

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 964 308**

51 Int. Cl.:

B09C 1/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2015 PCT/US2015/037389**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16010697**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2015 E 15822878 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2023 EP 3169459**

54 Título: **Método y composición para inhibir la metanogénesis durante el tratamiento de sedimentos in situ**

30 Prioridad:

15.07.2014 US 201462024649 P

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

05.04.2024

73 Titular/es:

**AQUABLOK, LTD. (100.0%)
3401 Glendale Avenue Suite 300
Toledo, Ohio 43614, US**

72 Inventor/es:

**HULL, JOHN, H. y
MUELLER, JAMES, G.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 964 308 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método y composición para inhibir la metanogénesis durante el tratamiento de sedimentos in situ

5 **Antecedentes de la invención**

Esta invención se refiere en general a materiales y métodos para remediación ambiental, incluyendo en particular, métodos y composiciones para reducir la producción de metano de metanógenos anaeróbicos que viven dentro o debajo de sistemas de cobertura de sedimentación.

10 Los sedimentos, por su propia naturaleza, a menudo contienen materiales de carbono orgánico que los metanógenos utilizan como sustratos de crecimiento. Los metanógenos son arqueas o bacterias que producen metano como subproducto metabólico. La producción de metano en presencia de algunos elementos (p. ej., metales pesados como el mercurio) o formas compuestas de contaminantes puede dar como resultado la producción de compuestos metilados. Estos organocontaminantes metilados pueden entrar más fácilmente en la cadena alimentaria mediante la ingestión directa por los macroinvertebrados que viven en el sedimento y disolviéndose en el agua de poro de los sedimentos y difundiendo en aguas superficiales suprayacentes, donde se introducen en los peces por procesos respiratorios.

20 Los sistemas de remediación de cobertura de sedimentos mitigan la migración de contaminantes a través de sedimentos donde pueden tener impacto negativo en la calidad del agua y la vida acuática que, a su vez, pueden tener efectos adversos significativos en la salud humana. A través de una variedad de mecanismos de absorción, incluida la respiración de los peces, los contaminantes pueden entrar en la base de la cadena alimentaria, lo cual puede implicar muchos riesgos para el receptor ecológico y la salud humana. Los contaminantes típicos incluyen contaminantes orgánicos (p. ej., plaguicidas, insecticidas, herbicidas, hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAH), incluidos compuestos de hidrocarburos clorados tales como el bifenilo policlorado (PCB, p. ej., dioxina), compuestos orgánicos volátiles (VOC), disolventes orgánicos y/o líquidos en fases no acuosas (NAPL)) y contaminantes inorgánicos (p. ej., metales pesados tales como mercurio y arsénico, amoníaco, nitratos y/o fosfatos). La relativa movilidad y biodisponibilidad de estos contaminantes puede presentar riesgos ecológicos o para la salud humana. Un contaminante particularmente tóxico es el mercurio metilado, que puede formarse cuando el mercurio está entre los contaminantes que se van a mitigar. Véase, p. ej., Johnson, Nathan, "Mercury Methylation Beneath An In-Situ Sediment Cap", BSE:MSE Univ of Texas 2009 (tesis doctoral, consultada el 15 de julio de 2014 en línea en: http://www.caee.utexas.edu/reiblegroup/downloads/dissertation/Nathan_Johnson2009.pdf); y Johnson et al., Biogeochemical changes and mercury methylation beneath an in-situ sediment cap, *Environ Sci. Technol.* 2010 Oct 1;44(19):7280-86; ambos incorporados por referencia.

40 La estrategia específica de cobertura de sedimentos que finalmente se implementa depende de muchos factores. Son posibles dos enfoques generalizados: (1) cobertura pasiva, que es el despliegue de un material de barrera que es impermeable tanto al agua por encima como a los contaminantes por debajo; y (2) cobertura activa/reactiva, que emplea uno o más aditivos o "modificaciones" de la barrera en un esfuerzo por unir y/o destruir los contaminantes. La elección de qué enfoque depende de una amplia variedad de cuestiones, demandas y condiciones específicas del sitio.

45 Actualmente, al menos dos sistemas principales de cobertura de sedimentos activos/reactivos están disponibles comercialmente para la remediación por cobertura de sedimentos: (1) el sistema de cobertura de sedimento REACTIVE CORE MAT® comercializado por CETCO y otros; y (2) los sistemas de cobertura de sedimentos AquaBlok®/AquaGate™ o Blended Barrier™ /AquaGate™ (AB/AG o BB/AG) comercializados por AquaBlok, Ltd.

50 REACTIVE CORE MAT® (RCM) es una plataforma genérica de suministro de reactivos de tratamiento en forma de una estera de material compuesto permeable que está compuesta principalmente de al menos un material de relleno reactivo intercalado entre dos materiales geotextiles de tela no tejida y típicamente proporcionado en anchos de rollo estándar de 4,6 metros (15 pies). Los ejemplos no limitantes del material de relleno reactivo incluyen reactivos de tratamiento porosos granulares, carbón activado, apatita, organoarcilla, montmorillonita de organoarcilla y combinaciones de los mismos. Con frecuencia se utiliza un reactivo de tratamiento de organoarcilla (OC) como material de relleno reactivo y se describe que es eficaz para la inmovilización de NAPL y la eliminación de brillos orgánicos a la vez que permite el paso del agua. Los ejemplos no limitantes de materiales geotextiles incluyen polipropileno (PP), polietileno de alta densidad (HDPE) y combinaciones o copolímeros de los mismos. Una ventaja del RCM es que su naturaleza porosa permite la disipación de presiones positivas del agua de poro asociadas con el agua subterránea ascendente sobre toda su superficie, a menos que su capacidad para transmitir agua se reduzca debido al hinchamiento/entrada de NAPL o debido a la obstrucción por finos o biopelículas. Una ventaja adicional del RCM es que su perfil fino y ligero minimiza las presiones de sobrecarga sobre los sedimentos subyacentes blandos y a la vez maximiza el espesor de la columna de agua disponible en aguas poco profundas, tales como los canales. Se pueden colocar múltiples capas de RCM, de la misma o diferente composición, en o cerca de la superficie del sedimento para adaptarse a una variedad de escenarios de carga de contaminantes. El RCM puede usarse en combinación con una capa protectora o de "protección", tal como un colchón marino TRITON®.

Un sistema de colchón marino TRITON® (MM) está compuesto tradicionalmente de un material de geomalla reforzada relleno de roca plano. El sistema MM TRITON® puede estar revestido con un material de tela geotextil y también relleno con al menos un material de relleno reactivo. Los ejemplos no limitantes del material de relleno reactivo incluyen materiales granulares (tales como apatita triturada, piedra caliza, escorias y hormigón triturado, etc.) y/o reactivos de tratamiento porosos compuestos, carbón activado, apatita, organoarcilla, organoarcilla montmorillonita, y combinaciones de los mismos, ya sea en masa o como modificaciones de materiales AquaBlok® o Blended Barrier™. El sistema de MM TRITON® se puede utilizar como capa de lastre y/o capa de protección para proteger coberturas de sedimentos pasivas o activas y estructuras asociadas con las mismas. Por ejemplo, se puede colocar un sistema de MM TRITON® tradicional relleno de roca sobre un RCM y, opcionalmente fijarlo al mismo con elementos de fijación, para que sirva como una capa de protección para proteger el RCM contra daños y erosión.

El segundo tipo de sistema de cobertura activa/reactiva, AquaBlok®/AquaGate™ o Blended Barrier™/AquaGate™ (AB/AG o BB/AG) son vendidos comercialmente por AquaBlok, Ltd. Brevemente, estos sistemas emplean una partícula compuesta que comprende un núcleo agregado que se dispone en capas con los materiales de modificación reactivos y se despliega sobre el sitio contaminado. Estas partículas se describen con mayor detalle a continuación.

Estos sistemas de cobertura de sedimentos también pueden ayudar a reducir los niveles de contaminantes del agua de poro a través de mecanismos de difusión y, como lo demuestra la investigación realizada sobre coberturas de baja permeabilidad (Gruden, et al, Short-Term Effect of Capping on Microbial Communities in Freshwater Sediments, 2009, *Water Environment Research* 61:4 pág. 441-449); el acto de crear una cobertura física sobre sedimentos biológicamente activos puede cerrar el mecanismo de transporte de carbono a largo plazo y los procesos metabólicos posteriores, incluida la metilación.

Una complicación resultante de las tecnologías de remediación de sedimentos existentes, tales como la cobertura o la adición de agentes reactivos, es que los procedimientos de implementación/construcción en sí mismos generalmente crean un repunte inicial de actividad metanogénica porque el sedimento se altera y las fuentes de carbono disponibles son consumidas más rápidamente y/o se producen reacciones fisicoquímicas que pueden liberar mercurio en fase disuelta. Un segundo repunte de metano puede ocurrir más tarde a medida que se agota el oxígeno del sitio remediado, cambiando así el equilibrio entre la biodegradación aeróbica y la biodegradación anaeróbica a favor de los anaerobios metanogénicos. En cualquier caso, la producción de metano puede crear burbujas de gas (ebullición) que pueden transportar contaminantes a través de fenómenos de tensión superficial a través de fallos localizadas en la cobertura debido a la acumulación de gas y, a veces, producir un brillo tóxico en la superficie del agua.

Además, como se señaló anteriormente, la estimulación de la actividad microbiana anaeróbica puede conducir a la metilación del mercurio y otros metales pesados, con muchas consecuencias negativas. Los intentos de mitigar la metilación del mercurio incluyen la introducción conjunta de materiales reactivos tales como sulfuros férricos, hierro de valencia cero o azufre elemental para precipitar el mercurio elemental y hacerlo menos disponible para la metilación.

La investigación ha demostrado que ciertas estatinas inhiben específicamente el crecimiento y desarrollo de arqueas, minimizando así la actividad metanogénica. Por ejemplo, se han administrado estatinas a las vacas en un esfuerzo por reducir la producción de metano. El extracto de arroz de levadura roja (RYR) contiene varios compuestos de estatina, incluida la monacolina K (también conocida como lovastatina), que inhiben eficazmente los metanógenos y al mismo tiempo permiten que se produzcan otros procesos de biodegradación. Provect-CH4™ (disponible comercialmente en Provectus Environmental Products, Inc. Freeport, IL, EE. UU., es una modificación patentada que incluye RYR. Sin embargo, no se ha intentado el suministro de estatinas a un sistema de cobertura de sedimentos a través de una columna de agua.

La Figura 1 ilustra una masa de agua 10 soportada por el suelo 12, formando el suelo las líneas de costa 14L, 14R en los márgenes de la masa de agua 10. Se puede acumular una capa base de sedimento 16 entre la masa de agua 10 y el suelo 12. En situaciones de contaminación, los fluidos de poros contaminados pueden entrar en el sedimento (mostrado por las flechas de los penachos 18 en el lado derecho cerca de la línea de costa) y, bajo fuerzas hidrostáticas ascendentes, el penacho de contaminación migra hacia la superficie del sedimento. La figura representa además un sistema de cobertura de sedimentos activo 20 de "embudo y compuerta", que tiene una capa 24 permeable tal como AquaGate™, cubierta en su mayor parte por una capa impermeable 22, tal como AB, comprendiendo así un sistema de cobertura AB/AG. Un sistema de cobertura alternativo (no mostrado) es un sistema de cobertura de sedimentos activo/reactivo Blended Barrier™/AquaGate™ (BB/AG). A cierta distancia de la línea de costa 14L (lado izquierdo), el sedimento ya no se ve afectado por el agua subterránea contaminada y ya no se requiere un sistema de cobertura 20.

Los sistemas AB/AG y BB/AG típicamente contienen al menos dos conjuntos diferentes de una pluralidad de partículas compuestas que tienen propiedades diferentes, comprendiendo cada partícula compuesta un núcleo y una capa selladora que encapsula al menos parcialmente el núcleo. Por ejemplo, la capa AB (cobertura pasiva) 22 puede comprender un conjunto de una pluralidad de partículas compuestas que forman una barrera impermeable, mientras que la capa AG 24 (ya sea con tratamiento activo o simplemente manto de drenaje) puede comprender un conjunto diferente de una pluralidad de partículas compuestas que forman una capa permeable y/o filtrante. Véase, p. ej., patente de EE. UU. 6,386,796, concedida a Hull el 14 de mayo de 2002, patente de EE. UU. 6,558,081, concedida a

Hull el 6 de mayo de 2003, patente de EE. UU. 7,011,766, concedida a Hull el 14 de marzo de 2006 y patente de EE. UU. 7,438,500, concedida a Hull el 21 de octubre de 2008. Estos sistemas de cobertura de sedimentos (reactiva) activos se analizan con más detalle en el presente documento.

- 5 El documento US2007/203388 describe la inmovilización in situ de metales en sitios contaminados usando nanopartículas estabilizadas. El documento US2002/150429 describe partículas compuestas y métodos para su aplicación e implementación. El documento US 5 338 787 describe un material y un método para formar una capa de barrera submarina. El documento US 7 438 500 describe una barrera resistente a la erosión con permeabilidades variables. El documento US 7 011 766 describe la cobertura y tratamiento de un sedimento contaminado con metal.
- 10 El documento WO 2008/151032 describe matrices y métodos que comprenden productos génicos de *M. Smithii*. Otras publicaciones y solicitudes de patentes de EE. UU. incluyen:

7,129,388 y 7,531,709 - Método de descloración acelerada de la materia.

- 15 7,828,974 - Método para el tratamiento de aguas subterráneas y suelos utilizando algas secas y otras mezclas secas.

8,147,694 - Método para el tratamiento de aguas subterráneas y suelos utilizando mezclas de algas y kelp.

2014/0030797 A1 - Utilización de citrato amónico y férrico para la remediación in situ de disolventes clorados.

- 20 13/785,840 (CIP14/268,637 PCT/US14/36,632) - Inhibición de la producción de metano durante la descloración reductora anaeróbica por restricción de la eficacia de enzimas y coenzimas que catalizan la metanogénesis.

- 25 13/866,158 - Uso de sustrato encapsulado para controlar las tasas de liberación de donadores de hidrógeno orgánico y acelerar el proceso biótico de descloración reductora anaeróbica en suelos y aguas subterráneas.

13/891,934 (CIP 14/268,629 PCT/US14/36,642) - Procedimiento de oxidación química y atenuación biológica de los medios contaminados.

30 **Compendio de la invención**

- Planteamiento del problema: Los sedimentos por su naturaleza a menudo contienen materiales de carbono orgánico que son utilizados como sustratos de crecimiento por arqueas, comúnmente conocidos como metanógenos, que son microorganismos que producen metano como subproducto metabólico. La producción de metano en presencia de algunos elementos o formas compuestas de contaminantes puede dar como resultado la producción de compuestos metilados. Por ejemplo, en presencia de mercurio y materia orgánica, los metanógenos pueden formar mercurio metilado, que es una forma mucho más móvil y tóxica del contaminante metálico. Estos organocontaminantes pueden entrar más fácilmente en la cadena alimentaria mediante la ingestión directa por los macroinvertebrados que viven en el sedimento y disolviéndose en el agua de poro de los sedimentos y difundiendo en aguas superficiales suprayacentes, donde se introducen en los peces por procesos respiratorios.
- 35
- 40

- Tecnologías de remediación actuales: Se ha demostrado que las tecnologías de cobertura de sedimentos que utilizan esteras, partículas de agregados compuestas o materiales naturales, tales como arena o capa superficial del suelo, son efectivas para secuestrar sedimentos contaminados eliminando los contaminantes de la zona biológicamente activa de macroinvertebrados que viven en la superficie del sedimento. También pueden ayudar a reducir los niveles de contaminantes del agua de poro mediante mecanismos de difusión y, como lo demuestra la investigación realizada en coberturas de baja permeabilidad (Gruden, et. al), el acto de crear una cobertura física sobre sedimentos biológicamente activos puede cerrar el mecanismo de transporte de carbono a largo plazo y los procesos metabólicos posteriores, incluida la metilación.
- 45
- 50

- Limitación de las tecnologías de remediación actuales: Una complicación resultante de las tecnologías de remediación de sedimentos existentes, tales como la colocación de cobertura o la adición de agentes reactivos, es que los procedimientos de implementación/construcción en sí mismos generalmente crean un repunte inicial de actividad metanogénica porque las fuentes de carbono disponibles son consumidas más rápidamente y/o se producen reacciones fisicoquímicas que pueden liberar mercurio en fase disuelta. La producción concomitante de metano puede crear burbujas de gas (ebullición) que pueden transportar contaminantes a través de fenómenos de tensión superficial a través de fallos localizados en la cobertura debido a la acumulación de gas. Sería muy ventajosa una solución para abordar el repunte inicial de metilación junto con la cobertura o el tratamiento in situ para el control a largo plazo de la generación de metilmercurio.
- 55
- 60

- Tecnología innovadora: Los intentos de mitigar la metilación del mercurio incluyen la introducción conjunta de materiales reactivos tales como sulfuros férricos, hierro de valencia cero o azufre elemental para precipitar el mercurio elemental y hacerlo menos disponible para la metilación.

- 65 La investigación ha demostrado que el extracto de arroz de levadura roja (RYR) contiene una serie de compuestos de estatina, incluyendo monacolina K, que inhiben de manera efectiva y específica el crecimiento y desarrollo de arqueas,

minimizando por lo tanto la actividad metanogénica a la vez que permite que ocurran otros procesos de biodegradación. Provect-CH4™ es una modificación patentada que incluye RYR para controlar la producción de metano durante las acciones de remediación (patente de EE. UU. pendiente). La incorporación de Provect-CH4/RYR en un material agregado compuesto tal como AquaGate™ fabricado por AquaBlok, Ltd. puede proporcionar un suministro eficaz de los compuestos antimetanogénicos en una dosificación eficaz para inhibir significativamente los procesos de metilación dentro o bajo una cobertura de secuestro o de tratamiento activo para dirigirse a los sedimentos contaminados sin crear un repunte inicial en el proceso de metilación. Las partículas modificadas con estatinas se pueden aplicar como una capa separada antes de la colocación sobre una capa de secuestro superpuesta, o mezcladas en una capa de cobertura activa de partículas mixtas. Una tercera alternativa sería fabricar partículas agregadas compuestas con RYR u otras estatinas con otras modificaciones de tratamiento químico o biológico, tales como Provect-IR™ y otras modificaciones de deshalogenación reductora mejorada (ERD) y reducción química in situ (ISCR) para la colocación combinada.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista de corte transversal de un sistema de cobertura de sedimentos AquaBlok®/AquaGate™ de ejemplo.

Descripción detallada de la invención

Tal como se utilizan en esta descripción, ciertos acrónimos y términos tienen los significados que se atribuyen a continuación. El término "AB" significa AquaBlok®, un ejemplo de una capa impermeable de un sistema de cobertura de sedimentos. El término "AG" significa AquaGate™, un ejemplo de una capa permeable de un sistema de cobertura de sedimentos. El término "BB" significa Blended Barrier™, que es una mezcla de una barrera impermeable AquaBlok® y roca agregada.

El término "RCM" se refiere a un REACTIVE CORE MAT® o un equivalente estructural, hidráulico y funcional del mismo. El término "MM" se refiere a un sistema de colchón marino TRITON®, o un equivalente estructural, hidráulico y funcional del mismo.

El término "GG" significa una geomalla y el término "NWGT" significa un geotextil no tejido, como se describe cada uno de estos adicionalmente en el presente documento.

El término "GM" significa una geomembrana. El término "GCL" significa un revestimiento de arcilla geosintética. El término "GM-GCL" se entiende en el contexto de esta descripción que significa un revestimiento de arcilla geosintética soportado por geomembrana.

La expresión "salir a la luz" se refiere al escape de agua subterránea y/o gases que ascienden (colectivamente "fluidos de poros") a la columna o masa de agua suprayacente. Se entenderá que el agua subterránea puede llevar consigo contaminantes y/o gases disueltos, y por lo tanto es un "fluido", y este fluido se filtra a través de medios porosos - ya sean de origen natural o sintético - y por lo tanto se caracteriza como un "fluido de poro". Esto ocurre típicamente en el contexto de un sistema de cobertura de sedimentos que incluye una barrera impermeable que dirige los fluidos de poros ascendentes a una zona no contaminada. La salida a la luz se representa en la Fig. 1 con las flechas 26.

Los términos "permeable" e "impermeable" se entienden en el contexto de esta descripción con respecto a la conductividad de los fluidos; es decir, se refieren, respectivamente, a las propiedades de los materiales que permiten / bloquean el flujo de agua, gases y NAPL a su través. La permeabilidad o "conductividad hidráulica" (K) se mide en velocidades de flujo (p. ej., cm/s) como se describe a continuación.

Cuando en el presente documento se describe un intervalo numérico cerrado o abierto, todos los valores y subintervalos dentro o abarcados por el intervalo numérico deben considerarse como específicamente incluidos y pertenecientes a la descripción original de la presente solicitud como si estos valores y subintervalos se hubieran escrito explícitamente en su totalidad. Los límites superior e inferior de todos los intervalos numéricos se consideran precedidos por el modificador "aproximadamente".

Partículas compuestas

Las partículas compuestas usadas en sistemas de cobertura de sedimentos AB, AB/AG, o BB/AG son conocidas y descritas en la técnica junto con varias realizaciones específicas y/o sistemas de cobertura de sedimentos que contienen las mismas. Véase como referencia la patente de EE. UU. 5,538,787, concedida a Nachtman et al. el 23 de julio de 1996, patente de EE. UU. 5,897,946, concedida a Nachtman et al. el 27 de abril de 1999, patente de EE. UU. 6,386,796, concedida a Hull el 14 de mayo de 2002, patente de EE. UU. 6,558,081, concedida a Hull el 6 de mayo de 2003, patente de EE. UU. 7,011,766, concedida a Hull el 14 de marzo de 2006, patente de EE. UU. 7,438,500, concedida a Hull el 21 de octubre de 2008 y la publicación internacional WO 2012/048215, publicada el 12 de abril de 2012. Las partículas pueden tener cualquier diámetro de partícula deseado, ejemplos no limitantes de las cuales incluyen partículas compuestas que tienen un diámetro de partícula de menos de ~20 mm (3/4 pulgadas), incluyendo

ES 2 964 308 T3

de ~5 mm a ~20 mm (1/4-3/4 pulgadas) y de ~5 mm a ~10 mm (1/4-3/8 pulgadas).

5 El núcleo de las partículas compuestas puede incluir un trozo granular de piedra, roca, grava, arena o escoria, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen un trozo granular de piedra caliza triturada u otro agregado de tierra química/físicamente estable. El núcleo puede tener cualquier diámetro de partículas deseado, un ejemplo no limitante del cual incluye un diámetro de partículas de ~5 mm a ~10 mm (1/4-3/8 pulgadas). El núcleo puede ser más denso, menos denso o igual de denso que la capa selladora. En una realización de ejemplo, el núcleo tiene una densidad relativamente mayor en comparación con la de la capa selladora.

10 La capa selladora de las partículas compuestas puede encapsular parcial o completamente el núcleo. La capa selladora puede incluir al menos un material reactivo, cuyos ejemplos no limitantes incluyen una arcilla, una arcilla absorbente de agua que es fácilmente hidratable y tiene una alta capacidad de hinchamiento (p. ej., una arcilla de bentonita, tal como arcilla de bentonita sódica derivada de Wyoming de alta calidad que contiene montmorillonita), una organoarcilla, un mineral de arcilla (p. ej., montmorillonita, illita, caolinita y atapulgita), un material reactivo que no se hincha (p. ej., carbón activado) y combinaciones de los mismos. El material reactivo puede estar en polvo.

20 El material reactivo de las partículas compuestas puede comprender carbonos activados, u organoarcillas. Alternativamente, el material reactivo de las partículas compuestas puede comprender uno o más productos patentados, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen Provect-IRM™, un reactivo de tratamiento de medios disponible de Provect Environmental Products, Inc. Freeport, IL, EE.UU., que es un compuesto de remediación de metales antimetanogénico con una característica de liberación controlada de carbono integrado y hierro de valencia cero para el tratamiento *in situ* e inmovilización de metales solubles en agua subterránea y suelos saturados, y/o el reactivo de tratamiento de medios SORBSTER® de MAR Systems, que es un producto que contiene óxido de aluminio, dióxido de silicio, óxido de hierro, sulfato férrico y sulfuro de hierro, para eliminar contaminantes metálicos, tales como el mercurio, del agua.

30 Cuando las partículas compuestas que tienen una capa selladora de arcilla absorbente de agua se exponen al agua, la arcilla se hidrata y se hincha fácilmente para formar una capa de sello o barrera continua que tiene una permeabilidad al agua extremadamente baja o nula, que es eficaz para prevenir migración, o evitar fugas, de sedimentos, aguas subterráneas, gases y/o contaminantes a su través. La capa de sello o barrera puede tener cualquier espesor deseado, un ejemplo no limitante del cual incluye una capa de sello o barrera que tiene un espesor de aproximadamente 2,54 cm a aproximadamente 10,16 cm (aproximadamente 1 a aproximadamente 4 pulgadas).

35 Las partículas compuestas pueden tener cualquier relación de porcentaje en peso deseada de capa selladora a núcleo, basado en el peso total de las partículas compuestas, ejemplos no limitantes de las cuales incluyen:

Capa selladora (% en peso)	Núcleo (% en peso)
5	95
10	90
15	85
20	80
25	75
30	70
35	65
40	60
45	55
50	50

40 Las partículas compuestas pueden tener cualquier densidad aparente en seco deseada, cuyos ejemplos no limitantes incluyen una densidad aparente en seco de aproximadamente 1121 a 1442 kg/m³, (es decir, 70-90 lb/ft³) incluyendo aproximadamente de 1410 a 1442 kg/m³ (es decir, 88-90 lb/ft³) consolidada, y aproximadamente de 1329 a 1362 kg/m³ (es decir, 83-85 lb/ft³) no consolidada. Las partículas compuestas pueden tener una gravedad específica superior a 1,0.

45 Las partículas compuestas pueden, dependiendo del uso, tener cualquier permeabilidad al agua o conductividad hidráulica deseada, ejemplos no limitantes de los cuales incluyen una permeabilidad al agua o conductividad hidráulica (K) de 1×10⁻¹ cm/s o menos, incluyendo 1×10⁻³ cm/s o menos, 1×10⁻⁴ cm/s o menos, 1×10⁻⁵ cm/s o menos, 1×10⁻⁶ cm/s o menos, 1×10⁻⁷ cm/s o menos, 1×10⁻⁸ cm/s o menos, 1×10⁻⁹ cm/s, o que tienen una conductividad en el intervalo de 1×10⁻¹ a 1×10⁻⁶ cm/s, de 1×10⁻² a 1×10⁻⁷ cm/s, de 1×10⁻³ a 1×10⁻⁵ cm/s, de 1×10⁻³ a 1×10⁻⁹ cm/s, de 1×10⁻⁴ a 1×10⁻⁸ cm/s, de 1×10⁻⁴ a 1×10⁻⁹ cm/s de 1×10⁻⁵ a 1×10⁻⁹ cm/s, y de 1×10⁻⁶ a 1×10⁻⁹ cm/s.

50 Las partículas compuestas pueden comprender además uno o más aglutinantes para promover la adhesión de la capa selladora al núcleo. Un ejemplo no limitante del aglutinante incluye un polímero celulósico. Las partículas compuestas pueden comprender además una o más capas adicionales que contienen uno o más materiales deseados y que tienen cualquier espesor deseado.

55

Las partículas compuestas a las que se hace referencia y descritas anteriormente, por supuesto, pueden formularse a medida para satisfacer las demandas específicas del sitio único para un proyecto en particular. Por ejemplo, puede ser necesaria una atención específica al diseño de formulaciones con el fin de crear una ruta de flujo preferencial larga y/o proporcionar suficientes tiempos de contacto y permanencia para permitir que se produzcan reacciones (p. ej., sorción, complejación y/o precipitación) para facilitar la captura y eliminación de contaminantes de los fluidos de poros, particularmente cuando la ebullición es el factor determinante. Por consiguiente, la discusión anterior con respecto a las partículas compuestas tiene fines ilustrativos únicamente y no pretende limitarse a los aspectos específicos ejemplificados en el presente documento, sino que se le debe conceder el alcance razonable más amplio compatible con los principios y características generales a los que se hace referencia y describen en el presente documento.

Las partículas compuestas de AB y BB pueden caracterizarse por una formulación que destaca un material reactivo de arcilla de alto hinchamiento para así crear una cobertura de permeabilidad extremadamente baja o una cobertura impermeable con una conductividad hidráulica (K) de 1×10^{-7} cm/s o menos o 1×10^{-8} cm/s o menos, incluyendo de 1×10^{-7} a 1×10^{-9} cm/s.

Por otro lado, las partículas compuestas de AG pueden caracterizarse por una formulación que comprende un núcleo que contiene una pieza granular de piedra, roca, grava, arena o escoria que puede encapsularse al menos parcialmente dentro de un material reactivo que no se hincha (p. ej., carbón activado en polvo (también conocido como PAC) para producir un material de tratamiento poroso o permeable (p. ej., un manto, capa, pared o estructura similar de tratamiento porosa o permeable) que tiene una permeabilidad al agua o conductividad hidráulica (K) de aproximadamente 1×10^{-2} a aproximadamente 1×10^{-6} cm/s, dependiendo del tamaño de partículas de la partícula compuesta y del potencial de hinchamiento del material reactivo. Las partículas compuestas permeables pueden tener permeabilidades en subintervalos dentro de estos límites de permeabilidad.

La capa selladora de las partículas compuestas de AG puede comprender un material reactivo hidratable y/o hinchable (p. ej., arcilla absorbente de agua) pero sólo en cantidades menores con el fin de evitar el hinchamiento sustancial de la capa selladora tras la exposición al agua o humedad, para así no interferir y/o inhibir el flujo de fluidos de poros contaminados a su través.

Por ejemplo, la partícula compuesta de AG puede comprender 20% en peso o menos de un material reactivo hidratable y/o hinchable (p. ej., arcilla absorbente de agua), basado en un peso total de la partícula compuesta de AG, con el fin de evitar el hinchamiento sustancial de la capa selladora tras la exposición al agua o la humedad. Ejemplos no limitantes de los cuales incluyen 20% en peso o menos, 19% en peso o menos, 18% en peso o menos, 17% en peso o menos, 16% en peso o menos, 15% en peso o menos, 14% en peso o menos, 13% en peso o menos, 12% en peso o menos, 11% en peso o menos, 10% en peso o menos, 9% en peso o menos, 8% en peso o menos, 7% en peso o menos, 6% en peso o menos, 5% en peso o menos, 4% en peso o menos, 3% en peso o menos, 2% en peso o menos, y 1% en peso o menos, de un material reactivo hidratable y/o hinchable (p. ej., arcilla absorbente de agua), basado en un peso total de la partícula compuesta de AG.

La naturaleza densa y granular de las partículas compuestas les permite ser fácil y uniformemente movilizadas y depositadas a través de una columna de agua (por la ley de Stokes) y sobre la superficie de sedimentos utilizando equipos de manipulación de materiales convencionales. Dado que una cantidad significativa del tratamiento con agua se produce en o cerca de la superficie de la partícula compuesta, se puede evitar la inclusión de materiales reactivos costosos en un núcleo central de la partícula compuesta.

Las partículas compuestas de AB se pueden usar solas para formar una capa de cobertura impermeable pasiva de AB o mezcladas con otros materiales agregados para formar una capa de cobertura de BB. Las partículas compuestas de AG se pueden usar solas para formar una capa de manto de drenaje permeable y tratamiento activo/reactivo de AG. Las partículas compuestas de AB y AG se pueden usar juntas en un sistema de cobertura de sedimentos activo/reactivo, que se puede disponer en una forma de "embudo y compuerta" en capas de AB/AG como se muestra en la Figura 1.

Composiciones de estatinas inhibidoras de metanógeno

Los autores de la invención han encontrado que las estatinas, y mezclas o extractos que contienen estatinas, pueden incorporarse como modificadores en sistemas de cobertura de sedimentos reactiva para inhibir la producción de metano por metanógenos. Los metanógenos constituyen 5 órdenes pertenecientes al dominio Archaea, y su taxonomía y mecanismos de producción de metano se describen en la bibliografía. Véase, por ejemplo, Bapteste, et al., *Archaea* 1, pág. 353-363, 2005, Higher-level classification of the Archaea: evolution of methanogenesis and methanogens; y Antony, et al., Molecular diversity of methanogens and identification of Methanobolus sp. as active methylotrophic Archaea in Lonar crater lake sediments, *FEMS Microbiol Ecol.* 81 (2012) 43-51. Además, algunos metanógenos son filogenéticamente bacterias en lugar de arqueas.

Todos los metanógenos convierten un grupo metilo en metano, pero las rutas y enzimas difieren en la fuente de ese grupo metilo. Algunos metanógenos también son metiltróficos, lo que significa que utilizan como fuente de alimento ciertos compuestos de un carbono, tales como el dióxido de carbono (CO₂) o el metanol (CH₃OH). En una realización,

la invención busca inhibir los metanógenos metilotróficos en particular. Algunas especies son capaces de reducir el dióxido de carbono (CO₂) a un grupo metilo con hidrógeno molecular (H₂) o formiato como reductor, y utilizan enzimas, coenzimas y rutas de reacción características. Una ruta de ejemplo utiliza una serie de etapas reductoras (Ferry, 1992): (1) el dióxido de carbono se reduce a un grupo formilo, el cual (2) es transferido a tetrahidrometanopterina y se reduce aún más a un formaldehído CH₂(=O), el cual (3) es ciclado a un grupo metenilo y es reducido adicionalmente al nivel de metilo -CH₃; y (4) finalmente el grupo metilo se transfiere a la coenzima M (CoM) y se reduce y escinde a metano.

Además, una enzima conocida como 4-(β-D-ribofuranosil)aminobenceno-5'-fosfato (β-RFA-P) sintasa, es importante para la síntesis de metanopterina, que se reduce a tetrahidrometanopterina para su uso en la primera etapa de la metanogénesis. Este es un importante transportador de un carbono en los metanógenos, que reemplaza al más familiar tetrahidrofurano de los organismos superiores. Además, una enzima conocida como 3-hidroxi-3-etilglutaril coenzima A (HMG-CoA) reductasa se utiliza en la producción de membranas celulares en arqueas metanógenas.

Por lo tanto, en algunas realizaciones, el método implica la inhibición de enzimas clave utilizadas por los metanógenos, incluidas enzimas tales como la coenzima M y la 4-(β-D-ribofuranosil)aminobenceno-5'-fosfato (β-RFA-P) sintasa utilizada en la producción de metano, y enzimas tales como la 3-hidroxi-3-etilglutaril coenzima A (HMG-CoA) reductasa utilizada por los metanógenos para otros fines, tales como la síntesis de membranas celulares.

En algunas realizaciones, se pueden usar extractos de arroz de levadura roja (RYR). El arroz de levadura roja (RYR) se elabora a partir de una levadura (*Monascus purpureus*) cultivada en arroz. Es un alimento básico en algunos países asiáticos. Los suplementos de arroz de levadura roja procesados incluyen extracto de arroz de levadura roja (RYRE), que es cualquier extracto de arroz de levadura roja, y Xuezhikang, un extracto alcohólico de arroz de levadura roja. El RYR contiene varios compuestos conocidos como monacolínicos, que también bloquean la producción de colesterol. Una de ellas, la monacolina K, tiene la misma estructura que los fármacos lovastatina y mevinolina.

Aunque los extractos que contienen estatinas tienen la ventaja de ser menos costosos que las estatinas farmacéuticas, otras estatinas potencialmente útiles incluyen: atorvastatina, cerivastatina, fluvastatina, lovastatina, pitavastatina, pravastatina, rosuvastatina y simvastatina.

Las estatinas o el extracto se pueden incorporar en las mismas partículas que un material reactivo, o el material reactivo se puede incorporar en un tipo de partícula, mientras que las estatinas se incorporan en un segundo tipo de partícula. Si se desea, se pueden incorporar nutrientes tales como oxígeno y carbono, y/o micronutrientes tales como vitaminas, cofactores, etc., o tampones u otros materiales auxiliares en las partículas compuestas, ya sea con colorantes o en partículas auxiliares.

En los sistemas de dos tipos partículas, la colocación de una capa específica de materiales adecuadamente mezclados a través de una columna de agua para proporcionar una capa de cubierta activa de sorción intermedia combinada se logra equilibrando el tamaño relativo de las partículas y la densidad usando la Ley de Stokes. En algunos casos puede ser deseable depositar el material reactivo simultáneamente con las estatinas; y en otros casos puede ser deseable depositar las estatinas antes que el material reactivo. Son posibles otras permutaciones y combinaciones de órdenes, dependiendo de la situación particular de implementación y de los contaminantes.

Aplicaciones y usos seleccionados

La figura 1 es una vista de corte transversal de un sistema de cobertura de sedimentos AB/AG según la invención. Como es habitual, la zona contaminada que se muestra es un sedimento acuático, sobre el cual se encuentra una columna de agua. La capa superior o suprayacente de AquaBlok® (AB) 22 sirve como una capa pasiva impermeable, mientras que la capa inferior o subyacente 24 (AquaGate™ o AG) puede servir como un tratamiento activo/reactivo y manto de drenaje permeable, permitiendo un flujo horizontal direccional (flechas 25) de fluidos de poros (p. ej., gas/agua/NAPL).

La capa AB o cobertura 22 puede tener cualquier espesor deseado, un ejemplo no limitante del cual incluye de aproximadamente 10,16 cm a aproximadamente 30,48 cm (aproximadamente 4 a aproximadamente 12 pulgadas). La capa AG 24 o manto de drenaje puede tener cualquier espesor deseado, un ejemplo no limitante del cual incluye aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada) o más. Por supuesto, los espesores mencionados anteriormente pueden optimizarse para un proyecto particular que tenga problemas, demandas y condiciones específicas del sitio.

Una característica importante de la capa AG 24, 88 es que debe ser más permeable que tanto el sedimento subyacente 16 como las capas AB y BB suprayacentes 22, 90 de modo que la capa AG crea una ruta de flujo preferencial larga 25 y/o proporciona suficientes tiempos de contacto y permanencia para permitir que se produzcan reacciones (p. ej., sorción, complejación, destrucción y/o precipitación) para facilitar la captura y eliminación de contaminantes de los fluidos de poros (p. ej., agua subterránea y/o gas).

A medida que el fluido de poro contaminado fluye preferentemente hacia y a través de la capa AG 24, 88, el fluido de poro contaminado es tratado activamente hasta que sale a la luz en la extensión más a la izquierda de la capa AG 24 y entra en la columna de agua suprayacente 10 o agua superficial. La sección expuesta de la capa AG también facilita

la disipación de la presión positiva del agua de poro asociada con el fluido de poro ascendente.

Los sistemas de cobertura de sedimentos activos/reactivos se han descrito anteriormente en relación con la Figura 1.

5 En particular, los sistemas de cobertura reactivos de AquaBlok, Ltd. utilizan una partícula compuesta que comprende un núcleo o material agregado en combinación con varias modificaciones tales como sorbentes. De acuerdo con la presente invención, la capa, porción o material reactivo dentro de tales sistemas puede emplear un material reactivo autorregenerante como se describe a continuación.

10 Como se describe en el presente documento, se pueden usar combinaciones de materiales para formar cualquiera de las dos capas principales de un sistema de cobertura. Por ejemplo, la capa BB del sistema BB/AG es en sí misma una mezcla de partículas compuestas de AB con agregado. Se podrían utilizar otros materiales tales como escorias, arcillas, arena, morteros, aglutinantes, etc. en combinación con partículas AB para la capa impermeable, que debería tener una conductividad hidráulica de 1×10^{-6} cm/s o menos, incluyendo 1×10^{-7} cm/s o menos, 1×10^{-8} cm/s o menos y 1×10^{-9} cm/s o menos. De manera similar, la capa permeable puede ser en sí misma una combinación de materiales, 15 tales como partículas compuestas en combinación con agregados, escoria, arena y/u otros mantos o sistemas de drenaje. La capa permeable debe tener una conductividad hidráulica de aproximadamente 1×10^{-1} cm/s a aproximadamente 1×10^{-6} cm/s, incluyendo de 1×10^{-1} a 1×10^{-5} cm/s, de 1×10^{-1} a 1×10^{-4} cm/s, de 1×10^{-2} a 1×10^{-6} cm/s, de 1×10^{-2} a 1×10^{-5} cm/s y de 1×10^{-2} a 1×10^{-4} cm/s. La combinación de diferentes materiales en la capa permeable puede añadir variaciones que impactan en el grado de permeabilidad así como la distribución de cualquier reactivo 20 activo que pueda estar garantizado en una instalación de cobertura "activa/reactiva" particular.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un sistema de partículas compuestas para la remediación de una zona de contaminantes seleccionada, comprendiendo el sistema dos o más tipos de partículas compuestas, teniendo cada partícula un núcleo y un recubrimiento, caracterizado por que:
- el recubrimiento de una partícula del primer tipo contiene un material reactivo que comprende al menos una composición reactiva para fijar, complejar, adsorber o absorber un contaminante; y
- 10 el recubrimiento de una partícula del segundo tipo contiene en una composición de estatina al menos un compuesto de estatina capaz de inhibir el crecimiento de arqueas metanogénicas, en donde la composición de estatina incluye un extracto de arroz de levadura roja o una monacolina.
- 15 2. El sistema de la reivindicación 1, en donde las partículas de un primer tipo están diseñadas para tener una densidad o tamaño de partículas diferente para así sedimentar a una velocidad diferente que las partículas del segundo tipo.
3. El sistema de la reivindicación 1, en donde la monacolina es monacolina K.
- 20 4. El sistema de la reivindicación 1, en donde el material reactivo comprende al menos una composición de sorción seleccionada de arcilla, organoarcilla y carbón activado.
5. Un método de remediación de una zona de contaminantes seleccionada para reducir la producción de metano, comprendiendo el método:
- 25 depositar sobre dicha zona de contaminantes seleccionada una o más capas de partículas compuestas, al menos una capa de las cuales comprende un sistema de partículas compuestas según la reivindicación 1 para formar una capa de tratamiento modificada que inhibe la producción de metano.
- 30 6. El método según la reivindicación 5, que comprende además desplegar partículas compuestas adicionales que tienen un núcleo y un recubrimiento hinchable para formar una barrera o capa de secuestro sobre la capa de tratamiento modificada.
7. Un método según la reivindicación 5 o 6, que además comprende:
- 35 depositar una capa de partículas compuestas del segundo tipo para formar una capa de tratamiento modificada que inhibe la producción de metano; y
- depositar una capa de partículas compuestas del primer tipo sobre la capa de tratamiento modificada para formar una capa de sorción reactiva sobre la capa de tratamiento modificada.
- 40 8. Un método de uso de un sistema de partículas compuestas de la reivindicación 1, comprendiendo el método desplegar los dos tipos de partículas en una columna de agua sobre una zona contaminada, en donde las partículas se depositan en el fondo y se hinchan para formar una capa reactiva de un sistema de cobertura de sedimentos que contiene una composición de estatina para inhibir el crecimiento de arqueas metanogénicas.
- 45 9. El método de la reivindicación 5 a la reivindicación 7, en donde las partículas de un tipo están diseñadas para tener una densidad o tamaño de partículas diferente para así sedimentar a una velocidad diferente que las partículas de un segundo tipo.
- 50 10. Un método para reducir la metanogénesis por microorganismos arqueas presentes en una zona que se va a remediar, comprendiendo el método:
- desplegar sobre la zona que se va a remediar una capa de remediación de uno o más tipos de partículas compuestas, teniendo cada partícula compuesta un núcleo y un recubrimiento, conteniendo los recubrimientos de todos los tipos
- 55 de partículas compuestas colectivamente un material reactivo que comprende al menos una composición reactiva para fijar, complejar, adsorber o absorber un contaminante; y una composición de estatina que comprende al menos un compuesto de estatina capaz de inhibir el crecimiento de arqueas metanogénicas, en donde la composición de estatina incluye al menos uno de un extracto de arroz de levadura roja y una monacolina;
- 60 desplegar sobre la capa reactiva partículas compuestas adicionales que tienen un núcleo y un recubrimiento hinchable;
- hidratar las partículas compuestas adicionales para formar una barrera o capa de secuestro sobre la capa de remediación.
- 65 11. El método según la reivindicación 10, en donde la monacolina es monacolina K.

12. El método según la reivindicación 10, en donde la composición de estatina inhibe una enzima biosintética seleccionada de:

5 4-([β-D-ribofuranosil)aminobenceno-5'-fosfato (β-RFA-P) sintasa;

3-hidroxi-3-etilglutaril coenzima A (HMG-CoA) reductasa; y

Coenzima M.

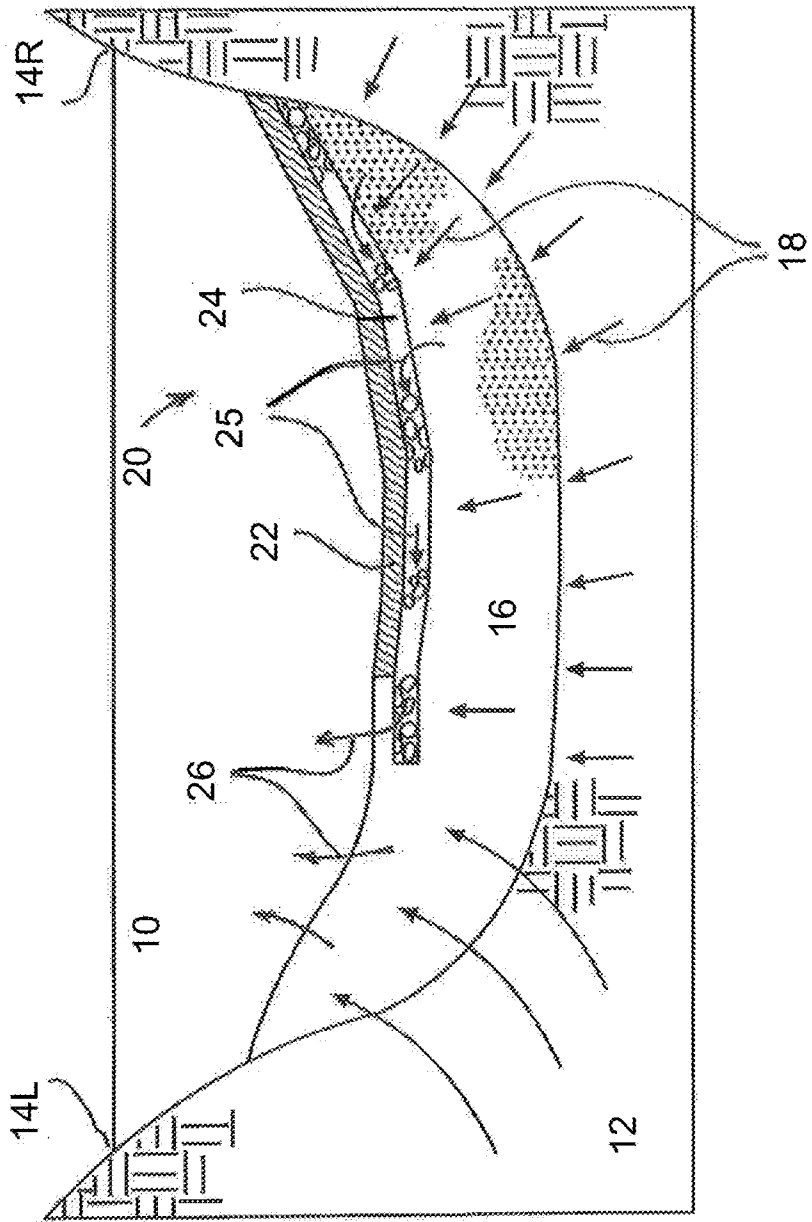
10

13. Un método según la reivindicación 10, que además comprende:

depositar una capa de partículas compuestas del segundo tipo para formar una capa de tratamiento modificada que inhibe la producción de metano; y

15

depositar una capa de partículas compuestas del primer tipo sobre la capa de tratamiento modificada para formar una capa de sorción reactiva sobre la capa de tratamiento modificada.



—FIG.1