



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 187**

51 Int. Cl.:
C02F 11/00 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
C02F 1/68 (2006.01)
B09C 1/08 (2006.01)
E01H 12/00 (2006.01)
E01H 15/00 (2006.01)
B32B 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **97948664 .4**
86 Fecha de presentación : **30.12.1997**
87 Número de publicación de la solicitud: **1012123**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.06.2000**

54 Título: **Material de remediación y procedimiento de remediación para sedimentos.**

30 Prioridad: **26.03.1997 AU PO5896/97**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2007

73 Titular/es: **Phoslock Technologies Pty. Ltd.**
116 Rothschild Avenue
Rosebery NSW 2018, AU

72 Inventor/es: **Douglas, Grant, Brian**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 284 187 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

Material de remediación y procedimiento de remediación para sedimentos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de remediación de sedimentos, junto con un material para usar en un procedimiento de remediación de sedimentos.

Antecedentes de la invención

10 La eutrofización progresiva de sistemas de estuarios y agua dulce por toda Australia y en el extranjero se refleja a menudo en un aumento en la frecuencia de desarrollo de fitoplancton y biomasa, a menudo con un desplazamiento a especies más molestas tales como cianobacterias. Una proporción significativa de la investigación acerca de, y la gestión de, sistemas de estuarios y agua dulce se ha centrado (con éxito variable) en reducir la entradas de nutrientes (en particular fósforo) de la cuenca hidrográfica.

15 Sin embargo, la presente invención ha reconocido que el aumento de las cargas internas derivadas de reservas de nutrientes sedimentarios acumuladas durante años o décadas, constituyen un barrera principal para la gestión eficaz y restauración de sistemas de estuarios y agua dulce. De hecho, resulta evidente que si pueden identificarse estrategias de gestión eficaces sedimento-nutriente y adoptarse para modificar las cargas de nutriente internas (fósforo), esto proporcionará a los gestores recursos naturales una poderosa herramienta para la gestión de sistemas de estuarios y agua dulce a corto y largo plazo.

20 La unión de fósforo se ha descrito en diversas publicaciones. Por ejemplo, el documento WO 94/19286 describe el uso de carbonato de lantano finamente dividido o cloruro de lantano acuoso para unirse al fósforo en solución en el agua de una piscina. El documento WO 94/19286 describe carbonato de lantano unido a un vehículo tal como tierras diatomeas o embebido en perlas porosas formadas a partir de polímeros o geles. El documento WO 94/19268 describe la retirada del fósforo de la piscina, por filtración.

25 *Wasay A et al*, en “Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on Lanthanum Impregnated Silica Gel”, Water Environment Research, Water Environment Federation, Alexandria, EE.UU., vol 68, N° 3, 1 de mayo de 1996 (1996-05-01), páginas 295-300, describe otra técnica que implica lantano y un gel de sílice.

30 El documento JP 62-286539 describe un lantánido de titanio, zirconio, y/o estaño soportado sobre carbono activado, para absorber iones fosfato.

35 Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de remediación de sedimentos y un material de remediación de sedimentos que ayudará a modificar, y en particular a reducir, el reciclado interno de reservas de nutrientes sedimentarios en sistemas de estuarios y agua dulce.

40 En líneas generales, la invención proporciona un procedimiento para remediar materia retirando agentes contaminantes que contienen oxianión o fósforo de la misma, comprendiendo el procedimiento la etapa de poner en contacto la materia con un sustrato seleccionado entre uno o más de una arcilla de aluminosilicato y una zeolita, modificado por intercambio de cationes con elemento o elementos complejantes seleccionados entre elementos del Grupo IIIB, lantánidos, y del Grupo IVB.

45 El mecanismo para de las reacciones que ocurren en el sustrato al añadir los elementos complejantes, y la especiación química de estos elementos actualmente no se entiende bien. Con el término “modificado”, término que se usará posteriormente en este documento, se pretende cubrir cualquiera que sea el mecanismo de reacción, que incluye la modificación del sustrato por dopaje y/o intercambio de cationes, y/o adsorción del elemento complejante por el sustrato. Además, con el término “elemento o elementos complejantes”, se incluyen los restos iónicos que contienen dichos elementos complejantes, además del elemento o elementos complejantes solos.

50 La materia típica puede comprender sedimentos en vías fluviales y cuencas hidrográficas, efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales (comerciales y/o domésticas), de la industria, piscicultura (comercial y/o doméstica y/o agrícola), sedimentos en embalses de suministro de agua (lagos, embalses), sedimentos en pantanos construidos y cuencas de detención del agua de lluvia o embalses similares proyectados o naturales.

55 Los agentes contaminantes típicos previstos incluyen compuestos que contienen fósforo, aniones que generalmente son capaces de formar complejos, y en particular oxianiones tales como en particular fosfatos, aunque también arseniato, vanadato, cromato y seleniato, tungstato, niobato, tantalato, y telurato, entre otros, y peroxianiones entre otros tales como persulfato. Se espera también que el procedimiento pueda tener aplicación en la retirada de agentes contaminantes tales como contaminantes químicos orgánicos tales como pesticidas o herbicidas o elementos traza, aunque este no es el objetivo principal de la invención.

60 Generalmente, el fósforo se retirará como fosfatos disueltos u ortofosfato. Los fosfatos existen como especies diferentes, dependiendo del pH y otros parámetros fisicoquímicos de la solución. El fósforo a menudo está presente en

ES 2 284 187 T3

entornos acuosos contaminados en formas insolubles, y se transforma en especies fosfato solubles por diversos procedimientos que pueden ocurrir en el entorno. Los ejemplos de fósforo insoluble incluyen fosfato unido orgánicamente que puede hacerse soluble en agua debido a procedimientos biogeoquímicos, o fósforo mantenido en formas inorgánicas tales como en forma mineral como en apatita mineral o fertilizante, o el unido a especies Fe-Mn-oxihidróxido cristalinas y/o amorfas todas las cuales pueden liberarse debido a diversos procedimientos biogeoquímicos.

El procedimiento puede incluir además, añadir una sal soluble en agua del elemento complejante seleccionado entre elementos del Grupo IIIB y el Grupo IVB, junto con el sustrato modificado. Esto se esperaría que diera lugar a una reducción inmediata en los niveles de agente contaminante debido a la formación de complejos con la sal soluble, dejando el material de remediación para reducción a más largo plazo de los agentes contaminantes.

Preferiblemente la sal es una sal cloruro o una sal nitrato o una mezcla de sales cloruro y nitrato del elemento complejante.

La presente invención proporciona también un material de remediación para usar en la reducción de la carga de oxianión o agente contaminante de fósforo en la materia, comprendiendo el material de remediación un sustrato seleccionado entre uno o más de una arcilla de aluminosilicato y una zeolita, modificada por intercambio de cationes con elemento o elementos complejantes seleccionados entre los elementos del Grupo IIIB y del Grupo IVB.

El sustrato puede ser cualquier sustrato adecuado que tenga una capacidad de intercambio de cationes (CEC) de moderada a alta - un sustrato que tenga una CEC mayor de aproximadamente 30 miliequivalentes por 100 gramos (mequiv./100 g) tiene una CEC "moderada", mientras que un sustrato de "alta" CEC puede tener una CEC de más de aproximadamente 100 mequiv./100 g y habitualmente de aproximadamente 150 mequiv./100 g o mayor.

Se prefiere que el sustrato sea un sustrato mineral debido a que estos son en muchos casos relativamente inertes y/o armoniosos en el entorno.

En la forma más preferida de la invención, el sustrato mineral es una arcilla expandible tal como saponita, bentonita o vermiculita. Estos materiales se consideran arcillas expandibles debido a su capacidad para absorber aguas de hidratación en su estructura interna que puede cambiar el espaciado basal (d-).

Como alternativa, el sustrato mineral puede ser un mineral arcilloso relacionado fibroso, de tipo cadena tal como atapulgita, sepiolita, o paligorsita.

Sin embargo, se entenderá que los materiales de una naturaleza similar a las arcillas, minerales de tipo arcilla, o arcillas expandibles, también pueden ser satisfactorios. Estos pueden incluir materiales tanto naturales como sintéticos. Por ejemplo, también se han investigado las zeolitas para usarlas como el sustrato mineral de la invención, tanto zeolitas de origen natural como zeolitas sintetizadas artificialmente. Las zeolitas son también habitualmente un material con capacidad de intercambio de cationes de moderada a alta y aunque son minerales de tipo aluminosilicato como arcillas, tienen una estructura tridimensional diferente con cavidades internas.

El sustrato mineral de la invención tiene preferiblemente una alta CEC para permitirle ser modificado para aumentar su capacidad de unión al agente contaminante o al nutriente, y en particular su capacidad de unión/absorción/complejación de fósforo. Específicamente, esto implica el intercambio de los cationes presentes en el sustrato mineral con el elemento o elementos complejantes del nutriente mencionados anteriormente. Esta modificación puede describirse como dopaje o intercambio de cationes/intercambio de iones.

El sustrato mineral puede pre-tratarse con un ácido concentrado (por ejemplo, HCl, H₂SO₄) para retirar una gran proporción de los cationes de la intercapa y/o estructurales, antes de tratarlo con el elemento complejante. El pretratamiento de arcillas con ácido representa otra ruta para preparar arcillas modificadas para adsorción de fosfato. Una ventaja potencial de esta técnica es que puede haber un grado de modificación respecto a la estructura de arcilla subyacente que potencia la captación del elemento complejante u otros cambios estructurales en la arcilla. Estos cambios estructurales pueden hacer a la arcilla más susceptible a otras etapas de modificación que pueden mejorar la capacidad de captación de fosfato.

El elemento complejante es preferiblemente un elemento capaz de formar un complejo con oxianiones. Más preferiblemente el elemento complejante es capaz de formar un complejo con compuestos que contienen fósforo, ya que el fósforo es a menudo el nutriente más habitual presente en sistemas acuáticos contaminados lo que puede significar que hay un alto potencial para el desarrollo del crecimiento de algas. Típicamente, el fósforo estará presente como aniones fosfato en dichos sistemas acuáticos.

El material de remediación puede aplicarse en forma de un polvo seco, en forma de gránulos, o en forma de una suspensión húmeda a la superficie de un cuerpo acuático, o directamente a la superficie de los sedimentos del fondo, o inyectarse en los sedimentos del fondo. Es ventajoso formar una capa de terminación de material de remediación en la superficie de los sedimentos del fondo, cuando las condiciones del agua tales como caudales y turbulencia lo permitan. La capa de terminación puede ser de cualquier espesor, aunque un intervalo entre 0,5 mm y 5 mm debe demostrarse adecuado, siendo adecuado un intervalo óptimo entre 2 mm y 3 mm para la mayoría de condiciones, sin dar lugar a efectos secundarios indeseables en los ecosistemas existentes. El espesor de la capa requerido dependerá

ES 2 284 187 T3

de factores tales como la velocidad, duración, y variabilidad de la liberación de fósforo, la velocidad y/o capacidad de adsorción/unión/complejación del material de remediación, la reducción de fósforo deseada y la influencia de cualquier otra condición medioambiental y/o físico-química.

5 El material de remediación puede intercalarse entre geotejidos tales como membranas permeables al agua o tela de plástico tejido tal como tela de PVC (policloruro de vinilo) tejido. En el caso de material de remediación granulado, puede usarse una red tejida que tiene aberturas menores que los gránulos para intercalar los gránulos, para acomodar un flujo de alto contenido en soluto mientras que se minimizan las pérdidas del material de remediación.

10 Se cree que el material de remediación es particularmente adecuado para reducir las cargas internas de fósforo en sedimentos del fondo en sistemas de estuarios o agua dulce.

15 El elemento se selecciona preferiblemente entre elementos del Grupo IIIB y IVB de la Tabla Periódica (versión CAS). Los elementos del Grupo IIIB comprenden escandio, ytrio, lantano, y actinio, y para los propósitos de esta memoria descriptiva se considera incluir también los lantánidos. Los elementos del Grupo IVB comprenden titanio, zirconio, y hafnio. Los lantánidos comprenden lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio, y lutecio. Puede usarse una mezcla de dichos elementos.

20 En particular, el elemento se selecciona más preferiblemente entre el grupo comprendido por lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), samario (Sm), europio (Eu) y ytrio (Y) o el grupo comprendido por zirconio (Zr) y hafnio (Hf), siendo lantano el elemento elegido. Como se ha analizado anteriormente, se entenderá también que algunos de los elementos restantes a los que se ha hecho referencia anteriormente no se preferirán debido a problemas de toxicidad. Los elementos más preferidos se seleccionan entre Grupo IIIB, Grupo IVB, y lantánidos, y tienen un número atómico entre 21 y 72 inclusive.

25 Con referencia particular al uso de lantano, se ha demostrado que el lantano forma un complejo extremadamente estable, no sensible a rédox con fósforo en las condiciones medioambientales más habituales, haciendo al fósforo no disponible para el fitoplancton en sistemas acuáticos y de esta manera, reduce potencialmente la magnitud y/o frecuencia del desarrollo de algas. Con el lantano unido en el sustrato, el complejo lantano fosfato se inmoviliza eficazmente. Además el zirconio forma también un sustrato modificado por intercambio de cationes útil. Se cree que una mezcla de cationes que comprende lantano y/o zirconio, opcionalmente con otros elementos de tierras raras puede usarse en los sustratos modificados.

30 El material de remediación de sedimentos de la presente invención puede usarse como terminación o capa reactiva encima de los sedimentos del fondo en sistemas de estuarios o agua dulce. Debido a la alta capacidad de unión a nutrientes del material de remediación de sedimentos (y en la forma preferida su capacidad de unión a fósforo), la capa de material se une y reduce sustancialmente la disponibilidad de la reserva interna de nutrientes en el sedimento, reduciendo de esta manera la carga de nutrientes en la vía fluvial.

40 De esta manera, la presente invención adicionalmente proporciona un procedimiento de remediación de sedimentos, comprendiendo el procedimiento poner una terminación o capa reactiva de un material de remediación de sedimentos encima de los sedimentos del fondo en sistemas de estuarios o agua dulce, comprendiendo el material de remediación de sedimentos un sustrato mineral dopado, con cationes intercambiados, o modificado con, o que tiene adsorbido un elemento o elementos complejantes de nutriente seleccionado entre los elementos del Grupo IIIB y Grupo IVB.

45 El material de remediación de sedimentos puede alterarse también por la adición de ligandos orgánicos y/o inorgánicos a la arcilla y/o a los iones de la intercapa de la misma, para alterar sus propiedades químicas para una aplicación particular. Esto puede formar complejos con el catión intercambiado en el sustrato, dando como resultado el comportamiento modificado en el material de remediación de sedimentos.

50 La colocación de la terminación o capa reactiva puede conseguirse usando equipos y aparatos conocidos. Sin embargo, la forma del material de remediación de sedimentos puede alterarse físicamente y/o químicamente para adaptarse a una aplicación particular. Por ejemplo, cuando el sustrato mineral es una arcilla expandible, la arcilla puede calentarse durante tiempos variables y a temperaturas variables (usando una combinación de temperatura y tiempo para conseguir el efecto deseado) de manera que la arcilla se deshidrata selectiva y adecuadamente.

55 Se cree que esta etapa de deshidratación es beneficiosa porque a diversas fases de hidratación habrá aún cambios significativos (cuya magnitud puede controlarse) de lantano (por ejemplo) en solución. La liberación de lantano puede modificarse también por separado o en combinación mediante cambios en las condiciones físico-químicas de la solución tales como pH y/o fuerza iónica. Este lantano, una vez liberado en solución, puede estar disponible después para unirse al fósforo en la masa de agua, dejando el lantano restante en la arcilla para unirse al fósforo del sedimento u otras fuentes. Esta forma de la invención ayuda en la unión de fósforo en la masa de agua y en el sedimento, cuando el material sedimenta en el agua para formar la terminación reactiva.

60 Esta etapa de deshidratación puede ser beneficiosa adicionalmente porque a temperaturas suficientemente altas (aprox. >900-1000°C) las estructuras de la arcilla pueden descomponerse para formar otras diversas fases minerales. Estos productos de degradación pueden ser útiles también aunque todavía hay que evaluarlos.

Como alternativa el material de remediación de sedimentos puede estar granulado y los gránulos inyectarse, ponerse sobre el fondo mediante un medio mecánico u otro (por ejemplo, sedimentando a través de la columna de agua), o mezclarse de otra manera con los sedimentos del fondo. En una de estas aplicaciones, se espera que el elemento quede sustancialmente inmovilizado dentro de la arcilla expandible expulsando cualquier agua de hidratación.

Como alternativa, la forma física del material de remediación de sedimentos puede modificarse, tal como por granulacion, no sólo para modificar el movimiento del material en un intervalo de situaciones hidrodinámicas sino también para influir en la velocidad de liberación y/o disponibilidad de lantano (por ejemplo) debido a cambios en el área superficial de los gránulos.

De esta manera puede observarse que en la forma preferida de la invención, la arcilla u otro sustrato mineral dopado con lantano, con catión intercambiado, o modificado tiene el potencial para usarlo en diversos entornos acuáticos naturales (por ejemplo - lago, río, estuario), o entornos acuáticos artificiales (por ejemplo diques en granjas, piscicultura y efluentes industriales y/o de aguas residuales tratados/no tratados), para reducir la concentración de fósforo disuelto y a su vez el crecimiento de algas y/o biomasa y/o el crecimiento bacteriano y/o de biomasa y/o la demanda biológica de oxígeno (BOD). El material de remediación de sedimentos puede usarse también para adsorber/unir/complejar otros varios aniones/oxianiones en sistemas acuáticos.

Se han realizado ensayos extensivos de laboratorio para evaluar un amplio intervalo de materiales dopados con lantano, con catión intercambiado, o modificados en un amplio intervalo de condiciones físico-químicas. Los resultados preliminares sugieren que una saponita modificada con lantano o una bentonita modificada con lantano (ambas arcillas expandibles de fuentes comerciales) son los materiales más prometedores. Estos materiales han demostrado en ensayos que reducen las concentraciones de fósforo disuelto en más del 90% en un intervalo de salinidades en ensayos por lotes a pequeña escala. La aplicación de estos materiales a los núcleos de sedimentos obtenidos del Río Swan en Australia Occidental demostró una capacidad de reducción de fósforo similar respecto a los núcleos de sedimentos no tratados en un periodo de siete días.

Descripción detallada de la invención

A continuación se describirá un ejemplo particular preferido del procedimiento y material para el mismo.

Los materiales de remediación de un sedimento para propósitos de evaluación en laboratorio se prepararon de forma general en lotes de 1 g a 5 g. Aunque la arcilla modificada se preparó sólo a escala de laboratorio, la sencilla técnica de intercambio de cationes puede aumentarse de escala fácilmente para producir grandes cantidades.

Generalmente el procedimiento implica la mezcla de una solución de LaCl_3 0,1 M con bentonita de alta pureza (por ejemplo, Commercial Minerals CE150 - bentonita aprox. al 90%), en la proporción 100:1 de solución:sólido (de manera que un gran exceso de La estaba disponible para el intercambio de iones), en un recipiente de plástico lavado con ácido. Para la producción a escala de laboratorio, la solución de LaCl_3 y la bentonita se mezclaron en un frasco rotativo durante aproximadamente 24 horas, aunque debe entenderse que el aparato de mezcla, las proporciones sólido/solución y/o la concentración de soluto y las condiciones físico-químicas pueden variarse para tener en cuenta las necesidades de aumento de escala.

Una vez completada la mezcla, el producto se centrifuga (10.000 rpm, 10 minutos) y el líquido sobrenadante se decanta. Se añadió una segunda alícuota de LaCl_3 0,1 M en la misma proporción de solución:sólido y se repitió el procedimiento de mezcla (intercambio de iones). El material de remediación de sedimentos con catión intercambiado se lava después con agua destilada y se centrifuga. Este procedimiento se repite un mínimo de tres veces para asegurar la retirada del La en exceso, no intercambiado. Las muestras con catión intercambiado lavadas se secaron después durante una noche en un horno a aproximadamente 60°C y se almacenaron en condiciones herméticas para su uso posterior.

Además de la evaluación de arcillas sustituidas con elementos lantánidos (principalmente lantano), otros numerosos derivados de arcilla se están preparando y evaluando actualmente. Estas arcillas incluyen arcillas con Zr intercambiado, arcillas columnares (usando diversos iones - Zr, La etc.) y arcillas usando iones mixtos (por ejemplo, Zr y La). Se ha usado ZrOCl_2 para producir con éxito materiales de remediación con bentonita y saponita, de la misma manera indicada en el primer ejemplo. Un material de remediación de arcilla con iones mixtos intercambiados se ha producido usando una mezcla de ZrOCl_2 y LaCl_3 .

Aunque se ha usado bentonita en esta realización, muchos otros tipos de arcilla son adecuados aunque varían en su capacidad para intercambiar La (o Zr) y, por lo tanto, en su capacidad para retirar fósforo.

El material de remediación de sedimentos producido como en el caso anterior puede aplicarse por aplicación directa a un cuerpo acuático, propagándose en forma seca como un polvo o formado en forma de suspensión, a la superficie de un cuerpo acuático. Como alternativa, el material de remediación de sedimentos puede granularse y aplicarse de una manera similar. Lo primero dará como resultado la producción de una capa de terminación que recubrirá el sedimento del fondo en el cuerpo acuático, sometido a factores tales como turbulencia. Lo último puede ser ventajoso cuando se espera que las condiciones medioambientales den como resultado la dispersión del material de remediación de sedimentos finamente dividido.

ES 2 284 187 T3

Los gránulos pueden formarse por unión al sustrato modificado. Pueden usarse potencialmente diversos aglutinantes por separado o en combinación para fabricar un gránulo fuerte que es resistente a disolución y/o abrasión o que tiene una velocidad controlada de descomposición. Los aglutinantes que pueden ser adecuados incluyen: iones Keggín (polialuminio), almidón, silicato sódico, cemento portland (o combinaciones de los mismos). También puede usarse potencialmente calcinación para mejorar las propiedades de los gránulos después de la adición del aglutinante o aglutinantes. La formación real de los gránulos puede conseguirse mediante diversos procedimientos (por ejemplo, extrusión a través de boquillas o plantillas en forma de una pasta o sólido viscoso o laminado en laminadores o similares).

El material de remediación de sedimentos puede aplicarse también directamente a los sedimentos del fondo, directamente a la interfaz sedimento/agua, o a diversos niveles dentro de la columna de agua.

El material de remediación de sedimentos puede aplicarse también en combinación con sales sólidas o disueltas de lantano (por ejemplo). Esto permitiría una reducción más rápida de la concentración de ión libre del oxianión u oxianiones o anión o aniones diana de interés seguido de una reducción más sostenida del oxianión u oxianiones o anión o aniones diana de interés por el material de remediación de sedimentos. Adicionalmente, las sales sólidas o disueltas pueden incluir, o incluyen además de sales del grupo IIIB o IVB, una sal divalente o trivalente además, siendo una sal divalente adecuada una sal de calcio tal como nitrato de calcio, cloruro de calcio, o una mezcla de los mismos. El efecto de dichas sales es formar un líquido de la densidad requerida que contendrá tanto lantano disuelto (por ejemplo) como el material de remediación de sedimentos en polvo y suministrarlo a la profundidad deseada dentro de un sistema acuático (por ejemplo, interfaz sedimento/agua) y ayudar a evitar la resuspensión de ambos agentes de remediación de sedimento disueltos y sólidos. Por lo tanto, el material puede suministrarse a una profundidad en un sistema acuático donde puede tener su efecto óptimo deseado.

El material de remediación de sedimentos puede estar contenido dentro de geotejidos semipermeables, tal como material de PVC tejido basto, para permitir el flujo de soluto a su través. Los geotejidos que contienen material de remediación de sedimentos pueden suspenderse dentro de un cuerpo acuático o ponerse en el fondo o los laterales del cuerpo acuático, posiblemente en contacto directo con el sedimento subyacente.

Cualquiera de las disposiciones anteriores puede utilizarse en un pantano artificial/construido o natural, o un estanque, lago, embalse etc. de tratamiento.

En el siguiente ejemplo, un material de remediación de sedimentos de saponita con La intercambiado se ensayó con sedimentos del fondo y agua de río. Este material de remediación se produjo usando el mismo procedimiento descrito para el material de remediación de sedimentos de bentonita con La intercambiado. Los ensayos se realizaron en el laboratorio durante 96 horas usando 1,0 g de sedimento del Río Swan (Maylands, Australia Occidental) y 0,1 g de arcilla modificada o 30 ml de agua de muestra y 0,1 g de arcilla modificada (Ellen Brook, Río Avon y Río Swan, Australia Occidental). En los ensayos el material de remediación de sedimentos se mezcló con la muestra. Los ensayos demostraron que el material de remediación de sedimentos puede retirar eficazmente fosfato de diversas aguas naturales y aguas residuales. En la siguiente tabla se presenta un resumen de los resultados del ensayo, que muestra la reducción en las concentraciones de fósforo disuelto (como PO_4 -P) liberado del sedimento del fondo del Río Swan (Maylands, Australia Occidental) en un intervalo de salinidades, y de aguas de Ellen Brook, Río Avon, y Río Swan (Australia Occidental) después de la adición de material de remediación de sedimentos de La-saponita.

<i>Tipo de muestra (salinidad)</i>	<i>PO_4-P (μg/l) en solución - sin tratamiento</i>	<i>PO_4-P (μg/l) - tratamiento con arcilla modificada</i>
Sedimento Maylands (0)	120	<5
Sedimento Maylands (5)	120	<5
Sedimento Maylands (30)	130	<5
Agua Ellen Brook (0)	450	9
Agua Río Avon (4)	20	<5
Agua Río Swan (25)	35	<5

Se han ensayado también numerosos efluentes de aguas residuales. Las muestras de los efluentes finales se recogieron a partir de dos plantas de tratamiento de aguas residuales (Denmark, Australia Occidental y Subiaco, Australia Occidental) y se combinaron con material de remediación de sedimentos de bentonita con La intercambiado en la proporción de 0,1 g La-bentonita/30 ml efluente y se mezclaron durante 24 horas. Los resultados, que sugieren que el

ES 2 284 187 T3

material de remediación de sedimentos puede retirar el fosfato disuelto de los efluentes de aguas residuales, se resumen en la siguiente tabla:

Tipo de muestra (salinidad)	$PO_4\text{-P}$ (mg/l) en efluente final- sin tratamiento	$PO_4\text{-P}$ (mg/l) - tratamiento con arcilla modificada
Denmark	$3,49 \pm 0,23$	$0,0025 \pm 0,00$
Subiaco	$1,13 \pm 0,04$	$0,0025 \pm 0,00$

Los ensayos de laboratorio sugieren que las dos arcillas con catión La intercambiado a las que se ha hecho referencia anteriormente pueden reducir las concentraciones de fósforo disuelto presente como fosfato disuelto (en un intervalo de aguas naturales) o liberado de los sedimentos del fondo en más del 90% en un intervalo de salinidades en ensayos por lotes a pequeña escala. El ensayo sugiere que los dos materiales de remediación de sedimento se unen al fósforo rápida y fuertemente. Se cree que los complejos P-arcilla con La intercambiado formados en los materiales de remediación de sedimento son resistentes en diversas condiciones medioambientales encontradas habitualmente en entornos acuáticos tales como en el sistema del Río Swan-Canning. Específicamente, la eficacia de las arcillas modificadas para la unión de fósforo disuelto parece estar:

- no afectada por un intervalo de salinidades (0-35 partes por mil),
- no afectada por el estado redox (condiciones oxidantes o reductoras) o por los niveles de oxígeno disuelto (es decir, de anoxia a sobresaturación)
- puede unirse a fósforo en un amplio intervalo operativo de pH (aprox. 6-10 y probablemente aprox. 5-11)
- y se cree que está no afectada por la acción microbiana a corto plazo.

La aplicación de un material de remediación de sedimentos a los núcleos de sedimentos del Río Swan ha demostrado también una capacidad de reducción de fósforo similar a la demostrada en ensayos *in vitro* respecto a núcleos de sedimentos no tratados durante un periodo de siete días. Inmediatamente después de la aplicación del material de remediación de sedimentos como terminación sobre el núcleo, hubo una rápida disminución del $PO_4\text{-P}$ en solución hasta por debajo de los límites de detección que se mantuvo durante aproximadamente 150 horas. La fortaleza del material de remediación de sedimentos en la unión de fósforo se puso de relieve durante la última fase del experimento en el que la anoxia inducida no dio como resultado la liberación del fósforo unido a la arcilla modificada en los núcleos experimentales. Se han demostrado capacidades similares para reducir las concentraciones de fósforo en aguas que cubren núcleos de sedimentos debido a la aplicación de materiales de remediación de sedimento para el Lago Monger (Perth, Australia Occidental) y el Río Canning (Perth, Australia Occidental), suprimiéndose la liberación de fósforo en este último durante más de 400 horas.

Hay numerosas ventajas de utilización de la arcilla modificada como un material de remediación, sobre y por encima del simple suministro de soluciones acuosas de compuestos reactivos. El material de remediación de sedimentos se desarrolló usando una arcilla puesto que la arcilla es un sustrato sencillo para suministrar el La (u otros elementos) en una forma sólida a la interfaz sedimento-agua, permite la sedimentación a través de la columna de agua y permite recuperar los oxianiones unidos en una forma sólida. Como la arcilla es un material natural es probable que sea armoniosa con el entorno en el que se introduce ya que los sedimentos de muchos sistemas acuáticos están dominados por arcillas o tienen arcilla como un componente significativo.

ES 2 284 187 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para remediar materia retirando los agentes contaminantes fósforo y oxianión de la misma, siendo la materia tal como sedimentos en vías fluviales y cuencas hidrográficas, o efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, industria o piscicultura, incluyendo el procedimiento la etapa de poner en contacto la materia con un sustrato seleccionado entre uno o más de una arcilla de aluminosilicato y una zeolita, modificado por intercambio de cationes con elemento o elementos complejantes seleccionados entre elementos del Grupo IIIB, lantánidos, y del Grupo IVB.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que incluye añadir una sal soluble del elemento complejante seleccionado entre elementos del Grupo IIIB y del Grupo IVB.
- 15 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2 en el que la sal es una sal cloruro o una sal nitrato o una mezcla de sales cloruro y nitrato del elemento complejante.
- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 que incluye adicionalmente la adición de una sal divalente tal como una sal de calcio, o una sal trivalente.
- 25 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el sustrato tiene una capacidad de intercambio de cationes (CEC) mayor de 30 miliequivalentes por 100 gramos (mequiv./100 g).
- 30 6. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que el sustrato tiene una capacidad de intercambio de cationes (CEC) mayor de 100 mequiv./100 g.
- 35 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en el que el sustrato tiene una capacidad de intercambio de cationes (CEC) de 150 mequiv./100 g o mayor.
- 40 8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7 en el que el sustrato es un sustrato mineral natural o sintético o una mezcla de sustratos.
- 45 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el sustrato mineral es una arcilla expandible tal como saponita, bentonita o vermiculita, o un mineral arcilloso relacionado fibroso, de tipo cadena tal como atapulgita, sepiolita o paligorskita, o una mezcla de cualquiera de dichos sustratos.
- 50 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el que el sustrato mineral incluye zeolita.
- 55 11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 en el que el sustrato mineral se pre-trató con un ácido concentrado (por ejemplo HCl, H₂SO₄) para retirar una gran proporción de los cationes de la intercapa, antes de modificarlo con dicho elemento complejante.
- 60 12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el elemento complejante comprende uno o más de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, ytrio, yterbio, lutecio, zirconio, y hafnio.
- 65 13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el que el elemento complejante comprende lantano.
14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el que el elemento complejante comprende zirconio.
15. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el que el elemento complejante comprende una mezcla de lantano y zirconio.
16. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material de remediación de sedimentos se altera por la adición de ligandos orgánicos y/o inorgánicos para alterar sus propiedades químicas para una aplicación particular.
17. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material de remediación se aplica en forma de un polvo seco, en forma de gránulos, o en forma de una suspensión húmeda a la superficie de un cuerpo acuático.
18. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material de remediación se aplica directamente a la superficie de los sedimentos del fondo de un cuerpo acuático.
19. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material de remediación se inyecta en los sedimentos del fondo de un cuerpo acuático.
20. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en el que el material de remediación forma una capa de terminación sobre la superficie de los sedimentos del fondo del cuerpo acuático.

ES 2 284 187 T3

21. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20 en el que la capa de terminación tiene un espesor en el intervalo de entre 0,5 mm y 5 mm.

5 22. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en el que el material de remediación se intercala entre geotejidos tales como membranas permeables al agua o tela de plástico tejido tal como tela o tejido de PVC tejido.

10 23. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en el que el material de remediación se granula e intercala entre superficies de red tejida que tienen aberturas más pequeñas que los gránulos, para acomodar un alto flujo de soluto mientras se retiene el material de remediación en su interior.

15 24. Un material de remediación para usar en la reducción de las cargas de agente contaminante fósforo y oxianión en la materia, comprendiendo el material de remediación un sustrato seleccionado entre uno o más de una arcilla de aluminosilicato y una zeolita, modificado por intercambio de cationes con un elemento o elementos complejantes seleccionados entre elementos del Grupo IIIB, lantánidos, y del Grupo IVB.

25 25. Un material de remediación de acuerdo con la reivindicación 24 en el que el sustrato tiene una capacidad de intercambio de cationes (CEC) mayor de 30 miliequivalentes por 100 gramos (mequiv./100 g).

20 26. Un material de remediación de acuerdo con la reivindicación 24 en el que el sustrato tiene una capacidad de intercambio de cationes (CEC) mayor de 100 mequiv./100 g.

25 27. Un material de remediación de acuerdo con la reivindicación 24 en el que el sustrato tiene una capacidad de intercambio de cationes (CEC) de 150 mequiv./100 g o mayor.

28. Un material de remediación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 27 en el que el sustrato es un sustrato mineral natural o sintético o una mezcla de sustratos minerales.

30 29. Un material de remediación de acuerdo con la reivindicación 28 en el que el sustrato mineral es una arcilla expandible tal como saponita, bentonita o vermiculita, o un mineral arcilloso relacionado fibroso, de tipo cadena tal como atapulgita, sepiolita o paligorskita, o una mezcla de cualquiera de dichos sustratos.

30. Un material de remediación de acuerdo con la reivindicación 28 en el que el sustrato mineral incluye zeolita.

35 31. Un material de remediación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 28 a 30 en el que el sustrato mineral se pre-trató con un ácido concentrado (por ejemplo, HCl, H₂SO₄) para retirar una gran proporción de los cationes de la intercapa, antes de modificarlo con dicho elemento complejante.

40 32. Un material de remediación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 31 en el que el elemento se selecciona entre uno o más de lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, ytrio, yterbio, lutecio, zirconio, y hafnio.

45 33. Un material de remediación de acuerdo con la reivindicación 32 en el que el elemento complejante comprende lantano.

34. Un material de remediación de acuerdo con la reivindicación 32 en el que el elemento complejante comprende zirconio.

50 35. Un material de remediación de acuerdo con la reivindicación 32 en el que el elemento complejante comprende una mezcla de lantano y zirconio.

36. Un material de remediación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 24 a 35, alterado por la adición de ligandos orgánicos y/o inorgánicos.

55

60

65