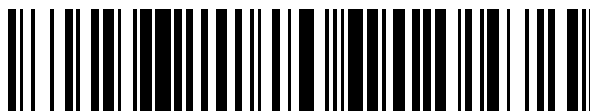


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 908 621**

51 Int. Cl.:

B09C 1/02 (2006.01)

B09C 1/08 (2006.01)

A62D 3/33 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2018** **E 18210164 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.10.2021** **EP 3492187**

54 Título: **Limitación de las emisiones tóxicas a partir de sustrato contaminado**

30 Prioridad:

04.12.2017 GB 201720126

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

03.05.2022

73 Titular/es:

**ENVIT, ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES AND
ENGINEERING LTD. (100.0%)**

**Trzaska cesta 330
1000 Ljubljana, SI**

72 Inventor/es:

LESTAN, DOMEN

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 908 621 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

Limitación de las emisiones tóxicas a partir de sustrato contaminado

La presente invención se refiere a una adición de Fe cerivalente y compuestos de Fe a la fase de suspensión del suelo, sedimento y otros sustratos para impedir las emisiones de metales tóxicos y agente quelante a partir del suelo, sedimento y otros sustratos contaminados remediados con EDTA y otros agentes quelantes aminopolicarboxílicos.

Solicitudes relacionadas

El procedimiento descrito en la presente solicitud incluye los procedimientos descritos en la solicitud de patente WO 2012173576 A2 titulada "Washing of contaminated soils" y en la solicitud de patente EP 3 153 246 A1 titulada "Soil and sediment remediation", ambas del mismo solicitante. Todo el contenido de estas dos solicitudes se incorpora como referencia a la presente solicitud.

Antecedentes de la invención

La remediación del suelo, sedimento y otros sustratos (en el texto siguiente simplemente "suelo") mediante lavado, extracción, lixiviación y purgado (en el texto siguiente simplemente "lavado") con quelante es un procedimiento mediante el cual el quelante (es decir, EDTA) y los metales tóxicos forman complejos (quelatos) solubles en agua y la disolución de lavado se separa de la fase sólida. Sin embargo, los metales tóxicos quelados con EDTA permanecen parcialmente en el suelo lavado. En el pasado, la remediación de suelos basada en EDTA se ha visto comprometida por las extensas emisiones de metales tóxicos quelados hacia el subsuelo. En los suelos contaminados, hasta el 20 % del EDTA aplicado para la remediación puede adsorberse en el suelo, lo que conlleva el riesgo de una lixiviación incontrolada tras la remediación (Q.R. Zeng, S. Sauve S, H.E. Allen, W.H. Hendershot, Recycling EDTA solutions used to remediate metal-polluted soils, Environ. Pollut. 133 (2005), págs. 225-231). El EDTA se caracteriza por sus bajos niveles de biodegradabilidad y sus altos niveles de persistencia medioambiental (E. Bloem, S. Haneklaus, R. Haensch, E. Schung, EDTA application on agricultural soils affect microelement uptake of plants, Sci. Total Environ. 577 (2017), págs. 166-173). Se documentó una mineralización del 3-46 % de 2-4 mg de EDTA por kilogramo de suelo para los 13 suelos superficiales después de 15 semanas (J.M. Tiedje, Influence of environmental parameters on EDTA biodegradation in soil and sediments, J. Environ. Qual. 6 (1997), págs. 21-26).

La solicitud de patente EP 3 153 246 A1 titulada "Soil and sediment remediation" del mismo solicitante describe un procedimiento en el que las emisiones de quelante y metales tóxicos se reducen con el envejecimiento del suelo y la deposición del suelo remediado sobre una barrera permeable reactiva. La patente US 5.965.024 titulada "Microbiological degradation of alkylene amine acetates" se refiere a un procedimiento para la degradación del EDTA en aguas residuales en condiciones alcalinas, pero no menciona la degradación del EDTA en suelo y sedimento lavados con EDTA.

Ninguno de estos procedimientos conocidos usa Fe ni compuestos que contienen Fe para limitar las emisiones tóxicas a partir del suelo, sedimento u otro sustrato lavados con quelante.

Sumario de la invención

La presente invención ayuda al lavado de suelos, sedimentos y otros sustratos contaminados con metales tóxicos usando tetraacetato de etilendiamina (EDTA) y otros quelantes aminopolicarboxílicos. Específicamente, la presente invención resuelve el problema de las emisiones tóxicas a partir de suelos, sedimentos y otros sustratos lavados.

El procedimiento según la invención se integra en un procedimiento para la remediación de suelos contaminados con metales tóxicos, en el que los metales tóxicos se seleccionan del grupo que consiste en Pb, Zn, Cd, Cu, Hg, Ni, Mo, Ti, Cr, U, Cs y Sr.

Los suelos se lavan con un quelante seleccionado del grupo de los ácidos aminopolicarboxílicos, tales como el EDTA, para formar una fase de suspensión. La concentración del quelante y la razón en volumen entre la fase sólida del suelo y la disolución de lavado son convencionales en la técnica. El material que contiene Fe cerivalente, óxidos de Fe o hidróxidos de óxidos de Fe, o una mezcla de los mismos, se mezcla a fondo en la fase de suspensión del suelo en una concentración que oscila entre el 0,05 y el 5 % (p/p) usando un equipo convencional. La duración del mezclado es convencional en la técnica. Supuestamente, los quelatos tóxicos son atraídos a la superficie del hierro, donde comparten electrones con el hierro y son desintoxicados por mecanismos de inmovilización y degradación. La granulación del Fe y de los compuestos de Fe puede variar desde nanopartículas hasta granos con un diámetro < 2 mm. Preferiblemente, el Fe cerivalente de chatarra barata puede obtenerse en forma de limaduras o virutas a partir de material de talleres de procesamiento de metales. Después de la adición de Fe y compuestos de Fe a la fase de suspensión, las fases sólida y líquida se separan usando un filtro prensa u otros métodos convencionales conocidos por un experto en la técnica. La fase sólida del suelo puede enjuagarse con disoluciones limpias antes y después de la adición de Fe y compuestos de Fe para retirar la mayor parte de los quelatos tóxicos y reciclar el quelante, tal como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente EP 3 153 246 A1.

En la realización preferida del procedimiento, el suelo remediado y modificado con Fe se envejece durante hasta 45 días para permitir la reducción eficaz de los metales tóxicos y la concentración de quelantes en los extractos y lixiviados del suelo. El suelo remediado y modificado con Fe se envejece mediante almacenamiento a corto plazo o manteniendo un equilibrio hídrico neutro en el suelo depositado *in situ* (es decir, protegiendo el suelo en casos de lluvias excesivas).

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones preferidas de la invención se describirán ahora con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 muestra las emisiones potenciales de Pb (concentración de Pb en los extractos) a partir del suelo original (Org.), del suelo remediado pero no modificado con Fe (Rem.) y del suelo remediado y modificado con Fe (Rem. + Fe). Los datos se presentan como medias y desviaciones estándar de tres réplicas.

La figura 2 muestra las emisiones potenciales de Zn (concentración de Zn en los extractos) a partir del suelo original (Org.), del suelo remediado pero no modificado con Fe (Rem.) y del suelo remediado y modificado con Fe (Rem. + Fe). Los datos se presentan como medias y desviaciones estándar de tres réplicas.

La figura 3 muestra las emisiones potenciales de Cd (concentración de Cd en los extractos) a partir del suelo original (Org.), del suelo remediado pero no modificado con Fe (Rem.) y del suelo remediado y modificado con Fe (Rem. + Fe). Los datos se presentan como medias y desviaciones estándar de tres réplicas.

La figura 4 muestra las emisiones potenciales de Fe (concentración de Fe en los extractos) a partir del suelo original (Org.), del suelo remediado pero no modificado con Fe (Rem.) y del suelo remediado y modificado con Fe (Rem. + Fe). Los datos se presentan como medias y desviaciones estándar de tres réplicas.

La figura 5 muestra las emisiones potenciales de EDTA medidas como actividad quelante total de EDTA y de los ácidos húmicos disueltos en los extractos a partir del suelo remediado pero no modificado con Fe (Rem.) y del suelo remediado y modificado con Fe (Rem. + Fe). Los datos se presentan como medias y desviaciones estándar de tres réplicas. La línea discontinua indica el límite de cuantificación (LOQ).

Descripción de la realización preferida

Se lavó el suelo ácido (pH = 5,1) industrialmente contaminado (50 kg, peso seco) de Arnoldstein (Austria) con 860 mg kg⁻¹ de Pb, 330 mg kg⁻¹ de Zn y 3 mg kg⁻¹ de Cd en un recipiente de mezclado con una disolución de EDTA kg⁻¹ 60 mM (razón p:V 1:1). Según el procedimiento descrito en la invención, se aplicó una adición del 1 % (p/p) de Fe cerivalente (gránulos de < 0,5 mm) a la fase sólida del suelo. A continuación, se separó la fase sólida del suelo de la suspensión usando un filtro prensa de cámara y se enjuagó en prensa con 3 volúmenes de disolución de enjuague limpia para retirar la mayor parte de los quelatos tóxicos. Se limpió la disolución de lavado y se recicló tal como se describe en la solicitud de patente "Soil and sediment remediation" EP 3 153 246 A1.

El lavado del suelo con EDTA retiró el 78, el 20 y el 83 % del Pb, Zn y Cd, respectivamente. Los niveles más bajos de la capacidad de extracción del Zn a partir del suelo son conocidos por un experto en la técnica.

El suelo lavado (remediado) contenía el 28 % de humedad y se almacenó a temperatura ambiente durante 8 semanas. Periódicamente, se tomó una muestra de 30 g de la masa del suelo y se extrajo en un agitador con 50 ml de agua desionizada. Se determinó la concentración de Pb, Zn, Cd y Fe en los extractos usando espectroscopía de absorción atómica (AAS). Se evaluó el EDTA espectrofotométricamente usando el método modificado de Wang *et al.* (J. Wang, J. Yu, X.Z. Kong, L. Hou, Spectrophotometric determination of EDTA in aqueous solution through ferriox formation using sodium sulfite as the reducer, Chemosphere 91 (2003), págs. 351-357). Se midió el EDTA como parte de la actividad quelante total en el extracto que se componía de las concentraciones de EDTA y de los ácidos húmicos disueltos a partir de la materia orgánica del suelo durante el procedimiento de lavado del suelo.

Tal como resulta evidente a partir de las figuras 1, 2 y 3, la modificación con Fe reduce significativamente la capacidad de extracción de los metales tóxicos (Pb, Zn y Cd), del Fe (figura 4) y del EDTA (figura 5) a partir del suelo remediado. Además, después de 1-7 días de almacenamiento, las emisiones potenciales de metales a partir del suelo remediado y modificado con Fe fueron iguales o inferiores a las del suelo original no lavado.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de remediación para limitar las emisiones de metales tóxicos y agente quelante a partir de suelos, sedimentos y otros sustratos contaminados con metales tóxicos, comprendiendo dicho procedimiento:
 - 5 (a) remediación del suelo, sedimento y otro sustrato contaminados con una disolución de lavado para formar una fase de suspensión, comprendiendo dicha disolución de lavado EDTA u otro agente quelante del grupo de los ácidos aminopolicarboxílicos y sus sales y mezclas de los mismos;
 - (b) adición del 0,05 - 5 % (p/p, peso seco) de Fe cerivalente o compuestos de Fe del grupo de los óxidos de Fe e hidróxidos de óxidos de Fe a la fase de suspensión del suelo, sedimento y otro sustrato;
 - 10 (c) mezclado de la suspensión modificada con Fe;
 - (d) separación de la fase sólida del suelo, sedimento y otro sustrato remediados y modificados con Fe;
 - (e) envejecimiento del suelo, sedimento y otro sustrato remediados y modificados con Fe durante 0,5 - 45 días.
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (b) la granulación de Fe y compuestos de Fe puede variar desde nanopartículas hasta granos con un diámetro < 2 mm.
3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el Fe y los compuestos de Fe pueden suministrarse en la etapa (b) a la fase de suspensión solos o en formulación con fertilizantes, inmovilizadores de elementos y compuestos tóxicos, otros acondicionadores y materiales que mejoran la calidad del suelo, sedimento y otro sustrato.
- 20 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha fase sólida puede enjuagarse antes y después de la adición de Fe y compuestos de Fe en la etapa (b) con disoluciones limpias para retirar la mayor parte de los metales tóxicos y el agente quelante.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el suelo, sedimento y otro sustrato remediados y modificados con Fe se envejece en la etapa (e) mediante almacenamiento a corto plazo o manteniendo *in situ* un equilibrio hídrico neutro en el material remediado.
- 25

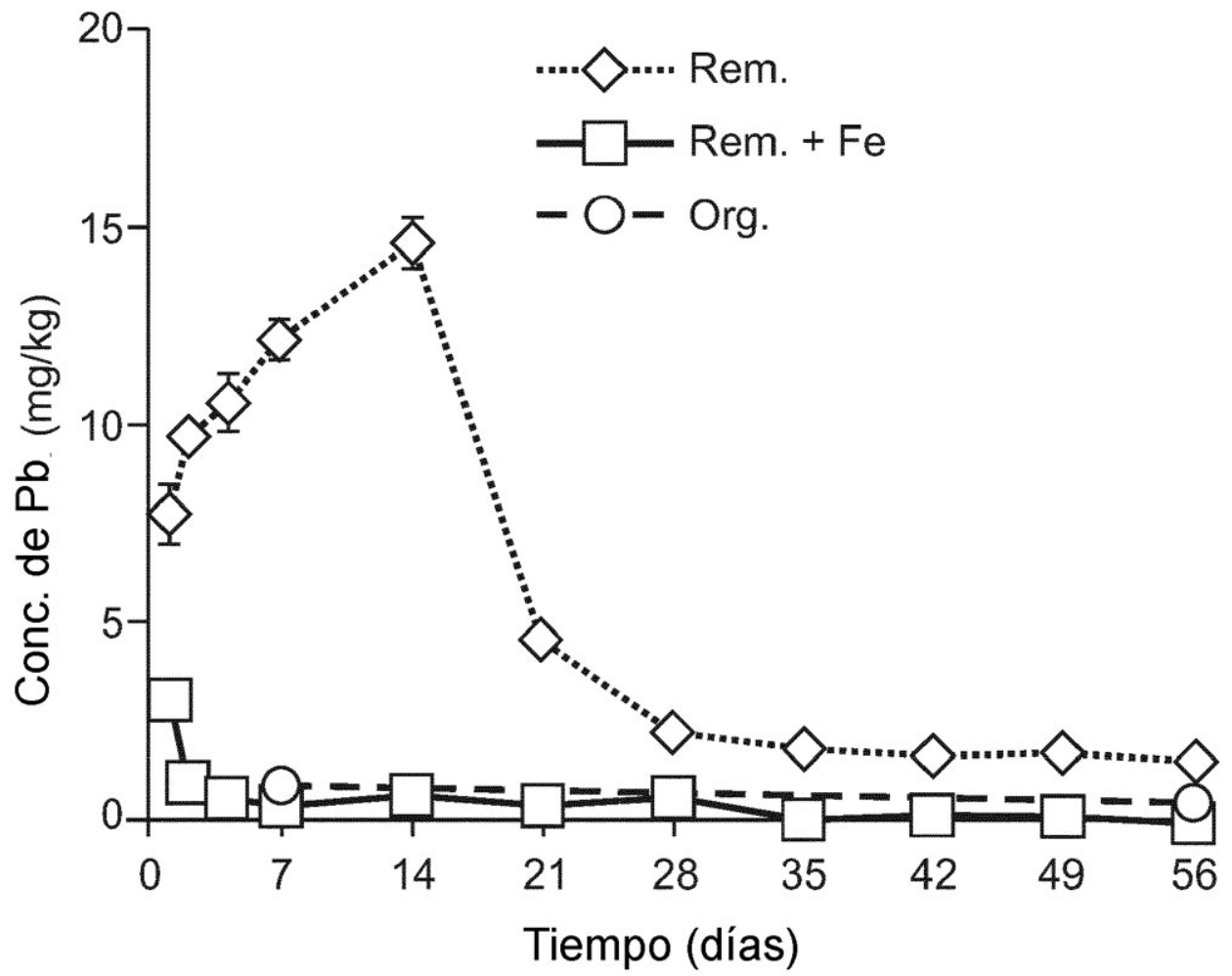


Fig. 1

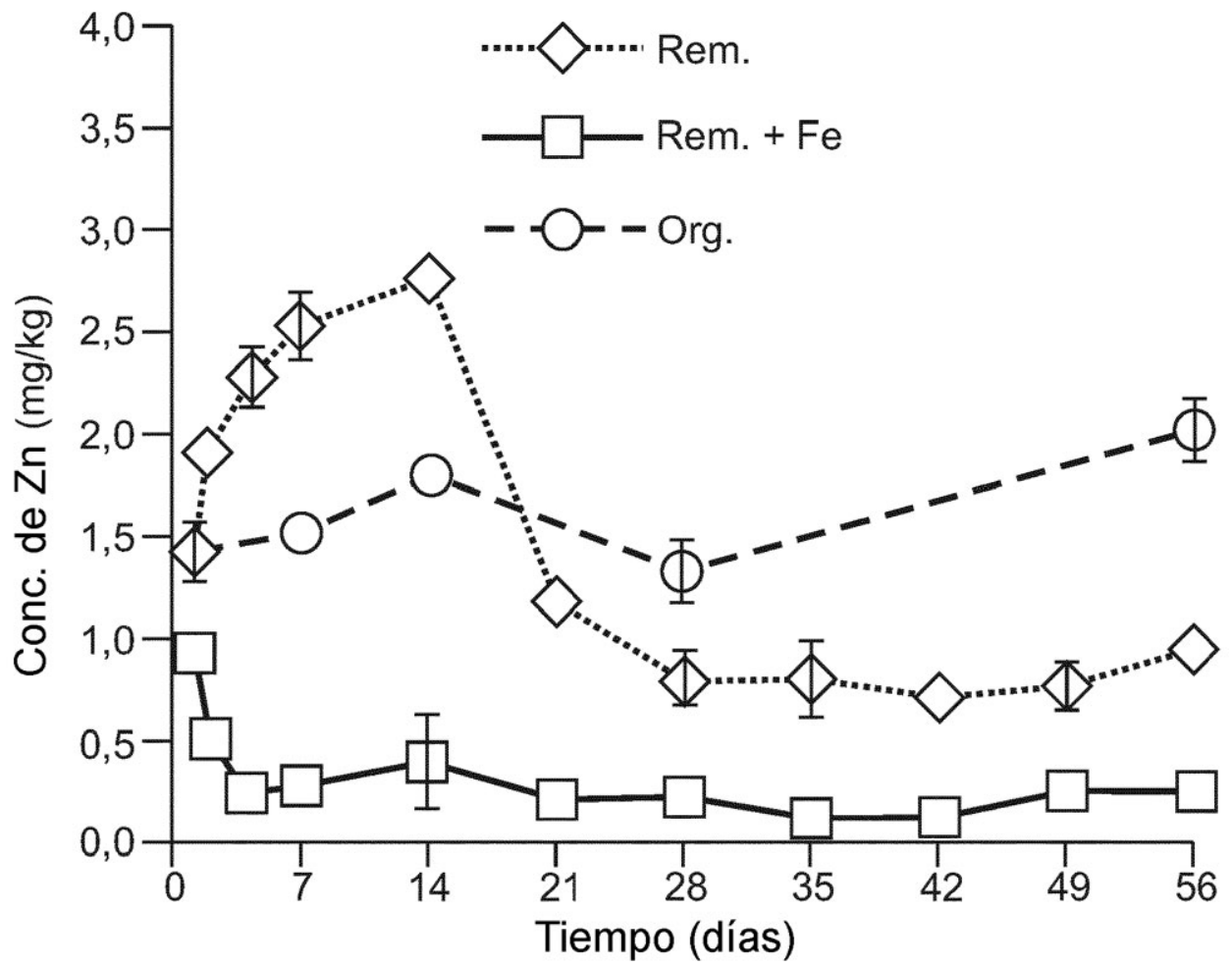


Fig. 2

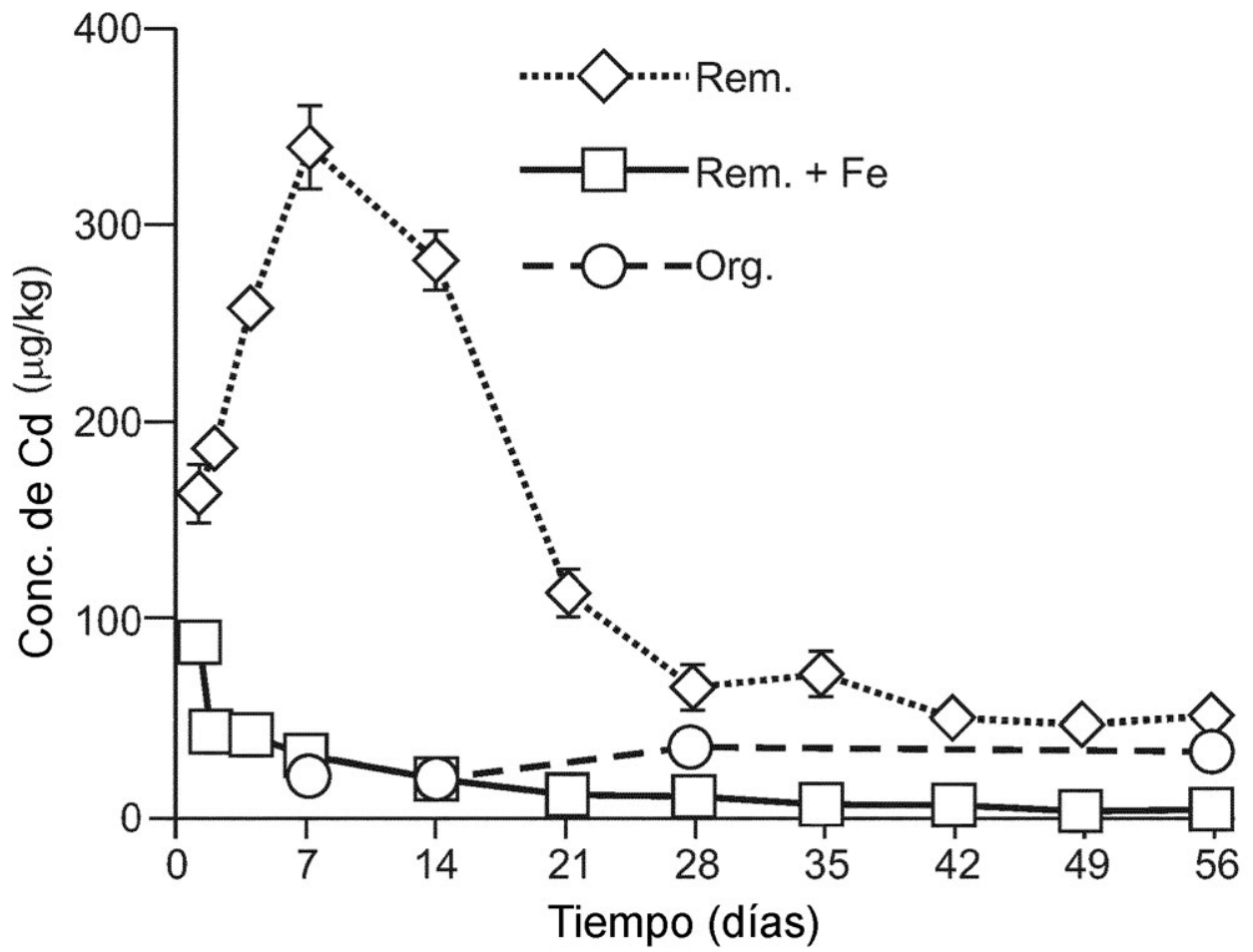


Fig. 3

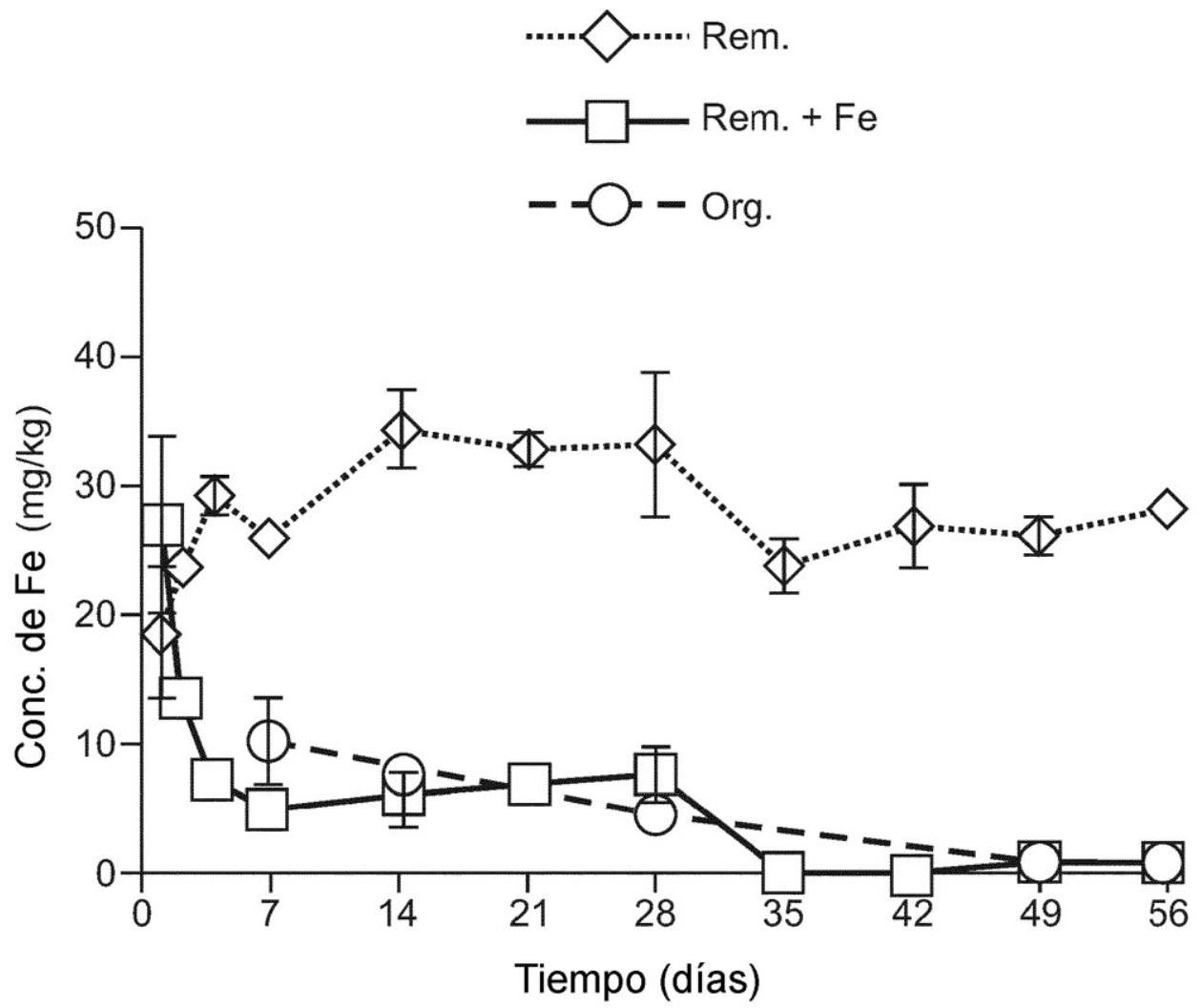


Fig. 4

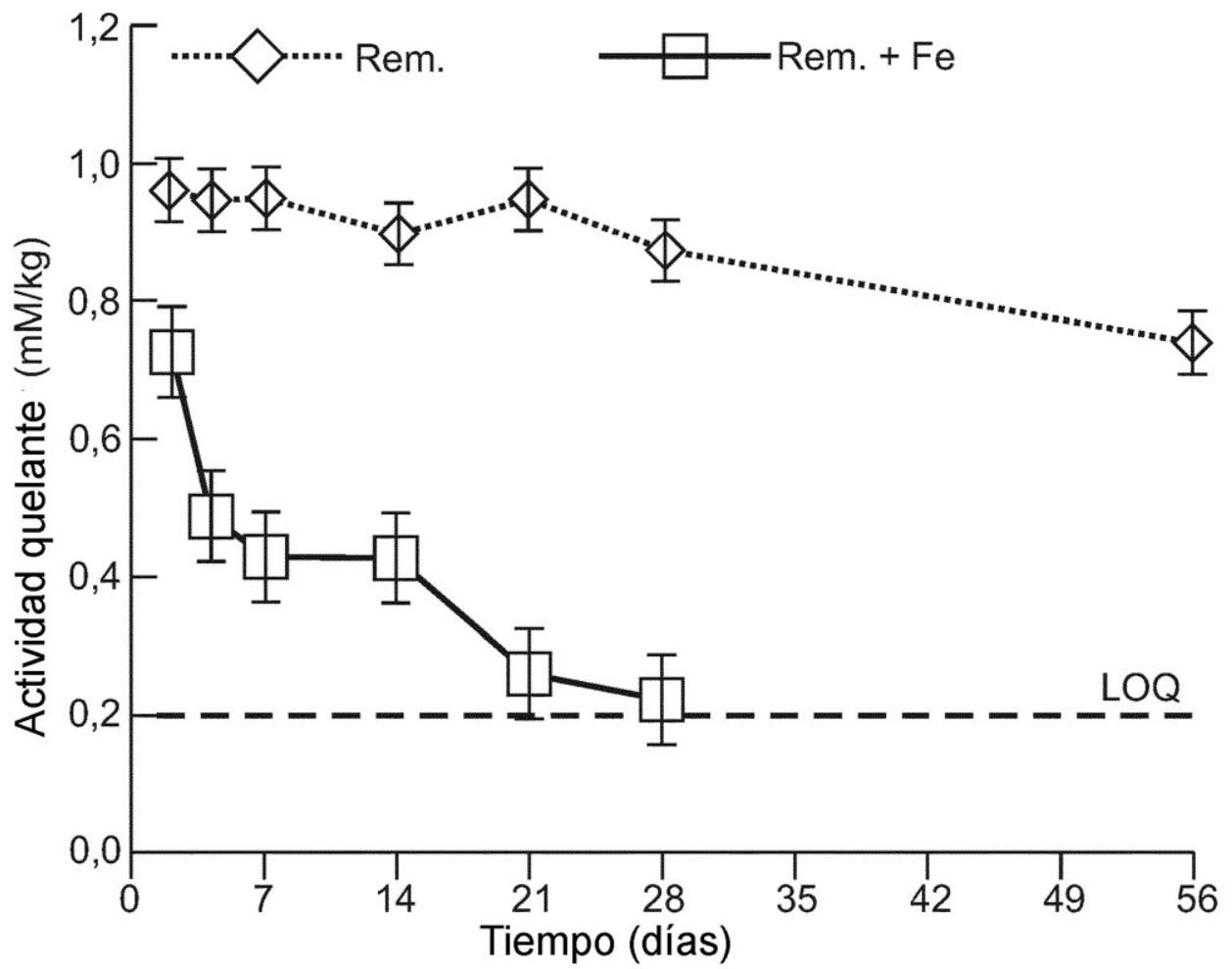


Fig. 5