

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 037**

51 Int. Cl.:

A62D 3/02 (2007.01)
B09C 1/00 (2006.01)
B09C 1/10 (2006.01)
A61K 31/715 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
C02F 3/10 (2006.01)
C02F 3/00 (2006.01)
C02F 103/06 (2006.01)
C02F 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2017 PCT/US2017/047045**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2018 WO18038982**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2017 E 17844146 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.10.2021 EP 3500349**

54 Título: **Composición de biorremediación con materiales de liberación en el tiempo para eliminar compuestos energéticos de entornos contaminados**

30 Prioridad:

22.08.2016 US 201662377918 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.03.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

NOLAND, SCOTT

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 899 037 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

Composición de biorremediación con materiales de liberación en el tiempo para eliminar compuestos energéticos de entornos contaminados

ANTECEDENTES

Los compuestos energéticos, definidos como los componentes químicos activos de explosivos y propelentes, son necesarios para una variedad de propósitos que abarcan aplicaciones pacíficas y militares. Los compuestos energéticos comunes incluyen los explosivos 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), hexahidro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazina (RDX) y octahidro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocina (HMX) así como nitroglicerina (NG), nitroguanidina (NQ), nitrocelulosa (NC), 2,4-dinitrotolueno (DNT) y diversas formulaciones de perclorato empleadas en propelentes de misiles, cohetes y armas. La presente descripción no está limitada a solo estos compuestos y puede aplicarse en general al amplio rango de nitrocompuestos detallados en la "List of Explosive Materials" (Lista de materiales explosivos) publicada en el Registro Federal por la Agencia de Alcohol, Tabaco, Armas de Fuego y Explosivos.

Durante décadas, las fuerzas armadas de los Estados Unidos han usado lagunas de evaporación/percolación no revestidas para el desecho de aguas residuales de operaciones de fabricación, desmilitarización y de carga, ensamblaje y empaquetado (LAP). Muchos explosivos se han acumulado posteriormente en las superficies de lagunas, en ocasiones a concentraciones en el intervalo del tanto por ciento. Estas áreas son una preocupación significativa en relación con la contaminación de las aguas subterráneas y los suelos a largo plazo así como para el potencial de detonación accidental. Adicionalmente, materiales o compuestos energéticos han contaminado suelos a nivel mundial como resultado de operaciones de fabricación, conflicto militar y actividades de entrenamiento militar. Explosivos tales como el trinitrotolueno (TNT), la ciclonita (RDX) y el octógeno (HMX) y propelentes tales como los ésteres de nitrato (por ejemplo, NG o similares) y los percloratos suponen la mayor preocupación para la salud pública y el medio ambiente porque se fabrican y usan en las mayores cantidades. Desafortunadamente, la RDX, el TNT y el perclorato son contaminantes de las aguas subterráneas comunes por toda América del Norte. Además, muchos de los productos de degradación que se originan de estos compuestos suponen también peligros para la salud y medioambientales.

Los compuestos energéticos experimentan grados variables de transformación química y bioquímica dependiendo de los compuestos implicados y factores medioambientales. Por ejemplo, los procesos que influyen en el destino medioambiental de compuestos explosivos pueden dividirse en las siguientes categorías: (1) influencias sobre el transporte (disolución, volatilización y adsorción); y (2) influencias sobre la transformación (fotólisis, hidrólisis, reducción y degradación biológica).

La Figura 1 ilustra las rutas de destino y de transporte principales para materiales energéticos. A partir de la Figura 1 queda claro que son posibles un rango complejo de productos de degradación cuando estos compuestos se liberan al medio ambiente. El sitio típico está contaminado con múltiples sustancias energéticas o compuestos energéticos que dan como resultado una amplia variedad de productos de transformación, que pueden ser tóxicos y dar como resultado peligros para la salud y medioambientales. Muchas de las rutas de transformación mostradas en la Figura 1 se han explotado para desarrollar tecnología para la remediación de contaminadas basada en sustancias energéticas en suelo y agua subterránea.

Composiciones para eliminar compuestos energéticos de entornos contaminados se conocen por los documentos US 2005/006306 A1 y US 6.348.639 B.

SUMARIO

El inventor reconoció que la mayor limitación de estas tecnologías de remediación previas es que los contaminantes no se transforman completamente en materiales no tóxicos, así que la remediación da a menudo como resultado el intercambio de una toxina por otra. Desde un punto de vista regulatorio se realiza muy poca mejora, se despilfarran recursos financieros considerables con poco beneficio y siguen existiendo peligros para la salud cuando se implementan estas tecnologías convencionales. Además, debido a la solubilidad acuosa relativamente baja de muchos explosivos tales como TNT (a saber, 130 mg/l), RDX (a saber, 42 mg/l) y HMX (a saber, 5 mg/l), la lenta disolución de partículas sólidas da como resultado la liberación continua al entorno local a lo largo de periodos de tiempo prolongados.

El carbón activado granular (GAC, *granular activated carbon*) es uno de los materiales usados más ampliamente para tratar agua subterránea y agua residual contaminada con explosivos, pero no se consigue ningún tratamiento permanente. La biorregeneración, que trata contaminantes adsorbidos mediante desorción y biodegradación, está desarrollándose como un método para reducir las tasas de utilización de GAC y degradar de manera permanente la RDX y el HMX. Además, se ha mostrado que el carbono es un medio efectivo para lanzar electrones (producidos a partir de la degradación biológica de sustratos donadores) a sustancias energéticas absorbidas y facilitar su degradación. Estos procesos están desarrollándose para reducir la tasa de utilización de GAC y prolongar la vida de los lechos de carbono.

La mayoría de los explosivos que aparecen como contaminantes de agua subterránea son compuestos nitroaromáticos (TNT, trinitrobenzono y diversos di- y mono-nitrotoluenos) o nitraminas (RDX, HMX y tetril). En condiciones favorables, la mayoría de estos compuestos reaccionan rápidamente con hierro de valencia cero (ZVI), lo que sugiere que barreras reactivas permeables que contengan hierro de valencia cero (Fe-PRB) pueden ser útiles para la remediación de agua subterránea contaminada con explosivos. Se ha completado mucho trabajo junto con estas líneas a lo largo de los últimos diez años, y se ha usado ampliamente ZVI para la remediación de agua subterránea. El problema de usar ZVI en la remediación de compuestos energéticos que incluyen explosivos es doble: (1) aunque los compuestos parentales tales como TNT se eliminan rápidamente del agua subterránea, se cree que una parte del TNT original junto con subproductos de degradación se sorben en la superficie de hierro oxidada y no está claro cómo de estable será la sorción a lo largo del tiempo; y (2) se forman subproductos reducidos que incluyen triaminotolueno, que también son muy tóxicos. De hecho, tecnologías existentes que usan ZVI están intercambiando efectivamente una toxina por otra.

Además de métodos abióticos tales como el uso de ZVI, también se han remediado sustancias energéticas usando tecnologías biológicas. Ciertas cepas de pseudomonas y hongos pueden usar TNT como fuente de nitrógeno a través de la eliminación de nitrógeno como nitrito del TNT en condiciones aerobias y la reducción adicional del nitrito liberado a amonio, que se incorpora a esqueletos de carbono. *Phanerochaete chrysosporium* y otros hongos mineralizan el TNT en condiciones ligninolíticas convirtiéndolo en productos intermedios de TNT reducidos, que se excretan al medio externo, donde son sustratos para enzimas ligninolíticas. La mayoría de, si no todos, los microorganismos aerobios reducen TNT a los derivados de amino correspondientes a través de la formación de productos intermedios de nitroso e hidroxilamina. La condensación de los últimos compuestos produce azoxitetranitrotoluenos altamente recalcitrantes.

Microorganismos anaerobios también pueden degradar el TNT a través de diferentes rutas. Una ruta implica la reducción de TNT a triaminotolueno, pero las etapas posteriores todavía no se conocen. Algunas de tales especies pueden reducir el TNT a hidroxilaminodinitrotoluenos, que entonces se metabolizan adicionalmente. Se ha descrito otra ruta que implica la liberación de nitrito y la reducción adicional a amonio, con casi el 85% del N-TNT incorporado como N orgánico en las células. Se ha notificado recientemente que en esta cepa, el TNT puede servir como aceptor de electrones final en cadenas respiratorias y que la reducción de TNT está acoplada a la síntesis de ATP. También se han discutido un número de aplicaciones biotecnológicas de bacterias y hongos, que incluyen reactores de suspensión, compostaje y cultivo de suelos, para eliminar el TNT de suelos contaminados. Estos tratamientos se han diseñado para conseguir la mineralización o reducción de TNT y la inmovilización de sus derivados de amino sobre material húmico. Estos enfoques son altamente eficientes a la hora de eliminar TNT, y están completándose cantidades crecientes de investigación sobre la utilidad potencial de la fitorremediación, rhizofitorremediación y plantas transgénicas con genes bacterianos para la eliminación de TNT.

El inventor descubrió que las tecnologías descritas anteriormente comparten uno o más de los siguientes inconvenientes: (1) se requieren largos periodos de tiempo para una reducción sostenida en las concentraciones de contaminantes que debe realizarse; (2) aunque puedan realizarse reducciones, los estándares u objetivos de limpieza regulatorios para suelo y agua subterránea rara vez se alcanzan; (3) el rendimiento es inconsistente y altamente dependiente de las condiciones del sitio y los niveles de contaminantes; y (4) las tecnologías de tratamiento tales como ZVI o biodegradación son a menudo efectivas con explosivos específicos, pero solo parcialmente efectivas con otros. Por ejemplo, con el uso de estas tecnologías, a menudo se liberan subproductos que son más tóxicos que los contaminantes originales, y esta liberación crea una condición transitoria más flagrante que la que existía antes del tratamiento. Por tanto, el inventor ha identificado una necesidad continua de procesos de remediación para limpiar de manera efectiva suelo y/o agua subterránea contaminados con sustancias energéticas o compuestos energéticos que sean rápidos, sean rentables y no liberen subproductos tóxicos al suelo, aire o agua subterránea.

Resumiendo, la presente descripción proporciona composiciones y métodos para la remediación de suelo y/o agua subterránea *in situ* que pueden reducir concentraciones de contaminantes rápidamente hasta estándares de limpieza regulatorios. Las composiciones y métodos trabajan en una variedad de condiciones de suelo y agua subterránea y son aplicables para la remediación de una variedad de contaminantes. Los métodos y composiciones de esta descripción no liberan subproductos tóxicos al suelo, agua subterránea o aire y no tienen un impacto adverso sobre las propiedades del suelo o la calidad del agua subterránea. Las composiciones de esta descripción también son rentables porque se mantienen activas durante un periodo de tiempo prolongado, de modo que solo se requiere un único tratamiento.

En un trabajo previo, el inventor creó una composición que, cuando se añade a un sitio tal como suelo y/o agua subterránea contaminados con uno o más hidrocarburos halogenados, adsorbe los hidrocarburos halogenados y los reduce a subproductos menos inocuos. Esta composición era un carbón activado granular, cuya estructura de poros interna se había impregnado con hierro elemental. Esta composición a base de hierro elemental puede considerarse un reactivo soportado para la remediación *in situ* de suelo y/o agua subterránea contaminados con uno o más hidrocarburos halogenados. El reactivo soportado estaba formado principalmente de un adsorbente impregnado con hierro de valencia cero, y el adsorbente se eligió para ser capaz de adsorber los contaminantes hidrocarbonados halogenados, así como los subproductos intermedios que resultan de la degradación de los contaminantes. En una realización, el adsorbente es carbón activado. El inventor determinó que esta composición a base de hierro elemental

era útil en métodos para la remediación de un entorno contaminado con hidrocarburos halogenados, incluyendo tales métodos añadir el reactivo soportado a uno o más sitios del entorno contaminado. De esta manera se consigue la deshalogenación reductiva de los contaminantes hidrocarbonados halogenados.

En relación con la presente descripción, el inventor reconoció además que puede haber una sinergia útil entre esta composición a base de hierro elemental y tecnologías de biorremediación. Particularmente, se entendió que una degradación exitosa de muchos contaminantes se trata a menudo principalmente de conseguir una transferencia de electrones exitosa. Para este fin, la composición a base de hierro elemental puede usarse con una primera mezcla de organismos que se eligen por su capacidad para degradar explosivos, otros compuestos energéticos y sus subproductos de degradación. Por ejemplo, la composición a base de hierro elemental puede actuar para absorber los contaminantes dentro de los poros del carbón activado cerca del hierro impregnado, que actúa junto con esta primera mezcla de organismos para degradar los contaminantes.

Con respecto al reactivo soportado, esta misma sinergia existe también cuando se remplace el hierro metálico por otros metales, aleaciones o combinaciones de múltiples metales. Por ejemplo, cinc, estaño, platino, paladio, cobre, manganeso, iridio, cobalto, titanio o níquel pueden tener un mejor rendimiento que el hierro para degradar compuestos energéticos. Además, aleaciones tales como magnesio-aluminio o ferrotitanio ofrecen ventajas. Finalmente, combinaciones bimetalicas como hierro revestido con cobre, o hierro activado con platino o paladio demuestran ser efectivas.

Además, eso sí, el inventor reconoció que es deseable "alimentar" o "estimular" los organismos de la primera mezcla/composición para continuar degradando los contaminantes a lo largo de un periodo de tiempo más largo. Los sustratos previos usados para este propósito a menudo no eran efectivos, ya que donan hidrógeno o similares muy rápidamente y no continúan siendo efectivos en la alimentación o estimulación de la primera mezcla de organismos a lo largo del tiempo (por ejemplo, a lo largo de 20 a 40 días o más).

Para este fin, el inventor descubrió que sería útil proporcionar una combinación de un compuesto orgánico (o sustancia polimérica o polímero) tal como un carbohidrato complejo para estimular/alimentar la primera mezcla de organismos y una segunda mezcla de organismos cuyo único propósito/función es romper el/los compuesto(s) orgánico(s) en moléculas más pequeñas que se utilizan más fácilmente por los microorganismos de la primera mezcla para soportar la degradación de los contaminantes. De esta manera, las moléculas estimulantes o más pequeñas del sustrato se ponen a disposición de una manera liberada en el tiempo (por ejemplo, el compuesto orgánico con los organismos actúa como material de liberación en el tiempo) que facilita la degradación de los contaminantes a lo largo de un periodo de tiempo mucho más largo para conseguir porcentajes de degradación mayores (por ejemplo, del 64 al 86 por ciento de degradación conseguida en algunos bancos de pruebas). En implementaciones particulares, el compuesto orgánico es un carbohidrato complejo que es (o incluye) almidón (tal como un almidón de calidad alimentaria de una fuente tal como maíz, almidón, arroz, trigo o similares), mientras que otras implementaciones a modo de ejemplo, pero no limitativas, utilizan quitina.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 es un diagrama de bloques funcionales y de flujo que ilustra las rutas de destino y de transporte principales para materiales energéticos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La invención se refiere a una composición según la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes hacen referencia a realizaciones preferidas de la invención.

La siguiente descripción se refiere a nuevas composiciones de remediación y métodos para la remediación *in situ* de entornos tales como suelo o agua subterránea contaminados con sustancias energéticas/explosivos. La descripción se basa en descubrimientos previos hechos por el inventor de un reactivo soportado (o composición a base de hierro elemental) que es particularmente muy adecuado para limpiar suelo y agua subterránea contaminados con una variedad de toxinas orgánicas. La efectividad de este reactivo soportado/composición a base de hierro elemental está enormemente potenciada, aunque, al combinarlo con tecnologías de biorremediación (por ejemplo, un conjunto o una mezcla de uno a muchos microorganismos) adecuada para degradar estas toxinas para crear una nueva composición de remediación.

Además, la efectividad de las tecnologías de biorremediación se aumenta al incluir en la nueva composición de remediación una combinación de un material de liberación en el tiempo (o compuesto orgánico o sustancia polimérica (tal como un carbohidrato complejo (por ejemplo, almidón, quitina o similares) con un segundo conjunto o mezcla de uno o más microorganismos elegidos para romper o degradar el material de liberación en el tiempo (por ejemplo, un carbohidrato complejo) en moléculas más pequeñas para una mejor utilización a lo largo del tiempo por el segundo conjunto o mezcla de microorganismos. Dicho de manera diferente, la composición a base de hierro elemental (o reactivo soportado tal como se denomina en el presente documento) combinada con el/los compuesto(s) orgánico(s) o sustancia(s) polimérica(s) (por ejemplo, un almidón (u otro carbohidrato complejo)) y microorganismos que degradan

los compuestos orgánicos/sustancias poliméricas proporcionan una composición o plataforma de liberación en el tiempo que actúa para potenciar y soportar (por ejemplo, estimular) la degradación a lo largo de un periodo relativamente largo (por ejemplo, de 20 a 365 días o más). Esta plataforma de liberación en el tiempo se usa (ya que libera lentamente hidrógeno o similares) en la nueva composición descrita en el presente documento por el conjunto o la mezcla de microorganismos incluidos que degradan los contaminantes tales como compuestos energéticos, incluyendo explosivos.

En relación con “el material de liberación en el tiempo” que debe usarse, el inventor entendió que los polímeros son moléculas grandes formadas cuando monómeros se enlazan entre sí para formar la molécula más grande. El monómero puede ser un compuesto sencillo como etileno (CH_2CH_2) o una sustancia o material más complejo tal como un azúcar. En general, los polímeros tienen la siguiente estructura: [unidad de repetición]_n, donde la unidad de repetición es un monómero y n es el grado de polimerización. Con respecto a la degradación de compuestos orgánicos halogenados, se han usado muchas sustancias sencillas para promover tal degradación. Sin embargo, normalmente tienen una vida muy corta e incluyen azúcares y ácidos grasos tal como el ácido láctico. Tal como se ha descrito previamente, estas sustancias o compuestos sencillos son solubles en agua y se consumen fácilmente por una variedad de microorganismos.

Con este problema en mente, el inventor reconoció la necesidad de un material de liberación en el tiempo que fuera una fuente de tales compuestos que desempeñan el papel de un sustrato que pueda usarse de manera beneficiosa por organismos capaces de degradar compuestos explosivos. Específicamente, el inventor descubrió que compuestos orgánicos o sustancias poliméricas (o polímeros) eran buenas fuentes de tales materiales liberados en el tiempo. En algunas aplicaciones pueden preferirse los polímeros que se producen de manera natural, pero también pueden usarse polímeros hechos por el hombre para poner en práctica los productos/procesos de remediación de la presente descripción.

Los polímeros que se producen de manera natural pertenecen a tres tipos o categorías generales: (1) polinucleótidos; (2) poliamidas; y (3) polisacáridos. De estos, el inventor descubrió a través de investigación y experimentación extensivas, que las poliamidas y los polisacáridos son probablemente los más aplicables y útiles. En algunas realizaciones específicas, una de las sustancias poliméricas o compuestos orgánicos más efectivos presentados en esta descripción son carbohidratos complejos tales como uno o más almidones (que son polisacáridos). Los polímeros contienen unidades monoméricas que pueden cumplir el papel de un material de liberación en el tiempo, que se usa de manera beneficiosa para soportar la degradación de compuestos explosivos. Ácidos grasos poliméricos tales como el ácido poliláctico y polímeros de aminoácidos (poliamidas) son ejemplos adicionales de compuestos orgánicos o sustancias poliméricas que pueden utilizarse. Las cadenas cortas de aminoácidos con de 6 a 30 ácidos unidos entre sí por enlaces peptídicos se denominan polipéptidos. Cuando el número de aminoácidos alcanza 40 o más (peso molecular de 5000 Da (Daltons)), la cadena adopta las propiedades asociadas con las proteínas. Los ejemplos de proteínas que pueden usarse en las composiciones de remediación incluyen caseína, extracto de levadura y peptona.

En general, las sustancias poliméricas que pueden usarse como parte de las composiciones de remediación descritas y reivindicadas en el presente documento incluyen compuestos orgánicos, que incluirán normalmente unidades monoméricas que pueden usarse como material de liberación en el tiempo que soporta la degradación de compuestos orgánicos explosivos con un peso molecular promedio que supera 2500 AMU o más preferiblemente que supera 5000 Da. Los polisacáridos pueden caracterizarse alternativamente según la fórmula general $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$, donde x es un número entero mayor de 12 y donde preferiblemente x es un número entero de entre 200 y 2500 y donde además x e y son números enteros diferentes. Alternativamente, los polisacáridos pueden caracterizarse según la fórmula general $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, donde n es un número entero que, en una realización, es mayor de o igual a 40 y menor de o igual a 3000.

Esta descripción proporciona ejemplos específicos de sustancias poliméricas y/o compuestos orgánicos en forma de carbohidratos complejos tal como almidón de calidad alimentaria. Sin embargo, los expertos en la técnica entenderán que estos son ejemplos no limitativos y que otros compuestos orgánicos o sustancias poliméricas pueden sustituirse en estas composiciones de remediación. La descripción también discute el reactivo soportado o la composición a base de hierro elemental que está incluido/a en la nueva composición de remediación, que es útil para descontaminar suelo y/o agua subterránea. La descripción procede entonces a detallar posibles mezclas o “recetas” para proporcionar la nueva composición de remediación.

Más específicamente, la composición de remediación puede incluir un reactivo soportado para la reducción de explosivos y otros compuestos energéticos. El reactivo puede consistir esencialmente en un adsorbente impregnado con hierro de valencia cero, y el adsorbente puede tener una afinidad para sustancias energéticas. Además, el adsorbente puede elegirse para ser capaz de adsorber subproductos intermedios tóxicos producidos por la reducción de los contaminantes, por ejemplo, productos intermedios tales como aminodinitrotolueno, diaminitrotolueno, y otros subproductos intermedios de la descomposición de trinitrotolueno o aquellos de otros compuestos energéticos. De esta manera, el adsorbente proporciona un medio para concentrar contaminantes en una nueva matriz en la que está disponible una alta área superficial, tal como se discute a continuación en el presente documento en detalle. Los reactivos soportados llevan a cabo un tratamiento de explosivos en suelo y agua subterránea, al menos en parte, degradando los nitrocontaminantes y sus subproductos intermedios tóxicos en subproductos inofensivos (por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono (CO_2) y agua, etcétera).

Los reactivos soportados se preparan en algunas implementaciones usando un adsorbente que tiene una alta área superficial por unidad de peso y una alta afinidad para explosivos y otros compuestos energéticos. Los adsorbentes adecuados para estos propósitos incluyen, pero no se limitan a, carbón activado, vermiculita, alúmina, zeolitas y residuos de carbono tales como madera, hueso y similares. Por tanto, aunque el método de preparación de los reactivos soportados se describe utilizando carbón activado como adsorbente, debe entenderse que los métodos y reactivos soportados que pueden usarse en la nueva composición de remediación no están limitados a solo este adsorbente.

En una realización no limitativa, el reactivo soportado consiste esencialmente en carbón activado como soporte, y el carbón activado está impregnado con hierro de valencia cero. El carbón activado tiene preferiblemente una alta área superficial por unidad de peso (que oscila preferiblemente entre 800 y 2000 m²/g) y una alta afinidad para explosivos y otros compuestos energéticos. La capacidad del carbón activado para adsorber sustancias orgánicas de agua potencia su utilidad como soporte. Sin embargo, aunque el carbón activado puede atrapar estos contaminantes, el carbono por sí mismo no es estable a lo largo de periodos largos, es decir, está sujeto a erosión, en cuyo caso los contaminantes se mueven con el carbón activado y no se atrapan y se eliminan verdaderamente. El carbón activado proporciona una matriz eficiente para la adsorción de contaminantes energéticos y explosivos. La impregnación del carbón activado con el hierro de valencia cero proporcionan depósitos submicrométricos de hierro dentro de la estructura de poros del carbono, maximizando así el área superficial disponible del metal y poniendo el metal donde la concentración de moléculas contaminantes adsorbidas es la máxima. Por consiguiente, el reactivo soportado permite un contacto eficiente del hierro con contaminantes químicos adsorbidos, dado que el hierro estará en proximidad estrecha con el contaminante. Los reactivos soportados de la nueva composición de remediación llevan a cabo un tratamiento de sustancias energéticas en suelo y agua subterránea degradando estos productos químicos a subproductos inofensivos.

Los carbones activados pueden fabricarse a partir de un amplio espectro de material que incluye, pero no se limita a, carbón, cáscaras de coco, turba y madera. La materia prima normalmente se tritura, tamiza y lava para eliminar constituyentes minerales. El material se activa entonces a altas temperaturas (normalmente por encima de 900°C) en una atmósfera controlada para producir un material que tiene una red porosa extensa y una gran área superficial (por ejemplo, que oscila entre 1000 y 2000 m²/g). Los reactivos soportados pueden producirse con prácticamente cualquier fuente de carbón activado. Todo lo que se necesita son ajustes menores en los parámetros de diseño de sistema para tener en cuenta las diferentes formas de carbono. Cuando el producto se usa para la remediación de agua subterránea, pueden ser útiles los carbonos lavados con ácido, dado que el lavado con ácido elimina cualquier metal extraño que pueda ser una preocupación medioambiental a partir del carbono.

Con el carbón activado, las áreas superficiales disponibles para la adsorción oscilan preferiblemente entre aproximadamente 800 m²/g y 2000 m²/g. Puede producirse alguna pérdida de área superficial de carbono durante el proceso de impregnación, pero las pruebas han mostrado que la pérdida no es significativa cuando se mide mediante isotermas de adsorción. En una realización, el área superficial del hierro de valencia cero usado en el reactivo soportado incluido en la composición de remediación oscila entre aproximadamente 50 y 400 m² por g de hierro depositado. El porcentaje en peso de hierro depositado dentro de la matriz de carbono oscila entre aproximadamente el 1 por ciento y el 20 por ciento en peso de hierro y, en algunas realizaciones útiles, en el intervalo de aproximadamente el 7 al 8 por ciento en peso de hierro. En una realización, el reactivo soportado tiene una área superficial total de más de 1500 m²/g. El hierro contenido en los reactivos soportados es normalmente un hierro de alta pureza. En otras palabras, el hierro no contiene otros metales, tales como metales pesados, que podrían contaminar el agua subterránea y el agua potable más allá de los límites permitidos por la Agente de Protección del Medio Ambiente de los EE. UU. (EPA). Preferiblemente, el hierro es puro en al menos el 99%, y las concentraciones de contaminantes traza tales como cromo, aluminio, potasio, cesio, cinc, plomo, níquel, cadmio y/o arsénico son menores de 5 ppm. En algunos casos, la fuente del hierro es una sal de calidad alimentaria.

En una realización particular, un reactivo soportado usado en la composición de remediación para la remediación *in situ* de suelo y/o agua subterránea contaminados con sustancias energéticas (o compuestos energéticos) incluye (o incluso consiste esencialmente en, en algunos casos): (i) un adsorbente impregnado con hierro de valencia cero y (ii) un hidróxido de metal o un carbonato de metal (tal como caliza) en una cantidad suficiente para proporcionar un reactivo que tiene un pH mayor de 7. El adsorbente se selecciona para ser capaz de adsorber explosivos y otras sustancias energéticas. Los adsorbentes adecuados para los propósitos de esta invención incluyen, pero no se limitan a, carbón activado, vermiculita, alúmina y zeolitas.

Tal como se describió anteriormente, los contaminantes en el suelo/agua subterránea que está sometiendo a remediación se adsorben inicialmente por el carbón activado y entonces se degradan a través de un mecanismo de reducción. La reducción de hierro y ácido de Béchamp es un ejemplo clásico de aminación mediante la reducción de compuestos nitroaromáticos. Esta química ampliamente conocida proporciona al menos alguna base para explorar el uso de hierro en condiciones suaves para la reducción de sustancias energéticas. Aunque el proceso original usaba un ácido mineral fuerte (ácido clorhídrico), se aprendió que se obtenían diversos productos finales cuando se variaba el pH de condiciones ácidas a básicas y que sales de ácidos minerales también podían ser ventajosas.

El inventor completó bancos de pruebas preliminares con carbón activado impregnado con hierro elemental sobre una gama de nitrocompuestos que incluyen un nitroalcano, un compuesto nitroaromático y un explosivo nitrofenólico para evaluar el rango de actividad. Además, se llevaron a cabo pruebas a pH neutro, básico y ácido, y con una sal de hierro a pH neutro como activador. Estas pruebas preliminares no incluían los componentes biológicos de esta nueva tecnología y se centraban en la actividad abiótica de la plataforma de carbón activado/hierro y su capacidad para absorber diversas clases de compuestos energéticos a lo largo de un rango de pH con activación con sal de metal y en la identificación de subproductos de degradación. Una característica clave de la nueva composición descrita en el presente documento es que los contaminantes se unen eléctricamente a los depósitos a escala micrométrica de hierro elemental parcialmente disuelto en las paredes de carbono dentro de la estructura microporosa del carbón activado para posibilitar el transporte de electrones a través de la conexión de carbono y metal al contaminante unido y efectuar la reducción. Las pruebas preliminares confirmaron que esta característica clave estaba presente y era altamente activa ya que se detectaron productos de degradación en cada caso.

Se han realizado pruebas preliminares y se han programado pruebas adicionales con el reactivo soportado acoplado al complemento completo de microorganismos y sustratos de liberación en el tiempo para estimular la degradación completa de estos compuestos energéticos. Basándose en el rendimiento de esta nueva composición con otras clases de contaminantes que incluyen hidrocarburos halogenados, alcanos cíclicos, compuestos aromáticos, alcoholes y cetonas, se anticipa que el rendimiento con estos explosivos y otros compuestos energéticos será efectivo y dará como resultado una degradación completa de los subproductos parentales e intermedios a subproductos no tóxicos tales como nitrógeno, CO₂ y agua. Además, se anticipa que el hierro elemental impregnado dentro de la estructura porosa del carbón activado no se consumirá y funcionará de un modo catalítico verdadero acelerando la tasa de degradación de contaminantes.

El foco principal de esta nueva composición de remediación ha sido la combinación de un sustrato polimérico con múltiples mezclas de microorganismos diseñadas para degradar contaminantes energéticos objetivo o el sustrato polimérico con el reactivo soportado descrito en secciones previas. Sin embargo, tiene que mantenerse en mente que con respecto a algunos de los contaminantes incluidos dentro de la familia de sustancias energéticas y explosivos, el reactivo soportado solo los degradará completamente sin la necesidad de la inclusión de ningún sustrato o microorganismo. Los ejemplos de tales compuestos incluyen nitroglicerina, nitroguanidina y perclorato. Aunque el uso de la combinación de reactivo soportado con sustrato y microorganismos puede mejorar las tasas de degradación de estos compuestos, no es necesario y el carbón activado impregnado con hierro (reactivo soportado) funcionará excepcionalmente bien por sí solo.

En resumen, en el presente documento se enseña una composición según la reivindicación 1 que es útil para eliminar compuestos energéticos de entornos contaminados. La composición incluye un reactivo soportado que incluye un adsorbente con alta afinidad para compuestos energéticos. Además, la composición incluye un primer material de biorremediación que comprende al menos un organismo capaz de degradar un compuesto energético y una sustancia polimérica que estimula al primer material de biorremediación durante la degradación del compuesto energético. Adicionalmente, la composición incluye un segundo material de biorremediación que contiene al menos un organismo o material diseñado para romper la sustancia polimérica en moléculas más pequeñas a lo largo de un periodo de tiempo de degradación para proporcionar la estimulación del primer material de biorremediación de una manera de liberación en el tiempo.

En algunas realizaciones de la composición, el adsorbente está impregnado con hierro de valencia cero. En la misma y otras realizaciones, el adsorbente comprende al menos uno de carbón activado, vermiculita, alúmina, una zeolita o un residuo de carbono. En la práctica, el compuesto energético puede ser un explosivo o un propelente. Puede ser deseable que el primer material de biorremediación incluya al menos uno de bacterias, hongos, un microorganismo aerobio, un microorganismo anaerobio, un alga, un protozoo o un actinomiceto.

En algunas realizaciones preferidas, el periodo de tiempo de degradación es de al menos 20 días de duración, y la sustancia polimérica incluye al menos uno de una poliamida, un polisacárido, un carbohidrato complejo, un ácido graso polimérico, un polímero de un aminoácido y una proteína. Por ejemplo, la sustancia polimérica comprende al menos uno de almidón y quitina, usando algunas composiciones útiles un almidón de calidad alimentaria.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición para eliminar compuestos energéticos de entornos contaminados, que comprende:
 - 5 un reactivo soportado que incluye un adsorbente con alta afinidad para compuestos energéticos;
un primer material de biorremediación que comprende al menos un organismo capaz de degradar un compuesto energético;
 - 10 una sustancia polimérica que estimula al primer material de biorremediación durante la degradación del compuesto energético; y
un segundo material de biorremediación que rompe la sustancia polimérica en moléculas más pequeñas a lo largo de un periodo de tiempo de degradación para proporcionar la estimulación del primer material de biorremediación de una manera de liberación en el tiempo;
 - 15 **caracterizada porque** el adsorbente incluye una aleación de magnesio-aluminio, una aleación de ferrotitanio, hierro revestido con cobre o hierro activado con platino o paladio.
- 20 2.- La composición según la reivindicación 1, en la que el adsorbente está impregnado con hierro de valencia cero.
- 3.- La composición según la reivindicación 1, en la que el adsorbente incluye al menos uno de cinc, estaño, platino, paladio, cobre, manganeso, iridio, cobalto, titanio y níquel.
- 25 4.- La composición según la reivindicación 1, en la que el adsorbente comprende al menos uno de carbón activado, vermiculita, alúmina, una zeolita y un residuo de carbono.
- 5.- La composición según la reivindicación 1, en la que la sustancia polimérica comprende una poliamida, un polisacárido, un carbohidrato complejo, un ácido graso polimérico, un polímero de un aminoácido o una proteína.
- 30 6.- La composición según la reivindicación 1, en la que la sustancia polimérica comprende al menos uno de almidón y quitina.
- 7.- La composición según la reivindicación 6, en la que el almidón es un almidón de calidad alimentaria.
- 35 8.- La composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto energético es un explosivo o un propelente.
- 9.- La composición según la reivindicación 1, en la que el periodo de tiempo de degradación es de al menos 20 días de duración.
- 40 10.- La composición según la reivindicación 1, en la que el primer material de biorremediación incluye bacterias, hongos, un microorganismo aerobio, un microorganismo anaerobio, un alga, un protozoo o un actinomiceto.

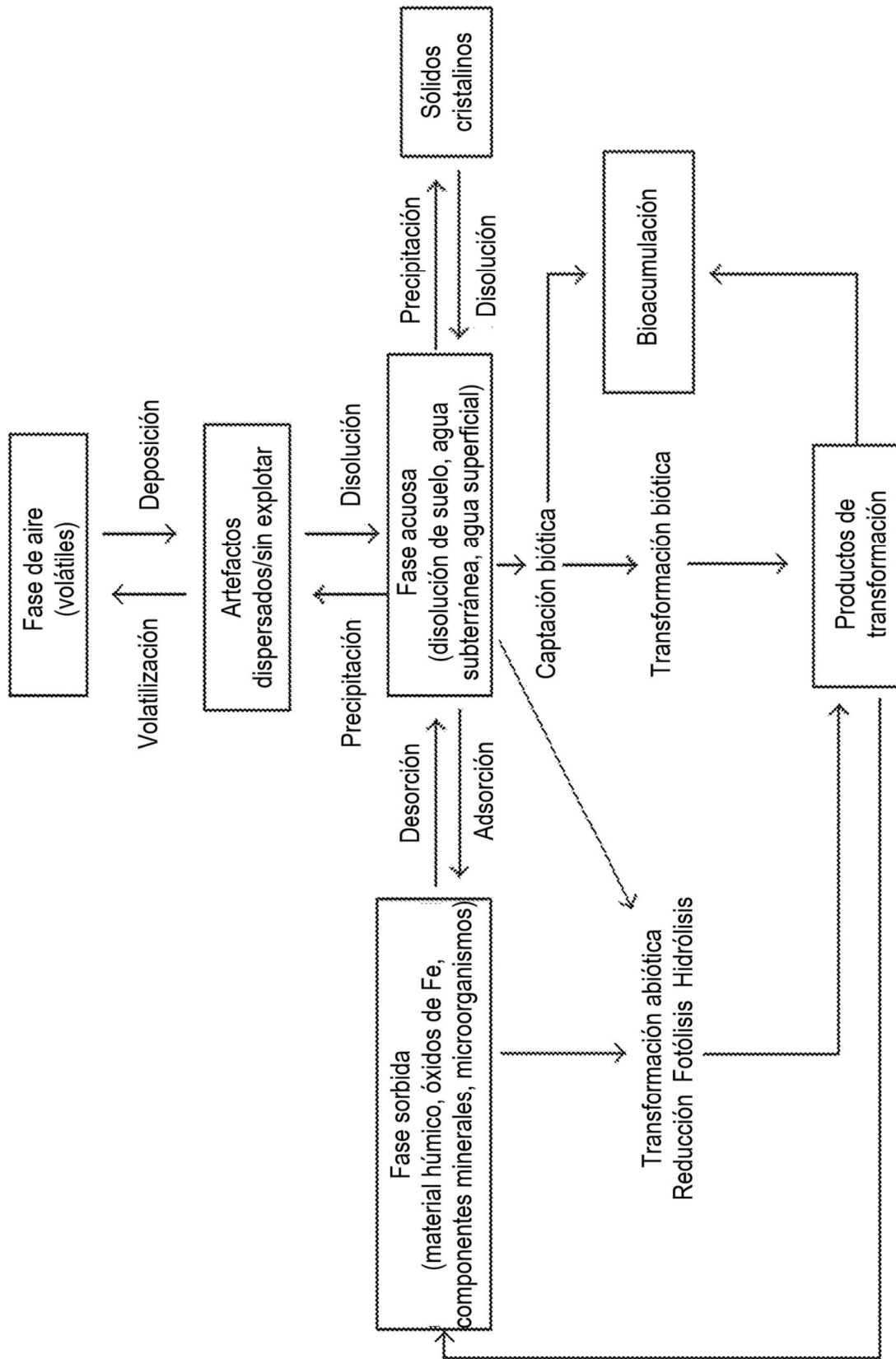


FIG. 1