

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 754 812**

51 Int. Cl.:

B01J 20/32	(2006.01)	C02F 103/06	(2006.01)
B01J 20/20	(2006.01)	C02F 3/10	(2006.01)
B01J 37/16	(2006.01)	C02F 3/28	(2006.01)
B09C 1/00	(2006.01)	C02F 3/34	(2006.01)
B09C 1/08	(2006.01)	B01J 37/08	(2006.01)
C02F 1/28	(2006.01)	B01J 35/10	(2006.01)
C02F 1/70	(2006.01)	B01J 20/30	(2006.01)
C02F 101/10	(2006.01)	B01J 20/02	(2006.01)
C02F 101/32	(2006.01)	B01J 21/18	(2006.01)
C02F 101/36	(2006.01)	B01J 23/745	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2003 PCT/US2003/020735**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2004 WO04007379**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2003 E 03764339 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **02.11.2022 EP 1521723**

54 Título: **Composiciones para la eliminación de hidrocarburos e hidrocarburos halogenados de entornos contaminados**

30 Prioridad:

12.07.2002 US 194946

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

30.01.2023

73 Titular/es:

**REMEDICATION PRODUCTS, INC. (100.0%)
6390 Joyce Drive, Suite 150 West
Golden, CO 80403, US**

72 Inventor/es:

**NOLAND, SCOTT y
ELLIOTT, BOB**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 754 812 T5

DESCRIPCIÓN

Composiciones para la eliminación de hidrocarburos e hidrocarburos halogenados de entornos contaminados

5 **Campo de la invención**

[0001] La presente invención se refiere a métodos para preparar catalizadores en soporte, así como el uso de tales catalizadores para el saneamiento *in situ* de aguas subterráneas y/o suelos contaminados con hidrocarburos halogenados.

10

Descripción del estado de la técnica

[0002] Debido a la inquietud cada vez mayor sobre la protección del medio ambiente y la salud y seguridad públicas, la identificación y eliminación de materiales contaminantes en el medio ambiente –y especialmente en el abastecimiento de agua subterránea– se ha convertido en una de las mayores preocupaciones sobre el medio ambiente en la actualidad. Tras años de vertidos no regulados de materiales peligrosos, el agua subterránea en muchas zonas está gravemente contaminada, lo que plantea riesgos significativos para la salud y causa daños considerables en el ecosistema local. En consecuencia, en los últimos años se ha hecho un gran hincapié en la limpieza y el saneamiento de aguas subterráneas contaminadas y el entorno que rodea a los vertederos, lo que ha dado lugar a la creación de un nuevo sector, el de la limpieza y saneamiento medioambiental. Sin embargo, las tecnologías convencionales que se utilizan en la actualidad para el saneamiento de lugares contaminados resultan a menudo muy costosas, pueden requerir años para llevarse a cabo y no son siempre eficaces.

[0003] Debido al uso generalizado de disolventes clorados e hidrocarburos del petróleo, en muchos lugares del mundo se han encontrado aguas subterráneas contaminadas. Los disolventes clorados, como el tricloroetano (TCE) y el percloroetileno (PCE), se utilizan para fines como la limpieza en seco, y como desengrasantes y detergentes en diversos sectores. Entre los hidrocarburos del petróleo que se suelen encontrar en las aguas subterráneas se incluyen los componentes de la gasolina, como el benceno, el tolueno, el etilbenceno y el xileno. Otros contaminantes comunes de las aguas subterráneas incluyen el naftaleno y los disolventes clorados. Otros contaminantes del suelo y las aguas subterráneas comprenden los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) que se originan durante la combustión, la coquización de la hulla, el refinado de petróleo y las operaciones de tratamiento de la madera; y los bifenilos policlorados (BPC), que en el pasado se usaban de forma generalizada en transformadores eléctricos, condensadores y para diversos otros fines industriales, pesticidas y herbicidas.

[0004] Se han utilizado diversos métodos *ex situ* e *in situ* para el tratamiento, el saneamiento o el vertido de suelos contaminados. Los métodos *ex situ* por lo general incluyen la eliminación permanente del suelo contaminado a un vertedero seguro, la incineración, el tratamiento térmico indirecto, la aireación, la ventilación y la inducción de aire. La eliminación de suelos contaminados a vertederos ya no constituye una alternativa atractiva a causa de los elevados costes de excavación, transporte y vertido, y debido a la posibilidad de responsabilidades civiles subsidiarias. La incineración y el tratamiento térmico indirecto se pueden llevar a cabo sobre el terreno o en otro lugar, pero en cualquier caso se ha de realizar la excavación, la manipulación y el tratamiento de sustancialmente todos los suelos contaminados, así como de importantes cantidades del suelo adyacente a los suelos contaminados. A continuación, los suelos se deben transportar a la planta de tratamiento, o el aparato de tratamiento se debe instalar sobre el terreno. Otras técnicas complejas y costosas que se han utilizado suponen la excavación y el tratamiento de los suelos contaminados mediante operaciones unitarias de pasos múltiples para separar los contaminantes del suelo y recuperar el suelo.

[0005] Entre los métodos y tecnologías adicionales ya existentes de saneamiento se incluyen los métodos de “bombeo y tratamiento”, en los que se bombea el agua subterránea contaminada a la superficie y se sana por medios químicos, o se hace pasar el agua subterránea por un biorreactor y, a continuación, se reinyecta en las aguas subterráneas. Un proceso como este por lo general se lleva a cabo durante un período de tiempo prolongado, normalmente de uno a diez años o superior. Un tratamiento de saneamiento habitual para aguas subterráneas contaminadas con hidrocarburos clorados supone el bombeo de agua de un pozo o acuífero, la volatilización de los contaminantes en una torre de separación por aire y el transporte del agua descontaminada a su lugar de origen. Un tipo de saneamiento ambiental relacionado es el método de “excavar y arrastrar”, en el que los suelos contaminados se extraen y, a continuación, se someten a tratamiento o se desechan en un vertedero.

[0006] El mayor problema con los sistemas de bombeo y tratamiento es que, con el tiempo, se vuelven cada vez más ineficaces, por lo que las concentraciones residuales se estabilizan. Cuando esto ocurre, se dice que el sistema se ha «estancado» y apenas se pueden obtener beneficios adicionales. Además, a menudo también se forman canales, por lo que se crean grandes focos de contaminación y frecuentemente se produce un efecto de rebote después de desconectar las bombas.

[0007] Se ha evaluado una amplia gama de materiales y métodos para el saneamiento *in situ* [de lugares contaminados con] hidrocarburos clorados, entre los que figuran el hierro de valencia cero (Fe0), el permanganato de

65

potasio y el peróxido de hidrógeno. El Fe0 disminuye la toxicidad de los hidrocarburos clorados mediante una deshalogenación reductora, es decir, reemplazando los sustituyentes de cloro con átomos de hidrógeno. En este método, las paredes reactivas se construyen excavando una zanja a través de la trayectoria de migración del penacho y rellenándola con limaduras de hierro. Se utilizan tablestacas o algún otro medio para dirigir el flujo de agua subterránea con el fin de dirigir el agua subterránea contaminada a través de la pared de limaduras. Los hidrocarburos clorados reaccionan con el hierro elemental a medida que el agua subterránea fluye a través de la pared, e, idealmente, agua limpia sale por el lado de la pared con pendiente descendiente. La desventaja del método de la pared reside en la dificultad de introducir grandes volúmenes de material reactivo sólido, como, por ejemplo, partículas de hierro, a profundidades útiles. Los métodos convencionales de excavación por lo general limitan la profundidad práctica de trabajo a unos 9,15 metros (30 pies), mientras que los contaminantes de las aguas subterráneas se encuentran a profundidades que pueden alcanzar los 91,5 metros (300 pies).

[0008] Los materiales de liberación de oxígeno (ORM, por sus siglas en inglés) son composiciones como el peróxido de magnesio intercalado que liberan oxígeno lentamente y facilitan la degradación aeróbica de los contaminantes hidrocarbonados *in situ*. Los ORM son más eficaces cuando se utilizan para una operación de pulido después de que un sistema mecánico se haya estancado, y son menos eficaces en lugares nuevos donde no se han aplicado otras medidas de saneamiento. Los ORM poseen el inconveniente de ser caros y de que se requieren grandes cantidades para lograr una oxidación completa. Además, a menudo se requieren tratamientos múltiples con el fin de lograr los objetivos fijados de saneamiento, y pueden ser necesarios dos o tres años para completar el proceso.

[0009] El Hydrogen Release Compound® (HRC) constituye una opción alternativa para el saneamiento *in situ* de [lugares contaminados con] hidrocarburos clorados en condiciones anaeróbicas mediante deshalogenación reductora. Cuando entra en contacto con humedad del subsuelo, el HRC® se hidroliza, liberando lentamente ácido láctico. Los microbios anaerobios autóctonos (como, por ejemplo, los acetógenos) metabolizan el ácido láctico, lo que da lugar a concentraciones bajas constantes de hidrógeno disuelto. A continuación, otros microbios del subsuelo (deshalogenadores reductores) utilizan el hidrógeno resultante para eliminar los átomos de cloro de las moléculas de disolvente y posibilitar una degradación biológica adicional. El HRC® se inyecta en el entorno afectado bajo presión y cada tratamiento dura aproximadamente de seis a nueve meses. Al igual que los ORM, el HRC® es costoso, y se necesitan grandes cantidades para lograr una degradación completa. Además, a menudo se requieren tratamientos múltiples con el fin de alcanzar los objetivos fijados de saneamiento, y pueden ser necesarios dos o tres años para completar el proceso.

[0010] Otra tecnología incipiente de saneamiento es el «biosaneamiento», en la que microorganismos naturales o modificados genéticamente se aplican a lugares contaminados, como aguas subterráneas, suelos o rocas. En esta técnica, se desarrollan cepas especializadas de bacterias que metabolizan diversos hidrocarburos, como gasolina, petróleo crudo u otros contaminantes hidrocarbonados, y los reducen gradualmente a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, dicho saneamiento bacteriano requiere que las bacterias y los hidrocarburos entren en estrecho contacto en las condiciones en que las bacterias actúan para metabolizar los hidrocarburos. Esto requiere un gran trabajo y esfuerzo para esparcir las bacterias en el suelo y, a continuación, trabajar y volver a trabajar continuamente el área contaminada, removiendo y labrando el suelo, hasta que las bacterias hayan entrado en contacto sustancialmente con todas las partículas de hidrocarburos contaminadas. Un inconveniente adicional consiste en el esparcimiento ineficaz de las bacterias inyectadas debido a la obstrucción alrededor de los pozos causada por la adsorción y la proliferación de bacterias alrededor de los pozos.

[0011] Las tecnologías mencionadas anteriormente tienen en común uno o más de los siguientes inconvenientes: (1) Se requieren períodos prolongados de tiempo para lograr una reducción constante en las concentraciones de contaminantes; (2) Aunque se pueden lograr reducciones, rara vez se alcanzan los objetivos o estándares normativos de saneamiento para suelos y aguas subterráneas; (3) El rendimiento es irregular y depende en gran medida de las condiciones del lugar y de las concentraciones de contaminantes; (4) En lo que respecta a los sistemas activos, los contaminantes a menudo se eliminan de una formación (por ejemplo, aguas subterráneas) y, a continuación, se liberan en otra, como, por ejemplo, aire. Por consiguiente, los contaminantes no se destruyen, sino que simplemente se transportan desde un lugar a otro; (5) En lo que respecta a los sistemas pasivos para el tratamiento de disolventes clorados, a menudo se liberan subproductos que son más tóxicos que los contaminantes originales, lo que temporalmente da lugar a una situación más preocupante que la que existía con anterioridad al tratamiento.

[0012] En la solicitud de patente WO 95/29129 se da a conocer un método de tratamiento de aguas subterráneas que comprende el paso de agua a través de un lecho de hierro granular y el uso de un circuito eléctrico.

[0013] En la patente de EE. UU. n.º 4.478.954 se da a conocer un método de hacer reaccionar monóxido de carbono e hidrógeno para formar alcoholes e hidrocarburos ligeros.

[0014] En la patente de EE. UU. n.º 5.534.154 se da a conocer el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos halogenados, en el que el agua se pasa a través de una mezcla de carbón activado y limaduras de hierro.

[0015] En la patente de EE. UU. n.º 5.733.067 se da a conocer un método para el saneamiento de aguas subsuperficiales y subterráneas contaminadas, en el que se utilizan láminas química o biológicamente reactivas.

5 [0016] En la publicación de Jones *et al.*, J. Phys. Chem., 1986, 90, 4832-4839, se dan a conocer los efectos de tamaño del cristalito y el soporte en la actividad/selectividad del Fe/carbón para la hidrogenación del CO.

[0017] En la publicación de Leng y Pinto, Carbon, 1997, Vol. 35, n.º 9, 1375-1385, se dan a conocer los efectos de las propiedades de superficie de los carbones activados en el perfil de adsorción de compuestos aromáticos seleccionados.

10 [0018] En la publicación de Wang y Zhang, Environ. Sci. Technol., 1997, Vol. 31, n.º 7, 2154-2156, se dan a conocer partículas de hierro nanométricas para la dechloración rápida y completa de TCE y BPC.

15 [0019] En la publicación de Pinna, Catalysis Today, 1998, 41, 129-137, se dan a conocer métodos para la preparación de catalizadores metálicos en soporte.

[0020] Sigue existiendo una necesidad de procesos de saneamiento para sanear eficazmente aguas subterráneas y/o suelos contaminados con hidrocarburos y/o hidrocarburos halogenados, que sean rápidos, rentables y que no liberen subproductos tóxicos en el suelo, el aire o las aguas subterráneas.

20 RESUMEN DE LA INVENCION

[0021] La presente invención proporciona métodos para preparar catalizadores en soporte, así como el uso de dichos catalizadores en el saneamiento *in situ* de suelos y/o aguas subterráneas, que pueden disminuir rápidamente las concentraciones de contaminantes a los estándares normativos de saneamiento. Los catalizadores en soporte preparados según el método de la invención funcionan en diversas condiciones del suelo y aguas subterráneas, y se pueden aplicar al saneamiento de [lugares contaminados con] diversos contaminantes. El uso de los catalizadores en soporte que se pueden obtener mediante el método de esta invención no libera subproductos tóxicos al suelo, las aguas subterráneas o el aire, ni repercute en las propiedades del suelo ni en la calidad de las aguas subterráneas. Los catalizadores en soporte preparados según el método de esta invención son rentables, pues permanecen activos durante un período prolongado de tiempo, de manera que solo hay que realizar un único tratamiento.

25 [0022] Por consiguiente, un aspecto de esta invención proporciona la reivindicación 1. Tal catalizador en soporte, cuando se añade a un lugar como aguas subterráneas y/o suelos contaminados con uno o más hidrocarburos halogenados, adsorbe los hidrocarburos halogenados y los reduce a subproductos menos inocuos.

[0023] Un segundo aspecto de esta invención proporciona un catalizador en soporte que se puede obtener mediante el método del primer aspecto de la invención para el saneamiento *in situ* de aguas subterráneas y/o suelos contaminados con un hidrocarburo halogenado.

35 [0024] Un segundo aspecto de esta invención proporciona el uso de un catalizador en soporte que se puede obtener mediante el método del primer aspecto de la invención, [donde] dicho catalizador en soporte, dado que se puede obtener mediante un método según el primer aspecto de la invención, comprende un adsorbente impregnado con hierro de valencia cero, donde el adsorbente puede adsorber los contaminantes hidrocarbonados halogenados y los subproductos intermedios que se producen por la degradación de los contaminantes, y donde el adsorbente es carbón activado.

[0025] También se da a conocer un método para el saneamiento de un entorno contaminado con hidrocarburos halogenados, que comprende añadir un catalizador en soporte de esta invención a uno o más lugares de dicho entorno contaminado, donde se logra la deshalogenación reductora de los compuestos hidrocarbonados halogenados.

40 [0026] También es de interés una composición para biosaneamiento que, cuando se añade a aguas y/o suelos contaminados con petróleo u otros hidrocarburos, adsorbe los hidrocarburos del suelo y/o el agua, y degrada los hidrocarburos. Más específicamente, esta puede ser una composición para biosaneamiento que comprende un adsorbente que puede adsorber dichos hidrocarburos, una mezcla de anaerobios facultativos que pueden metabolizar dichos hidrocarburos en condiciones sulfatorreductoras, un compuesto que contiene sulfato y que libera sulfatos a lo largo de un período de tiempo, y un sistema de nutrientes para favorecer la proliferación de dichos anaerobios, donde dicho sistema de nutrientes incluye un depurador de sulfuros.

45 [0027] También es de interés un método para el biosaneamiento de un entorno contaminado con hidrocarburos, que comprende añadir una composición para biosaneamiento de esta invención a uno o más lugares de dicho entorno contaminado, donde la mezcla de anaerobios facultativos metaboliza los contaminantes hidrocarbonados.

50 [0028] Las ventajas adicionales y características novedosas de esta invención quedarán expuestas en parte en la descripción y los ejemplos que se muestran a continuación, y en parte serán obvias para los expertos en la materia

tras el examen de los mismos o se comprenderán mediante la práctica de la invención. Los objetivos y ventajas de la presente invención se pueden materializar y lograr a través de los medios señalados en las reivindicaciones anexas, y en las combinaciones que en particular se indican en las mismas.

5 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0029] La invención se refiere a métodos para preparar los catalizadores en soporte, así como al uso de tales catalizadores para el saneamiento *in situ* de aguas subterráneas y/o suelos contaminados con hidrocarburos halogenados. Los catalizadores en soporte preparados mediante el método de esta invención pueden reducir las concentraciones de contaminantes rápidamente a los estándares normativos de saneamiento y pueden actuar en suelos y aguas subterráneas con diversas condiciones. El uso de los catalizadores en soporte preparados mediante el método de esta invención no libera subproductos tóxicos en los suelos, las aguas subterráneas o el aire, ni repercute en las propiedades de los suelos ni en la calidad de las aguas subterráneas. Los catalizadores en soporte preparados mediante el método de la presente invención permanecerán activos durante un período prolongado de tiempo, por lo que solo es necesario un único tratamiento. El uso de los catalizadores en soporte preparados mediante el método de la presente invención se puede aplicar al saneamiento de [lugares contaminados con] diversos contaminantes, y su rentabilidad es razonable en comparación con las medidas de saneamiento ya existentes.

[0030] Más específicamente, una realización de esta invención proporciona un método para preparar un catalizador en soporte para la deshalogenación reductora de hidrocarburos halogenados que comprende un adsorbente impregnado con hierro de valencia cero, donde el adsorbente tiene afinidad por los hidrocarburos halogenados. El adsorbente puede ser cualquier material que tenga afinidad por los hidrocarburos halogenados y, por lo tanto, pueda adsorberlos. Además, el adsorbente puede adsorber subproductos intermedios tóxicos producidos por la deshalogenación reductora de los contaminantes (por ejemplo, intermedios como el dicloroetano y subproductos intermedios de cloruro de vinilo procedentes de la descomposición del tricloroetano). El adsorbente proporciona un medio para concentrar los contaminantes en una nueva matriz con una elevada área superficial de hierro, como se explica en detalle en lo sucesivo. Los catalizadores en soporte preparados mediante el método de esta invención realizan el tratamiento de hidrocarburos halogenados en suelos y aguas subterráneas mediante la degradación de los contaminantes hidrocarbonados halogenados y sus subproductos intermedios tóxicos para dar subproductos inocuos (como, por ejemplo, etano, etino, etc.).

[0031] Los catalizadores en soporte preparados mediante el método de esta invención se preparan con un adsorbente que tiene una elevada área superficial por unidad de peso y una elevada afinidad por los hidrocarburos halogenados. Entre los adsorbentes adecuados para los fines de esta invención se incluyen el carbón activado. La capacidad del carbón activado de adsorber compuestos orgánicos en el agua potencia su utilidad como soporte. Sin embargo, aunque el carbón puede atrapar contaminantes hidrocarbonados, el carbón en sí no es estable durante períodos prolongados de tiempo, es decir, está sujeto a erosión, etc., en cuyo caso los contaminantes se desplazan con el carbón y en realidad no se atrapan ni se eliminan.

[0032] El catalizador en soporte preparado mediante el método comprende carbón activado como el soporte impregnado con hierro de valencia cero. El carbón activado proporciona una matriz eficaz para la adsorción de contaminantes hidrocarbonados clorados. Impregnar el carbón activado con hierro de valencia cero proporciona depósitos submicrométricos de hierro dentro de la estructura porosa del carbón, lo que maximiza el área superficial disponible del metal y sitúa al metal donde la concentración de moléculas contaminantes adsorbidas es más elevada. Por consiguiente, el catalizador en soporte permite el contacto eficaz del hierro con los contaminantes químicos adsorbidos, ya que el hierro estará muy cerca del contaminante. Los catalizadores en soporte preparados mediante el método de esta invención ejecutan el tratamiento de los hidrocarburos clorados en suelos y aguas subterráneas mediante la degradación de estos compuestos químicos para dar subproductos inocuos.

[0033] Los carbones activados se fabrican a partir de una amplia gama de materiales, incluidos, entre otros, la hulla, las cáscaras de coco, la turba y la madera. Los catalizadores en soporte preparados mediante el método de esta invención se pueden producir con prácticamente cualquier fuente de carbón activado. Lo único que hace falta es realizar ajustes leves en los parámetros de diseño del sistema para tener en cuenta las distintas formas de carbón. Cuando el producto se utiliza para el saneamiento de aguas subterráneas, se prefieren los carbones lavados con ácido, ya que el lavado con ácido elimina del carbón todos los metales ajenos que pudieran representar un riesgo medioambiental.

[0034] Cuando el adsorbente es carbón activado, el área superficial disponible para la adsorción va de aproximadamente 800 m²/g a 1800 m²/g. Durante el proceso de impregnación el área superficial del carbón puede disminuir, pero se ha demostrado con pruebas que la disminución no es significativa cuando se determina mediante isotermas de adsorción. En una realización, el área superficial del hierro de valencia cero en el catalizador en soporte preparado mediante el método de esta invención va de aproximadamente 50 a 400 m²/(g de hierro depositado). El porcentaje en peso de hierro depositado en la matriz de carbón va de aproximadamente un 1% a un 20% en peso de hierro.

[0035] Tal y como se describe más arriba, el carbón activado inicialmente adsorbe los contaminantes y, a continuación, estos se degradan por medio de un mecanismo de dechloración reductora. Sin embargo, durante el proceso de tratamiento se forman subproductos de reacción tóxicos, como el cloruro de vinilo y el *cis*-dicloroetano. En los sistemas de saneamiento convencionales, pese a que estos subproductos reaccionan con el hierro, lo hacen a una velocidad reducida y las concentraciones pueden inicialmente aumentar. De hecho, se pueden dar acumulaciones considerables, lo que genera un riesgo más acusado para el medio ambiente que el que había en un principio. Una de las ventajas del catalizador en soporte preparado mediante el método de esta invención es que el carbón activado del catalizador en soporte también adsorbe fácilmente estos subproductos tóxicos. Como resultado, muy pocos subproductos, o ninguno, escapan de la matriz de carbón, y la calidad de las aguas subterráneas se mantiene protegida a lo largo del ciclo de vida del saneamiento. Además, el catalizador en soporte degrada los subproductos intermedios a subproductos que no son tóxicos, como el etano, el eteno y el etino.

[0036] La fabricación de catalizadores en soporte supone la impregnación de un adsorbente, como por ejemplo un material de carbón activado, con hierro metálico. Estos catalizadores se pueden preparar mediante diversos procedimientos que los expertos en la materia conocen. El método para producir un catalizador en soporte de esta invención comprende mezclar el adsorbente con una cantidad calculada de una sal de hierro hidratada, como nitrato férrico, mientras se calienta para fundir la sal de hierro hidratada. El hierro puede ser una sal de hierro (II) o una sal de hierro (III). La mezcla se seca y se pirroliza para descomponer la sal de hierro a óxido de hierro, formándose un intermedio que comprende el adsorbente impregnado con una forma de óxido de hierro. El producto intermedio a continuación se somete a condiciones reductoras para reducir el óxido de hierro a hierro elemental, de manera que se produce un adsorbente impregnado con hierro elemental.

[0037] También se da a conocer un método para preparar el catalizador en soporte; en dicho método se lleva a cabo la precipitación lenta de goethita (óxido de hierro e hidrógeno) en una solución de una sal de hierro (por ejemplo, sulfato ferroso) mediante adición de una solución diluida de bicarbonato sódico. La precipitación se lleva a cabo con mezclado vigoroso en una suspensión de un adsorbente, como carbón activado. Un producto intermedio formado comprende el adsorbente impregnado con una forma de óxido de hierro. Este producto intermedio a continuación se lava, se seca y, finalmente, se reduce para transformar los óxidos de hierro en hierro elemental, produciendo de este modo un adsorbente impregnado con hierro elemental.

[0038] Los catalizadores en soporte adicionalmente pueden comprender otro reactivo además de, o en lugar de, el hierro depositado en los poros de la matriz adsorbente de soporte. Por consiguiente, otros catalizadores en soporte dados a conocer

[0039] incluyen adsorbentes impregnados con hierro y/u otros metales, incluidos, entre otros, aluminio, magnesio, platino, paladio, níquel, zinc, cobre, cobalto, cromo, molibdeno y manganeso.

[0040] Por ejemplo, el carbón impregnado con aluminio es sumamente eficaz en la adsorción y degradación del cloruro de metileno. La eficacia del carbón impregnado con aluminio se puede potenciar aumentando el pH del catalizador en soporte a un pH básico, como, por ejemplo, añadiendo un pequeño porcentaje de hidróxido de magnesio al catalizador en soporte.

[0041] Los catalizadores en soporte preparados mediante el método de esta invención se pueden aplicar al tratamiento del agua contaminada con diversos compuestos orgánicos halogenados solubles o miscibles en agua. Los disolventes clorados son contaminantes particularmente comunes en los acuíferos y en otros entornos subsuperficiales que contienen agua. Entre los contaminantes que se pueden tratar eficazmente se incluyen los disolventes halogenados como, entre otros, el [tricloroetano] (TCE), el dicloroetileno (DCE), el tetracloroetileno, el dicloroetano, el tricloroetano, el percloroetano (PCE), el cloruro de vinilo (CV), el cloroetano, el tetracloruro de carbono, el cloroformo, el diclorometano y el cloruro de metilo. Otras clases de contaminantes que se pueden tratar eficazmente incluyen los metanos bromados, los etanos bromados, los etenos bromados, los fluoroclorometanos, los fluorocloroetanos, los fluorocloroetenos, los bifenilos policlorados (BPC) y los pesticidas.

[0042] También se da a conocer un método para sanear un lugar contaminado con hidrocarburos halogenados, que comprende inyectar un catalizador en soporte preparado mediante el método de esta invención en una o más ubicaciones del lugar contaminado. Entre los ejemplos a título ilustrativo de entornos contaminados que se pueden tratar con un catalizador en soporte preparado mediante el método de esta invención se incluyen, entre otros, suelos, sedimentos, arena, gravilla, aguas subterráneas, material acuífero y vertederos. Por ejemplo, el catalizador en soporte se puede inyectar en múltiples lugares dentro de un acuífero, como se describe en el Ejemplo 3.

[0043] Este método de aplicación da lugar a una distribución sustancialmente homogénea del catalizador en soporte en el penacho de contaminantes, en lugar de crear una barrera o zanja rellena, como en los métodos convencionales. Por lo tanto, el método de saneamiento según el Ejemplo 3, en el que se usa un catalizador en soporte, no depende del movimiento de las aguas subterráneas para lograr un tratamiento eficaz. En su lugar, el componente adsorbente del catalizador en soporte concentra los contaminantes dentro de la matriz adsorbente, que posee una elevada área superficial de hierro, de manera que aumenta la velocidad de degradación de los

contaminantes. El agua subterránea contaminada del lugar posteriormente entra en contacto con el catalizador en soporte, de manera que se logra la deshalogenación reductora de los compuestos hidrocarbonados halogenados.

[0044] El catalizador en soporte preparado mediante el método de esta invención proporciona varias ventajas con respecto a los métodos y productos convencionales de saneamiento. Por ejemplo, reduce rápidamente las concentraciones de contaminantes en aguas subterráneas, de manera que los estándares normativos se pueden casi alcanzar o alcanzar en un corto espacio de tiempo (por ejemplo, en varios días o en unas pocas semanas, frente a varios meses o años con los métodos convencionales). Además, el catalizador en soporte no es tóxico, no se descompone con el tiempo, ni se liberan subproductos de degradación tóxicos, por lo que la calidad del agua subterránea está protegida durante el tratamiento. El catalizador en soporte posee la capacidad de tratar diversos compuestos químicos clorados y es eficaz en todos los tipos de condiciones de suelos y aguas subterráneas. Permanece activo durante períodos de tiempo prolongados, por lo que normalmente solo es necesario realizar un único tratamiento. El material es fácil de usar, no requiere ningún control especial de seguridad y no es preciso instalar equipos.

[0045] También es de interés una composición para biosaneamiento para el biosaneamiento *in situ* de entornos contaminados con hidrocarburos. La gran mayoría de lugares contaminados con hidrocarburos combustibles se encuentran de manera natural en un estado anaeróbico. La composición para biosaneamiento saca partido de esta condición y está diseñada para favorecer la oxidación anaeróbica de hidrocarburos por medio de un mecanismo de reducción de sulfatos. Además, la composición para biosaneamiento de esta invención comprende un adsorbente con afinidad por los contaminantes hidrocarbonados, de manera que se proporciona un medio para concentrar los contaminantes y aumentar la velocidad de biosaneamiento.

[0046] Por consiguiente, una composición para biosaneamiento para el biosaneamiento *in situ* de un entorno contaminado con hidrocarburos comprende un adsorbente que puede adsorber hidrocarburos, una mezcla de dos o más especies de anaerobios facultativos que pueden metabolizar dichos hidrocarburos en condiciones sulfatorreductoras, un compuesto que contiene sulfato y que libera iones sulfato a lo largo de un período de tiempo, y un sistema de nutrientes para el metabolismo de dichos anaerobios facultativos, donde dicha mezcla de nutrientes incluye un depurador de sulfuros.

[0047] Un ejemplo a título ilustrativo de una composición para biosaneamiento comprende una mezcla de los componentes que figuran en el Cuadro 1.

Cuadro 1

Componente	Composición (% en peso)
Adsorbente	51,3 a 77
Micronutrientes	3,8 a 10,2
Compuesto que contiene sulfato	19,2 a 38,5
Mezcla de anaerobios facultativos	1 x 10 ⁸ UFC/g-carbono

[0048] El adsorbente proporciona un medio para concentrar la mezcla de anaerobios facultativos en el lugar contaminado. Además, el adsorbente proporciona una matriz que adsorbe eficazmente y, por lo tanto, concentra los contaminantes hidrocarbonados. Como resultado, la velocidad de biosaneamiento es muchísimo más elevada que las velocidades con los métodos convencionales.

[0049] El adsorbente es carbón activado, el cual tiene una elevada afinidad por los hidrocarburos. Además, el carbón activado tiene afinidad por los anaerobios facultativos, lo que representa una ventaja para el biosaneamiento *in situ* cuando se desee la proliferación de anaerobios.

[0050] La mezcla de anaerobios facultativos comprende degradantes de hidrocarburos que metabolizan los contaminantes hidrocarbonados en condiciones sulfatorreductoras. Un anaerobio facultativo es un microbio, como bacterias y hongos, que puede cambiar entre metabolismo aeróbico y anaeróbico. En condiciones anaeróbicas, crecen mediante fermentación o respiración anaeróbica. Además, puesto que el oxígeno no es tóxico para los anaerobios facultativos, los anaerobios facultativos utilizados en la composición de esta invención no son sensibles a las concentraciones bajas de oxígeno, que con frecuencia se encuentra en los lugares contaminados. La mezcla de anaerobios facultativos puede comprender anaerobios facultativos simbióticos que funcionan de manera conjunta. Esto significa que un tipo de anaerobio facultativo descompone un contaminante hidrocarbonado a un primer intermedio, y el otro tipo de anaerobio facultativo descompone el primer intermedio a un segundo intermedio o subproducto final, etc.

[0051] La mezcla de anaerobios facultativos puede incluir al menos un anaerobio que es una bacteria sulfatorreductora. Por lo general, las bacterias sulfatorreductoras están distribuidas ampliamente en la naturaleza en zonas donde prevalecen las condiciones anóxicas. Por ejemplo, este tipo de bacterias se ha encontrado en aguas residuales, aguas contaminadas, sedimentos de lagos, el mar y lodos marinos, pozos de petróleo, etc.

[0052] Dichas composiciones para biosaneamiento pueden aumentar de manera espectacular la actividad de las bacterias sulfatorreductoras que se encuentran de manera natural mediante la introducción de bacterias cultivadas en el entorno contaminado. En lugar de depender de que bacterias autóctonas habiten en el adsorbente inyectado, se mezcla una suspensión acuosa del adsorbente con la mezcla de anaerobios facultativos que incluye bacterias cultivadas específicamente para la degradación de hidrocarburos. Esta mezcla se agita durante un breve período de tiempo antes de la inyección en el lugar contaminado para garantizar que todos los micronutrientes se hayan disuelto proporcionando una mezcla homogénea. Además, esta operación de premezclado proporciona a las bacterias cultivadas una ventaja con respecto a las bacterias autóctonas, aumentando así al máximo las oportunidades para que las bacterias cultivadas sean las predominantes. Al no depender de bacterias autóctonas para descomponer los contaminantes hidrocarbonados, las composiciones para biosaneamiento proporcionan un medio para la eliminación de contaminantes hidrocarbonados en un período de tiempo mucho más corto.

[0053] Las mezclas comerciales cultivadas de anaerobios facultativos varían de forma considerable y la cantidad añadida dependerá de la fuente y de si se trata de un producto seco con minerales, o de si es un concentrado líquido. Con independencia de la fuente, se añade una cantidad suficiente de la mezcla de anaerobios facultativos, de manera que se obtiene una concentración prevista de la suspensión de 5 a 10 millones de unidades formadoras de colonias (UFC) por mililitro.

[0054] En general, las bacterias cultivadas comprenderán especies múltiples o cepas de bacterias. Las especies o cepas de bacterias se derivan ventajosamente de *Pseudomonas*, *Phenyllobacterium*, *Stenotrophomonas*, *Gluconobacter*, *Agrobacterium*, *Vibrio*, *Acinetobacter* o *Micrococcus*, y también se pueden utilizar levaduras u otros géneros. Entre los ejemplos de cepas bacterianas se incluyen *Pseudomonas pseudoalkaligenes*, *Phenyllobacterium immobile*, *Stenotrophomonas maltophilia*, *Gluconobacter cerinus*, *Agrobacterium radiobacter* o *Pseudomonas alcaligenes*.

[0055] Como se ha mencionado más arriba, la composición para biosaneamiento metaboliza los contaminantes hidrocarbonados en condiciones sulfatorreductoras, donde algunos o todos los anaerobios facultativos reducen el sulfato a sulfuro de hidrógeno y metabolizan (oxidán) al menos algunos contaminantes hidrocarbonados durante el proceso. Por lo tanto, la descomposición de hidrocarburos en condiciones sulfatorreductoras requiere una fuente de iones sulfato. Por consiguiente, la composición para biosaneamiento incluye un compuesto que contiene sulfato. Preferentemente, el compuesto que contiene sulfato posee una escasa solubilidad en agua y no es tóxico. Un ejemplo a título ilustrativo de un compuesto adecuado que contiene sulfato es el yeso (sulfato de calcio), un compuesto no tóxico y natural que se encuentra en el suelo. Puesto que el yeso posee una baja solubilidad en agua, se descompone con el paso del tiempo para proporcionar una liberación lenta de iones sulfato, por lo que, durante el biosaneamiento con una composición de la presente invención, se puede mantener una concentración de sulfatos baja, pero persistente. De esta manera, el yeso actúa como una fuente de «liberación temporizada» de iones sulfato, lo que resulta ventajoso, ya que la mezcla de anaerobios facultativos consume los contaminantes hidrocarbonados a lo largo de un período de tiempo. Mientras exista un suministro suficiente de sulfato disuelto, la actividad de los anaerobios facultativos será optimizada. Por consiguiente, cualquier compuesto no tóxico que contenga sulfato y que libere iones sulfato de forma similar al yeso es adecuado para los fines de esta invención. Tal y como se utiliza en la presente memoria, la expresión «no tóxico/a» se refiere a las normas establecidas para los estándares del agua potable reguladas por la Agencia de Protección del Medio Ambiente de los Estados Unidos (*Environmental Protection Agency*) y definidas por la Administración de Seguridad y Salud en el Trabajo (*Occupational Health and Safety Administration*).

[0056] Se mezclan concentraciones bajas de micronutrientes, que son necesarios para favorecer la proliferación de los anaerobios facultativos cultivados, con los otros componentes de la composición para biosaneamiento. Un sistema adecuado de nutrientes para los anaerobios facultativos incluye una fuente de nitrógeno, como, por ejemplo, una sal de amonio, y una fuente de fósforo, como, por ejemplo, un fosfato de metales alcalinos. Preferentemente, la fuente de micronutrientes no contiene arena, gravilla, materiales de relleno ni otros productos insolubles que se encuentran en los fertilizantes comerciales. Un ejemplo de una fuente adecuada de micronutrientes para los fines de esta invención contiene nitrógeno (por ejemplo, un 24% en peso, como amoníaco y nitrato de amonio en una relación de aproximadamente 2:1), fósforo (por ejemplo, un 10% en peso, como fosfato de amonio), potasio (por ejemplo, un 2% en peso, como cloruro de potasio), azufre (por ejemplo, un 5% en peso, como sulfato de amonio) y hierro (por ejemplo, un 2% en peso, como sulfato ferroso). El sistema de nutrientes también incluye un depurador de sulfuros. Opcionalmente, el depurador de sulfuros es una sal de hierro ferroso, como, por ejemplo, sulfato de hierro.

[0057] Tras la inyección en suelos o aguas subterráneas contaminados, la composición para biosaneamiento rápidamente reduce las concentraciones de contaminantes hidrocarbonados en suelos y/o aguas subterráneas. Las moléculas de contaminantes hidrocarbonados son adsorbidas por la composición y, por consiguiente, se ubican junto con los anaerobios facultativos cultivados en los poros de la matriz adsorbente. De este modo, la concentración de contaminantes hidrocarbonados dentro de la matriz adsorbente pasa a ser sustancialmente mayor que la que existía en los suelos o aguas subterráneas. Como resultado, las velocidades de degradación son significativamente más elevadas que las velocidades normalmente observadas con la tecnología actual. A medida que los contaminantes adsorbidos se degradan, los centros activos pasan a estar disponibles para la adsorción de contaminantes recientes, y este ciclo se repite hasta que el microcosmos se queda sin alimento (es decir, los hidrocarburos).

[0058] Entre los subproductos de la reducción de sulfatos se incluyen el dióxido de carbono, el agua y diversos productos de la fermentación, como alcoholes ligeros (etanol, alcohol propílico, alcohol isopropílico, alcohol butílico, etc.) y sulfuro de hidrógeno. En una instalación típica, no se producen concentraciones elevadas de sulfuro de hidrógeno porque uno de los micronutrientes incorporados es un depurador de sulfuros (por ejemplo, sulfato de hierro).
5 Por ejemplo, una sal de hierro puede depurar el sulfuro de hidrógeno y formar sulfuro de hierro insoluble, evitando así la acumulación de sulfuro de hidrógeno en concentraciones tóxicas. Por lo tanto, las concentraciones temporales de sulfuro de hidrógeno se mantienen muy por debajo de los umbrales normativos, protegiendo de este modo la calidad de las aguas subterráneas.

[0059] La mezcla de anaerobios facultativos incluida en la composición puede biodegradar diversos hidrocarburos alifáticos, aromáticos y aromáticos policíclicos. Por ejemplo, las composiciones se pueden utilizar para biodegradar los hidrocarburos aromáticos presentes en la gasolina, como el benceno, el tolueno, el etilbenceno y los xilenos. Entre los ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos que se pueden biodegradar utilizando la composición para biosaneamiento por lo general se incluyen cualquiera de los diversos compuestos aromáticos que contienen múltiples estructuras anulares. Algunos de los hidrocarburos aromáticos (carcinogénicos) más tóxicos (aromáticos policíclicos) son sumamente resistentes al biosaneamiento, y requieren períodos prolongados para la asimilación, pero están retenidos firmemente por el carbón activado. Los hidrocarburos aromáticos policíclicos están por lo general presentes en, y proceden de, combustibles fósiles, especialmente la hulla y el petróleo. Se encuentran concentraciones relativamente elevadas de hidrocarburos aromáticos policíclicos en la brea de alquitrán de hulla, el petróleo y la nafta de alquitrán de hulla, y diversas otras fracciones del petróleo con elevado punto de ebullición, así como diversos productos derivados de estas, incluidos brea para tejados, materiales de sellado, alquitranes para carreteras, asfaltos, revestimientos para cañerías, materiales impermeabilizantes, tintes, pesticidas, aditivos para pinturas y conservantes para la madera. Un único vertido grande de dichos materiales que contienen elevadas concentraciones de hidrocarburos aromáticos policíclicos puede dar lugar a una contaminación grave que requiere rápidamente medidas de saneamiento. Además, diversos combustibles, como el queroseno y la gasolina, u otras sustancias que contienen concentraciones bajas de hidrocarburos aromáticos policíclicos, pueden tener un efecto acumulado. Entre las posibles aplicaciones de la invención se incluyen el biosaneamiento de suelos en instalaciones de fábricas de producción de gas, instalaciones de hornos de coque, refinerías de petróleo, depósitos de combustible, estaciones de servicio y otros recintos industriales.

[0060] Tal y como se describe, en la preparación de una composición para biosaneamiento los anaerobios facultativos y el adsorbente se mezclan con agua durante un breve período de tiempo antes de la aplicación para permitir que los anaerobios facultativos habiten los poros de la matriz adsorbente antes de la inyección en el entorno contaminado. Como resultado, el «microcosmos adsorbente» se encuentra prehabitado por un gran número de anaerobios facultativos adaptados a la asimilación rápida de hidrocarburos combustibles, lo que optimiza la oportunidad de que dichos anaerobios dominen el dominio «sulfatorreductor» con respecto a los microbios autóctonos.

[0061] También es de interés un método para biosaneamiento de un lugar contaminado con hidrocarburos, que comprende inyectar una composición para biosaneamiento en o dentro de una o más ubicaciones del lugar contaminado. Entre los ejemplos a título ilustrativo de entornos contaminados que se pueden tratar con una composición para biosaneamiento según se da a conocer se incluyen, entre otros, suelos, sedimentos, arena, gravilla, aguas subterráneas, material acuífero y vertederos. Por ejemplo, la composición para biosaneamiento se puede inyectar en múltiples lugares dentro de un acuífero, según se describe en el Ejemplo 3. Según el método descrito en el Ejemplo 3, el método de aplicación de numerosas inyecciones a lo largo del penacho de contaminantes proporciona una distribución sustancialmente homogénea de la composición para biosaneamiento. Por lo tanto, el método descrito en el Ejemplo 3 no depende del movimiento de aguas subterráneas para la eliminación eficaz de los contaminantes, y, en su lugar, la composición para biosaneamiento adsorbe y descompone los contaminantes por todo el penacho. Como resultado, con el método se pueden biosanear suelos contaminados en cuestión de semanas o meses, en lugar de hacer falta años para completar sustancialmente el biosaneamiento, como ocurre con los métodos convencionales en los que se utilizan láminas reactivas.

[0062] Las composiciones para biosaneamiento dadas a conocer proporcionan varias ventajas con respecto a los métodos y composiciones para biosaneamiento convencionales. Por ejemplo, se pueden satisfacer los estándares normativos de saneamiento muy rápidamente, en comparación con las técnicas actuales. El tiempo necesario depende del tipo de suelo; los suelos limosos/arcillosos requieren un período de tiempo más largo. En suelos con una elevada conductividad (suelos arenosos o gravosos), se puede alcanzar una reducción de un 99% en la concentración de contaminantes en tan solo unos pocos días.

[0063] Otra ventaja de la composición para biosaneamiento es que los contaminantes se degradan por completo formando productos no tóxicos, como por ejemplo dióxido de carbono, agua y metano. Asimismo, el producto para biosaneamiento no es tóxico. Por consiguiente, no se generan subproductos tóxicos, las repercusiones en el agua subterránea a consecuencia de la instalación de la composición son de carácter secundario, y normalmente, en ningún momento se exceden los estándares relativos al agua potable o las aguas subterráneas durante el tratamiento. Se puede llevar a cabo un tratamiento simultáneo de la contaminación en suelos y aguas subterráneas, y las

composiciones son fáciles de instalar con equipos de uso generalizado en este sector. Todos los ejemplos que no estén dentro del alcance de las reivindicaciones se proporcionan únicamente a título de referencia.

Ejemplo 1

5

Preparación de un catalizador en soporte

mediante descomposición a bajas temperaturas de nitratos metálicos

10 [0064] Se mezcla una cantidad medida de carbón activado con una cantidad asociada de nitrato férrico hidratado calculada para proporcionar el porcentaje en peso deseado de hierro elemental en el producto final. La sal de hierro suele ser húmeda y al calentarla se funde con facilidad, de manera que se forma una mezcla uniforme. Mientras la mezcla se agita, esta se calienta a aproximadamente 50 °C para fundir la sal. Si es necesario, se puede añadir una pequeña cantidad de agua para producir una mezcla con una consistencia cremosa. A continuación, la mezcla se seca a una temperatura de 90 °C a 110 °C, de manera que la mezcla se puede triturar hasta obtener un polvo granular que fluye libremente. Durante este proceso tiene lugar cierta descomposición de la sal de nitrato.

15 [0065] A continuación, el polvo seco se carga en un horno y se calienta siguiendo un programa de temperatura, a la vez que se mantienen las condiciones reductoras en todo momento. Inicialmente, la temperatura se aumentó lentamente de 150 °C a 200 °C para secar el catalizador por completo y continuar con la degradación del nitrato de hierro. La temperatura sigue aumentando y, a los 300 °C, la sal de nitrato se descompone por completo para dar el óxido.

20 [0066] Una vez el nitrato se ha degradado por completo para dar el óxido, un gas reductor como el metano gas o el hidrógeno gas se introducen en la atmósfera del horno y la temperatura se eleva de 550 °C a 800 °C, reduciendo por completo el óxido a hierro elemental. El gas metano es más seguro que el hidrógeno y, por lo tanto, se prefiere. La cantidad teórica de agua se suele formar una vez completada la reducción del óxido a medida que la temperatura aumenta hasta temperaturas de entre 400 y 450 °C.

25 [0067] Las propiedades finales del catalizador resultan afectadas por la temperatura de reducción definitiva. Por ejemplo, cuando el catalizador se reduce a temperaturas inferiores a los 700 °C y, a continuación, se expone al aire tras su enfriamiento, puede tener lugar una reacción exotérmica, de manera que se oxida una porción del hierro reducido. Sin embargo, cuando la reducción final se lleva a cabo a temperaturas elevadas, por ejemplo entre aproximadamente 700 °C y 800 °C, el catalizador es estable y la exposición al aire no tiene ningún efecto. Si la reducción se completa a una temperatura inferior a los 450 °C, el material puede ser pirofórico. A temperaturas de reducción de entre aproximadamente 450 °C y 700 °C, se pueden lograr diversas actividades catalíticas.

Ejemplo 2:

Preparación de un catalizador en soporte que comprende carbón activado

impregnado con hierro elemental mediante un procedimiento de precipitación

40 [0068] Una cantidad adecuada de sulfato de hierro hidratado se disuelve en agua desionizada en un tanque con agitación y se añade una cantidad medida de carbón activado. Se prosigue la agitación una vez finalizada la adición y se aplica un vacío al tanque para eliminar el aire del carbón. Una vez se ha eliminado el aire del carbón, se añade lentamente una cantidad suficiente de una solución diluida de bicarbonato sódico para iniciar la precipitación de goethita y otros óxidos de hierro en el carbón suspendido. Presurizar el tanque durante la adición del bicarbonato puede potenciar el proceso de impregnación. Una vez finalizada la adición de bicarbonato, se prosigue con el mezclado durante varias horas más. El proceso se ha completado cuando al analizar una alícuota no se detecta hierro ferroso. A continuación, la suspensión se lava con agua desionizada y se filtra varias veces. Finalmente, el catalizador recogido se seca a 110 °C. En este punto, el carbón está impregnado con óxidos de hierro y está listo para la reducción.

45 [0069] El polvo seco se carga en un horno y se calienta siguiendo un programa de temperatura a la vez que se mantienen las condiciones reductoras en todo momento. Inicialmente, la temperatura se aumenta lentamente a 150-200 °C para secar el catalizador por completo y continuar la degradación del nitrato de hierro. La temperatura sigue aumentando, y a 300 °C, la sal de nitrato se ha descompuesto por completo para dar el óxido.

50 [0070] Una vez el nitrato se ha degradado por completo para dar el óxido, un gas reductor como el metano gas o el hidrógeno gas se introduce en la atmósfera del horno y la temperatura se eleva de 550 °C a 800 °C, reduciendo por completo el óxido a hierro elemental. El gas metano es más seguro que el hidrógeno y, por lo tanto, se prefiere. La cantidad teórica de agua se suele formar una vez completada la reducción del óxido a medida que la temperatura aumenta hasta temperaturas de entre 400 y 450 °C.

65

Ejemplo 3:

Aplicación de un catalizador en soporte que se obtiene mediante el método de esta invención

5 [0071] Se introducen varillas de inyección de diámetro reducido (por ejemplo, de entre aproximadamente 1,91 cm y 5,08 cm (0,75 y 2 pulgadas) de diámetro) a profundidades fijadas (por ejemplo, de 1,52 a 45,72 m (5 a 150 pies)). La profundidad dependerá de la potencia del equipo de perforación y de la dureza del suelo. Se utilizan equipos de perforación de accionamiento hidráulico y empuje directo para golpear/empujar la varilla de inyección a la profundidad deseada, y a continuación retirarla unos 15,25 cm (6 pulgadas) para abrir un pequeño hueco debajo del punto de inyección. Se inyecta a presión por la varilla una suspensión acuosa premezclada de un catalizador en soporte
10 preparado mediante el método de esta invención. Se permite el aumento de la presión en la formación, y el lodo empieza a fluir hacia el interior de la formación. No se intenta controlar la trayectoria del flujo del fluido, sino que el objetivo es lograr una distribución sustancialmente homogénea de la suspensión dentro de la formación. La suspensión tiende a emanar hacia fuera en todas las direcciones desde la base de la inyección, y la cantidad de fluido bombeado a la varilla controla el radio útil o promedio de influencia.

[0072] Después de la inyección del primer lote de la suspensión, se puede preparar un segundo lote (reciente) de suspensión, instalar una nueva varilla de inyección y repetir este proceso. Se continúa el tratamiento de esta manera por todo el penacho, reduciendo las concentraciones de contaminantes en las concentraciones de aguas subterráneas a medida que avanza el tratamiento. Si fuera posible ver una sección transversal de la formación, se observaría cómo el régimen de tratamiento está previsto para crear una red tridimensional de material, dispersado aleatoriamente y de manera bastante uniforme por toda la formación tratada.

[0073] Muchas tecnologías de tratamiento, por ejemplo, Fe₀, solo funcionan bien cuando se instalan en aguas subterráneas (suelos saturados) y no son eficaces en el tratamiento de suelos de zonas vadosas (no saturados). Puesto que el carbón activado es muy eficaz en la adsorción de compuestos orgánicos procedentes de corrientes de vapor, las composiciones preparadas mediante el método de la presente invención pueden actuar casi con la misma eficacia cuando se instalan en la zona vadosa. Como resultado, los productos resultan igual de eficaces en el
25 tratamiento de aguas subterráneas y suelos contaminados.

[0074] Se considera que la descripción precedente únicamente ilustra los principios de la invención. Los vocablos y expresiones «comprende(n)», «que comprende(n)», «incluye(n)», «que incluye(n)», «incluido(s)» e «incluida(s)», según se utilizan en esta memoria descriptiva y en las siguientes reivindicaciones, tienen como objetivo especificar la presencia de uno o más componentes, características, números enteros o pasos mencionados, pero no excluyen la presencia o adición de uno o más componentes, características, números enteros, pasos o grupos de los mismos. Además, puesto que a los expertos en la materia se les podría ocurrir fácilmente una serie de modificaciones y cambios, no se desea limitar la invención a la interpretación y el proceso exactos mostrados y descritos más arriba. Por consiguiente, se considerará que cualesquiera modificaciones y equivalencias adecuadas están incluidas dentro del alcance de la invención, tal y como se define en las reivindicaciones que se muestran a continuación.

40

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un catalizador en soporte que comprende:
 - 5 a. mezclar un carbón activado capaz de absorber contaminantes hidrocarbonados halogenados con una sal de hierro hidratada;
 - b. calentar dicha mezcla para fundir dicha sal de hierro hidratada, formando de este modo una mezcla homogénea;
 - 10 c. pirolizar dicha mezcla homogénea a una temperatura suficiente para reducir dicha sal de hierro a óxido de hierro, proporcionando de este modo dicho carbón activado impregnado con dicho óxido de hierro; y
 - d. someter dicho carbón activado impregnado con óxido de hierro a condiciones reductoras para reducir dicho hierro a hierro de valencia cero, donde la temperatura de reducción es de entre 450 °C y 800 °C.
2. Un método según se reivindica en la reivindicación 1, donde dicha sal de hierro hidratada es nitrato férrico.
- 15 3. Un método según se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde dichas condiciones de pirólisis comprenden calentar dicha mezcla a una temperatura de entre aproximadamente 150 °C a 300 °C.
4. Un método según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dichas condiciones reductoras comprenden calentar dicho carbón impregnado con óxido de hierro a una temperatura máxima de
20 800 °C.
5. El uso de un catalizador en soporte que se puede obtener mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes para el saneamiento *in situ* de aguas subterráneas y/o suelos contaminados con uno o más hidrocarburos halogenados.
25
6. El uso, según se reivindica en la reivindicación 5, donde el hidrocarburo halogenado se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos alifáticos halogenados, hidrocarburos aromáticos halogenados e hidrocarburos policíclicos halogenados.