

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 545**

51 Int. Cl.:

B09C 1/08	(2006.01)	C25B 9/00	(2006.01)
B09C 1/10	(2006.01)	C25B 9/18	(2006.01)
C02F 1/467	(2006.01)	C02F 101/30	(2006.01)
C25B 1/02	(2006.01)	C02F 103/06	(2006.01)
C25B 1/30	(2006.01)		
C25B 11/04	(2006.01)		
C02F 1/72	(2006.01)		
C02F 3/00	(2006.01)		
C25B 1/00	(2006.01)		
C25B 1/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.12.2015 PCT/IL2015/051175**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2016 WO16147168**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2015 E 15885307 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3271091**

54 Título: **Descomposición de componentes y disolventes de combustible en aguas subterráneas y suelo contaminado**

30 Prioridad:
19.03.2015 US 201562135247 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.03.2020

73 Titular/es:
**ELGRESSY, ELIE (100.0%)
32 Hamelachim
4222836 Netanya, IL**

72 Inventor/es:
ELGRESSY, ELIE

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 745 545 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

Descomposición de componentes y disolventes de combustible en aguas subterráneas y suelo contaminado

5 Antecedentes

Campo de la invención:

10 La presente invención es un sistema y un protocolo para uso en la descontaminación bioquímica de sitios contaminados. El sistema denominado en lo sucesivo EBR (sistema de electrobiorremediación) implementa un método para mejorar la descomposición biológica de contaminantes.

Descripción de la técnica relacionada:

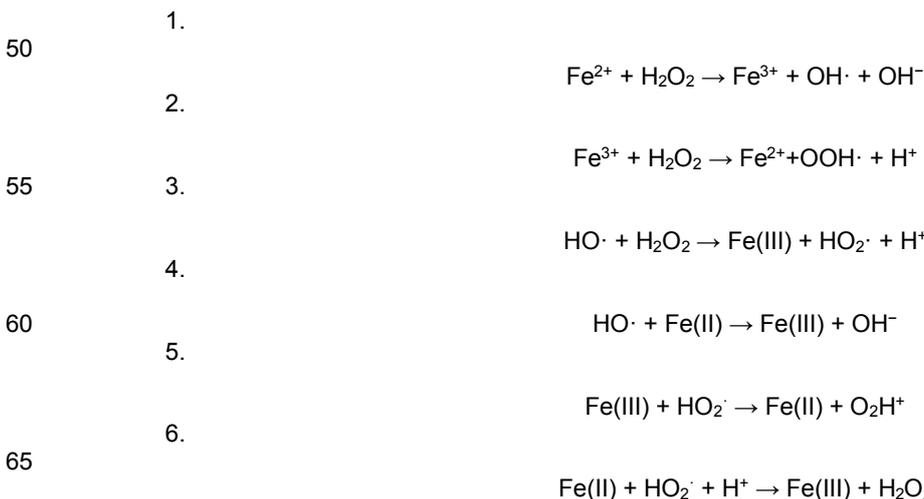
15 Los compuestos aromáticos constituyen una contribución importante a las contaminaciones causadas por fugas en los tanques de almacenamiento de combustible. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE.UU. ha registrado cientos de estas fugas en los EE. UU. Una porción adicional de contaminantes que se pueden encontrar en sitios igualmente contaminados son halocarbonos, como los que se usan comúnmente como solventes industriales y aditivos de gasolina.

20 Más específicamente, algunos de los compuestos químicos comunes que generalmente se encuentran en dichos sitios contaminados son: BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno y xileno), TCE (tricloroetileno), PCE (percloroetano) DCE (1,2-dicloroetano) y MTBE (metil terc-butil éter).

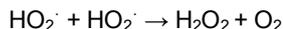
25 Como resultado de una solubilidad bastante alta en agua, algunos de los contaminantes mencionados anteriormente pueden extenderse a grandes distancias. Las concentraciones máximas permitidas para los compuestos de hidrocarburos que se encuentran en el agua subterránea pueden ser del orden de unos pocos microgramos por litro.

30 Cuando hay suficiente oxígeno disponible para los microorganismos, pueden consumir el carbono que se encuentra en los compuestos contaminantes. La descomposición microbiana de hidrocarburos y otros contaminantes se lleva a cabo en una secuencia de reacciones que incluyen, por ejemplo, respiración celular en condiciones aeróbicas, desnitrificación, reducción de manganeso, reducción de hierro, reducción de sulfato y metanogénesis. La biodegradación puede continuar hasta su finalización siempre que haya un suministro no limitante de aceptores de electrones. La electrobiorremediación es un concepto según el cual los campos eléctricos producidos por electrodos instalados en sitios contaminados provocan un movimiento de partículas cargadas, como compuestos químicos y microorganismos, hacia los electrodos de atracción. La efectividad de la electrobiorremediación puede verse limitada principalmente debido a la relativa insolubilidad en agua y la heterogeneidad de los agregados contaminantes. La electrobiorremediación, así como otras tecnologías de biorremediación existentes, también pueden estar limitadas debido a la incapacidad de los microorganismos en la descomposición de compuestos contaminantes menos biodisponibles. El aumento de la biodisponibilidad de los compuestos químicos se denomina a veces "movilización".

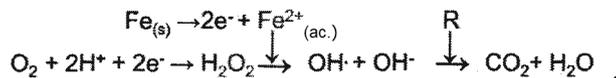
45 La oxidación química *in situ* (ISCO) es un enfoque mediante el cual se pueden utilizar diferentes tecnologías para administrar oxidantes fuertes en el medio contaminado. Los reactivos de Fenton son los oxidantes más utilizados; generalmente se administran a través de varillas de metal huecas perforadas amarradas en el suelo por métodos de perforación de "empuje directo" o por inyección. La movilización de hidrocarburos y otros contaminantes mediante el uso de reactivos de Fenton hace uso de una serie de reacciones químicas en las que los iones de hierro catalizan la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) a partir del peróxido de hidrógeno como se representa a continuación:



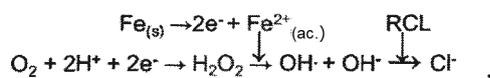
7.



5 Los radicales hidroxilo que se producen oxidan los compuestos contaminantes como se muestra en los siguientes ejemplos:



10 donde "R" representa un contaminante de hidrocarburo



15 donde "RCL" representa un contaminante solvente clorado.

Debido a su rápida descomposición, el transporte a larga distancia de peróxido de hidrógeno puede ser problemático. Sin embargo, este fenómeno puede convertirse en una ventaja ecológica cuando el peróxido de hidrógeno se suministra *in situ*. La razón de esto es que al final del proceso de descontaminación, se espera que el sitio esté desprovisto de residuos de peróxido de hidrógeno. Aunque las técnicas de descontaminación existentes basadas en reactivos de Fenton se encontraron útiles, todavía tienen serias deficiencias tales como: aumentos posteriores a la oxidación en las concentraciones de contaminantes de gases del suelo; producción de vapor; flujo de masa de volátiles desde pozos cercanos a la zona de inyección; calor liberado, agitación de asfalto, explosiones, fuego; pozos rebosantes; redistribución de contaminantes después de la oxidación. Los documentos WO 97/28294 y US 6 391 184 B1 reflejan el estado de la técnica de electrobiorremediación de suelos.

Sumario de realizaciones de la invención

La presente invención es un sistema de electrobiorremediación que comprende un reactor dividido en electroceldas completamente independientes cuyos electrodos de varios tipos están instalados en él, tales como: titanio dopado recubierto de diamante, titanio recubierto de IrO₂ y Ta₂O₅, hierro y electrodos de toma de muestras.

La presente invención permite una aceleración del proceso de biorremediación de sitios contaminados en comparación con las tecnologías existentes.

El reactor de acuerdo con la presente invención sirve para producir *in situ* los reactivos requeridos para la biorremediación acelerada.

El uso del reactor permite el control de los parámetros que rigen el proceso acelerado de descontaminación.

La presente invención mejora la movilización de los hidrocarburos y otros contaminantes y, por lo tanto, aumenta su biodisponibilidad y, por lo tanto, acelera la biorremediación.

La presente invención también aumenta los niveles de oxígeno para apoyar la proliferación de las poblaciones de microorganismos y la aceleración de la biorremediación.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describe en el presente documento, a modo de ejemplo solamente, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La **Figura 1** es un diagrama de flujo esquemático que muestra un proceso de electrobiorremediación de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

La **Figura 2** es un dibujo esquemático que muestra la construcción de un reactor de acuerdo con una realización de la presente invención, del cual tres electroceldas son sustancialmente independientes

La **Figura 3** es una ilustración esquemática que muestra algunas características estructurales del EBR de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

La **Figura 4** es una ilustración esquemática que muestra algunas características estructurales del EBR de acuerdo con otro aspecto de la presente invención en el que el reactor se instala sobre el suelo y los reactivos se bombean desde el reactor a los pozos ubicados en un sitio contaminado.

5 Descripción detallada de algunas realizaciones de la invención

La presente invención puede implementarse de una manera diferente a la que la memoria descriptiva describe más adelante con respecto a la ilustración.

10 La implementación de la presente invención permite la descomposición de componentes de combustible contaminantes y solventes encontrados en sitios contaminados, mediante la aplicación de un protocolo y un sistema de EBR. De acuerdo con la presente invención, un reactor o más producen reactivos necesarios para la descontaminación de sitios contaminados mediante el uso de una combinación de descomposición química y biológica de los compuestos contaminantes. El reactor de EBR produce los reactivos en electroceldas instaladas por separado y sustancialmente independientes. Tres tipos de electroceldas funcionan en el sistema de la invención como se explicará más adelante. De estas celdas, dos tipos producen reactivos de Fenton, mientras que la tercera produce oxígeno disuelto. Ejemplos de electrodos que pueden instalarse en las electroceldas son: titanio recubierto con diamante dopado, titanio recubierto con IrO_2 y Ta_2O_5 , y hierro.

20 De acuerdo con una realización de la presente invención, un controlador computarizado regula el funcionamiento de las electroceldas instaladas en un reactor, como se define en una secuencia predeterminada de etapas y entradas de datos. Este sistema facilita un control dinámico sobre la producción de los reactivos necesarios para una combinación de descomposición química y biológica de compuestos contaminantes.

25 El diagrama de flujo de la Figura 1 demuestra un protocolo para la descontaminación de un contaminado de acuerdo con un aspecto de la presente invención.

El protocolo comienza realizando un estudio de los compuestos químicos y las poblaciones de microorganismos existentes en el sitio, se presta especial atención a los metales, sobre todo los iones de hierro.

30 Los datos del estudio se envían al controlador computarizado del EBR, después de su instalación en el sitio 10. En esta etapa, el sistema comienza a recopilar mediciones de parámetros como el potencial de oxidación-reducción (POR), la densidad de corriente, la conductividad, pH y temperaturas **20**.

35 A continuación, antes de que comience la descontaminación real, se lleva a cabo la etapa de configuración del sistema de EBR utilizando datos de: entradas del estudio del sitio y las mediciones preliminares **30**. Los valores objetivo de los parámetros que rigen la producción en el reactor de EBR se determinan en la etapa de configuración del sistema.

40 La descontaminación de un sitio contaminado de acuerdo con la presente invención incluye dos fases principales, a saber, la fase electroquímica y la fase biológica. La fase electroquímica incluye una etapa de producción en la que se producen oxígeno, peróxido de hidrógeno e iones de hierro. Los parámetros relevantes para el control sobre la producción de reactivos se miden durante la fase electroquímica. Los parámetros que tienen particular importancia son habitualmente: concentración de oxígeno, POR (potencial de oxidación-reducción), densidad de corriente, conductividad, pH y temperaturas.

45 En la primera etapa de la fase electroquímica, se produce peróxido de hidrógeno **40** por reacción de oxígeno disuelto con agua. Esta producción continúa hasta que las mediciones de oxígeno disuelto, POR, densidad de corriente y pH alcanzan sus valores objetivo como se define en la configuración del sistema.

50 En la siguiente etapa se producen iones de hierro **50**. Esta etapa comienza según lo dictado por la configuración del sistema. Las mediciones de POR, pH, densidad de corriente, conductividad y temperaturas son más importantes en esta etapa. La producción de iones de hierro continúa hasta que se alcanzan los valores objetivo para finalizar la etapa, tal como se define en la configuración del sistema.

55 La cantidad de iones de hierro producidos puede calcularse utilizando las ecuaciones de las leyes de electrólisis de Faraday y la medición de la densidad de corriente.

60 Como se ha mencionado en la sección de antecedentes, la presencia de iones de hierro permite una catálisis de una serie de reacciones de la formación de radicales hidroxilo ($\cdot\text{OH}$) a partir del peróxido de hidrógeno.

Los compuestos de hidrocarburos más cortos biodisponibles son habitualmente los productos de las reacciones de oxidación que tienen lugar entre los radicales hidroxilo y los compuestos de hidrocarburos contaminantes.

65 Antes de la producción de oxígeno requerida para los microorganismos en la fase de biorremediación, se miden las concentraciones de compuestos de hidrocarburos biodisponibles en el laboratorio. Los resultados de estas

mediciones se envían al controlador computarizado de EBR **60** que verifica la finalización de la descomposición electroquímica y que ahora pueda comenzar la producción de oxígeno **70**. Mientras no se complete la descomposición electroquímica, el EBR vuelve a la etapa de configuración del sistema, para determinar nuevos valores para los parámetros de control de producción. Posteriormente, se repiten las etapas de producción del peróxido de hidrógeno y los iones de hierro y se verifican nuevas pruebas de laboratorio para verificar que se haya completado la fase electroquímica.

Después de satisfacer las condiciones para la finalización de la descomposición electroquímica, la etapa de producción de oxígeno comienza y continúa hasta que las mediciones de oxígeno disuelto, POR, densidad de corriente y pH son las definidas para completar esta etapa, de acuerdo con la configuración del sistema **80**. De acuerdo con otra realización de la invención, los parámetros que determinan la duración de la etapa de producción de oxígeno se basan en datos con respecto a la tasa de consumo de oxígeno de los microorganismos como se revela en el estudio preliminar del sitio.

Como resultado de la presencia de peróxido de hidrógeno, la descomposición biológica puede ser insignificante durante la fase electroquímica. Sin embargo, cuando termina la producción de peróxido de hidrógeno y disminuye su concentración, la población de microorganismos se recupera. La producción de oxígeno por el EBR, promueve una aceleración de la proliferación de los microorganismos, lo que promueve la descomposición biológica **90**.

La biodegradación de los hidrocarburos combustibles, especialmente de BTEX, está limitada principalmente por la disponibilidad del aceptor de electrones, y puede continuar hasta que se consuman todos los contaminantes accesibles para los microorganismos. Sin embargo, según otra realización de la invención, se pueden aplicar varias técnicas para evaluar cuantitativamente la actividad de los microorganismos. Esas técnicas incluyen análisis de laboratorio de BTEX, MTBE, TBA, muestreo y medición de concentraciones de metabolitos y/o técnicas de diagnóstico molecular ambiental (EMD) tales como análisis de isótopos específicos de compuestos (CSIA) y/o sondeo de isótopos estables (SIP). Las mediciones que indican la actividad de los microorganismos se introducen al EBR y se utilizan para determinar la finalización de la descomposición biológica **110**. En caso de que se descubra que la descomposición biológica no se ha completado, se reanuda la etapa de producción de oxígeno.

Según otra realización de la invención, que no se muestra en la **Figura 1**, antes de reanudar la producción de oxígeno, se inserta una nueva configuración de valores objetivo para finalizar la etapa de producción de oxígeno con el fin de mejorar la proliferación de más poblaciones de microorganismos que son capaces de descomponer compuestos biodisponibles.

La **Figura 2** es un dibujo esquemático de un reactor de EBR **70** según una realización de la presente invención. El reactor consta de tres electroceldas que funcionan de forma independiente y cada una de ellas está controlada por un controlador computarizado **74**. Las tres electroceldas difieren entre sí en el tipo de electrodos que emplean: titanio recubierto con diamante dopado para la producción de peróxido de hidrógeno **83**, titanio recubierto de IrO_2 y Ta_2O_5 para la producción de oxígeno **86**, y hierro **89**. Según una realización de la presente invención, hay tres instrumentos de muestreo instalados en el EBR además del reactor de electrodos anterior para las mediciones de: temperatura **93**, pH **96** y concentración de oxígeno **99**.

De acuerdo con otra realización más de la invención, no mostrada en la **Figura 2**, se instalan instrumentos adicionales para más mediciones tales como POR, densidad de corriente y conductividad en el reactor.

Los datos de las mediciones se envían al controlador computarizado para su monitorización y para determinar el estado de descontaminación y se comparan con la configuración del sistema. Los tipos de datos adicionales utilizados para el control de la biorremediación y las electroceldas por el controlador computarizado son: la estequiometría de las reacciones de Fenton y la tasa de consumo de oxígeno de las poblaciones de microorganismos presentes en un sitio contaminado como se encuentra en el estudio preliminar del sitio.

Las mediciones de conductividad y temperatura pueden usarse para controlar la corriente eléctrica suministrada a las electroceldas de acuerdo con la configuración del sistema.

Según otro aspecto de realización más preferido de la invención, el EBR incluye una función para invertir la polaridad de los electrodos que están instalados en las electroceldas para limpiar los sedimentos que pueden acumularse en los electrodos.

Según otra realización más preferida de la invención, las alteraciones de la polaridad de los electrodos, durante la fase de descomposición química, se producen de acuerdo con intervalos de tiempo.

Los valores de POR superiores a 450 mv que son posibles durante la etapa de producción de peróxido de hidrógeno son perjudiciales para las poblaciones de microorganismos. Para mantener los valores de POR por debajo de 450 mv, durante la descomposición biológica, cada vez que el valor medido de POR alcanza el umbral de 450 mv, el controlador EBR altera la polaridad de los electrodos y, por lo tanto, causa una reducción en los valores medidos de POR. Según otra realización más preferida de la invención, los valores de POR que se mantienen durante la

descomposición biológica se mantienen entre 150 y 450 mvs.

5 La **Figura 3** es una ilustración esquemática que muestra algunas características estructurales del EBR **100** de acuerdo con un aspecto de la presente invención donde el reactor de EBR **105** está instalado en un pozo **110** perforado en un sitio contaminado como el agua subterránea **115**.

10 La **Figura 4** es una ilustración esquemática que muestra algunas características estructurales del EBR de acuerdo con otro aspecto de la presente invención **120**, en el que el reactor de EBR **130** está instalado sobre el suelo **125** y donde los reactivos producidos por el reactor se están introduciendo desde el reactor mediante una bomba **135** a través de las tuberías **140**, **142** y **145** hasta los pozos **150** y **155**. El equipo de medición se puede instalar en el reactor, en los pozos o en una tubería de retorno desde los pozos de regreso al reactor (no se muestra en la ilustración).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sistema de electrobiorremediación (EBR) para sitios contaminados, que implementa modos de descomposición química y biológica en los compuestos contaminantes, comprendiendo dicho sistema:
- al menos un reactor (70) para la producción *in situ* de reactivos requeridos para dichos modos de descomposición, dicho al menos un reactor (70) incluye al menos tres tipos de electroceldas sustancialmente independientes, en donde el primer tipo (83) se utiliza para producir peróxido de hidrógeno, el segundo tipo (89) se usa para producir iones de hierro y el tercer tipo (86) se usa para producir oxígeno disuelto;
 - 10 • al menos un instrumento de medición de POR; y
 - un controlador computarizado (74) que recibe lecturas de dicho instrumento de medición de POR, dicho controlador regula el POR dentro de un intervalo de soporte para la actividad de los microorganismos utilizando un mecanismo que altera la polaridad entre los electrodos que están instalados en dicho tercer tipo de electroceldas (86) durante dicho modo de descomposición biológica, dicho mecanismo altera dicha polaridad cada vez que dichas lecturas de POR alcanzan valores predefinidos.
- 15 2. El EBR de la reivindicación 1 en el que dicho primer tipo de electroceldas (83) comprende al menos dos electrodos recubiertos de titanio dopado con diamante, dicho segundo tipo de electroceldas (89) comprende al menos dos electrodos de hierro y dicho tercer tipo de electroceldas (86) comprende al menos dos electrodos de IrO₂ y Ta₂O₅ recubiertos de titanio.
- 20 3. El EBR de la reivindicación 1, que comprende además instrumentos de muestreo para medir la temperatura, el pH y la concentración de oxígeno.
- 25 4. El EBR de la reivindicación 3 que comprende además instrumentos para las mediciones de densidad de corriente y conductividad.
5. El EBR de la reivindicación 1, en el que dicho controlador altera dicha polaridad para mantener el POR por debajo de 450 mv durante dicha descomposición biológica.
- 30 6. El EBR de la reivindicación 1 (74) en el que dicho controlador altera dicha polaridad para mantener el POR entre 150 mv y 450 mv.
7. El EBR de la reivindicación 1 incluye, además, un mecanismo que altera dicha polaridad de dichos electrodos para limpiar sedimentos.
- 35 8. Un método para la descontaminación de un sitio contaminado mediante la implementación de una combinación de modos de descomposición química y biológica (90) en los compuestos contaminantes, mediante el uso de un sistema de electrobiorremediación (EBR), en donde dicho EBR comprende al menos un reactor (70), en donde dicho al menos un reactor (70) incluye al menos tres tipos de electroceldas sustancialmente independientes, en donde el primer tipo (83) se utiliza para producir peróxido de hidrógeno, el segundo tipo (89) se utiliza para producir iones de hierro y el tercer tipo (86) se utiliza para producir oxígeno disuelto, comprendiendo dicho método:
- 45 - realizar un estudio de los compuestos químicos y las poblaciones de microorganismos existentes en dicho sitio para producir datos;
 - cargar dichos datos a un controlador computarizado (10);
 - cargar a dicho controlador computarizado también datos obtenidos de mediciones (20) realizadas por instrumentos instalados en dicho EBR, dichos datos incluyen al menos mediciones de pH, POR y temperaturas;
 - 50 - establecer valores objetivo para dichas mediciones y entradas de datos que rigen la producción por dicho reactor de EBR (30), dichos valores objetivo incluyen valores medidos y datos de análisis de laboratorio;
 - regular el funcionamiento de dicho EBR por dicho controlador computarizado de acuerdo con una secuencia programada almacenada, y dicha entrada de datos, mediciones y valores objetivo;
 - producir reactivos de Fenton mediante dicho reactor de EBR (40, 50);
 - producir oxígeno disuelto por dicho reactor de EBR (80); y
 - 55 - mantener un intervalo predefinido de POR alterando la polaridad de los electrodos que están instalados en dicho tercer tipo de electroceldas (86).
9. Método según la reivindicación 8, en el que dicha alteración de la polaridad sirve para mantener el POR entre 150 mv y 450 mv.
- 60

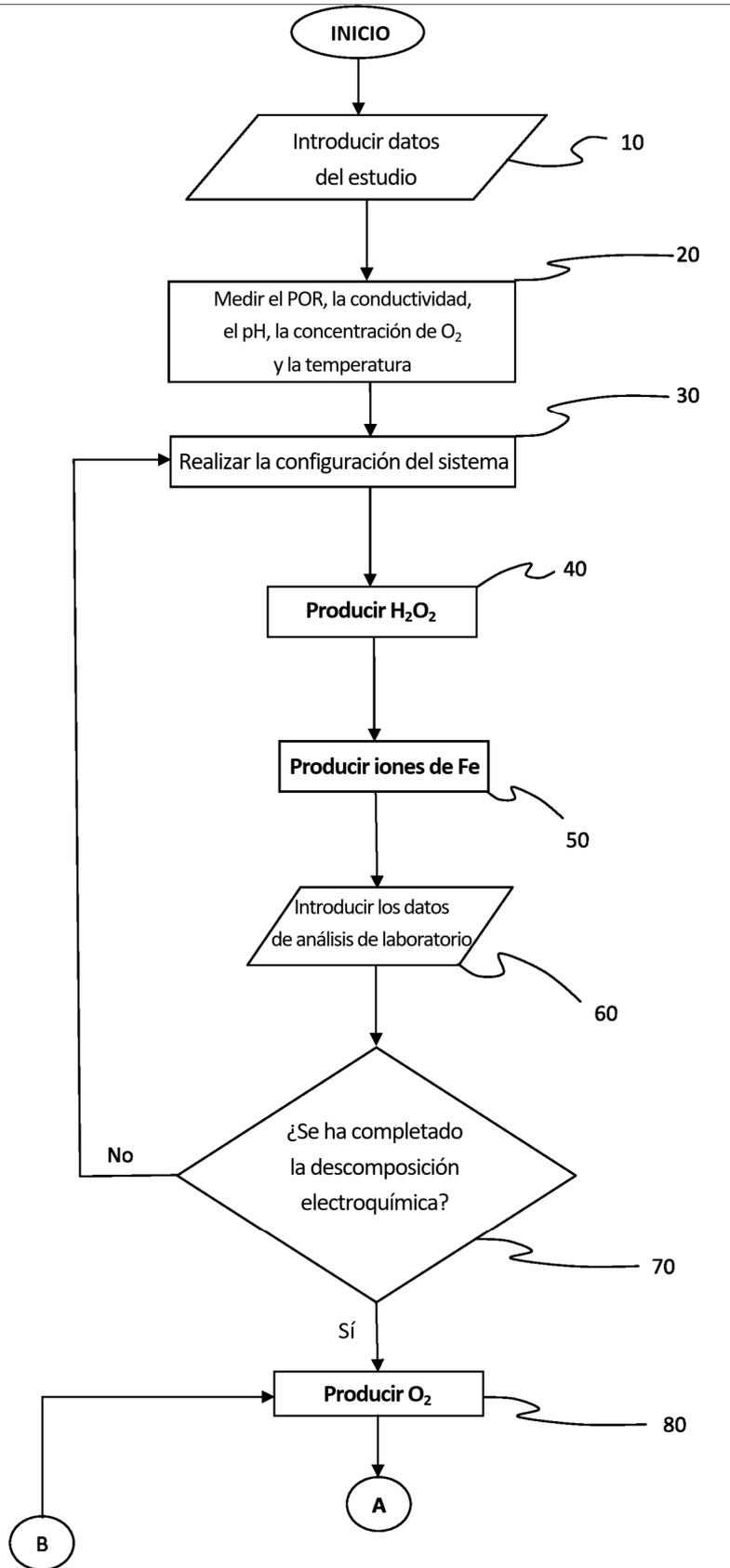


Figura 1A

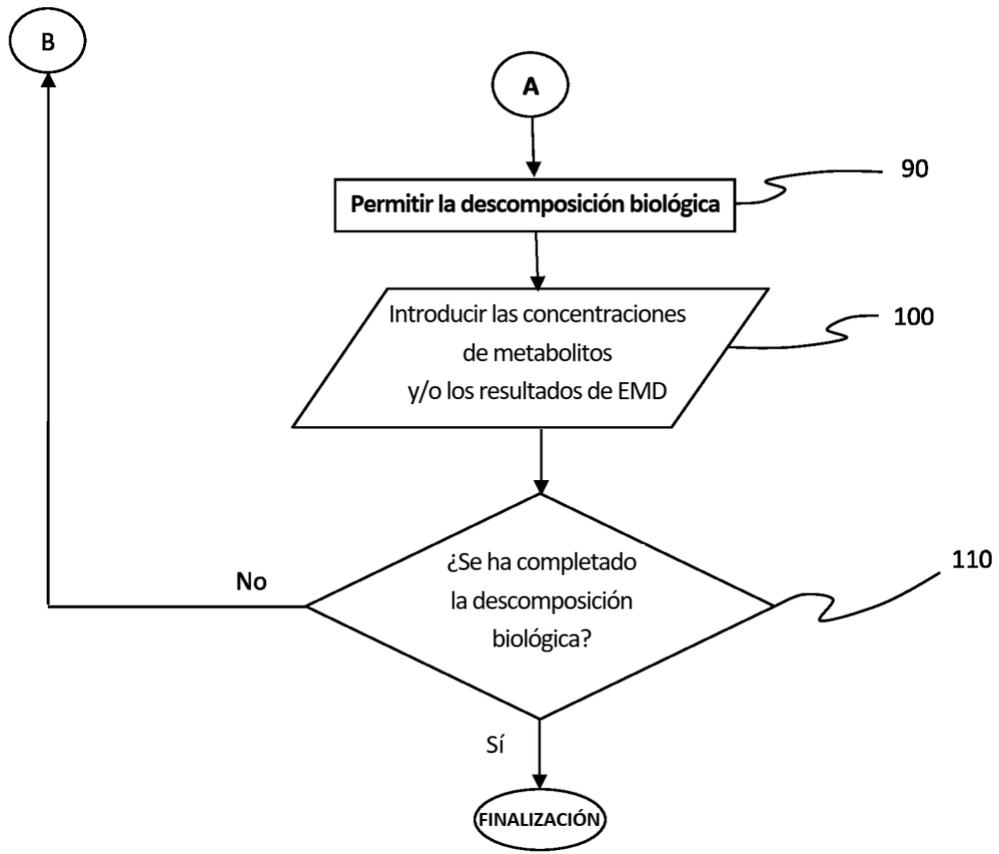


Figura 1B

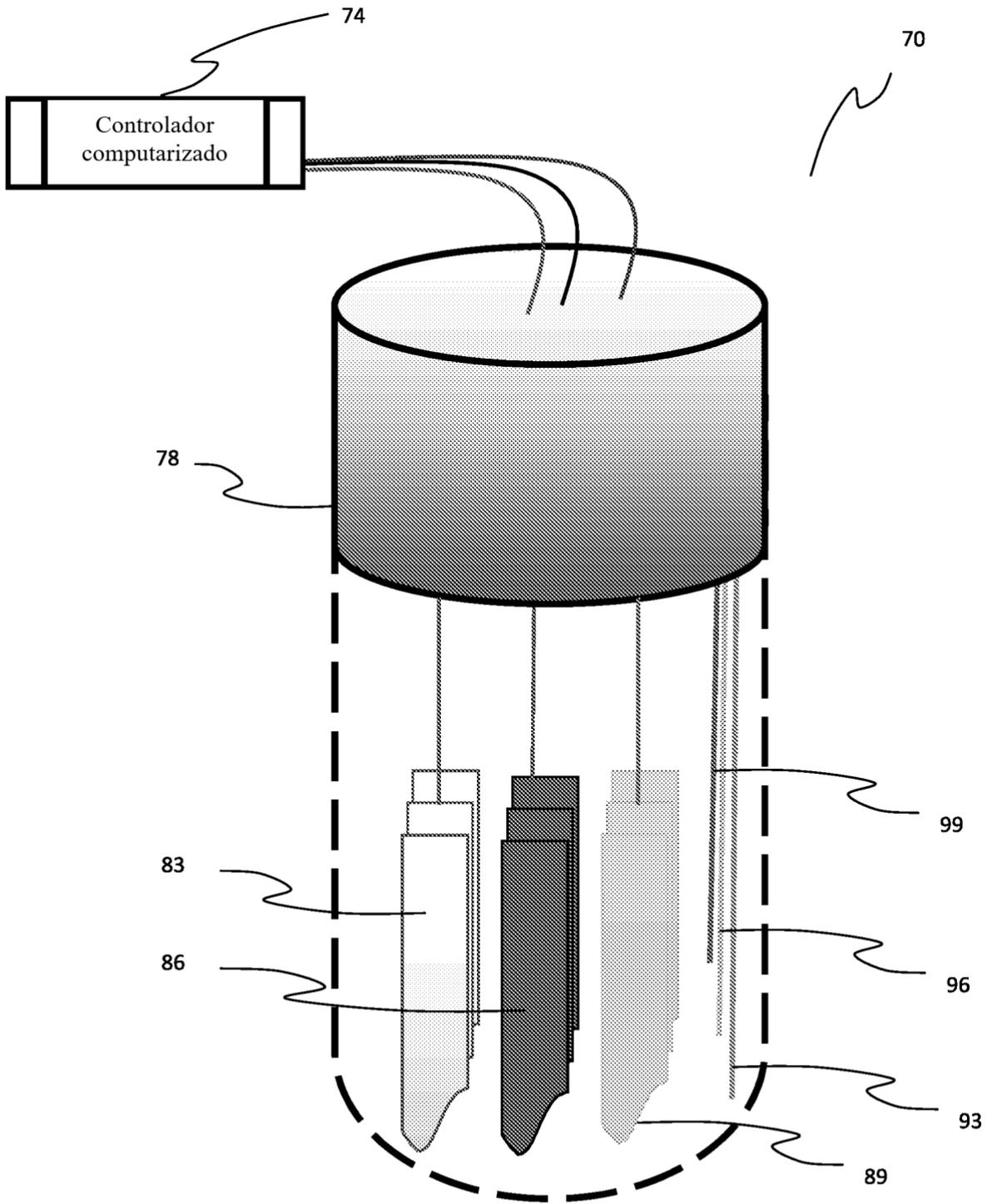


Figura 2

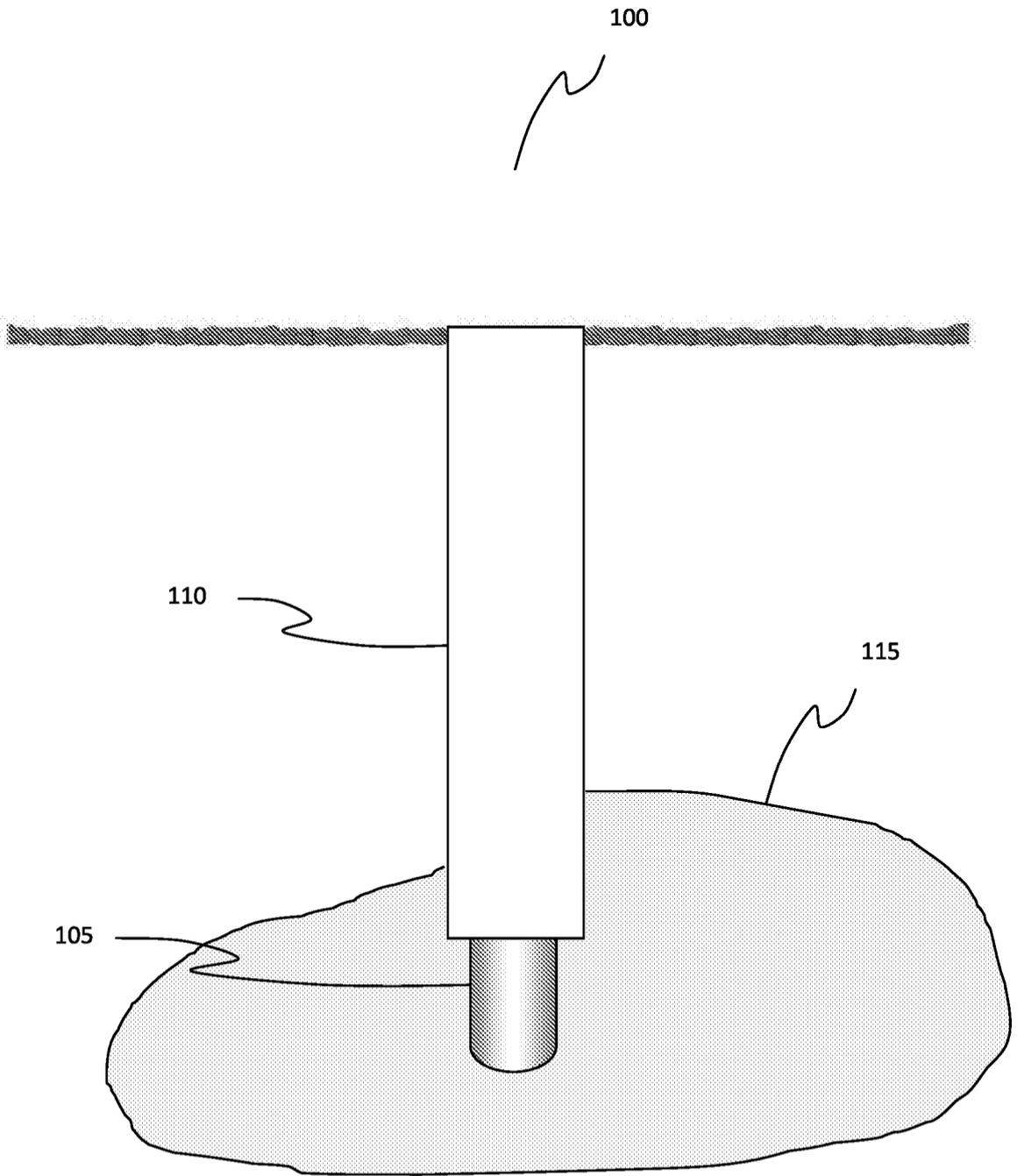


Figura 3

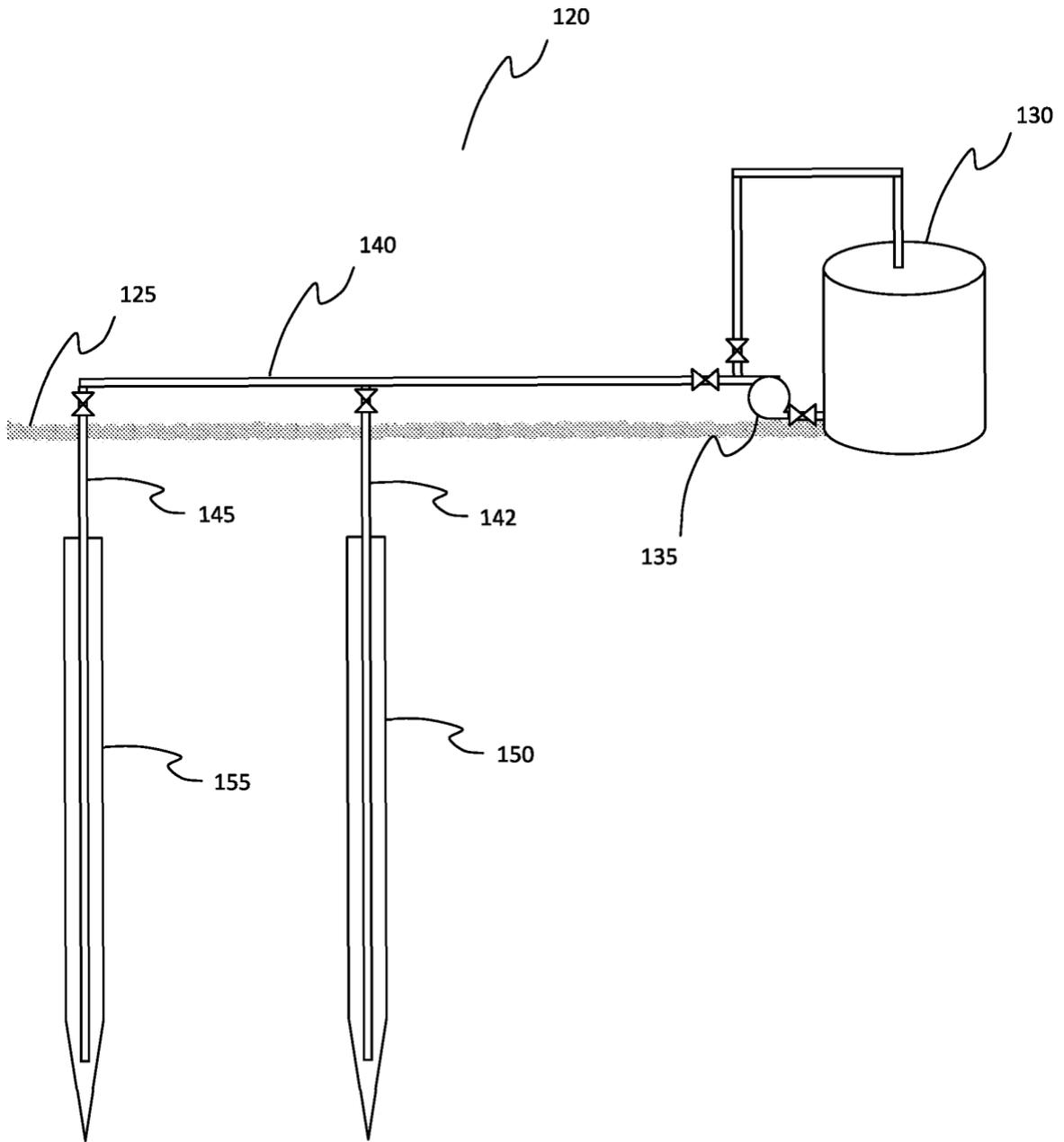


Figura 4

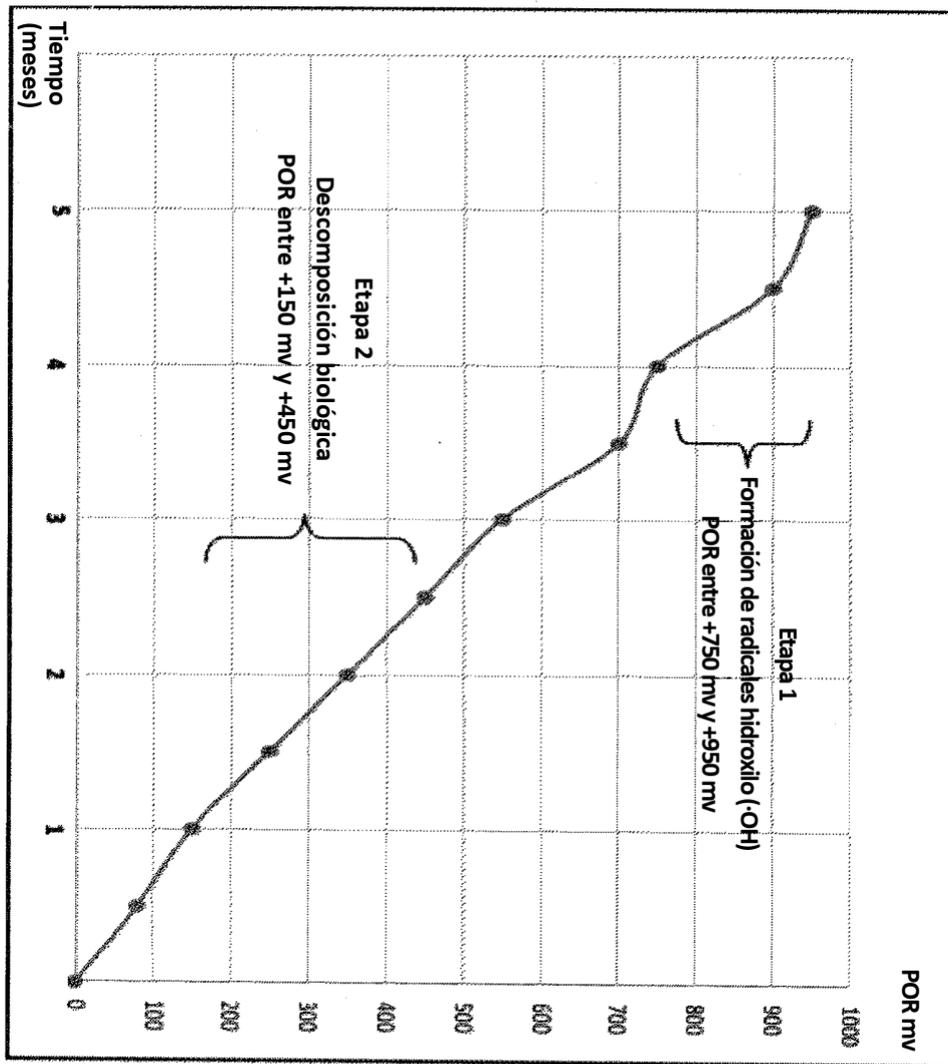


Figura 1

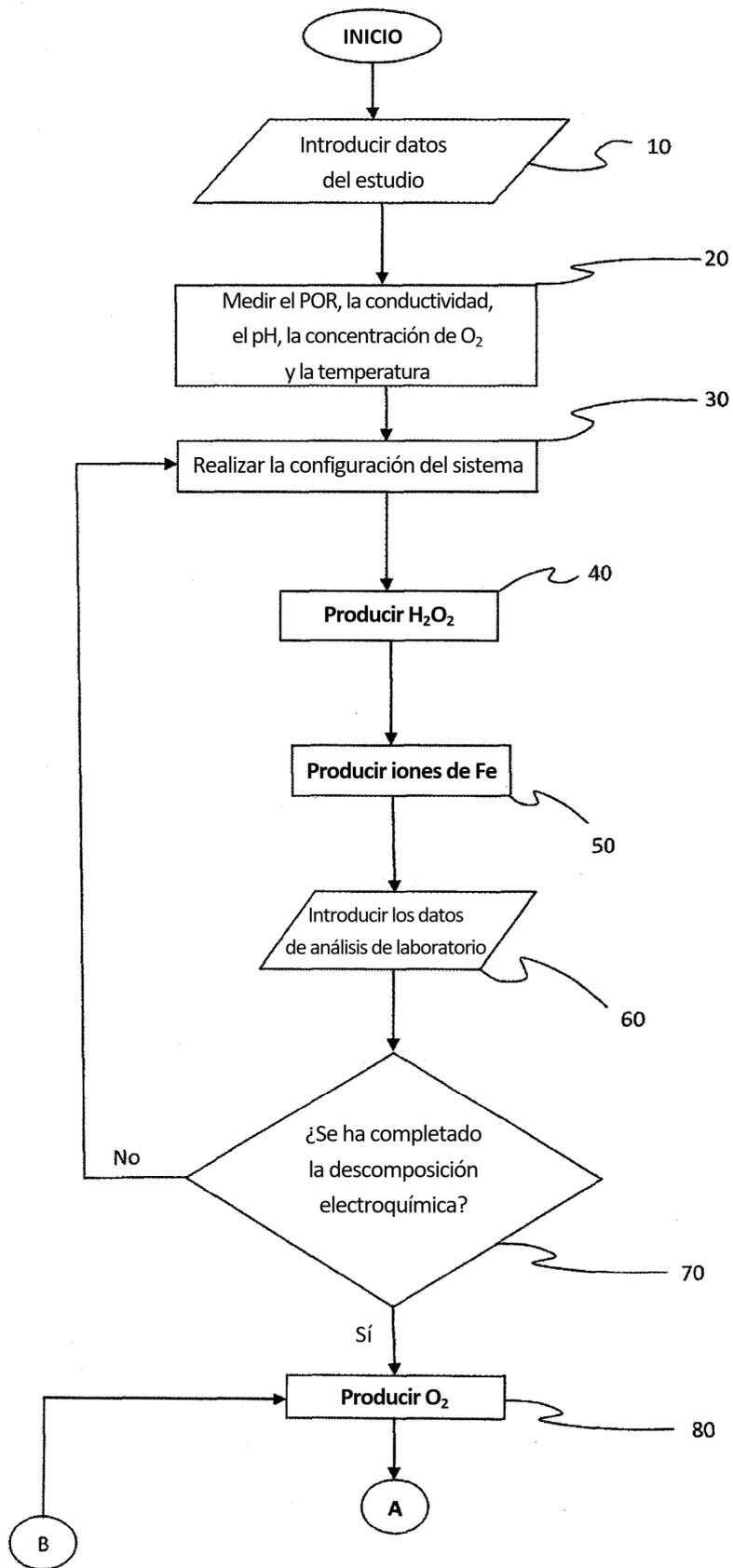


Figura 2A

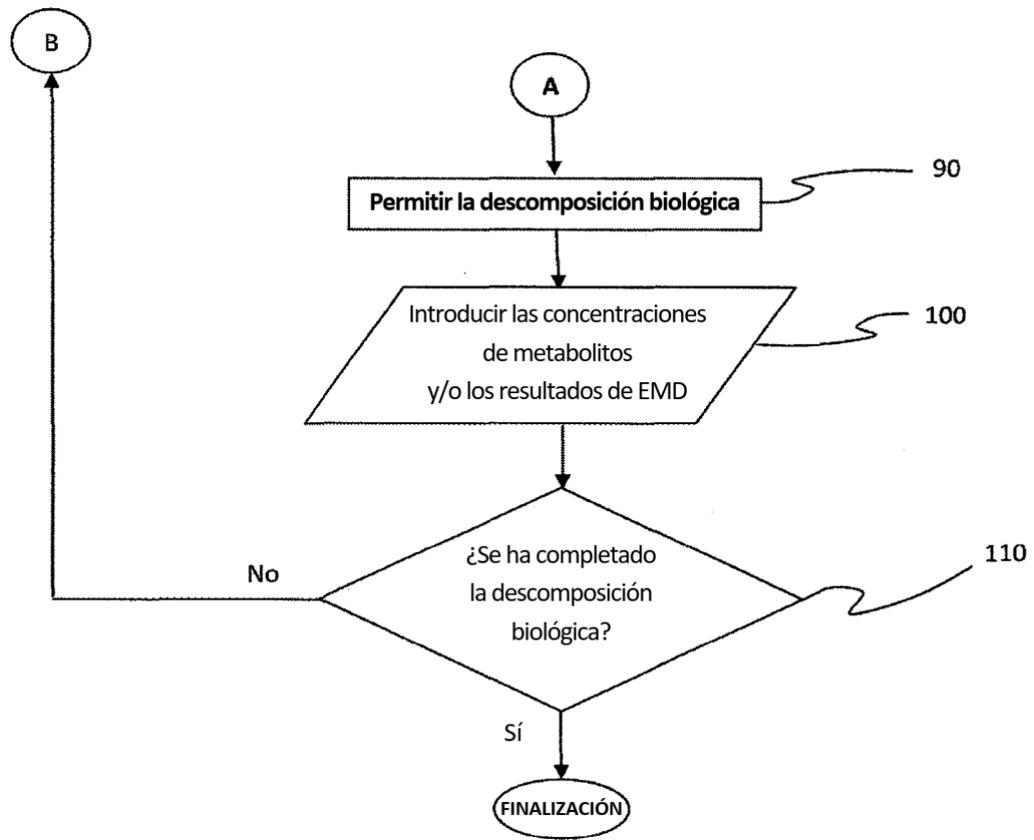


Figura 2B

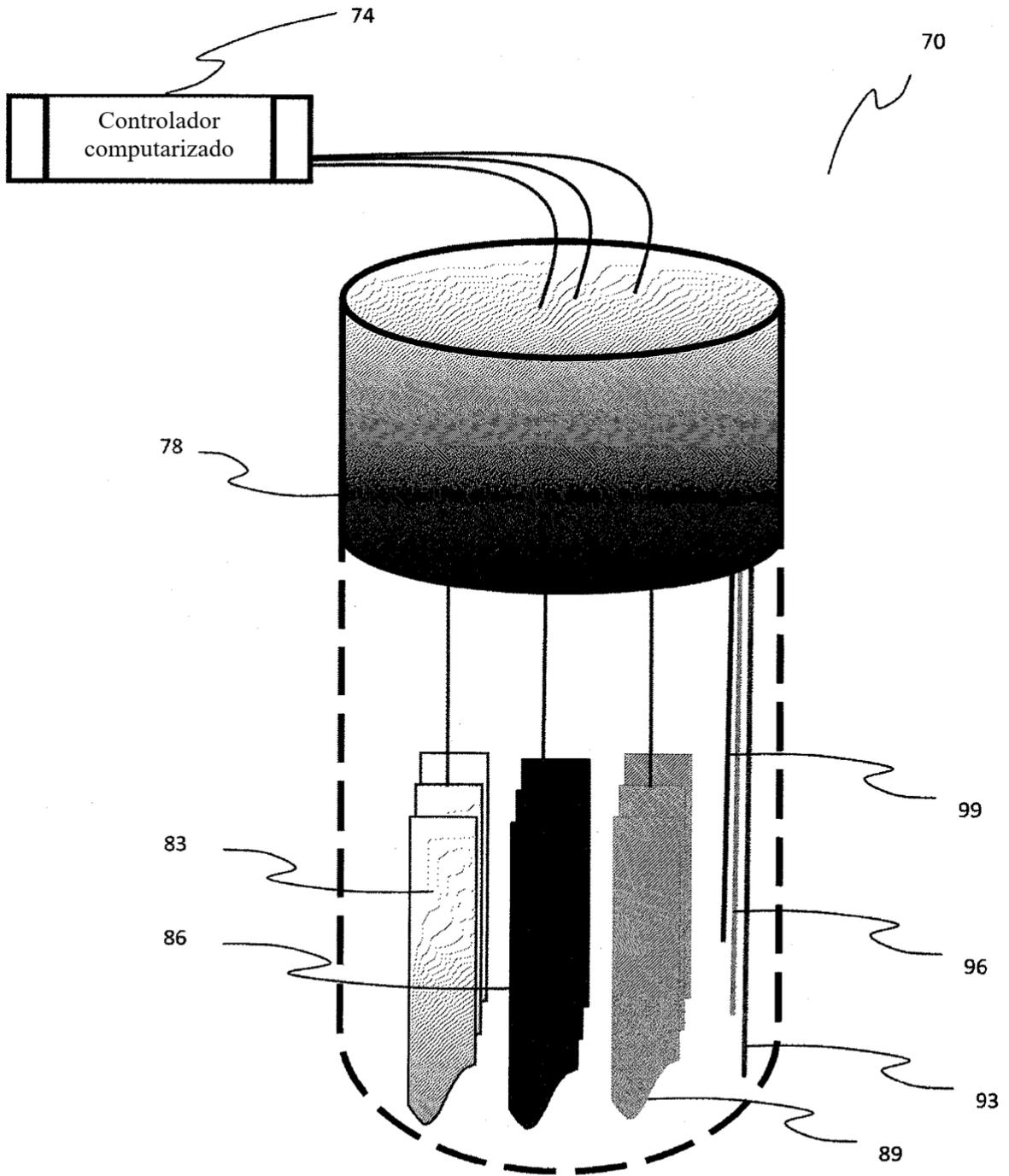


Figura 3

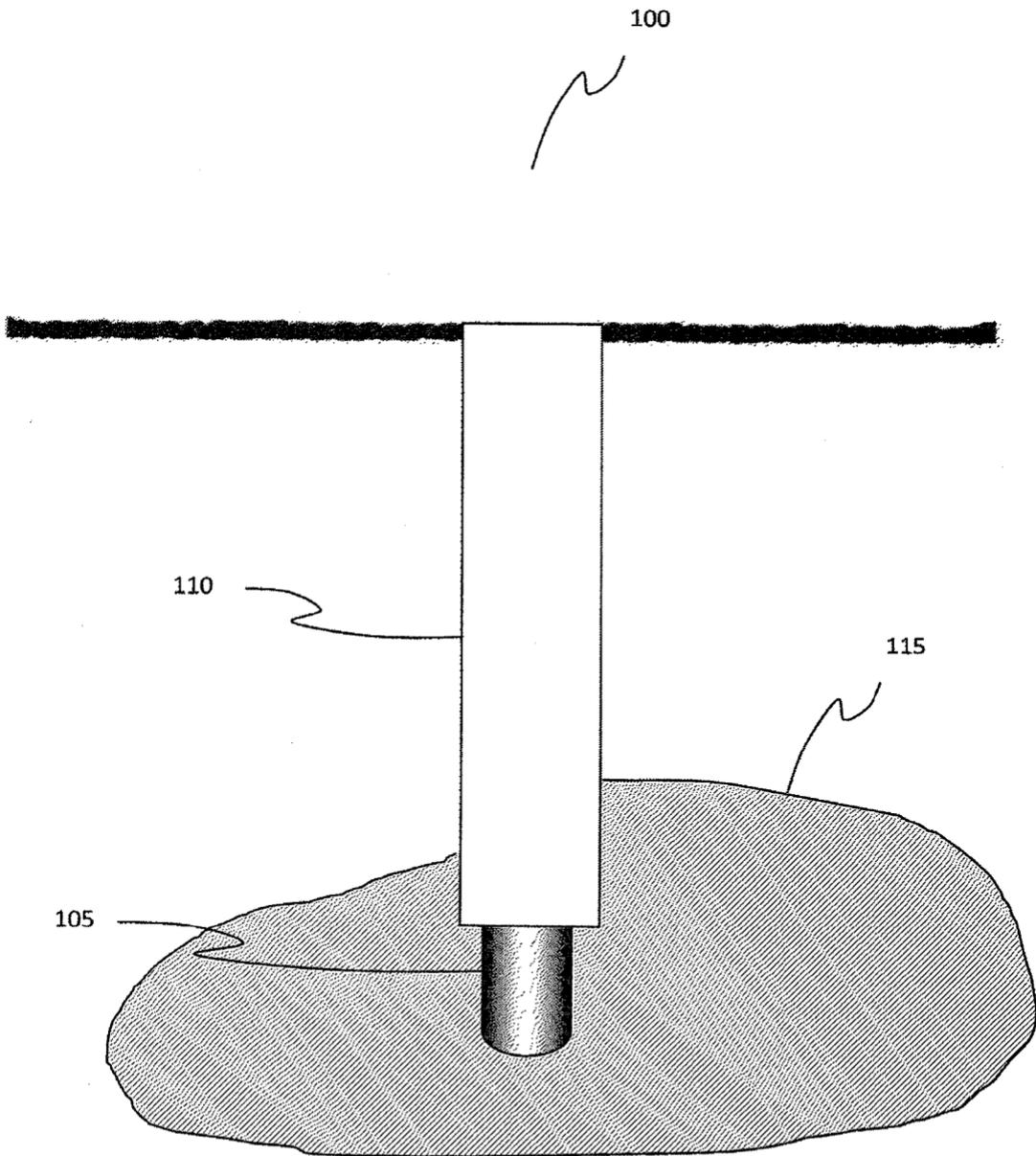


Figura 4

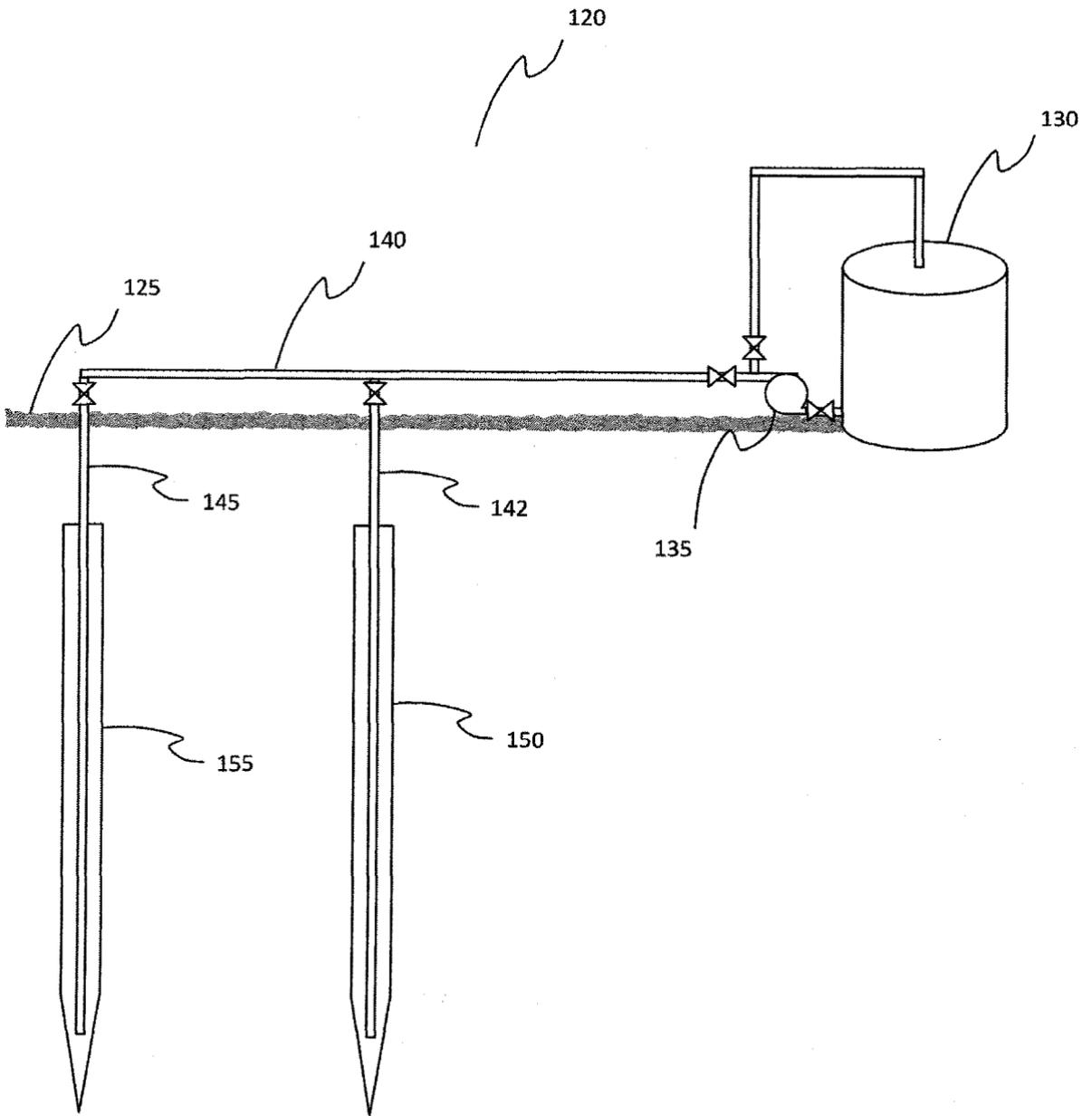


Figura 5