTE RAMOS, Eladio y
LIZARRAGA ESLAVA, Eva

(74) Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA TRATAR SUELOS CONTAMINADOS ON-SITE**

(57) Resumen:
Procedimiento para tratar suelos contaminados on-site que comprende:
- adición de nanopartículas de hierro cero valente a un suelo contaminado, en la que la adición de las nanopartículas se produce de forma secuencial en al menos dos etapas,
- posterior tratamiento de biorremediación mediante mezcla de dicho suelo contaminado y tratado con las nanopartículas de hierro, con un compost que ha sido sometido previamente a preincubación.

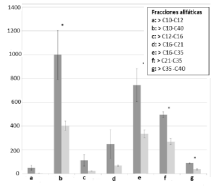

FIG. 1 - I

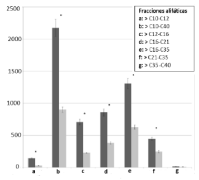

FIG. 1- II

ES 2 676 911 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para tratar suelos contaminados *on-site*

Campo de la invención

La presente invención se engloba en la tecnología de procedimientos de descontaminación de suelos, en particular de suelos con contaminación mixta.

Estado de la técnica

En muchos lugares de Europa, la actividad industrial ha provocado la contaminación de grandes volúmenes de aguas subterráneas y áreas extensas de suelo. Concretamente, la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) estimó en 1999 entre 300.000 y 1.500.000 el número de zonas o áreas contaminadas en Europa occidental. Por ello se trata de un problema ambiental grave al que debe enfrentarse la sociedad del nuevo milenio.

El suelo constituye uno de los medios receptores de contaminación más sensibles y vulnerables; la existencia de tres fases en el suelo (sólida, líquida y gaseosa), así como la gran diversidad de materiales que pueden constituirlo, lo convierten en un compartimento ambiental muy complejo. En efecto, dentro de la afección ambiental que la actividad industrial genera en nuestro entorno, la contaminación de los suelos y de las aguas subterráneas asociadas, puede suponer un serio riesgo para la salud de las personas y para el funcionamiento de los ecosistemas, además de imposibilitar la implantación de determinadas actuaciones en los suelos afectados, con la consiguiente pérdida de valor económico de los mismos.

Actualmente existen en el mercado varias técnicas para la recuperación de los suelos contaminados. Sin embargo, la opción utilizada mayoritariamente en la actualidad es la excavación y disposición en vertedero, al resultar una opción rápida en el tiempo y económica, aunque medioambientalmente insostenible y poco eficiente. Además implica el desplazamiento de la contaminación de una zona a otra, sin abordar su tratamiento. Las nuevas tecnologías de remediación deben por tanto ofrecer una alternativa económica y técnicamente viable a la tradicional excavación y disposición en vertedero, siendo para ello necesario el desarrollo de nuevas tecnologías de descontaminación que dinamicen el mercado de suelos.

Existen por un lado técnicas de descontaminación como:

- Biorremediación mediante compost (compostaje): Dentro de las tecnologías desarrolladas para la remediación de suelos contaminados, las basadas en mecanismos biológicos han sido siempre las menos intrusivas, menos costosas y medio ambientalmente correctas. La biorremediación conlleva la adición de compuestos específicos o poblaciones microbianas exógenas al suelo contaminado para crear las condiciones necesarias para la degradación de los contaminantes. La biorremediación en estos casos tendría dos objetivos, por una parte (1) aislar los microorganismos capaces de degradar o metabolizar un contaminante concreto y (2) proporcionar las condiciones para que esto se lleve a cabo de la forma más efectiva, eliminando el contaminante. La aplicación de compost como agente biorremediador permite el aporte de nutrientes y de materia orgánica para estimular el crecimiento microbiano en suelos contaminados con baja fertilidad natural. Así, se han conseguido disminuciones de hasta un 53% en hidrocarburos totales a escala piloto en 9 semanas;

- Nanorremediación: Las nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) han demostrado su alta capacidad para reaccionar con –degradar, adsorber, o transformar–una amplia gama de contaminantes en suelos y aguas subterráneas, como disolventes clorados, metales pesados, pesticidas, etc. La principal ventaja frente al hierro macro o micrométrico está relacionada con la alta superficie específica de las nanopartículas, proporcionando una gran reactividad y reduciendo la necesidad de cantidad de reactivo para el tratamiento de la contaminación. Hasta el momento su empleo ha estado relacionado en mayor medida con las aguas subterráneas, por lo que su aportación a la descontaminación de suelos es incipiente y prometedora. La manipulación de la materia a escala nanométrica, está generando un creciente interés y desarrollo a nivel mundial debido a sus innumerables posibilidades de aplicación en muy diversos sectores. Su menor tamaño de partícula y aumento de la superficie específica lleva consigo un aumento de la reactividad y por tanto del poder descontaminante.

La alta compatibilidad medioambiental de las nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) y su gran reactividad pueden propiciar una reducción en la duración del tiempo de tratamiento. Estas nanopartículas han demostrado una alta eficacia como agente descontaminante frente a distintas familias de compuestos de elevada toxicidad y frente a una gran variedad de familias de contaminantes, entre ellos: hidrocarburos organohalogenados, pesticidas clorados como es el caso del lindano, organofosfatos, nitroaminas, compuestos nitroaromáticos, PCBs (bifenilos policlorados), tintes orgánicos, aniones inorgánicos como nitrato y perclorato, metales pesados como el cromo (VI), cobalto, cobre, plomo, metaloides como el arsénico y selenio, radionucleidos como el uranio, etc. Las nanopartículas de hierro (nZVI) producen reacciones de oxidación-reducción (redox), de manera que en contacto con el medio se oxidan rápidamente y donan sus electrones a los contaminantes, reduciéndolos y transformándolos químicamente en subproductos inocuos que son más estables, menos móviles y/o menos tóxicos.

El potencial que ofrece el hierro a escala nanométrica ha propiciado que a lo largo de los últimos 15 años, el nanohierro cerovalente haya centrado la atención en múltiples investigaciones como herramienta para el tratamiento de aguas y suelos contaminados. No obstante, frente a la considerable cantidad de aportaciones en relación a la efectividad del nZVI en medio acuoso en la degradación de diferentes familias de contaminantes en la descontaminación de aguas, existe una gran escasez de estudios del potencial descontaminador del nZVI en suelos que, recientemente, ha atraído la atención dada la importancia de la salud del suelo para la preservación de los ecosistemas, los recursos naturales y la salud humana (C. Fajardo, M. Diaz-Gil, G. Costa, J. Alonso, A.M. Guerrero, M. Nande, M.C. Lobo, M. Martín, *Residual impact of aged nZVI on heavy metal polluted soils*, Sci Total Environ. 535 (2015) 79-84).

Las nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) pueden ser utilizadas como un “slurry” (o una suspensión), lo que hace posible que se inyecte mediante operaciones *in-situ* (sobre el terreno).

Los contaminantes al ser reducidos por las nanopartículas de hierro se vuelven más estables, menos móviles y/o menos tóxicos. Entre las ventajas asociadas con el uso de nZVI para la descontaminación del suelo, existe la perspectiva de una notable reducción de la relación de kilogramos de producto por volumen de suelo a tratar, gracias a la gran superficie proporcionada por los nanomateriales respecto a los materiales macroscópicos. El hierro zerovalente granular se ha utilizado durante años con éxito, especialmente en barreras reactivas permeables (PRBs) para el tratamiento de hidrocarburos clorados (etanos y etenos), metales y metaloides (arsénico, cromo y uranio), nitroaromáticos y tratamiento de percloratos con resultados limitados (P.G. Tratnyek, R.L. Johnson, *Nanotechnologies for environmental cleanup*, Nano Today 1 (2006) 44-48)).

El tratamiento de los metales por nZVI se produce a través de la inmovilización, estrategia que previene el transporte a través de las capas de suelo, ríos y aguas subterráneas. Hasta el momento, los estudios sobre la inmovilización de los metales por los suelos nZVI se han realizado en condiciones "in vitro". Algunos de los ensayos más importantes han demostrado la inmovilización de Pb y Zn en los suelos tratados con nZVI a través del análisis del lixiviado (M. Gil-Díaz, L.T.Ortiz, G. Costa et al., Immobilization and Leaching of Pb and Zn in an Acidic Soil Treated with Zerovalent Iron Nanoparticles (nZVI): *Physicochemical and Toxicological Analysis of Leachates, Water Air Soil Pollut* (2014) 225- 1990), así como resultados prometedores para reducir la movilidad del arsénico, el antimonio y algunos otros metales y metaloides en suelos contaminados. En ensayos experimentales se ha comprobado un aumento de la fijación de metales pesados en el suelo, obteniendo disminuciones de metales pesados como el plomo (70 %), el antimonio (90 %) y el arsénico (64 %) en el lixiviado.

La incertidumbre sobre el destino a largo plazo, la transformación y la ecotoxicidad del nZVI en los sistemas ambientales, se revela como un punto importante. Es necesario predecir el destino y las consecuencias físicas, químicas y biológicas del uso del nZVI cuando se utiliza en sitios contaminados. Las nanopartículas aumentan el temor por su habilidad para penetrar en la cadena alimentaria (bioacumulación) y también por la posibilidad de facilitar la propagación de otros contaminantes, no diana, presentes en el suelo.

Así, la técnica anteriormente mencionada del compostaje se ha aplicado con éxito a los suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo, disolventes, clorofenoles, pesticidas, herbicidas e hidrocarburos aromáticos policíclicos, pero no resulta efectiva para metales pesados, sustancias altamente cloradas, tales como los PCB, o para las materias que son difíciles de degradar biológicamente. Sin embargo es susceptible de ser mejorada mediante la aplicación conjunta con nanorremediación, siendo

esto un aspecto novedoso en la aplicación de tecnologías de remediación de suelos con contaminación mixta (presencia simultánea de varios contaminantes orgánicos e inorgánicos).

La técnica más utilizada para remediar un suelo contaminado por HAPs (hidrocarburos aromáticos policíclicos) es la biorremediación bacteriana, seguida de la fúngica y la fitorremediación. a pesar de que son numerosos los trabajos de investigación relacionados con este tema, en la mayoría de los casos son ensayos preliminares de laboratorio y/o ensayos utilizando un suelo contaminado en laboratorio.

Las técnicas de descontaminación mixtas son conocidas, pero por inyección en el terreno y biorremediación por bacterias (no *on-site* y con compost). Por ejemplo CN104801540A divulga un método de remediación de suelos contaminados que implica recubrir la superficie de particulas de nano hierro cero valente con una capa de polímero orgánico, inyectar las partículas recubiertas en el suelo e inyectar una solución bacteriana en el suelo; WO9849106A1 (1998) se refiere a un dispositvo de tratamiento de agua que comprende hierro cero valente y un cultivo de al menos una bacteria hidrogenotrófica. US2004007524A1 divulga un catalizador soportado para remediación in situ de suelo y/o agua superficial contaminada con hidrocarburos halogenados, que comprende un adsorbente impregnado con hierro cero valente.

La diferencia entre *in-situ* y *on-site* es que *in-situ* se inyecta en el terreno sin excavación. La técnica *on-site* significa que se realiza un excavación y una extracción del suelo, pero el tratamiento se realiza en el propio emplazamiento. Aunque aparentemente *in-situ* parece ventajoso, sin embargo presenta dificultades a la hora de distribuir el reactivo en el subsuelo adecuadamente. El tratamiento *on-site* tiene la ventaja de que facilita la distribución del reactivo a emplear puesto que se hace de manera mecánica.

Una técnica que puede proporcionar resultados mejores y aprovechar la sinergia de las dos anteriores (nanorremediación y biorremediación) es una técnica mixta *on-site* de nanopartículas-biorremediación, por compost y con adición de nanopartículas de nZVI en al menos dos etapas sucesivas sepradas por un intervalo de tiempo. El efecto sinérgico del uso de nZVI y la biorremediación por compost es una nueva estrategia para restablecer suelos contaminados por la aplicación *on site* de dos tecnologías avanzadas combinadas que pueden contribuir a poner en práctica alternativas de recuperación que reducen el volumen de los residuos generados en los procesos de descontaminación y por tanto, reducen el impacto sobre el medio ambiente.

La técnica mixta *on-site* mediante nanopartículas-biorremediación por compost que comprende la adición de nanopartículas de hierro cero-valente a un suelo contaminado de forma secuencial (es decir, al menos dos adiciones de nanopartículas separadas por un intervalo de tiempo), y posterior etapa de biorremedaición mediante mezcla del suelo con compost preincubado, contribuye a reducir la concentración de hidrocarburos hasta en un 50% en 6 semanas. Ello indica que la adición de nanopartículas nZVI puede aumentar la eficacia de la biorremediación, a través de mecanismos como la reducción de la biodisponibilidad de metales pesados.

La descontaminación de suelos con contaminación mixta es bastante compleja ya que, por ejemplo, algunos compuestos pueden inhibir la biodegradación de los hidrocarburos al interactuar con las enzimas de los microorganismos del suelo. Por otro lado, los HAPs que son moléculas recalcitrantes (no degradables, porque presentan grupos halogenados, sulfonados, nitro etc)y más recalcitrantes cuantos más anillos de benceno posean, pueden persistir en el suelo durante mucho tiempo. Además, la generación de nuevos compuestos durante el proceso de biorremediación puede igualmente aumentar la toxicidad de las mezclas durante el proceso. La asociación de los HAPs con otros contaminantes como hidrocarburos alifáticos y metales pesados puede prolongar el tiempo de residencia de los HAPs en el medioambiente. La presencia de metales pesados, inhibe la actividad metabólica de los microorganismos encargados en la biorremediación de los HAPs. Los principales factores que afectan a la biodegradación de los HAPs son: temperatura, pH, oxígeno, la disponibilidad de nutrientes, humedad y la biodisponibilidad de las moléculas.

La combinación de métodos nanorremediación-biorremediación desarrollados en la presente invención abren la posibilidad de plantear como una alternativa viable una secuencia de oxidación-reducción química/biológica para la degradación de una amplia gama de contaminantes.

La combinación de tecnologías químicas (nanopartículas de hierro) y biológicas (biorremediación) pretende optimizar la rentabilidad de la remediación del suelo desde tres puntos de vista principalmente:

puede economizar el proceso, reducir el tiempo de descontaminación y asegurar la sostenibilidad de la proceso. Esto requiere una intervención química dimensionada de tal manera que se produzca una rápida reducción de la concentración de contaminantes objetivo y así, una biorremediación más eficaz y una reducción en el tiempo del tratamiento global. Del mismo modo, la monitorización del proceso de actividad química asegura la sostenibilidad, ya que reduce el uso de productos químicos que a veces pueden ser agresivos para el suelo y afectar sus funciones normales.

La combinación de tratamientos que constituye la presente invención tiene las siguientes ventajas:

- Soluciones más versátiles para la remediación de suelos con contaminación mixta (es decir, diferentes tipos de contaminación).

- Reducción en términos de tiempo de saneamiento, lo que posteriormente se traduce en alternativas económicamente más atractivas en donde el tiempo es un punto crítico o incluso un requisito (por ejemplo, desarrollos urbanísticos, recuperación de terrenos industriales abandonados, etc.).

- Intervenciones más sostenibles (basadas en un equilibrio entre las aproximaciones biológicas y químicas), y por lo tanto preservar las funciones del suelo y evitar efectos colaterales nocivos.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento *on-site* para tratar suelos contaminados caracterizado porque comprende:

- adición de nanopartículas de hierro cero valente a un suelo contaminado, de modo que la adición de las nanopartículas se produce de forma secuencial en al menos dos etapas,

- y posterior tratamiento de biorremediación mediante mezcla de dicho suelo contaminado y tratado con las nanopartículas de hierro, con un compost preincubado.

La expresión “de forma secuencial en al menos dos etapas” significa que se añaden nanopartículas de hierro cero valente al menos dos veces con un intervalo de tiempo entre las, al menos dos, adiciones.

La expresión “posterior tratamiento” significa cronológicamente después de la adición de las nanopartículas de hierro cero valente.

En esta memoria la expresión “nanopartículas de hierro cero valente”, “nanopartículas de hierro”, “nanopartículas de nZVI”, y “nanohierro nZVI” tienen el mismo significado.

El término “suspensión” y “slurry” se usan en esta memoria con el mismo significado.

En esta memoria el término “biopila” tiene su significado habitual en la técnica, es decir, un proceso biológico controlado, donde los contaminantes orgánicos son biodegradados y mineralizados. También se denomina biopila a la ubicación misma donde tiene lugar el proceso, de modo que una biopila es también un montón o pila de suelo contaminado en el que se está estimulando y produciendo la degradación de contaminantes mediante biodegradación.

La etapa de adición de nanopartículas de hierro cero valente se denomina también “nanorremediación”; mientras que la etapa de mezcla de suelo contaminado con el compost preincubado se denomina también “biorremediación”. En virtud de esta denominación de las dos etapas, el procedimiento se puede denominar también como: técnica mixta de nanorremediación – biorremediación por compost.

Con anterioridad a la etapa de adición de nanopartículas de hierro cero valente es necesario extraer el suelo a tratar mediante excavación y realizar un cribado del mismo mediante equipo cribador dispuesto en el emplazamiento, para eliminar los elementos gruesos que no son susceptibles de descontaminación tales como piedras, rocas, escorias y otros elementos gruesos presentes.

El suelo cribado se apila en el emplazamiento, en una zona acotada.

Además, se procede antes de la primera adición de nanopartículas de hierro a:

- impermeabilizar la base sobre la que se va a trabajar con geotextil y lámina de PEAD (polietileno de alta densidad) o pintura de poliuretano (en función del estado de la superficie del emplazamiento, con o sin solera de hormigón, etc.), para impedir la infiltración de los lixiviados al subsuelo,

- instalar drenajes para la salida de los lixiviados procedentes de las biopilas y de las aguas pluviales, así como un sistema de recogida de lixiviados en balsa o depósito,

- disponer un sistema de aireación y volteo por medios mecánicos (retroexcavadora con mezcladora) o mediante aireación forzada,

- instalar un sistema que permita cubrir la biopila para protegerla de las precipitaciones, mediante lonas o cubiertas fijas

Antes de iniciar el tratamiento es necesario realizar una caracterización del suelo y del compost para establecer el diseño del tratamiento y calcular la cantidad de agua, slurry, surfactante y compost a añadir..

La caracterización inicial incluye parámetros físico-químicos como la capacidad de retención de agua, humedad, textura del suelo, pH, conductividad eléctrica, concentración de C, N, P, K, concentración de hidrocarburos, HAP, metales pesados y otros contaminantes, así como la ecotoxicidad del suelo (si fuese requerido).

Según realizaciones concretas del procedimiento, las etapas del mismo o etapas de tratamiento son:

1. - Diseño y realización de un protocolo de tratamiento

2.- Acondicionamiento del emplazamiento

2.- Extracción y tamizado de los suelos a tratar

4.- Caracterización físicoquímica del suelo

5.- Selección y caracterización del compost

6.- Tratamiento con nanopartículas

7.- Preincubación

8.- Biorremediación

9.- Evaluación final y reutilización del suelo

En general, la adición de nanopartículas de hierro cero valente al suelo contaminado se puede llevar a cabo en forma sólida o en forma de suspensión, preferentemente se lleva a cabo en forma de suspensión o slurry. Según la presente invención, la adición de nanopartículas de hierro cero valente se lleva a cabo de forma secuencial en al menos dos etapas con un intervalo de tiempo entre ambas de al menos 3 días. El plazo de 3 días entre adiciones secuenciales se debe a que la reactividad de las nanopartículas perdura como máximo 72 horas.

La adición en forma de slurry se puede realizar por riego y mezcla mecánica (mediante hormigonera o retroexcavadora). El tratamiento de metales pesados por nanohierro se produce vía inmovilización, sin destrucción física, también a través del nanohierro se produce la degradación de compuestos orgánicos contaminantes por reacciones de reducción.

Es importante realizar un proceso de homogeneización durante la adición de las nanopartículas de hierro cero valente mediante agitador mecánico y dejar reposar después sin ninguna manipulación intermedia, para evitar la aireación excesiva del suelo y con ello una posible oxidación de las nanopartículas de nZVI (las nanopartículas nZVI en contacto con el aire se oxidan y pierden sus propiedades reactivas).

De manera preferida durante el proceso de adición de nanopartículas como slurry se añadirá agua para facilitar la mezcla y homogeneización de las nanopartículas con el suelo, y asegurar las condiciones anaeróbicas que favorecen la actuación de las mismas. Las cantidades mezcladas de suelo/slurry/agua estarán predeterminadas y establecidas previamente mediante protocolo, de modo que se apliquen las nanopartículas según porcentajes determinados, favoreciendo las condiciones anaeróbicas pero garantizando una humedad del suelo por debajo del 100% de la capacidad de campo (límite máximo

establecido para la biorremediación). La capacidad de campo es el punto que alcanza un suelo tras estar un suelo saturado y una vez que el agua se ha movido por gravedad hacia el subsuelo, hasta llegar a un punto en que el drenaje es tan pequeño que el contenido de agua del suelo se estabiliza. El 100% de la capacidad de campo es un factor limitante en la biorremediación, por lo tanto hay que tener en cuenta este factor a la hora de calcular la cantidad de agua a añadir con las nanopartículas para que no sea excesiva

Una ventaja importante respecto al estado de la técnica y para que el tratamiento resulte más eficaz es que las nanopartículas se adicionan secuencialmente, y como mínimo en dos etapas. Según la invención primero se mezclan con el suelo entre un 0,1% y un 5% en peso de slurry sobre masa húmeda de suelo, de nanopartículas de hierro cero valente, preferentemente un 1% en peso de slurry de nanopartículas de hierro cero valente respecto a la masa húmeda del suelo, y 3 días más tarde se mezclan con el suelo entre un 0,1% y un 5% en peso de slurry sobre masa húmeda de suelo, de nanopartículas de hierro cero valente, preferentemente otro 1% en peso de slurry de nanopartículas de hierro cero valente respecto a la masa húmeda del suelo. El tratamiento con nanopartículas en adiciones secuenciales, es decir, sucesivas y separadas por un intervalo de tiempo, tiene la ventaja de que reduce signficativamente la concentración de los HAPs. Este hecho indica que las nanopartículas pueden tener unas interacciones preferentes con otros componentes del suelo, consumiéndose antes de producirse las interacciones con los contaminantes, de manera que, mediante adiciones sucesivas, el tratamiento resulta más eficaz.

Por otro lado, la retención de las partículas en el suelo es muy interesante porque las nanopartículas de hierro (0) son capaces de reaccionar con los metales adsorbiéndolos en su corteza, y en consecuencia, los metales pesados, junto con las nanopartículas, se quedan retenidos en la matriz del suelo, inmovilizándolos e impidiendo que se incorporen a otros medios.

Resultados analíticos de lixiviación al finalizar el tiempo de actuación de las nanopartículas sobre un suelo contaminado reflejan un aumento de la fijación de metales pesados en el suelo al aplicar nZVI, que puede llegar a dar como resultado disminuciones en la concentración de metales pesados como el plomo (hasta un 68 %), el antimonio (hasta un 90 %) y el arsénico (hasta un 64 %) en el lixiviado.

Por lo tanto en la técnica mixta *on-site* y según la presente invención se aplicarán las nanopartículas de hierro cero valente al suelo contaminado con anterioridad al tratamiento de biorremediación por compost.

Tras finalizar el tratamiento con nanopartículas comenzará la etapa de biorremediación. Esta etapa comienza con la preincubación del compost. Este compost será después mezclado con el suelo contaminado, previamente tratado con las nanopartículas de nZVI.

La preincubación del compost se realiza mediante la adición controlada a un compost de una pequeña porción del suelo contaminado seleccionado. El compost preincubado o enriquecido consiste en un compost diseñado a medida del emplazamiento a tratar, que servirá como cultivo iniciador para la posterior degradación de los compuestos orgánicos en el proceso de biorremediación.

Se deberá preincubar todo el compost necesario para el tratamiento de biorremediación. Para calcular las cantidades de compost y suelo destinados a la preincubación será necesario calcular previamente el valor de la humedad y la capacidad de retención de agua del suelo y del compost, puesto que la mezcla (realizada en base a masa seca) debe tener una cantidad de agua preferiblemente en el intervalo del 70%-100% de la capacidad de campo.

La preincubación se realizará a temperatura que oscile entre 20 – 35ºC mezclando entre un 75% y un 85% de masa seca de compost, por ejemplo un 80% de masa seca de compost, con entre un 15% y un 25% de masa seca de suelo contaminado, por ejemplo con un 20% de masa seca de suelo contaminado. De forma preferente se realizará a temperatura que oscile entre 20 – 35ºC mezclando un 80% de masa seca de compost con un 20% de masa seca de suelo contaminado. El compost es un compost procedente de residuos orgánicos. Puede ser a modo de ejemplo de FORM (Fracción selectiva de residuo orgánico municipal) o compost de lodos de depuradora, siempre cumpliendo unos criterios establecidos de selección y caracterización del compost (pH entre 7-8, conductividad eléctrica entre 4-5 mS/cm, K entre 10.900-15.000 mg/kg, P entre 300-9.000 mg/kg, N entre 1,5-2,5 %, C/N entre 8-15, y ausencia de contaminantes). Si el compost cumple con los requisitos establecidos se deberá calcular la cantidad necesaria de compost en base a las mezclas establecidas y la cantidad de suelo a remediar.

La preincubación se realizará en forma de biopilas, sobre el suelo impermeabilizado y con un recubrimiento de protección para evitar la entrada de lluvia. Durante la preincubación se deben realizar tareas de aireación semanal y de análisis semanal de la humedad por calentamiento de muestras a 105ºC durante 24 horas.

Transcurrido el tiempo de preincubación necesario, que puede ser entre 12 días y 20 días, preferentemente 2 semanas, se unirán ambas mezclas (suelo contaminado tratado con nZVI, y compost preincubado) para formar una biopila.

Para la fase de biorremediación en primer lugar, es necesario caracterizar una serie de parámetros, cuya evolución será controlada a lo largo del proceso, que incluyen:

- La capacidad de retención de agua y el contenido de humedad de la mezcla preincubada.

- La textura.

- Las condiciones de pH y presencia de sales solubles (conductividad eléctrica).

- Las concentraciones de C, N, P y K en el suelo y la mezcla preincubada.

- La concentración de hidrocarburos, metales pesados, y otros contaminantes diana.

- Ecotoxicidad del suelo (ensayo de mortalidad de lombrices de tierra *Eisenia foetida* y ensayo de emergencia y crecimiento de semilla de *Lactuca sativa*), si fuese requerido.

Así, con los resultados obtenidos tras la preincubación, se calcularán las masas y condiciones de la mezcla para la realización de las biopilas en las que se llevará a cabo la biorremediación, así como las necesidades de enmiendas y correcciones físicas (humedad) que se llevarán a cabo en el tratamiento, a partir de los datos obtenidos, la estimación de cantidad de suelo a remediar y compost necesario, así como sus características. Con ello se obtendrá el volumen final de las biopilas y se diseñará su configuración.

Para el cálculo de los valores de masa, volumen y humedad de las biopilas, se tendrán en cuenta:

1. Los datos de humedad y capacidad de retención de agua del compost y del suelo contaminado iniciales pueden sufrir variaciones rápidas. El cálculo de estos parámetros debe realizarse lo más cerca posible en el tiempo al inicio del tratamiento.

2. Se debe estimar la densidad de la fracción fina del suelo (una vez eliminados los elementos gruesos) a partir de la textura del suelo, y del compost a partir de cálculo propio y de los datos del productor del compost.

3. Será necesario calcular la masa total de suelo extraído y cribado, para establecer las cantidades necesarias de reactivos (nanopartículas-compost), enmiendas y agua. El volumen final de las biopilas se calculará a partir de las masas y densidades de suelo y compost.

Estos datos tendrán que ser verificados durante el comienzo y ejecución de las biopilas.

La mezcla de suelo contaminado con el compost preincubado se produce en una proporción que varía entre un 55 % a 65% en masa seca de suelo y entre un 35% y un 45% en masa seca de compost preincubado. De forma preferente se mezclan en una proporción de 60% en masa seca de suelo contaminado y tratado con nanopartículas de hierro cero valente, con un 40% en masa seca de compost preincubado.

El surfactante mencionado anteriormete es necesario en caso de tener una contaminación muy hidrófoba, en cuyo caso se aplica en el momento de la biorremediación y en una proporción hasta un máximo de 10% en peso de surfactante respecto al agua añadida.

Durante el tratamiento de biorremediación, se deben realizar tareas de aireación semanal de las biopilas y de análisis semanal de la humedad por calentamiento de muestras a 105ºC durante 24 horas.

La temperatura durante el el tratamiento de biorremediación se debe mantener en un intervalo que oscila entre 20 – 35ºC y no bajar de los 10ºC. En el caso de no poder controlar la temperatura del ensayo, se recomienda realizar este tipo de ensayos durante los meses de primavera-verano.

Como medida de control durante la biorremediación se analizará la humedad y la temperatura de la biopila 2 veces por semana. Se analizarán además los siguientes parámetros de control con una frecuencia mensual:

- pH: parámetro básico de seguimiento, el rango habitual es de 7-8. Se debe tener en cuenta que en suelos ácidos la biodisponibilidad de los metales es mayor que en suelos básicos;

- conductividad eléctrica: parámetro básico de seguimiento, el intervalo habitual es de 4-5 mS/cm.

- una alta salinidad puede provocar fenómenos de toxicidad y detener la actividad microbiana.

- concentración de nutrientes C, N, P y K: parámetro básico de seguimiento, la proporción óptima para la remediación está establecida en una relación C:N:P de 100:10:1.

- respiración microbiana: indicador de actividad biológica en la biopila y por tanto de la existencia de actividad degradadora de la contaminación. Se obtiene mediante volumetría PEC/EN/A-091, basado en la norma ISO 16072:2002.

Durante los primeros días del tratamiento se podrán realizar controles más frecuentes (quincenales) de estos parámetros, ya que durante este periodo la biorremediación presenta las fases más activas.

A partir del segundo mes, los controles pueden ser mensuales.

El control de la concentración de los contaminantes a degradar (TPH C10-C40 – TPH: hidrocarburos totales de petróleo-, fracción de hidrocarburos alifáticos y aromáticos, HAPs…) se puede realizar cada 2 meses.

Por último, la ecotoxicidad, en caso que se requiera (ensayo de mortalidad de lombrices de tierra *Eisenia foetida* OCDE 207 y ensayo de emergencia y crecimiento de semilla de *Lactuca sativ*a OCDE 208) se analizará al inicio y final del tratamiento. Los ensayos de ecotoxicidad se realizan con el fin de comprobar que la concentración letal o efectiva media (CL(E)50) de las muestras de suelo, se encuentra dentro de los valores que establece el Real Decreto 9/2005, así como para evaluar la evolución de la toxicidad a lo largo de los tratamientos de descontaminación. Se define un suelo contaminado cuando la concentración letal o efectiva media CL(E)50 para organismos del suelo es inferior a 10g de suelo contaminado/Kg.

La siguiente tabla 1 muestra las frecuencias óptimas de control de parámetros:

Tabla 1

Parámetro de control	Mes									Frecuencia
	0	1	2	3	4	5	6	….	Fin	
Temperatura	X	X	X	X	X	X	X	X	X	2/semana
Humedad	X	X	X	X	X	X	X	X	X	2/semana
C,N,P,K	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Mensual
pH y CE	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Mensual
Concentración contaminantes	X		X		X		X		X	Bimensual
Respiración microbiana	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Mensual
Ecotoxicidad	X								X	Dos controles (inicio-final

Las muestras que se tomen deben ser muestras compuestas. El número de muestras o submuestras se estiman a partir de la variabilidad de los parámetros observados en ensayos previos.

Deben tomarse fracciones de muestra de tamaño más o menos igual en diferentes puntos y a diferentes alturas o profundidades del conjunto del apilamiento. El emplazamiento y el número de extracciones deben tener en cuenta la manera en que esté construido el apilamiento, su forma y la posibilidad de segregación interna. La toma de muestras debe efectuarse con ayuda de un cogedor manual, una pala o un muestreador para sólidos en el punto más profundo de cada orificio.

A continuación se muestran los valores adecuados para algunos parámetros esenciales de la preincubación y la fase de biorremediación con compost:

PARÁMETRO	Intervalo ÓPTIMO PARA LA PREINCUBACIÓN Y BIORREMEDIACIÓN
Humedad	Entre el 70 y el 100% de la capacidad de campo.
Temperatura	Entre 20 – 35ºC y no bajar de los 10ºC.
Contenido en nutrientes	Relación C:N:P recomendada 100:10:1

La duración prevista del procedimiento es aproximadamente la que se muestra en la siguiente tabla 2:

Tabla 2

	Mes 1	Mes 2	Mes 3	Mes 4	Mes 5	Mes 6	Mes ---
Etapa I: Fase preparatoria: Análisis previos, diseño del proyecto de remediación, preparación y adecuación de instalaciones	X	X					
Etapa II: Adición de las nanopartículas		X					
Etapa III: Preincubación			X				
Etapa IV: Etapa de biorremediación: biopilas			X	X	X	X	X
Etapa V: Evaluación final, informes y correcciones posibles							X

La duración total del tratamiento dependerá del nivel de contaminación inicial del suelo a remediar, así como del lugar y la época del año en que vaya a llevarse a cabo el tratamiento, es decir, de los grados acumulados durante el proceso de biorremediación. Así, en condiciones ambientales es preferible realizar la biorremediación en primavera-verano, cuando es más sencillo controlar las condiciones de temperatura y humedad óptimas en las biopilas. En otoño invierno, las bajas temperaturas y el aumento de la humedad en las biopilas provocan la ralentización de la actividad biológica.

La técnica *on-site* de la presente invención no evita la excavación. Pero sí se evita el transporte fuera de la parcela, evitando los riesgos inherentes al transporte de materiales contaminados, y se permite la reutilización del suelo en el sitio.

Breve descripción de las figuras

Las figuras 1-I y 1-II muestran el resultado de la evolución de los hidrocarburos alifáticos para los dos suelos del ensayo del ejemplo 2, donde 1-I corresponde a la biopila I y 1-II corresponde a la biopila II.
En las figuras las leyendas son:
a: fracción alifática > C10-C12
b: fracción alifática > C10-C40

c: fracción alifática > C12-C16
d: fracción alifática > C16-C21
e: fracción alifática > C16-C35
f: fracción alifática > C21-C35
g: fracción alifática > C35-C40

Ejemplos

Ejemplo 1 – descontaminación de un suelo a escala planta piloto mediante la técnica de biorremediación con compost y mediante dos técnicas mixtas

Se dispuso para llevar a cabo las pruebas experimentales del proyecto, del emplazamiento denominado "PERI 05 Lutxana-Burtzeña", situado en el término municipal de Barakaldo. Se trata de una zona ubicada junto al río Cadagua próximo a su confluencia con el río Nervión, con influencia mareal directa, y que ha sido ocupada en el pasado por actividades industriales potencialmente contaminantes (desguace de buques, recuperación del metal, producción de fertilizantes, etc…).

Se realizaron en paralelo ensayos análogos a escala piloto pequeña sobre un mismo suelo contaminado:

1) sólo biorremediación con compost

2) técnica mixta nanorremediación – biorremediación con compost de manera secuencial con una sola adición de nanopartículas de hierro cero valente

3) técnica mixta nanorremediación – biorremediación con compost, pero con la mezcla de las nanopartículas simultáneamente con la mezcla de suelo contaminado y compost preincubado

En las técnicas mixtas se aplicó sólo 1 adición de nanoparticulas.

Se realizó un muestreo y análisis inicial de los contaminantes que contenía el suelo del emplazamiento potencialmente contaminado.

Se disponía también de la "Investigación detallada de la calidad del suelo" realizada en dicho emplazamiento por Ondoan S. Coop en el año 2002, donde se indicaba la presencia de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos. Se detectó en diferentes puntos del enclave, contaminación por parámetros tales como metales pesados (Cr, Ni, Zn, Cd, Pb, As, Hg, Cu), compuestos policíclicos aromáticos HAPs (benzo(a)pireno, fluoranteno, fenantreno, naftaleno), PCBs (bifenilos policlorados), hidrocarburos totales en el rango C10-C40, BTEX (compuestos orgánicos volátiles cuyo origen está relacionado con presencia de gasolina) y fenoles entre otros.

Tras un análisis detallado del estudio del emplazamiento se realizó una extracción de muestras de suelo en diversos puntos escogidos estratégicamente dentro del terreno acotado. Se realizaron en total once calicatas mediante excavación, extrayendo muestras de las diferentes capas de cada una de ellas, procediendo a la caracterización de su carga contaminante.

Para cada muestra se analizaron: metales pesados, hidrocarburos totales del petróleo (C10-C40), e hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Se comprobó que la muestra con mayor concentración de hidrocarburos totales fue el suelo de la calicata 9 con una concentración de 23.000 mg/kg. Por lo tanto, y al superar el valor de 500 ppm (Ley vasca 4/2015) se consideró un suelo alterado.

El suelo contaminado elegido presentó además niveles elevados de metales pesados como el plomo y el arsénico, y una muy alta concentración en HAPs e Hidrocarburos Totales, superando considerablemente los valores límite de referencia VIE B industrial (Ley vasca 4/2015) en muchos de ellos.

Tabla 3. Concentración de hidrocarburos, metales pesados y AHAPs (mg/kg) del suelo seleccionado para los ensayos (suelo cata 9).

Tabla 3

Parámetro Químico	Suelo	Parámetro químico	Suelo	Parámetro químico	Suelo
As	30	Acenafteno	180	Indeno(1,2,3-,d)pireno	320
Cd	2	Fluoreno	280	Dibenzo(a,h)antraceno	110
Cu	70	Fenantreno	1800	Benzo(g,h,i)perileno	230
Cr	6,2	Antraceno	390	Hidrocarburos C10-C12	120
Hg	4,9	Fluoranteno	2000	Hidrocarburos C12-C16	3100
Ni	12	Pireno	1200	Hidrocarburos C16-C20	2400
Pb	630	Benzo(a)antraceno	900	Hidrocarburos C20-C24	2700
Zn	900	Criseno	900	Hidrocarburos C24-C28	13000
Hidrocarburos totales	**23000**	Benzo(b)fluoranteno +Benzo(j)fluoranteno	1000	Hidrocarburos C28-C32	1100
Naftaleno	4000	Benzo(k)fluoranteno	320	Hidrocarburos C32-C36	500
Acenaftileno	1,4	Benzo(a)pireno	600		

El tratamiento mixto de nanopartículas-biorremediación mediante compost está previsto para un suelo con presencia de hidrocarburos y HAPs, sólo, o junto con otros compuestos como metales pesados (plomo, arsénico, antimonio, mercurio, Cr VI), compuestos organoclorados, pesticidas y otros compuestos sobre los que las nanopartículas de Fe cero-valente resultan efectivas. Por esta razón, se seleccionó esta muestra para la realización de los ensayos, por lo que se procedió a la caracterización completa del suelo. El suelo seleccionado de la calicata 9 era un suelo con alto contenido en arena (más del 70%) y bajo contenido en arcilla (menos del 10%), lo que le da una textura arenosa franca.

Tabla 4. Textura de la muestra de suelo (suelo 9) seleccionada para el ensayo.

Textura USDA	Arenoso Franca
Arena (%)	74,45
Limo (%)	20,41
Arcilla (%)	5,14

En la siguiente etapa o fase se extrajo el suelo contaminado a remediar mediante retroexcavadora, delimitando previamente la superficie y profundidad a extraer. En este proceso fue necesario calcular la masa total de suelo extraído, para establecer las cantidades necesarias de reactivos (nanopartículas-compost), enmiendas y agua.

Esto se puede realizar mediante pesaje o mediante estimación a partir del volumen y la densidad del suelo cribado (menos preciso).

Es habitual que la contaminación se encuentre en la fracción fina del suelo, por lo tanto,una vez extraído y cribado el suelo contaminado se procedió a la caracterización del suelo en términos de textura para determinar contenido en arcilla, limo y arena, según la clasificación del USDA. Se obtuvieron asimismo datos de densidad, humedad, capacidad de campo, punto de marchitez (situación en la que está un suelo

cuando una planta ya no puede extraer agua de él) y las propiedades químicas como el pH, conductividad eléctrica y contenido en nutrientes.

La siguiente tabla 5 muestra el pH, conductividad eléctrica, contenido en nutrientes, humedad, capacidad de campo y punto de marchitez del suelo seleccionado.

Tabla 5:

Muestra	pH	(CE) 1:2,5)	K	P	N	C/N	Humedad	Capacidad de campo	Pto. de Marchi-tez
		(mS/cm)	(mg/kg s)	(mg/kg s)	%		%	g/g	g/g
Suelo 9	8,74	1,920	197,35	6,22	0,38	10,97	32,69	0,25	0,11

Para eliminar el riesgo del emplazamiento derivado de la contaminación del suelo elegido, era necesario disminuir las concentraciones de los TPH C12-C28, del arsénico y de algunos HAPs (Benzo-b-fluoranteno, Benzo-a-antraceno, Benzo-a-pireno, Benzo-k-fluoranteno, indeno-1,2,3-cd-pireno, naftaleno y Dibenz-a,h-antraceno).

Se utilizaron nanopartículas de hierro comerciales denominadas NANOFER 25S (de NANOIRON), analizando previamente su capacidad de degradar hidrocarburos policíclicos aromáticos (HAPs) en ensayos in vitro. Se estudió la movilidad, y la capacidad de adsorción de metales por parte de las nanopartículas NANOFER 25S en ensayos a mayor escala.

La composición del producto Nanofer 25S según la información comercial era de 77% de agua, 14-18% de nanopartículas de hierro de valencia cero, 2-6% de óxidos de hierro, 0-1% de carbono y 3% de tensioactivo (estabilizador a base de PAA y recubrimiento). El tamaño medio de las nanopartículas era de 10-100nm y superficie media de 20-25 m^2/g.

Por lo tanto primero se realizó la preincubación de los suelos para los tres ensayos paralelos, y entre tanto en el caso de la técnica mixta secuencial se aplicó un 1% de nZVI sobre el suelo contaminado antes de la mezcla del compost preincubado con el suelo.

La preincubación se realizó mezclando 80 % de masa seca de compost con un 20% de masa seca de suelo contaminado. Durante la preincubación se tomó el dato de la temperatura y humedad 2 veces por semana y se realizaron tareas de aireación 2 veces por semana, con el fin de garantizar que las condiciones de preincubación eran adecuadas. Así fue necesario añadir agua con surfactante (Tween 20 al 10% o similar en peso) en dos ocasiones durante la preincubación para garantizar valores de humedad comprendidos en el rango óptimo. Se añadieron 25 litros de agua con 1% en peso de surfactante tween 20 al comienzo de la preincubación y 9 litros de agua con 0,6% en peso de surfactante tween 20 al octavo día de la preincubación. Los niveles de humedad se mantuvieron entre el 70 % de la capacidad de campo (59,5% de humedad) y el 100 % de la capacidad de campo (85 % de humedad) durante la preincubación del compost.

El compost utilizado fue un compost procedente de residuos orgánicos municipales llamado “compost Garbiker”, que fue previamente caracterizado, analizando su capacidad de retención de agua, concentraciones de N, P, K y F, su pH y su conductiviad eléctrica (CE).

Los datos del compost Garbiker utilizado, antes de la preincubación se muestran en la tabla 6:

Tabla 6:

Muestra	pH	(CE) 1:5)	K	P	N	C/N	Humedad	Capacidad de campo	Pto. de marchitez
		(mS/cm)	(mg/kg s)	(mg/kg s)	%		%	g/g	g/g
compost Garbiker	7,9	5,4	13546	391,2	2,43	8,07	35,83	0,9	0,8

Los datos del compost Garbiker preincubado se muestran en la tabla 7:

Tabla 7:

Muestra	pH	(CE) 1:5)	K	P	N	C/N	Humedad	Capacidad de campo	Pto. de Marchi-tez
		(mS/cm)	(mg/kg s)	(mg/kg s)	%		%	g/g	g/g
compost Garbiker	7,76	4,66	10868	373,6	1,54	12,25	63,33	0,85	0,63

Pasadas dos semanas se realizó la mezcla de suelo contaminado y el compost preincubado. En el caso de la técnica mixta simultánea tras las dos semanas de preincubación se aplicaron de manera simultánea sobre el suelo un 1% de nZVI y el compost preincubado. La mezcla de suelo contaminado (con las nanopartículas en el caso de las técnicas mixtas) y el compost preincubado se realizó en una proporción de 60% de suelo seco y 40% de compost preincubado seco.

La duración de todo el procedimiento fue de 2+6 semanas, donde las dos semanas primeras se refieren a las dos semanas de preincubación.

La cronología de los ensayos fue la que se muestra en la tabla 8 a continuación:

Tabla 8

Ensayos	Semanas							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ensayo de biorremediación								
Fase I: preincubación	X	X						
Fase II: etapa biorremediación			X	X	X	X	X	X
Ensayo simultáneo técnica mixta								
Fase I: preincubación	X	X						
Aplicación de nanopartículas			X					
Fase II: etapa biorremediación			X	X	X	X	X	X
Ensayo secuencial técnica mixta								
Fase I: preincubación	X	X						
Aplicación de nanopartículas	X							

Fase II: etapa biorremediación			X	X	X	X	X	X

Del control paramétrico se extrajeron los siguientes resultados:

La humedad debe permanecer entre el 70 y el 100% de la capacidad de campo). La capacidad de campo del ensayo de biorremediación (ensayo sin aplicación de nanopartículas) es del 45% y en los dos ensayos de la técnica mixta (la secuencial o con mezcla de compost y suelo simultánea a la adición de las nanopartículas) biorremediación – nanopartículas, la capacidad de campo presenta un valor de 51%. Los valores de humedad se mantuvieron en los rangos correctos durante prácticamente todo el ensayo, con períodos de valores ligeramente superiores al rango.

Contenido en nutrientes La relación C:N:P recomendada para este tipo de ensayos es de 100:10:1 (Chemlala y col., 2012; De la Torre-Sánchez y col., 2006; Kriipsalu y col., 2007). Al comienzo de esta etapa, se calculó la relación C:N:P y se añadió N para que presentaran dicha relación. Inicialmente, se calculó que la relación C:N:P en el ensayo de biorremediación era de 12,64:0,93:0,02, en el ensayo secuencial esta relación era de 14,64:1,13:0,02 y por último en el ensayo simultáneo era de 13,43:1,02:0,02.

Descontaminación:

La concentración de los contaminantes (hidrocarburos y HAPs) se analizó al inicio y al final del ensayo.

La siguiente tabla 5 muestra los porcentajes de evolución de HAPs respecto a la concentración inicial en los tres ensayos: el ensayo de adición secuencial de nanopartículas comparado con ensayos realizados de biorremediación únicamente y de nanopartículas –biorremediación, pero según la técnica simultánea, es decir, adición de nZVI y mezcla con el compost preincubado simultáneamente. Valores negativos indican reducción de la concentración:

Tabla 9

	Ensayo Secuencial	Ensayo Simultáneo	Ensayo Biorremediación
Acenafteno	-23,21	-18,1	- 11,0
Antraceno	-27,89*	-18,3	-8,3
Benzo(a)antraceno	-55,62*	-46,4*	-32,3*
Benzo(a)pireno	-72,19*	-69,3*	-62,4*
Benzo(b)fluoranteno	-65,37*	-58,1*	-42,5*
Benzo(k)fluoranteno	-46,14*	-41,5	-29,6
Criseno	-58,79*	-53,6*	-46,1*
Dibenzo(a,h)antraceno	-66,76*	-67,3*	-64,1*
Fluoranteno	-43,81*	-31,3	-13,4
Fuoreno	-25,30	-17,1	-8,9
Indeno(1,2,3,cd)pireno	-74,45*	-67,0*	-62,8*
Naftaleno	-11,35	-0,8	-7,5
Pireno	-39,5*	-25,7	-6,2

Se comprueba que algunos compuestos aromáticos como el benzo(a)pireno, el indeno(1,2,3,cd)pireno y el dibenzo(a,h)antraceno, presentan disminuciones entorno al 70%.

Se observa además una reducción media de la concentración de hidrocarburos totales C10-C40 del 27,1% para el ensayo simultáneo, 25,4% para el ensayo secuencial y 3,6% en el ensayo de biorremediación. A su vez, las técnicas mixtas provocan una mayor disminución de los hidrocarburos alifáticos (-40% frente al -10%) y aromáticos (-30% frente al -7%) que la técnica individual de biorremediación. A la vista de los resultados se observa que la adición de las nanopartículas provoca una mayor disminución de los hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

Los niveles de descontaminación obtenidos con la técnica mixta secuencial son superiores a los obtenidos con la técnica mixta simultánea, lo que indica que la adición de las nanopartículas en este tipo de ensayos mejora la técnica cuando se añaden al suelo con anterioridad.

Ejemplo 2 – descontaminación de dos suelos distintos a escala preindustrial mediante la técnica mixta secuencial

Se evaluó la técnica mixta secuencial a escala pre-industrial en ensayos de biopilas para validar dicha estrategia de descontaminación de suelos en condiciones ambientales no controladas y con dos tipos de suelos, de distinto origen y contaminación: Suelo I (a partir de un Suelo Industrial contaminado) y Suelo II, (contaminado artificialmente). Se estudió la aplicación de nZVI para inmobilización *in situ* de As y Cr en los dos suelos, así como los resultados de descontaminación global al final del tratamiento..

La cronología del ejemplo se muestra en la siguiente tabla 10:

Tabla 10

ETAPAS	AGO	SEP	OCT	NOV	DIC	ENE	FEB
Etapa I: Análisis previos y diseño de los ensayos	X	X					
Etapa II: Contaminación de suelo y adición de las nanopartículas		X					
Etapa III: Preincubación			X				
Etapa IV: Biopilas			X	X	X		
Etapa V: Evaluación final, informes y correcciones posibles						X	X

Reactivos químicos, estándares y materiales

Suelos y compost

En este caso se utilizaron un Suelo I, mismo suelo del Ejemplo 1 y seleccionado debido a su alta concentración de hidrocarburos y el Suelo II, un suelo natural sin contaminación conocida. Ambos suelos fueron inicialmente tamizados por una malla metálica de 1x1cm de tamaño de malla, obteniendo consecuentemente las siguientes cantidades de suelo disponibles para las biopilas: Suelo I = 212,8 kg (peso); Suelo II = 688,1 kg (peso).

El Suelo II fue artificialmente contaminado, siguiendo un diseño preestablecido y cálculos, adaptado a los objetivos de los ensayos. El proceso de contaminación controlada se llevó a cabo añadiendo diésel, dicromato de potasio y arseniato sódico al Suelo II. Para calcular las concentraciones objetivo, se consideró el peso seco (487,6 kg de suelo seco) del suelo tamizado. Estas concentraciones se establecieron sobre la base de los valores de referencia VIE B de la Ley Regional 4/2015 para la prevención y corrección de la contaminación del suelo, buscando superar estos valores.

El Suelo I y Suelo II después de ser contaminado artificialmente se analizaron por triplicado para obtener una caracterización precisa. Los dos suelos tenían altas concentraciones de hidrocarburos totales; El Suelo I también tenía concentraciones muy altas de HAPs y Pb. El Suelo II tenía un alto contenido de As, Cr total y TPH. Los resultados de estos análisis se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11

Concentración media inicial de hidrocarburos, metales pesados y otros contaminantes (mg / kg) de los suelos utilizados en el estudio. Los valores subrayados indican valores por encima de los límites de la VIE B industrial (Ley Vasco 4/2015).

Parámetros químicos	Suelo I	Suelo II	Parámetros químicos	Suelo I	Suelo II
As	47.3	244	Naftaleno	159	1.5
Cd	4.5	<0.40	Fenantreno	701	2.7
Cr	31.4	52.7	Pireno	731	2.0
Cr (VI)	0.35	1.11	Suma de 16 HAP	6737	12.1
Cu	315	23.3	TPH Fracción >C10 - C40	16533	11033
Pb	1162	35.8	>C10 - C40 Fracción Alifática	962	8197
Hg	15.7	<0.20	>C10 - C12 Fracción Alifática	42	709
Mo	10.6	0.5	>C12 - C16 Fracción Alifática	73.1	2840
Ni	53.4	32.1	>C16 - C21 Fracción Alifática	129	3160
Zn	2710	101	>C16 - C35 Fracción Alifática	710	4640
Acenafteno	124	0.5	>C21 - C35 Fracción Alifática	581	1480
Acenaftileno	0.5	0.1	>C35 - C40 Fracción Alifática	138	4.5
Antraceno	225	0.4	>C 6 – C 8 Fracción Alifática	<5.0	<5.0
Benz(a)antraceno	754	0.4	>C 8 - C10 Fracción Alifática	<5.0	73.4
Benzo(a)pireno	556	0.4	>C10 - C12 Fracción Aromática	142	126
Benzo(b)fluoranteno	772	0.7	>C10 - C40 Fracción Aromática	15567	2840
Benzo(g.h.i)perylene	211	0.3	>C12 - C16 Fracción Aromática	545	874
Benzo(k)fluoranteno	291	0.2	>C16 - C21 Fracción Aromática	3937	1137
Criseno	676	0.4	>C21 - C35 Fracción Aromática	9967	697
Dibenz(a.h)antraceno	83.1	0.1	>C35 - C40 Fracción Aromática	994	5.8
Fluoranteno	1043	0.7	>C 7 – C 8 Fracción Aromática	0.3	0.2
Fluoreno	130	1.3	>C 8 - C10 Fracción Aromática	<0.80	11.2
Indeno(1.2.3.cd)pireno	283	0.3	C 6 – C 7 Fracción Aromática	0.2	<0.120

Debido a su alta disponibilidad, se obtuvo el compost de RSU (residuos sólidos urbanos) de la planta Garbiker Bizkaiko Konpostegia (Bizkaia, España). Este compost se obtiene a partir de la fracción orgánica municipal, recogida selectivamente. Tiene un contenido de sales relativamente alto y una relación C/N menor que la recomendada para biorremediación.

Las características químicas de ambos suelos (concentraciones en C orgánico, N total, P y K disponibles) y el compost, así como sus características físicas (capacidad de retención de agua y densidad aparente) se determinaron siguiendo procedimientos estándar para suelos (M.R. Carter, Soil sampling and methods of analysis. CRC Press LLC, Boca Raton, FL, USA.). y se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12.

PH, conductividad eléctrica, contenido de nutrientes, humedad, contenido de agua a la capacidad de campo y punto de marchitez de los suelos y el compost

Muestra	pH	EC (1:5) mS/cm	K mg/Kg	P mg/Kg	N %	C %	C/N	humedad %	Capacidad de campo g/g	Pto. marchitez g/g
Suelo I	8.74	1.920	197.3	6.22	0.38	4.18	11.0	15.5	0.25	0.11

Suelo II	7.5	0.113	46.8	4.65	0.17	1.29	7.62	22.1	0.33	0.17
Compost MSW	8.2	4.23	14904	318	2.5	20.3	8.12	22.1	0.91	0.63

El Suelo I tenía un pH básico, una alta concentración de sales solubles (típica de un suelo pantanoso) y una relación C/N adecuada para la biorremediación (la relación C/N recomendada para la biorremediación es 10). El Suelo II también tenía un pH básico, pero se observó una baja concentración de sales solubles y una relación C/N inferior a la recomendada (Tabla 12).

La textura de los suelos, como un factor conocido que determina las propiedades hídricas del suelo, también se midió para el Suelo I y el Suelo II. El Suelo I tenía un alto contenido de arena (74.5%) y bajo contenido de arcilla (5.14%), resultando en una textura de arena limosa, de acuerdo con la clasificación de textura del suelo del USDA. Por otra parte, el suelo artificialmente contaminado (Suelo II) tenía un alto contenido de limo (58%), resultando en una textura de sedimento limoso.

Se diseñó y aplicó un procedimiento de muestreo para asegurar una mejor uniformidad en la composición del suelo, basada en la norma UNE-EN 932-1. Así, para el análisis, se recogieron tres muestras de cada suelo, constituidas por 15 puntos aleatorios. Cada muestra de alrededor de 8 Kg de mezcla (cerca de 0,5 kg por punto), se mezcló a fondo y se dividió en 4 cuartos para tomar la cantidad necesaria para el análisis químico.

Se seleccionaron nanopartículas comerciales NANOFER 25S, fabricadas y suministradas por NANOIRON (Rajhrad, República Checa). El producto se suministra en forma de dispersión acuosa, con una composición en peso: 77% de agua, 14-18% de nanopartículas de hierro de valencia cero, 2-6% de óxidos de hierro, 0-1% de carbono y 3% de tensioactivo (estabilizador a base de PAA y recubrimiento).

Acondicionamiento del sitio

Los ensayos de remediación del suelo se realizaron en las instalaciones de Iragaz en Azkoitia (España). Antes de realizar el ensayo se preparó un cubeto de seguridad de hormigón para aislar el ensayo de cualquier eventualidad. El suelo del cubeto fue impermeabilizado con una lámina de PEAD, para evitar la infiltración de lixiviados en el subsuelo y a través de la pared del cubeto. También se instalaron carpas para proteger las biopilas de la precipitación.

Preincubación, formación y control de biopilas

Los ensayos se establecieron en una secuencia con tres pasos.

En primer lugar, los dos suelos se acondicionaron como se ha descrito anteriormente, y se mezclaron con nanopartículas de hierro cerovalente. Las nanopartículas utilizadas se caracterizaron previamente, mostrando un alto grado de dispersión y baja esfericidad, y se observó un gran contenido de hierro cristalino y magnetita en los difractogramas de rayos X. La mezcla de Suelo I y Suelo II con nanopartículas se realizó mediante la adición de 1% en peso de slurry sobre el peso del suelo húmedo. La mezcla se dejó reaccionar durante 72 h, y se añadió posteriormente otra suspensión de nanopartículas al 1% en peso. Durante el proceso de adición se añadió agua para facilitar la mezcla de las nanopartículas y para asegurar las condiciones anaeróbicas que favorecen la actuación de las mismas.

Se controló el proceso en cada adición de nanopartículas. Para comprobar la efectividad del tratamiento por nZVI, se analizó la concentración y la lixiviación de los metales en los suelos iniciales (sin adición) y a los tres días de añadir cada porción de nZVI. Con ello se pretende evaluar la evolución de los metales tanto en parámetros de concentración en el suelo como en la lixiviación. Las muestras se tomaron de acuerdo con la Norma UNE-EN 932-1 y las muestras extraídas fueron lixiviadas según UNE-EN 12457-4 y analizadas para determinar la concentración total de As, Cr y Fe en el lixiviado en cada etapa del proceso.

En segundo lugar, el compost fue preincubado con submuestras de los dos suelos. Esto se hizo sobre la base de experimentos previos para permitir un mejor desarrollo de las poblaciones de microorganismos nativos de ambos suelos y capaces de degradar los hidrocarburos. La presencia de este tipo de microorganismos es común en estos suelos. La preincubación implica inocular una pequeña muestra de tierra al compost y ajustar la temperatura, el contenido de agua y los nutrientes a condiciones óptimas para

su desarrollo. La disponibilidad del carbono a partir de compost implica que estos microorganismos pueden crecer en condiciones no limitantes. El desarrollo de estas poblaciones permite una mejor degradación de los hidrocarburos del suelo cuando se forman las biopilas finales. La proporción de mezcla del compost y del suelo para la incubación fue de 80-20 sobre una base de masa seca, para la cantidad total de compost utilizado en las biopilas. La mezcla se realizó mecánicamente para asegurar una distribución homogénea del suelo en el compost. Se añadió agua para asegurar la disponibilidad mínima de agua al 70% de la capacidad de retención en campo de la mezcla. El contenido total en C, N, K y P disponibles se controló y permaneció en intervalos no limitantes para el crecimiento microbiano. La preincubación se realizó durante dos semanas. Durante las 2 semanas que duró la preincubación se tomó el valor de la temperatura para asegurar condiciones adecuadas (20-35 ºC), se analizó la humedad de las muestras tres veces y se realizaron tareas de aireación una vez a la semana.

Finalmente, con el uso del compost preincubado, se establecieron biopilas para biorremediación para una proporción final de compost de suelo del 52,9% -47,1% (base en masa seca) para el Suelo I y 54,3% - 45,7% para el Suelo II. Ambos suelos habían sido previamente mezclados con nanopartículas como se ha descrito anteriormente. Se añadió agua para asegurar un contenido de agua entre el 70% y el 100% de la capacidad de campo, de cada mezcla. El contenido de C orgánico, N total y P disponible se monitorizó y se comprobó que permanecía en una proporción de 100: 10: 1 durante todo el procedimiento de biorremediación.

Las biopilas se establecieron en celdas al aire libre para simular mejor las condiciones naturales. Se protegieron de la lluvia bajo carpas y cubiertas con láminas de PEAD para evitar el exceso de humedad que podría obstaculizar la actividad microbiana, y el experimento se llevó a cabo durante 66 días.
La recogida de muestras y el control de parámetros se realizaron de la misma forma en las dos biopilas. Durante este tiempo se realizaron tareas de aireación 2 veces por semana y analizó la humedad (en laboratorio interno) y la temperatura (in-situ) de los ensayos una vez a la semana.
Como medida de control se analizó el pH, conductividad eléctrica, concentración de C, N, P y K cinco veces a lo largo del tratamiento, con el fin de mantener un contenido en nutrientes óptimo (relación C:N:P próxima a 100:10:1). La respiración microbiana se analizó cinco veces a lo largo del tratamiento, coincidiendo con los análisis de nutrientes. La concentración de los contaminantes (fracciones alifáticas y aromáticas de hidrocarburos de petróleo, TPH y 16 HAPs) se analizó al inicio y al final del ensayo y por último, la ecotoxicidad (ensayo de mortalidad de lombrices de tierra *Eisenia foetida* y ensayo de emergencia y crecimiento de semilla en plantas terrestres *Linum usitassimum sp.*) se analizó en el suelo inicial y al inicio y final del ensayo en biopilas.

Tabla 13. Controles realizados en los ensayos.

Parámetro	Semana											Observaciones
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Temperatura	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Control semanal
Humedad	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	Control semanal
C,N,P,K	X			X		X			X		X	Cinco controles
pH y CE	X			X		X			X		X	Cinco controles
Concentración contaminantes	X										X	Dos controles
Respiración microbiana	X			X		X			X		X	Cinco controles
Ecotoxicidad	X										X	Dos controles

También se realizó un análisis triplicado de la concentración de hidrocarburos y HAPs en el compost, antes de su mezcla con los suelos. Dio un promedio de 104,3 mg / kg de TPH (> C10 - C40 Fracción) y 2,25 mg / kg de la suma de 16 HAPs.

Resultados:

La adsorción de Cr y As se controló en diferentes etapas con el fin de determinar la eficacia de la inmovilización de estos metales durante el tiempo de tratamiento con nZVI. Los resultados obtenidos de las medidas de concentración tanto en suelo como en lixiviado de ambos metales en las diferentes fases (en la primera etapa con la adición de 1% de nZVI en formato de slurry y después de 72 horas con la adición de otro 1% de nZVI) se resumen en las siguientes tablas 14 y 15:

Tabla 14

Cr obtenido en el lixiviado de las diferentes fases del tratamiento en relación con la concentración de Cr determinada en muestras de suelo.

Muestra	mgCr/Kg Suelo I	mgCr/L lixiviado I	%Cr lixiviado I	Muestra	mgCr/Kg Suelo II	mgCr/L lixiviado II	%Cr lixiviado II
SI inic.	34.8	0.0030	**0.009**	**SII inic.**	61.9	0.1100	**0.177**
SI 1% NP	34.2	0.0059	**0.017**	**SII 1% NP**	61.2	0.1250	**0.204**
SI 2% NP	33.7	0.0018	**0.005**	**SII 2% NP**	67.8	0.0375	**0.055**

Tabla 15

As obtenido en el lixiviado de las diferentes fases del tratamiento en relación con la concentración de As determinada en muestras de suelo.

Muestra	mgAs/Kg Suelo I	mgAs/L lixiviado I	%As lixiviado I	Muestra	mgAs/Kg Suelo II	mgAs/L lixiviado II	%As lixiviado II
SI inic.	46.1	0.0065	**0.014**	**SII inic.**	231.2	0.3850	**0.166**
SI 1% NP	39.0	0.0170	**0.044**	**SII 1% NP**	281.7	0.4800	**0.170**
SI 2% NP	43.2	0.0034	**0.008**	**SII 2% NP**	274.7	0.1900	**0.069**

La aplicación de nZVI para la inmovilización de As y Cr en estos dos suelos, Suelo I y Suelo II (contaminado artificialmente), ha mostrado una tendencia a reducir la concentración de estos metales en el lixiviado cuando se hacen aplicaciones sucesivas de nZVI, logrando una disminución en la concentración de As en 48% para el Suelo I y 51% para Suelo II, y una disminución en la concentración de 40% de Cr para el Suelo I y 66% para el Suelo II.

Tanto para el Cr como para As en Suelo I y Suelo II se observó una tendencia hacia la reducción de la concentración en el lixiviado después de añadir 2% de nZVI.

En lo que respecta a los resultados sobre los hidrocarburos, la adición de compost y nanopartículas en condiciones ambientales incontroladas en biopilas fue capaz de producir una disminución en la concentración de hidrocarburos alifáticos de hasta 60% en las dos biopilas. Especialmente, se producjo una degradación y transformación de las cadenas más largas. En el caso de la biopila II se obtuvo además una disminución de hidrocarburos totales TPH del 53 %. Se observó una reducción significativa de la ecotoxicidad a lo largo del proceso en la biopila del Suelo II, no alcanzando la CL50 (concentración de suelo contaminado a partir de la cual la mortalidad es superior al 50% de los individuos) incluso con el 100% de la muestra después del tratamiento, tanto en ensayos de crecimiento de lombrices como de

semillas. Los resultados de la biopila I, muestran una disminución de la toxicidad de la mezcla para las plantas terrestres, reduciéndose notablemente al comienzo del tratamiento.

Las figuras 1-I y 1-II muestran el resultado de la evolución de los hidrocarburos alifáticos para los dos suelos del ensayo donde 1-I corresponde a la biopila I y 1-II corresponde a la biopila II.
.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para tratar suelos contaminados *on-site* caracterizado porque comprende:

- adición de nanopartículas de hierro cero valente a un suelo contaminado, en la que la adición de las nanopartículas se produce de forma secuencial en al menos dos etapas,

- posterior tratamiento de biorremediación mediante mezcla de dicho suelo contaminado y tratado con las nanopartículas de hierro, con un compost que ha sido sometido previamente a preincubación.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la adición de nanopartículas de hierro cero valente al suelo contaminado se lleva a cabo en forma de suspensión.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que la adición de nanopartículas de hierro cero valente al suelo contaminado se lleva a cabo en forma de suspensión, en dos etapas separadas entre sí por un intervalo de tiempo de tres días.

4. Un procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en el que la adición en forma de suspensión se realiza por riego y mezcla mecánica.

5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la adición de las nanopartículas de hierro se realiza secuencialmente, mezclando con el suelo entre un 0,1% y un 5% en peso sobre masa húmeda de suelo, de slurry de nanopartículas de hierro cero valente y 3 días más tarde se mezclan de nuevo entre un 0,1% y un 5% en peso sobre masa húmeda de suelo, de slurry de nanopartículas de hierro cero valente, con el suelo.

6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la preincubación del compost comprende mezclar entre un 75% y un 85% de masa seca de compost con entre un 15% y un 25% de masa seca de suelo contaminado.

7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la preincubación del compost tiene una duración de entre 12 y 20 días.

8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la preincubación del compost se realiza a una temperatura entre 20 y 35ºC.

9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento de biorremediación se realiza a una temperatura entre 20 y 35ºC.

10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones an, en el que la biorremediación se realiza con un compost procedente de residuos orgánicos.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de dicho suelo contaminado y tratado con las nanopartículas de hierro, con el compost previamente sometido a preincubación se produce en una proporción que varía entre un 55 % a 65% en masa seca de suelo seco contaminado y tratado con las nanopartículas de hierro y entre un 35% y un 45% de compost preincubado.

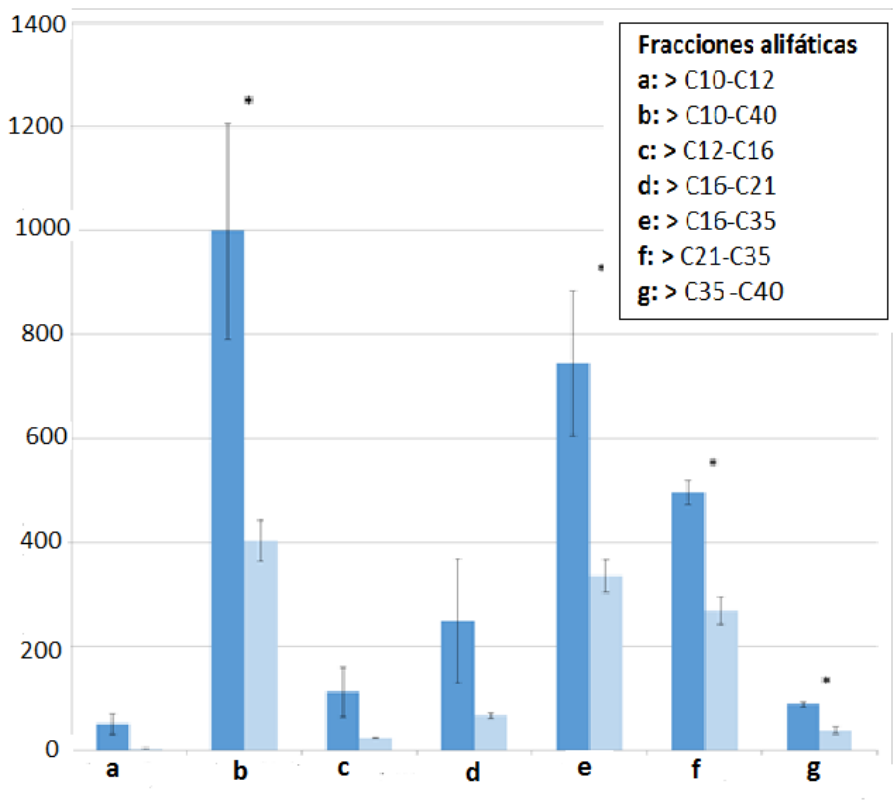

FIG. 1 - I

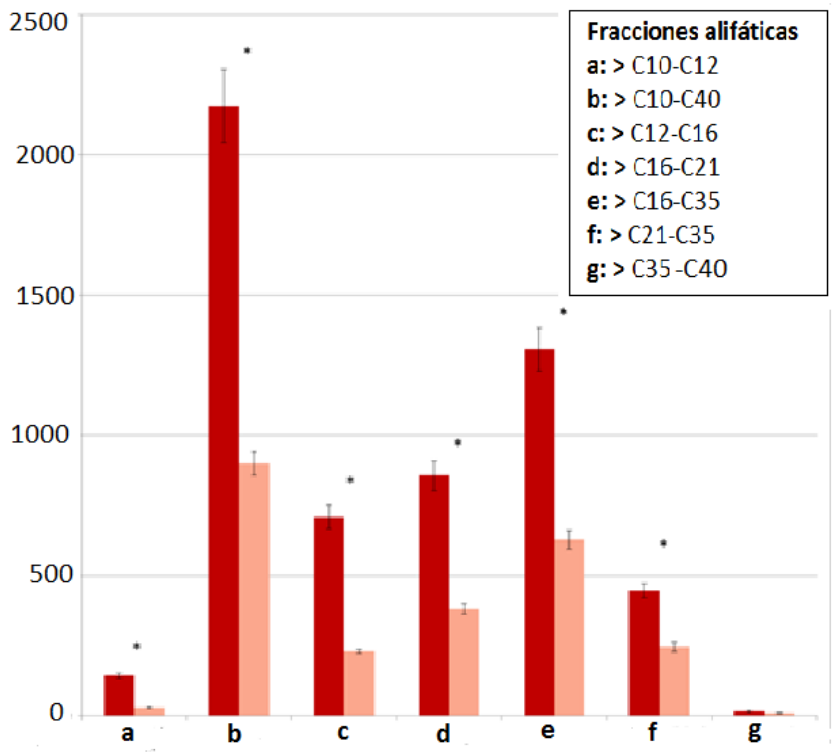

FIG- 1- II

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201730092

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 25.01.2017

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** ***B09C1/08*** (2006.01)
B09C1/10 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	Cecchin Iziquiel et al. Nanobioremediation: integration of nanoparticles and bioremediation for sustainable remediation of chlorinated organic contaminants in soils. 07/10/2016, Vol. 119, Páginas 419 - 428, ISSN 0964-8305, <DOI: doi:10.1016/j.ibiod.2016.09.027> resumen	1-11
A	Xie Yankai et al. The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: a review. 14/09/2016, Vol. 321, Páginas 390 - 407, ISSN 0304-3894, <DOI: doi:10.1016/j.jhazmat.2016.09.028> resumen	1-11
A	CN 104801540 A (LIU XIAOYONG) 29/07/2015, (resumen) [En línea]. Recuperado el 13/07/17. Recuperado de EPOQUENET. Base de datos EPODOC.	1-11

Categoría de los documentos citados
X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado
☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
13.07.2017	I. Rueda Molíns	1/4

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

B09C

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

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.07.2017

Declaración

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

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Cecchin Iziquiel et al. Nanobioremediation: integration of nanoparticles and bioremediation for sustainable remediation of chlorinated organic contaminants in soils. Vol. 119, Páginas 419 - 428	07/10/2016
D02	Xie Yankai et al. The interactions between nanoscale zero-valent iron and microbes in the subsurface environment: a review. 14/09/2016, Vol. 321, Páginas 390 - 407	14/09/2016
D03	CN 104801540 A (LIU XIAOYONG)	29/07/2015

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

NOVEDAD Y ACTIVIDAD INVENTIVA (artículos 6 y 8 LP11/86)

Se considera que los documentos D01-D03 son los documentos del estado de la técnica más próximos al objeto de la solicitud. Estos documentos no afectan a la patentabilidad de las reivindicaciones tal y como se expondrá a continuación:

Reivindicaciones 1-11

En el documento D01 se citan algunos trabajos que combinan el uso de nanomateriales de diferente naturaleza y de biorremediación con diferentes microorganismos para el tratamiento de espacios contaminados.

El documento D02 revisa las interacciones que se producen entre las nanopartículas de hierro cero valente añadidas al medio y los microorganismos que habitan en él.

El documento D03 muestra un método de remediación de suelos contaminados que emplea nanopartículas de hierro cero valente e inyección de una solución bacteriana al suelo.

En ninguno de los documentos citados se divulga un procedimiento para tratar suelos contaminados on-site caracterizado por comprender las siguientes etapas: a) adición de nanopartículas de hierro cero valente a un suelo contaminado, en la que la adición de las nanopartículas se produce de forma secuencial en al menos dos etapas; b) posterior tratamiento de biorremediación mediante mezcla de dicho suelo contaminado y tratado con las nanopartículas de hierro, con un compost que ha sido sometido previamente a preincubación. Partiendo de la información divulgada en los documentos citados D01-D03, no resultaría evidente para un experto en la materia el desarrollo de un procedimiento para tratar suelos contaminados como el reivindicado en la solicitud de patente. Por tanto, se considera que las reivindicaciones 1-11 de la solicitud de patente presentan novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los artículos 6 y 8 de la LP11/86.

En conclusión, se considera que las reivindicaciones 1-11 satisfacen los requisitos de patentabilidad establecidos en el art. 4.1 de la LP11/86.