

CAPÍTOL 5: CAMPANYES REALITZADES

En aquest capítol es presenten les campanyes portades a terme per mesurar l'activitat de degradació de la matèria orgànica que té lloc en la biopel·lícula de la grava dels aiguamolls construïts de flux subsuperficial de Les Franqueses del Vallès.

El metodologia utilitzada s'ha anat modificant al llarg de les campanyes, per tal de reduir-ne els errors i obtenir un mètode eficient i correcte. Per aquesta raó s'exposen en ordre seqüencial les campanyes portades a terme i les modificacions que s'han anat realitzant. En cada campanya s'ha mesurat, entre d'altres paràmetres, la concentració, en el volum superior dels reactors, dels gasos: CH₄, CO₂ i N₂. Posteriorment es presenta una anàlisi comparativa dels resultats en cada campanya. En l'annex 1 es poden trobar les mesures realitzades en cadascuna de les campanyes i en l'annex 2, les taules de resultats dels càlculs portats a terme.

Tot i que també es va analitzar la composició de nitrogen en les mostres, no es representen, en aquest capítol, els resultats obtinguts ja que no tenen un significat biofísic representatiu. Tanmateix s'ha cregut convenient analitzar-lo ja els seus resultats poden ser indicatius d'errors experimentals en l'assaig.

5.1 CAMPANYA 1 (ASSAIG AMB AIGUA DE L'AFLUENT)

En aquesta primera campanya el principal objectiu és determinar una metodologia d'assaig que ens permeti estudiar l'evolució de la degradabilitat de la matèria orgànica en la biopel·lícula adherida al voltant de la grava, en condicions anaeròbies.

Es pretén veure si els volums i pesos escollits són adequats per que la producció de gas metà, CH₄, i diòxid de carboni, CO₂, fonamentalment, sigui suficient com per ser detectada per cromatografia.

La temperatura i el temps d'incubació són dues incògnites més a trobar.

Per tal de portar a terme els esmentats objectius, es posaran en incubació diversos reactors formats per grava de diferents punts de l'aiguamoll a estudiar, amb aigua del afluent d'aquest mateix aiguamoll.

Per tal de poder establir comparacions, és necessari tenir uns valors de referència. Es prepararan conjuntament amb els anteriors uns reactors que s'anomenaran 'blancs' que contindran tan sols aigua de l'afluent.

D'aquesta manera es podrà saber qualitativament, quina quantitat de gasos és produïda per la degradació de la matèria orgànica que es troba en l'aigua del afluent, i quina quantitat de gasos prové de la degradació de la matèria orgànica que envolta la grava.

5.1.1 Preparació de l'assaig

El primer pas és recollir grava de les dues zones comentades anteriorment. Amb aquesta grava es prepararan 50 reactors amb els següents components:

- 18 reactors amb grava de l'inici del aiguamoll i aigua del afluent.
- 18 reactors amb grava del final del aiguamoll i aigua del afluent.
- 14 reactors amb aigua del afluent i sense grava. (Blancs).

Els reactors seran tubs vials de 45 ml de volum. Es tapanan amb un tap de rosca de plàstic, foradat per la part superior. Entre el tub vial i el tap s'hi col·locarà un sèptum visible des del forat del tap. Aquest sèptum ens permetrà extreure mostres de gas o líquid amb una xeringa sense afectar les condicions del interior del reactor.



Figura 5.1 Materials utilitzats per a construir els reactors de la Campanya 1.

La grava s'haurà mantingut mullada amb la seva pròpia aigua fins a la seva utilització per tal de no inactivar els bacteris existents. Es dipositarà la grava en dues safates, segons el seu origen i es trauran les restes de plantes i matèria orgànica que a simple vista es poden veure amb l'objectiu de que la grava dels reactors queda el més neta possible. Per tal d'obtenir una mostra representativa de la grava, es dividirà la safata en 6 o 8 compartiments i s'aniran omplint els vials amb grava procedent dels diferents compartiments, fins a omplir aproximadament 2/3 del volum dels tubs vials.

A continuació es mostra una imatge de com es troba la grava un cop extreta de l'aiguamoll i dipositada a la safata, clarament es pot veure com aquesta conté un gran nombre d'arrels i restes de plantes que ens podrien interferir a l'hora de realitzar les mesures. Per aquest motiu s'ha cregut convenient treure el màxim nombre possible d'aquest restes.



Figura 5.2 Grava estesa en la safata per a muntar els reactors.

Un cop introduïda la grava en els tubs vials, s'hi afegirà aigua del afluent fins a vessar i es picarà lleugerament la grava amb un pal de fusta per tal de fer sortir l'aire que hagi pogut quedar atrapat en els porus. Un cop assegurada l'absència d'aire es taparan els vials amb el tap de rosca i sèptum anomenats anteriorment. Amb una xeringa s'extraurà de cada vial 5 ml d'aigua a través del sèptum. Amb aquesta manera de procedir, s'aconsegueixen tres coses fonamentals: aconseguir el buit en l'espai de capçalera, conèixer l'espai exacte de capçalera i mantenir condicions anaeròbies a l'interior dels reactors.

S'agitaran enèrgica i manualment els vials i es posaran en una cambra a incubar mantenint-se a una temperatura de 20°C. Cada 24 h aproximadament es repetirà l'agitació de tots els reactors per tal d'activar els bacteris.

Les mesures a realitzar es faran cada 24 hores, pel que la durada d'aquesta primera campanya es preveu en 9 dies.

Cada una dels vials portarà una etiqueta per tal de poder-lo identificar. Cada etiqueta contindrà tres dígits. El primer d'ells serà un número que indicarà el nombre de dies que porta en incubació; seguidament s'escriurà P1 si la grava prové de l'inici de l'aiguamoll, P3 si prové del final de l'aiguamoll o Af si només conté aigua del afluent.

5.1.2 Mesures de l'assaig

Cada 24 h es trauran de la cambra incubadora dos vials P1, dos vials P3 i dos vials Af. S'extraurà 1 ml d'aire de la capçalera de cada un dels vial i s'introduiran al cromatògraf. Per extreure el gas s'utilitzarà una xeringa "Hamilton", xeringues de vidre especialment dissenyades per al mostrejament de gasos (veure figura 5.3).

El cromatògraf ens donarà les àrees de N_2 , CH_4 i CO_2 que conté 1 ml de l'espai de capçalera. Fent les conversions pertinents s'obtidran les quantitats de gas metà i diòxid de carboni que s'han produït dins de cada un dels reactors, com a resultat de la degradació anaeròbia de la matèria orgànica existent.

Però no tot el diòxid de carboni produït es troba en forma gasosa. Part del diòxid producte de la degradació anaeròbia de la matèria orgànica es troba dissolt en l'aigua del afluent que conté cada reactor.

Per mesurar en diòxid de carboni dissolt en l'aigua afluent es procedirà de la següent manera:

Amb una xeringa Hamilton de 5 ml de capacitat s'extraurà de cada reactor un volum de 2 ml de líquid a través del sèptum del tap dels vials. Aquest líquid s'introduirà en un tub d'assaig de 5 ml de capacitat. Posteriorment s'afegirà 1 ml d'àcid sulfúric (H_2SO_4) a cada un dels tubs amb l'objectiu de que tot el diòxid dissolt en el líquid es volatilitzï, passant a forma gasosa. Manualment s'agitaran els tubs enèrgicament durant una 10 minuts. És molt important el fet de que es controlin les quantitats afegides al tub d'assaig, ja que per al càlcul posterior de mols acumulats en l'espai de capçalera de 1 tub, és imprescindible conèixer exactament l'espai de capçalera que es disposa.

De nou, amb una agulla Hamilton s'extraurà 1 ml de cada tub d'assaig i s'introduirà al cromatògraf. S'obtindrà d'aquesta manera la quantitat de diòxid de carboni produït dissolt en l'aigua del afluent.



Figura 5.3 Xeringues Hamilton d'1 i 5 ml de volum.

S'han realitzat diversos anàlisis per a conèixer els paràmetres principals de l'aigua utilitzada, es a dir, aigua de l'afluent. A continuació es presenten els resultats obtinguts:

Taula 5.1 Principals paràmetres de l'aigua de l'Afluent.

pH	7,3
MES, mg /l	59
DBO ₅ , mg O ₂ /l	140
SO ₄ ²⁼ , mg /l	72
NH ₃ , mg N /l	36,8
DQO, mg /l	130

5.1.3 Resultats Obtinguts

Els resultats obtinguts que es presenten a continuació, són les concentracions de gasos acumulades en els espais de capçalera del reactors estudiats, recordant que aquesta és una campanya per estudiar qualitativa i no quantitativament els processos produïts.

Producció de gas metà

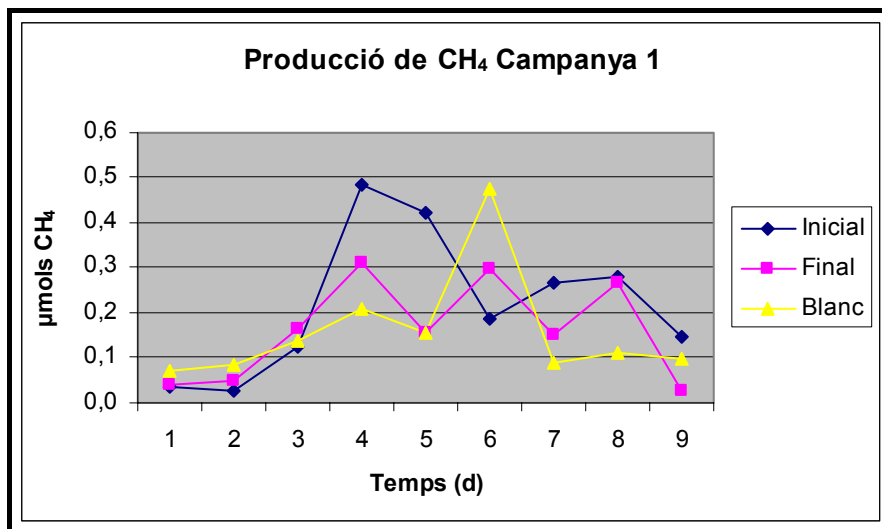


Figura 5.4 Producció de gas metà en la Campanya 1.

La primera conclusió que es pot extreure, és que es produeix gas metà i aquest és perfectament detectable pel cromatògraf. No es pot observar que es segueixi una tendència concreta, ja que ens els primers cinc dies sembla que la producció va

augmentant però després es manté una progressió molt irregular. Es reitera en el fet de que, de moment, no s'està estudiant cap procés en particular, simplement s'està determinant si el cromatògraf és capaç de detectar les concentracions produïdes.

Tanmateix també és important senyalar que no s'aprecien moltes diferències entre els tres tipus de reactors, es a dir, els que contenen grava de l'inici de l'aiguamoll, els que contenen grava del final i els reactors que no contenen grava. Inicialment sembla que els blancs produeixen més metà que els del tram final, seguits pels del tram inicial, però posteriorment es pot veure que aquesta tendència s'inverteix.

Tot i que és molt aviat per poder extreure conclusions, la idea de que no existeixin diferències entre els tres tipus de reactors podria fer pensar que el metà produït no és degut a la matèria orgànica així com per bacteris adherits a la grava, sinó que més aviat estaria produït per la càrrega de l'aigua del afluent. Tot i així encara ens queden més campanyes per consolidar la conclusió.

En quant a les quantitats produïdes, en general, tenim una mitjana de 0,18 $\mu\text{mols CH}_4$ produïts en l'espai de capçalera, això són 2,88 μg de CH_4 .

Producció de diòxid de carboni en la fase líquida

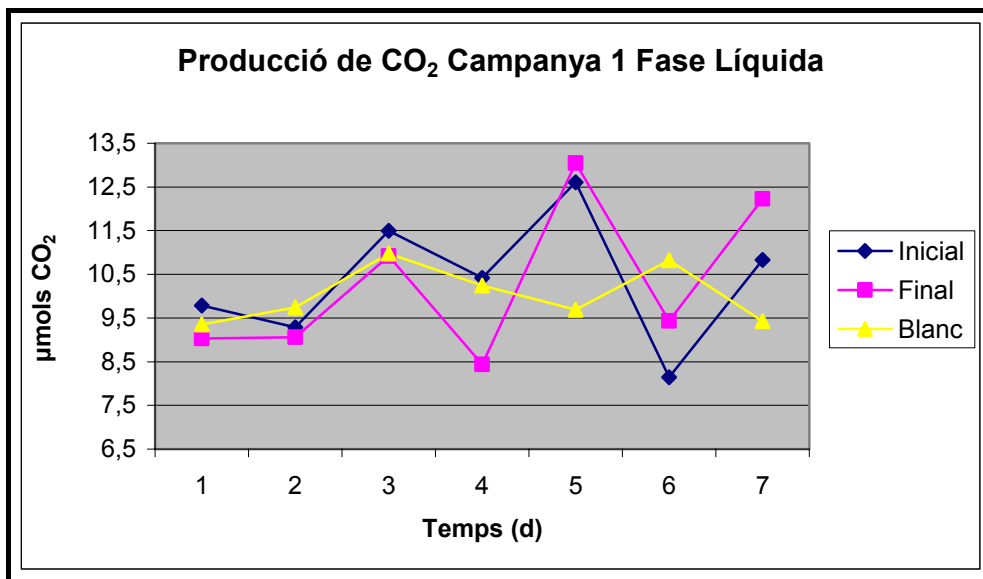


Figura 5.5 Producció de CO₂ en la Fase Líquida de la Campanya 1.

Clarament es pot observar que el cromatògraf detecta perfectament les concentracions de diòxid de carboni que es troben dissoltes en l'aigua afluent dels reactors.

De nou, es pot veure que cap dels tres tipus de reactors estudiats segueixen una tendència en particular, ja que els tres augmenten i disminueixen al llarg del temps, sense que es pugui definir clarament quin dels tres ha produït més diòxid de carboni que els altres.

És important senyalar el fet que les quantitats de CO₂ que provenen dels blancs, són molt similars a les quantitats produïdes pels reactors amb grava, si més no, es troba en

els valors mitjos. Això podria indicar que el CO₂ mesurat podria venir tot de les reaccions que s'han produït com conseqüència del aigua de l'afluent, però calen més assaigs per a poder confirmar tal hipòtesis.

Per fer una valoració de manera estimativa, s'ha calculat la mitjana de CO₂ mesurada en els tres tipus de reactors. Aquesta és de 10,24 μmols CO₂ en l'espai de capçalera, es a dir, un volum de 5 ml. Aquesta quantitat equival a 0,45 mg de CO₂.

Producció de diòxid de carboni en la fase gasosa

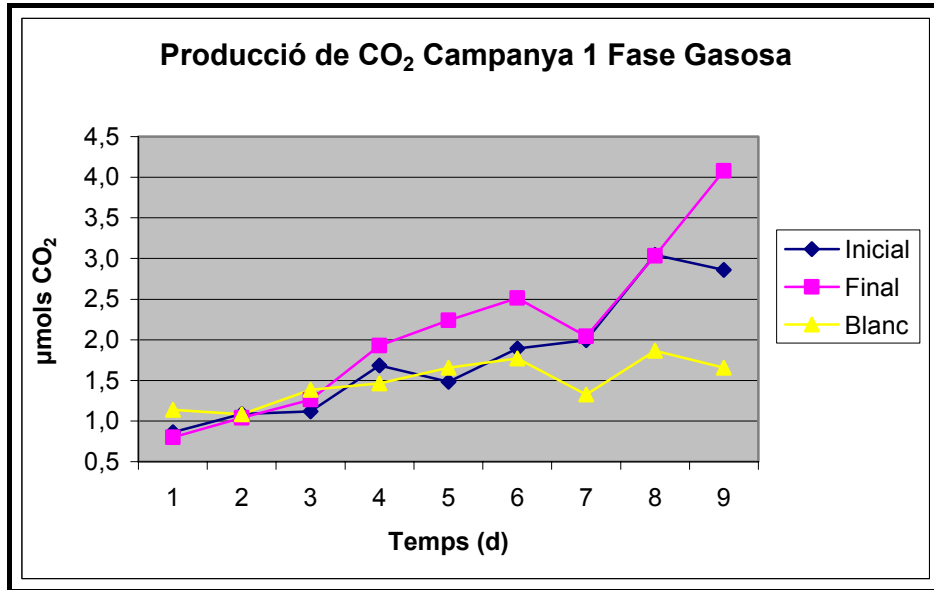


Figura 5.6 Producció de CO₂ en la Fase Gasosa de la Campanya 1.

Els resultats obtinguts en aquestes últimes mesures han estat molt satisfactoris. El primer que es pot apreciar és que, no només el cromatògraf detecta les concentracions de CO₂, sinó que també s'observa una clara tendència a l'augment de producció de diòxid de carboni al llarg del temps.

Per altra banda es pot veure també que els reactors amb grava, tant del tram final com del tram inicial produeixen més quantitat de diòxid que els reactors sense grava; aquesta tendència és més marcada quan més temps passa.

Aquest fet si que podria ser degut a la biopel·lícula adherida a la grava. El setè dia s'observa una lleugera disminució, però s'atribueix aquest fet a un possible error a l'hora de realitzar la mesura o de preparar els reactors implicats. Tot i així no s'ha considerat adequat refusar la mostra, ja que tampoc s'allunya molt dels valors esperats.

Per fer una valoració de manera estimativa, s'ha calculat, de nou, la mitjana de CO₂ mesurada en els tres tipus de reactors. Aquesta és de 1,79 μmols CO₂ en l'espai de capçalera de 5 ml, o, el que és equivalent, 0,078 mg de grava.

En la fase líquida s'havia obtingut una quantitat de 0,45 mg de CO₂, és a dir, quasi 6 vegades més que en aquest cas. Aquest fet no s'ha trobat normal. De fet el CO₂ mesurat,

no prové realment tot de les reaccions que s'han produït a l'aigua com a degradació de la matèria orgànica. Per mesurar aquest CO_2 es barreja el líquid de mostra amb àcid sulfúric, amb el que el CO_2 en fase líquida es volatilitza. El que s'ha de tenir en compte, és que aquest CO_2 no prové tot de la degradació de la matèria orgànica. Al afegir àcid sulfúric al líquid de mostra, els carbonats i bicarbonats del líquid reaccionen amb l'àcid desprenen CO_2 .

Per conèixer la quantitat de carbonats i bicarbonats en l'aigua analitzada, és necessari conèixer la seva alcalinitat (veure Capítol 3, Revisió Bibliogràfica). A l'inici d'aquesta campanya no s'ha previst aquest fet i per tant no és possible conèixer la quantitat de CO_2 que realment prové de la degradació de la matèria orgànica. Per a la següent campanya, si que es tindrà en compte que és necessari calcular l'alcalinitat de l'aigua de cadascun dels reactors.

Un altre fet a tenir en compte és si s'ha mantingut la pressió de capçalera en els reactors, es a dir, en la preparació del assaig es va fer el buit en aquest espai. Ara bé, al llarg de la campanya, s'ha pogut observar com els sèptums dels taps utilitzats (veure Figura 5.1) es trobaven en forma còncava degut a la pressió interior i a les punxades realitzades. Es creu que aquest fet pot alterar la pressió del interior dels reactors i és per aquest motiu que es proposa utilitzar, en les posteriors campanyes, un altre sistema per a tancar els reactors.

5.2 CAMPANYA 2 (ASSAIG AMB AIGUA PREPARADA AL LABORATORI)

En la següent campanya, s'utilitzarà una altra aigua dins dels reactors. Aquest cop, serà un aigua preparada al laboratori. Es pretén estudiar d'aquesta manera l'evolució de la producció de CO_2 i de CH_4 a partir d'un aigua on coneixerem exactament l'aliment que disposen els bacteris provenint de l'aigua.

Aquesta serà una campanya bastant breu, ja que es troba necessari conèixer l'efecte dels diferents orígens de l'aigua a utilitzar abans de intentar canviar altres factors. El temps, per tant, no serà un dels factors a estudiar en aquesta campanya, ni tampoc la temperatura, ja que de moment es mantindrà la temperatura d'incubació de la campanya anterior.

5.2.1 Preparació de l'assaig

En aquesta campanya es prepararan un total de 20 reactors. 10 d'ells, contindran grava del tram inicial de l'aiguamoll i els altres 10, del tram final.

S'utilitzaran el mateix tipus de reactors que en la campanya anterior, es a dir, d'un volum de 45 ml. Però en aquesta campanya, s'utilitzarà un altre sistema per a tancar-los. S'utilitzaran unes microvàlvules, les quals assegurin l'estanqueïtat de les condicions interiors del reactor alhora que permeten punxar a través d'un sèptum per a extreure mostres de l'interior. Aquestes microvàlvules tenen un sistema d'obertura de seguretat la qual assegura que no s'escapi gas de l'interior.

Aquestes microvàlvules, es compren independentment del tub vial i és per aquest motiu que s'ha de comprovar que les microvàlvules obtingudes encaixen perfectament amb els tubs que s'utilitzaran. Tanmateix es recomana comprovar la tanca de seguretat d'aquestes prèviament, ja que si alguna microvàlvula no funciona correctament no es podria realitzar la mesura correctament.

En la Figura 5.6 es mostren aquestes microvàlvules, així com els reactors utilitzats per aquesta nova campanya:



Figura 5.7 Materials utilitzats per a construir els reactors de la Campanya 2.

Una altra novetat en aquesta campanya, serà l'aigua a utilitzar. Com s'ha comentat anteriorment, s'introduirà en els reactors un aigua preparada amb les següents característiques:

En 500 ml d'aigua destil·lada, s'introduiran els següents compostos:

- 4,3 gr de KH_2PO_4
- 10,88 gr de K_2HPO_4
- 16,7 gr de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 0,85 gr de NH_4Cl

Si no es disposa de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ s'introduiran 11,97 gr de Na_2HPO_4 , que n'és l'equivalent.

Amb un matràs aforat es portarà la mescla fins a un volum d'1l amb més aigua destil·lada.

Es barrejaran tots aquest compostos amb l'ajuda d'un pal de vidre, però s'ha de tenir en compte de no agitar excessivament la mescla ja que llavors s'oxigenaria i no es tindrien les condicions anaeròbiques desitjades. Tot i així, per assegurar la falta d'oxigen, es bullirà

l'aigua uns minuts i posteriorment s'esperarà fins a que estigui a temperatura ambient per a utilitzar-la.

Un cop preparada l'aigua i la grava, s'introduirà en els vials seguint la metodologia de la campanya anterior, es a dir, deixant un espai de capçalera d'uns 5 ml a pressió 0 i amb condicions anaeròbies.

S'agitaran manualment cadascun dels vials i es posaran a la cambra d'incubació a una temperatura de 20°C, després d'haver etiquetat els reactors per a poder identificar-los.

En aquesta campanya, no es prepararan els reactors blancs, ja que l'objectiu és comprovar l'efecte de l'aigua preparada, i no tant establir comparacions entre les produccions de CO₂ amb les diferents graves utilitzades.

5.2.2 Mesures de l'assaig

Anàlogament a la campanya anterior, cada 24 h es trauran de la cambra incubadora dos vials P1 i dos vials P3. S'extraurà 1 ml d'aire de la capçalera de cada un dels vial i s'introduiran al cromatògraf.

El cromatògraf ens donarà les àrees de N₂, CH₄ i CO₂ que conté 1 ml de l'espai de capçalera. Fent les conversions pertinents s'obtindran les quantitats de gas metà i diòxid de carboni que s'han produït dins de cada un dels reactors, com a resultat de la degradació anaeròbia de la matèria orgànica existent.

També es mesurarà el diòxid de carboni dissolt en l'aigua dels reactors, seguint el procediment de la campanya 1. Aquesta vegada però, per a conèixer realment el diòxid que prové de la degradació de la matèria orgànica i el que prové de l'alcalinitat, es mesurarà de cada reactor, l'alcalinitat de l'aigua. Per a fer-ho, un cop extretes totes les mostres de gas que es necessitaran, es procedirà a obrir els reactors, extreure l'aigua i mesurar immediatament l'alcalinitat segons el mètode explicat en el Capítol 3, Revisió Bibliogràfica.

5.2.3 Resultats obtinguts

Els resultats obtinguts que es presenten a continuació, són les concentracions de gasos acumulades en els espais de capçalera del reactors estudiats, recordant que aquesta és una campanya per estudiar qualitativa i no quantitativament els processos produïts.

Producció de diòxid de carboni en la fase líquida

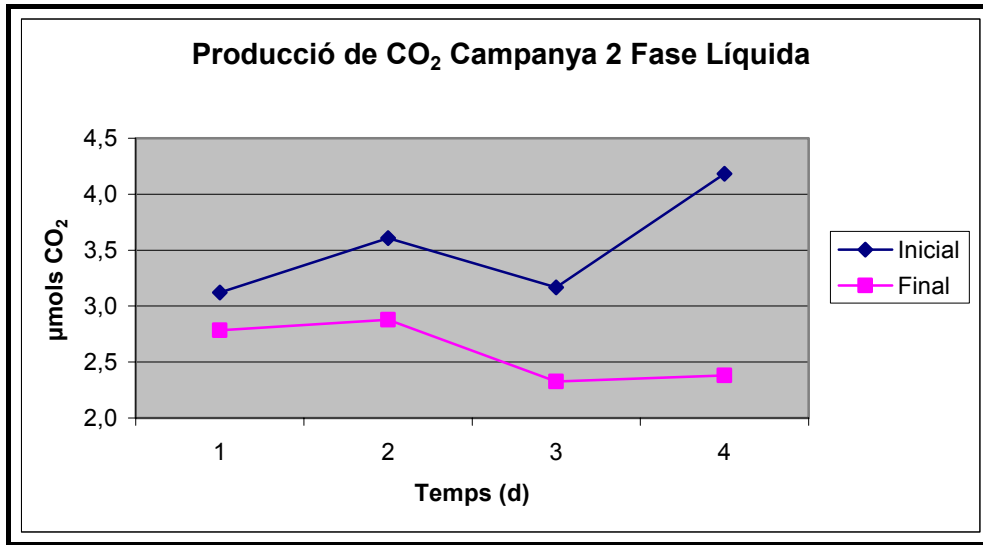


Figura 5.8 Producció de CO₂ en la Fase Líquida de la Campanya 2.

De nou, el cromatògraf detecta perfectament les concentracions de diòxid de carboni que es troben dissoltes en l'aigua preparada dels reactors.

En el tram inicial s'ha produït més diòxid de carboni que en el tram final, però en cap dels dos casos tenim una tendència al augment, ja que el tercer dia hi ha un clar descens de la producció. A més en el tram final a partir del segon dia, la producció de CO₂ es redueix considerablement.

La producció mitjana d'aquest assaig és de 3,05 μmols de CO₂, o el que és equivalent, 0,134 mg de CO₂, però es recorda que part d'aquest CO₂ és degut als bicarbonats i carbonat que conté l'aigua (veure Capítol 3, Revisió Bibliogràfica).

Com s'ha pogut observar, tot i que s'ha comentat que s'han preparat reactors per a prendre mesures durant cinc dies, només es presenten mesures 4 dies. El motiu és que al cinquè dia les mesures obtingudes pel cromatògraf no tenien cap significat. Després d'examinar el procediment realitzar es va observar que el sèptum del cromatògraf estava massa punxat i al introduir la mostra de gas, entrava aire i s'escapava mostra, amb el que l'espectre que s'obtenia distava molt del que s'esperava i no s'assemblava gens a les altres mesures. Per aquest motiu s'ha decidit refusar els resultats obtinguts l'últim dia.

Mesura de l'alcalinitat

En aquest capítol no es presentaran els resultats de l'alcalinitat, ja que aquests es troben a l'annex 2, de taules de resultats.

De la mesura de l'alcalinitat, s'han calculat els mg de CO₂ que s'obtenen com a conseqüència dels bicarbonats i carbonats presents en l'aigua, obtenint-se un valor mig de 0,431 mg de CO₂.

En l'assaig per ha calcular el CO₂ dissolt a l'aigua s'ha obtingut una quantitat de 0,134 mg de CO₂. Aquesta diferència té una importància molt significativa. Per una part es pot dir que l'àcid introduït en el líquid de mostra no ha estat suficient per a reaccionar amb tots el carbonat presents, per una altra part, es veu com no es pot aconseguir establir diferències entre el CO₂ que prové de l'alcalinitat i el que prové de la degradació de la matèria orgànica, amb el que la gràfica presentada en la Figura 5.6 no té caràcter rellevant.

Producció de diòxid de carboni en la fase gasosa

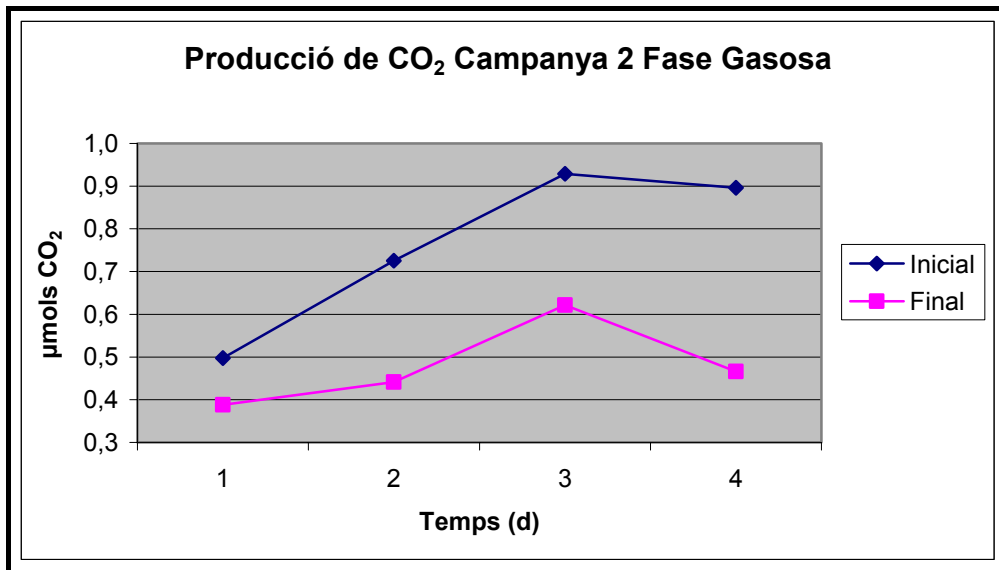


Figura 5.9 Producció de CO₂ en la Fase Gasosa de la Campanya 2.

Els primers tres dies de mesura es van obtenir resultats satisfactoris ja que es veu com la producció de CO₂ va augmentant però el quart dia, es produeix un descens, en ambdós trams. Si es calcula la mitjana, s'obté un valor de 0,620 μmols de CO₂ que equival a 0,0273 mg de grava.

Per tal de poder establir comparacions, s'ha calculat la mitjana de producció de CO₂ en els quatre primers dies de la Campanya 1, obtenint-se la quantitat de 0,054 mg de CO₂, es a dir que en aquesta campanya s'obté la meitat de la producció que s'havia obtingut en la campanya anterior.

Aquestes dues campanyes però, no s'han realitzat amb la intenció de fer un anàlisi quantitatiu, sinó qualitatiu, per tant, no s'han de tenir molt en compte les xifres exactes sinó més aviat com a sistema comparatiu.

En aquesta segona campanya els resultats no han sigut molt satisfactoris. S'ha arribat a la conclusió de que l'aigua utilitzada no era adequada. El fet de que sigui preparada al laboratori presenta diversos inconvenients, sobretot pel que respecte a les condicions anaeròbies ja que el fet d'haver-la de remenar durant llarga estona per tal de que es dissolguin tot els compostos afegits, oxigena considerablement l'aigua, encara que posteriorment es posi en ebullició. Es conclou que amb aquesta aigua no s'aconsegueix

reproduir les condicions en que la grava es troba dins l'aiguamoll i per tant en les posteriors campanyes es recomana utilitzar un altre tipus d'aigua.

Un altre canvi realitzat en aquesta campanya, han estat les microvàlvules utilitzades per a tancar els reactors. Aquestes han funcionat perfectament i per aquest motiu, es recomana utilitzar-les en les posteriors campanyes.

5.3 CAMPANYA 3 (ASSAIG AMB AIGUA DE L'EFLUENT)

En aquesta tercera campanya, es busca de nou estudiar un nou tipus d'aigua. En aquest cas s'utilitzarà aigua del afluent del aiguamoll C2, d'aquesta manera s'intenta aconseguir que la grava estigui en condicions similars a la que es troba dins de l'aiguamoll.

En aquesta campanya, a part de mesurar la concentració de gasos produïda, també es mesurarà el pH, el potencial redox així com l'alcalinitat de l'aigua. Amb aquestes mesures es pretén estudiar les condicions interiors de cadascun dels reactors.

Es continuarà mantenint els reactors a una temperatura de 20°C, ja que de moment aquesta temperatura d'incubació està donant bons resultats.

Es prepararan reactors 'blancs' de nou, es a dir, reactor dels que s'espera obtenir valors de referència per establir diferències entre les produccions de CO₂ degudes a la presència de la grava existent en els aiguamolls.

5.3.1 Preparació del assaig

Es prepararan 30 reactors. 10 amb grava del tram inicial de l'aiguamoll, 10 més amb grava del tram final i 10 més amb grava totalment neta.

Per a realitzar la preparació dels reactors que s'anomenaran 'blancs' es procedirà de la següent manera:

24 h abans de preparar tots els reactor de la campanya, s'haurà d'haver recollit la grava del aiguamoll. Una part d'aquesta grava es netejarà perfectament, amb la intenció d'eliminar tota la biopel·lícula que té adherida. Per a netejar la grava, primer s'inundarà en aigua varies vegades, d'aquesta manera totes les restes vegetals que s'hi troben, flotaran i es podran retirar fàcilment. Un cop neta d'arrels, es posarà la grava en diverses cassoles metàl·liques, aproximadament de 10 a 15 grams de grava per a cassola, i s'introduiran durant 24 h a l'estufa a una temperatura de 100°C.

Posteriorment es retiraran les cassoles i s'introduiran al forn a una temperatura de 550°C i es deixaran durant 1 hora aproximadament.

Amb aquest procediment, s'aconsegueix tenir la grava totalment neta i lliure de matèria orgànica i bacteris. S'aconsella preparar més grava de la que es pugui preveure necessitar, ja que mai es sap a els problemes i necessitats que poden sorgir mentre es prepara la campanya.

Un cop preparada la grava, es procedeix a preparar els reactors. Es recorda que s'utilitzaran tub vials de 45 ml de volum, i per a tancar-los, les microvàlvules amb sistema de seguretat utilitzades a la Campanya 2. S'introduirà grava fins a omplir 2/3 del tubs i s'ompliran fins a vessar d'aigua, es tancaran amb les microvàlvules i amb una xeringa Hamilton s'extraurà 5 ml de aigua. Aconseguint, d'aquesta manera, un volum de capçalera conegut i pressió coneguda (0 atm).

S'etiquetaran els reactor convenientment i es posaran a la cambra a una temperatura de 20°C. Aquesta vegada, els reactors blanc que contenen grava neta i aigua del efluent, portaran en l'etiqueta les lletres 'Ef'.

En la Figura 5.10 es mostren els reactors preparats:



Figura 5.10 Reactors preparats de la Campanya 3

5.3.2 Mesures de l'assaig

Primerament s'han realitzat diversos anàlisis per a conèixer els paràmetres principals de l'aigua utilitzada, és a dir, aigua de l'efluent del aiguamoll C2. A continuació es presenten els resultats obtinguts:

Taula 5.2 Principals paràmetres de l'aigua de l'Efluent del aiguamoll C2

pH	6,96
MES, mg /l	22
Alcalinitat, mg / l	422
DBO ₅ , mg O ₂ / l	56
SO ₄ ²⁼ , mg / l	22
NH ₃ , mg N / l	37,8
DQO, mg / l	43

Cada 24 h es trauran de la cambra incubadora dos vials P1, dos vials P3 i dos vials Ef. S'extraurà 1 ml d'aire de la capçalera de cada un dels vial i s'introduiran al cromatògraf. El qual ens donarà les àrees de N₂, CH₄ i CO₂ que conté 1 ml de l'espai de capçalera.

Per mesurar en diòxid de carboni dissolt en l'aigua efluent es procedirà de la mateixa manera que en la campanya 1, és a dir, amb una xeringa Hamilton de 5 ml s'extraurà de cada reactor un volum de 2 ml de líquid a través de les microvàlvules. Aquest líquid s'introduirà en un tub d'assaig de 5 ml de capacitat. Posteriorment s'afegirà 1 ml d'àcid sulfúric (H₂SO₄) a cada un dels tubs amb l'objectiu de que tot el diòxid dissolt en el líquid es volatilitzi, passant a forma gasosa. Manualment s'agitaran els tubs enèrgicament durant una 10 minuts. És molt important el fet de que es controlin les quantitats afegides al tub d'assaig ja que per al càlcul posterior de mols acumulats en l'espai de capçalera de l tub, és imprescindible conèixer exactament l'espai de capçalera del que disposem.

De nou, amb una agulla Hamilton s'extraurà 1 ml de cada tub d'assaig i s'introduirà al cromatògraf. S'obtindrà d'aquesta manera la quantitat de diòxid de carboni dissolt en l'aigua del efluent.

Un cop realitzats aquests assaig, es procedirà a obrir els reactors i a extreure l'aigua que continguin. Amb aquesta aigua, d'origen l'efluent del aiguamoll C2, es mesurarà el pH, el potencial redox i l'alcalinitat, segons el procediment explicat al Capítol 3, Revisió Bibliogràfica.

5.3.3 Resultats obtinguts

Producció de diòxid de carboni en la fase líquida

En les anteriors campanyes, s'havia estudiat la producció de CO₂ en l'espai de capçalera dels reactors, no s'havia profunditzat més ja que l'objectiu era la metodologia utilitzada i no tant els resultats quantitius. En aquesta campanya, tot i que encara s'estudia la metodologia a seguir, donat que els resultats han estat molt satisfactoris, s'ha referenciat i estudiat la producció de CO₂ per gram de grava utilitzada, ja que, d'aquesta manera, es podran establir comparacions amb campanyes posteriors.

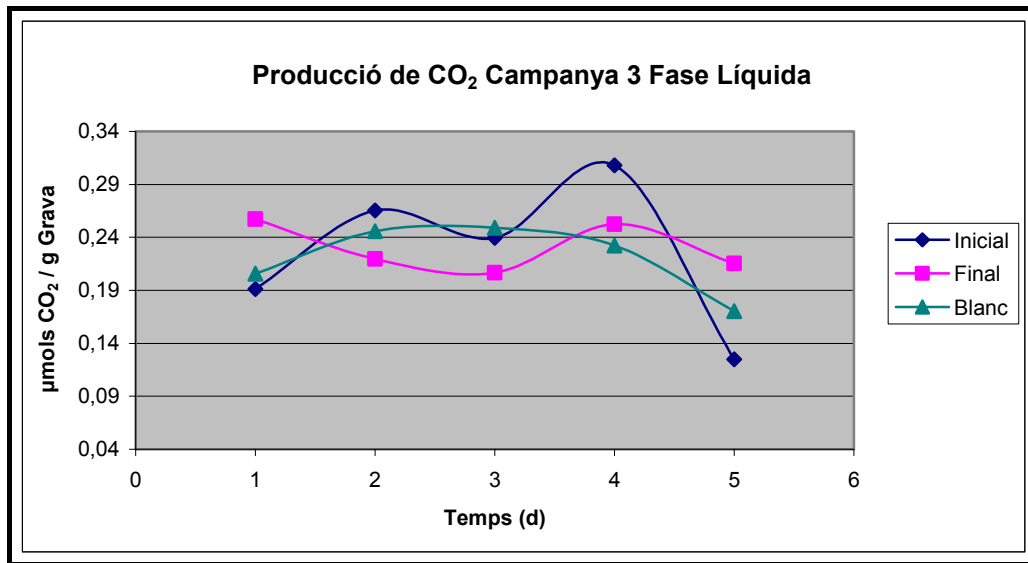


Figura 5.11 Producció de CO₂ en la Fase Líquida de la Campanya 3

Cap dels tres tipus de reactors estudiats segueixen una tendència en particular, ja que els tres augmenten i disminueixen al llarg del temps, sense que es pugui definir clarament quin dels tres ha produït més diòxid de carboni que els altres.

És important senyalar el fet que les quantitats de CO₂ que provenen dels blancs, són molt similars a les quantitats produïdes pels reactors amb grava de l'aiguamoll. Si més no, es troba en els valors mitjos. Això podria indicar que el CO₂ mesurat podria venir tot de les reaccions que s'han produït com conseqüència del aigua de l'efluent, o simplement dels carbonats que aquesta conté i, el CO₂, és el producte de la reacció d'aquests carbonats amb l'àcid sulfúric afegit a l'hora de realitzar l'assaig. Però aquesta hipòtesis s'ha de verificar amb els càlculs realitzats a partir de l'alcalinitat.

S'ha calculat la mitjana de CO₂ mesurada en els tres tipus de reactors. Aquesta és de 0,225 μmols CO₂ / g grava. Aquesta quantitat equival a 0,01 mg de CO₂ / g grava.

Mesura de l'alcalinitat

En aquest capítol no es presentaran els resultats de l'alcalinitat, ja que aquests es troben a l'annex 2, de taules de resultats.

De la mesura de l'alcalinitat, s'han calculat els mg de CO₂ que s'obtenen com a conseqüència dels bicarbonat i carbonats presents en l'aigua, obtenint-se un valor mig de 0,08 mg de CO₂.

En l'assaig per ha calcular el CO₂ dissolt a l'aigua s'ha obtingut una quantitat de 0,01 mg de CO₂. Aquesta diferència té una importància molt significant. Per una banda es pot dir que l'àcid introduït en el líquid de mostra no ha estat suficient per a reaccionar amb tots el carbonat presents, per una altra banda, es veu com no es pot aconseguir establir diferències entre el CO₂ que prové de l'alcalinitat i el que prové de la degradació de la matèria orgànica. Els resultats presentats en la Figura 5.9 no tenen molta rellevància.

Amb els resultats obtinguts en aquestes dues últimes campanyes, en que s'ha mesurat tant el diòxid de carboni dissolt en l'aigua com l'alcalinitat i el diòxid de carboni que prové d'aquesta, s'arriba a la conclusió de que no és significatiu el fet de calcular-ho. És a dir, l'objectiu d'aquests assaigs, és intentar saber quina quantitat de CO₂, que prové de la degradació de la matèria orgànica, es troba dissolta en l'aigua. El fet de que aquest CO₂ no sigui palpable, demostra que s'està parlant de quantitats insignificants, sobretot si es comparen amb les produccions obtingudes en la fase gasosa i per tant, es poden menysprear.

A partir d'ara, per tant, es suposarà que tot el CO₂ produït en la degradació de la matèria orgànica es troba en fase gasosa i no es mesurarà ni el CO₂ dissolt en l'aigua ni l'alcalinitat.

Mesura de pH i el potencial redox

Els resultats obtinguts de pH i potencial redox no es mostraran en aquest capítol, però es poden veure a l'annex 1, Taules de resultats.

En general tots els valors de pH es mouen dins d'un rang de validesa, es a dir, entre 6,5 i 7,5. No és el cas dels valors de potencial redox, ja que varien molt, entre un mateix tipus de reactors i al llarg del temps. No s'ha donat validesa, per tant, als valors de potencial redox obtinguts. El motiu es creu que pot venir de l'aparell utilitzat. Pot ser degut a una mala calibració d'aquest o simplement que l'aparell s'ha espatllat.

Producció de diòxid de carboni en la fase gasosa

A la Figura 5.12 es poden observar els resultats obtinguts per als tres tipus de reactors, els quals es consideren molt satisfactoris. Per una part es veu com en el tram inicial es produeix més CO₂ que en el tram final i en últim lloc es troben les produccions dels reactors blancs.

Per altra banda també es pot observar com a mesura que passa el temps aquestes produccions van augmentant. En el tercer i últim dia del tram inicial es pot veure un

lleuger descens de la producció, però no s'ha donat molta importància a aquest fet ja que també podria ser que en el quart dia de mesura, la xeringa utilitzada per extreure el gas estigues contaminada i s'hagués sobrevalorat la producció de CO₂. En qualsevol cas no s'ha refusat cap mostra ja que el resultats han estats els esperats.

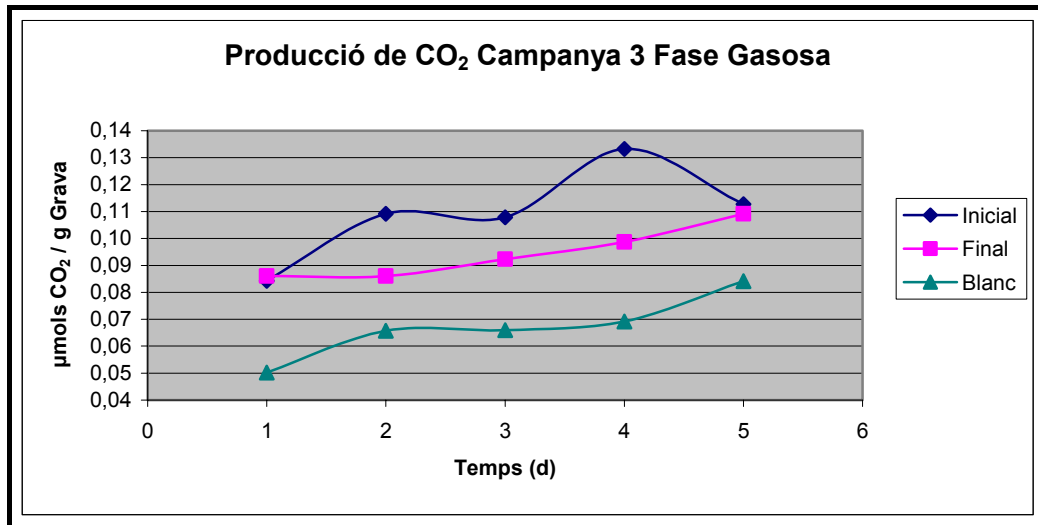


Figura 5.12 Producció de CO₂ en la Fase Gasosa de la Campanya 3

En quant a mitjanes de producció, en aquesta campanya s'ha obtingut, en la fase gasosa, una producció mitja de 0,09 μmols de CO₂ / g grava, o el que n'és l'equivalent, 0,04 mg de CO₂ / g grava utilitzada.

Producció de gas metà

A l'annex 1 de Mesures Realitzades, es troben tots els resultats obtinguts de metà. En aquesta campanya però, no ha sigut detectat en tots els reactors i de fet, quan s'ha detectat metà ha sigut en concentracions molt baixes. Donat que s'està utilitzant aigua del efluent, la càrrega d'aliment dels bacteris és força baixa i per tant, les produccions de metà no són suficients per a ser detectades per cromatografia. De totes maneres, el metà no és l'objectiu fonamental d'aquesta Tesina i per tant no se li ha de donar molta importància a aquest fet.

El no poder detectar gas metà no permetrà conèixer els processos de metanogènesis que tenen lloc. Però amb conèixer la quantitat de diòxid de carboni, ja permetrà conèixer l'activitat degradadora de matèria orgànica, objectiu d'aquesta Tesina.

Com s'ha comentat anteriorment, els resultats d'aquesta campanya es consideren molt bons, per tant, es considera vàlida i suficient la metodologia emprada en aquesta campanya i en les campanyes posteriors es procedirà de la mateixa manera.

5.4 CAMPANYA 4 (ASSAIG A 20°C)

Un cop establerta la metodologia a procedir, es realitzarà un assaig on s'augmentarà el temps d'incubació dels reactors.

En aquesta campanya es pretén estudiar l'evolució al llarg del temps de la producció de diòxid de carboni procedent dels processos de degradació de la matèria orgànica que prové de la biopel·lícula que queda adherida a la grava de l'aiguamoll.

Els bacteris segueixen un procés cíclic de naixement, creixement, reproducció i mort. El temps de vida dels bacteris degradadors de la matèria orgànica és una incògnita i per això aquesta campanya s'allargarà fins a 40 dies, per tal de poder assegurar el cicle complet dels bacteris.

Tanmateix es vol estudiar les diferències entre els processos que tenen lloc a l'inici i al final del aiguamoll per tal d'estudiar la seva evolució al llarg de la longitud de l'aiguamoll. Novament, es procedirà a fer uns reactors "blancs" per tal de poder establir comparacions entre les reaccions que tenen lloc a l'aigua i les que es donen com a conseqüència de la presència de la grava.

Les tres campanyes portades a terme amb anterioritat i aquesta quarta també, s'han realitzat mitjançant assaigs discontinus, es a dir, les mostres un cop analitzades es refusaven. Es aquest el motiu pel qual és necessari la construcció de tants reactors.

Però en aquesta quarta campanya, s'ha portat a terme també un assaig continu paral·lel al discontinu. D'aquesta manera es pretén poder establir comparacions entre les dues metodologies de treball. En l'assaig continu però, les condicions i característiques seran diferents, tal i com s'explicarà a continuació.

5.4.1 Preparació de l'assaig

Assaig discontinu

Com s'ha esmentat anteriorment, aquesta campanya tindrà una durada molt superior a les anteriors. Els nombre de reactors a construir serà el mateix, però aquests no s'analitzaran diàriament, sinó que es deixarà transcórrer uns dies entre anàlisis i anàlisis.

De nou es prepararan 33 reactors, 11 amb grava procedent de l'inici del aiguamoll, 11 amb grava procedent del final de l'aiguamoll i 11 més amb grava totalment neta sotmesa al mateix procés de neteja que en la campanya 3.

Les condicions de preparació d'aquesta nova campanya seran exactament iguals a les utilitzades per a la preparació de la campanya anterior.

Assaig continu

Com s'ha comentat, paral·lelament a l'assaig discontinu es muntarà un assaig continu. En aquest cas es muntaran tres reactors de gran volum, 2 l cadascun. El primer reactor es muntarà amb grava procedent del primer tram de l'aiguamoll, el segon reactor amb grava del tram final i amb el tercer reactor es muntarà el 'blanc' format amb grava totalment neta i lliure de bacteris i matèria orgànica al seu voltant. A diferència del assaig discontinu, cadascun dels tres reactors s'anirà punxant en diferents intervals de temps, d'aquesta manera es podrà estudiar l'evolució temporal dels diferents paràmetres en un mateix reactor.

És molt important conèixer exactament el volum de capçalera que es tindrà. Per a aconseguir-ho primer s'ompliran fins a dalt de tot els reactors amb aigua i s'extraurà un volum conegut d'aigua, concretament de 350 ml, amb una xeringa. Es marcarà els reactors amb un retolador per tal de saber posteriorment fins a on s'hauran d'omplir. Posteriorment es buidaran i es procedirà a omplir-los de grava.

La grava introduïda als reactors, s'haurà pesat per a conèixer exactament els grams de grava que conté cada reactor. Un cop introduïda la grava es procedirà a omplir els reactors amb aigua del efluent de l'aiguamoll fins a la marca del retolador. Aquests reactors es taparan amb les mateixes microvàlvules utilitzades en l'assaig discontinu. A la Figura 5.13 es mostra un dels reactors.



Figura 5.13 Reactor per l'assaig continu.

Al igual que els reactors construïts per l'assaig discontinu, aquests es mantindran a una cambra a una temperatura d'incubació de 20°C.

La durada d'aquesta campanya és de 39 dies.

És important recalcar que la grava utilitzada en ambdós assaigs, tant en el discontinu com en el continu, així com l'aigua del afluent, han estat recollides en el mateix moment de l'aiguamoll. Aquest fet és important que ja per establir comparacions és necessari que la matèria prima utilitzada provingui del mateix origen i sota les mateixes condicions.

5.4.2 Mesures de l'assaig

En aquesta campanya, per tal de poder estudiar millor l'evolució temporal dels diferents paràmetres, les mesures es portaran a terme cada tres o quatre dies. Però si en les campanyes anteriors per cada dia de mesura i per a cada tipus de grava utilitzada es tenien dos reactors, ja que un servia de rèplica, en aquesta campanya, el dia que s'hagi de mesurar la producció de gasos, només s'utilitzaran tres reactors, un de cada tipus. Tot i així, es realitzaran dos punxades, per a corroborar els resultats. A la hora de realitzar els càlculs es tindrà en compte l'efecte buidat, explicat al Capítol 4, Mesures Realitzades.

Per l'assaig discontinu, cada reactor es punxarà amb una xeringa Hamilton i s'extraurà 1 ml de gas que s'analitzarà per cromatografia. Per l'assaig continu es procedirà de la mateixa manera, punxant-se en els mateixos intervals de temps cada un dels tres reactors.

De la mateixa manera que es va procedir en la campanya 3, dels reactors utilitzats en l'assaig discontinu s'extraurà l'aigua resultant i es mesurarà el pH i el potencial Redox. Aquestes mesures no són viables en els reactors de l'assaig continu, ja que l'extracció d'aigua alteraria de manera significant les condicions de l'interior del reactor.

Al llarg de la campanya, mentre s'anaven realitzant els assaigs, es va observar que en alguns reactors l'espai de capçalera era lleugerament superior al que es va deixar inicialment. Per aquest motiu, abans de obrir els reactors es va assenyalar amb un retolador la línia d'aigua i un cop realitzats tots els assaigs es va mesurar quin era el volum real de capçalera. Al realitzar les mesures, es va comprovar que efectivament en molts reactors el volum era d'uns 5,3 o 5,5 ml. Aquest fet es pot explicar en la temperatura de incubació. Al ser aquesta de 20°C, és suficient per a que es produeixi certa evaporació.

Per a la realització dels càlculs s'ha tingut en compte aquesta lleugera evaporació, ja que al fer la conversió entre l'àrea obtinguda en l'espectre del cromatògraf i els mols és important conèixer exactament el volum del que es disposa.

5.4.3 Resultats obtinguts

A continuació es mostren els resultats obtinguts de l'evolució del pH, del potencial redox i de la producció de diòxid de carboni per gram de grava utilitzat, tant en l'assaig continu com en el discontinu.

Evolució del pH i del Potencial Redox en l'assaig discontinu

La figura 5.12 mostra com els valors de pH es mouen dins l'interval $6.5 < \text{pH} < 7.3$. No es pot observar cap tendència concreta, en general, no hi ha grans variacions. Els primers dies de campanya els reactors formats per grava totalment neta presentaven un pH més bàsic, mentre que els últims dies, succeeix el contrari, presenten un pH més àcid. Tant en el tram inicial com final, no s'observen grans variacions.

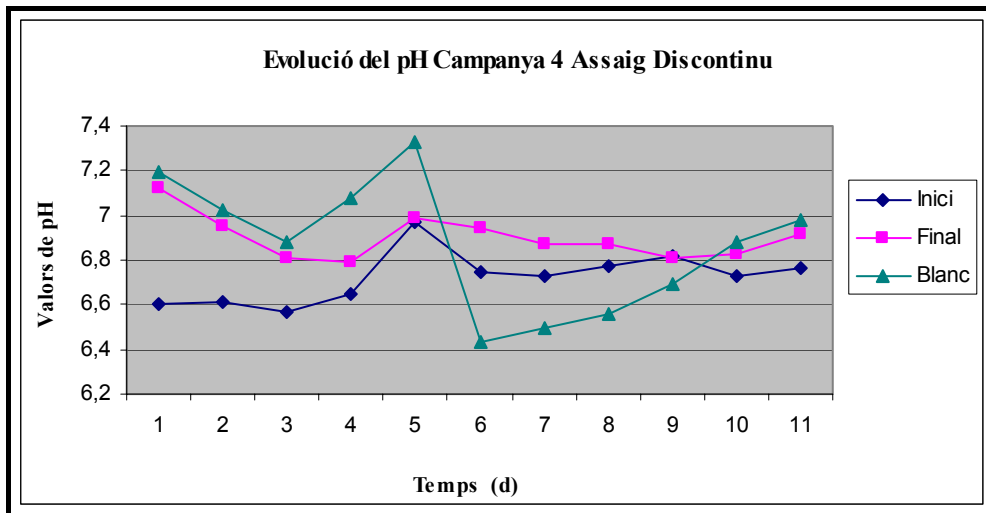


Figura 5.14 Evolució del pH en la campanya 4 en l'assaig discontinu.

En quant al potencial redox, no es mostren els resultats obtinguts, ja que aquests es consideren erronis i poc significatius. A l'annex 1, Mesures Realitzades es poden observar els valors de potencial redox mesurats al llarg de la present campanya.

Producció de Diòxid de Carboni en l'Assaig Discontínu

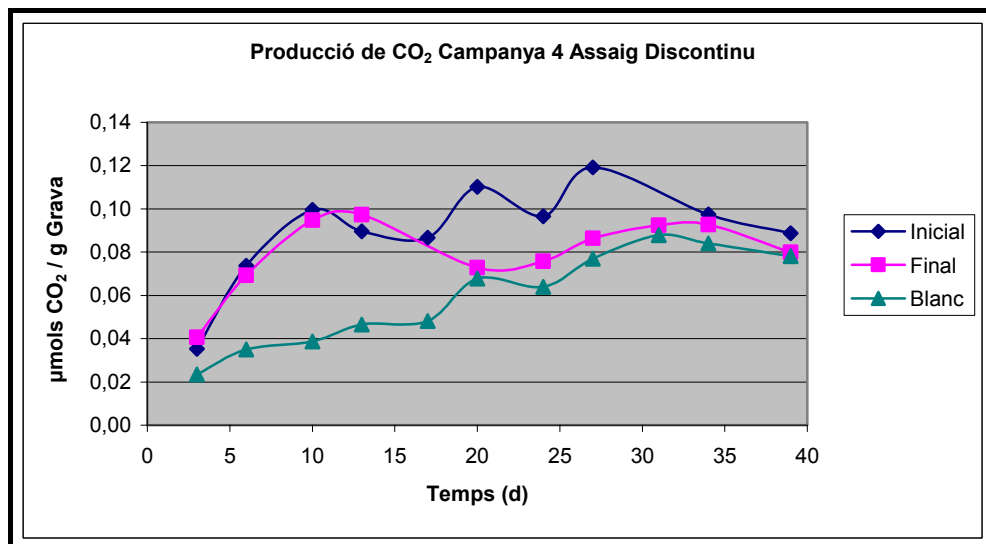


Figura 5.15 Evolució del CO₂ en la campanya 4, en l'assaig discontinu.

Tant la novena mostra del tram inicial com la cinquena mostra del tram final s'han refusat. Els valors obtinguts amb aquestes dues mostres no seguien la tendència de les demés mostres. Els motius d'aquests fets poden ser varis. Per una part, podria ser a que els vials no es trobessin ben tancats, amb el que la pressió i les condicions d'estanqueïtat no són les esperades. Per altra banda també pot ser que la xeringa utilitzada es trobés contaminada, degut a mesures realitzades anteriorment a aquestes, per últim, també es pot deure a un error humà, ja que alhora de realitzar les punxades,

s'ha d'assegurar que la xeringa queda ben tancada i no es permet l'entrada d'aire. En qualsevol cas, els resultats obtinguts per aquestes dues mostres, que es poden consultar a l'annex de mesures realitzades, no s'han tingut en compte en l'estudi que es presenta a continuació.

El primer que cal dir és que els resultats obtinguts han estat molt satisfactoris. En general es pot observar una major producció de CO₂ en el tram inicial del aiguamoll, seguit pel tram final i una menor producció en els blancs, pel que segueix un procés lògic ja que l'aigua que recorre els primers metres de l'aiguamoll conté una càrrega orgànica major i per tant, és d'esperar que la grava d'aquest sector contingui igualment una biopel·lícula amb més matèria orgànica.

Cal destacar com en els primers 10 dies de campanya, la velocitat de producció de CO₂ és molt més elevada en els trams inicial i final que en el blanc. Després de realitzar un tractament estadístic de les dades estudiant la producció de CO₂ amb una tendència logarítmica, s'han calculat les velocitats de producció dels primers 10 dies i dels últims 30 dies, assimilant que en els primers dies de campanya, la producció de diòxid de carboni segueix un model lineal; calculant el pendent de la recta, s'ha pogut determinar el flux de diòxid de carboni produït. A Continuació es mostren els resultats obtinguts:

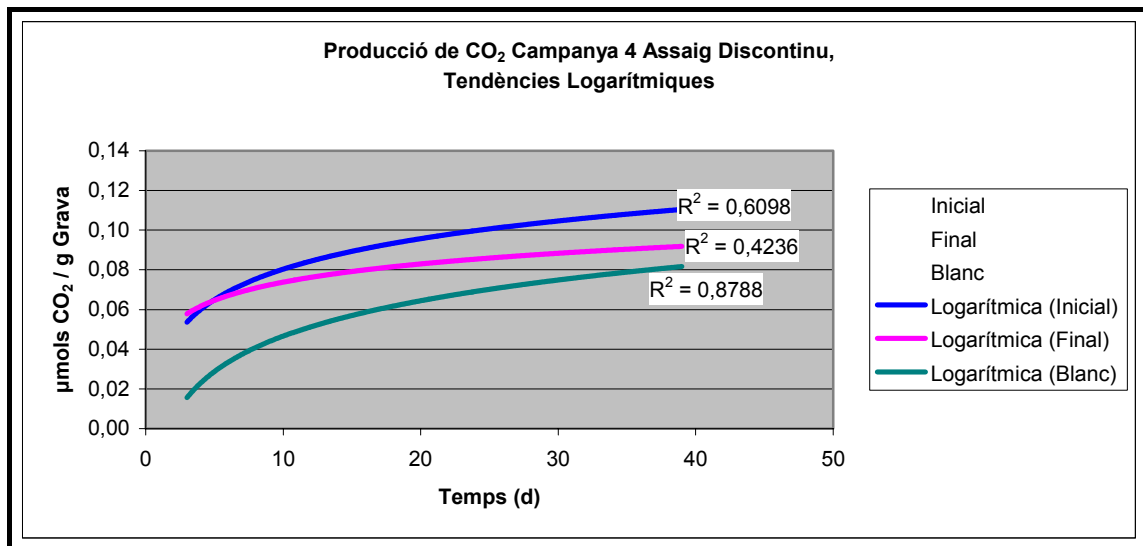


Figura 5.16 Tendències Logarítmiques de l'Evolució del CO₂ en la Campanya 4, en l'Assaig Discontinuu.

Clarament es pot observar com en els 10 primers dies la velocitat de producció de CO₂ tant en el tram inicial com final es quasi el doble que en els darrers 30 dies i que el blanc. Per altra banda es pot veure com les velocitats en el blanc es mantenen quasi bé constants.

Taula 5.3 Velocitats de producció de CO₂ en l'assaig discontinu de la campanya 4

TRAM INICIAL	TRAM FINAL	BLANCS
Velocitat de producció de CO ₂ els primer 10 dies (µmols de CO ₂ /g grava / dia)		
0,013	0,011	0,006
Velocitat de producció de CO ₂ els últims 30 dies (µmols de CO ₂ /g grava / dia)		
0,006	0,006	0,004

Les velocitats calculades els últims 30 dies s'han portat a terme assimilant processos lineals. En la producció de CO₂ com a producte de la degradació de la matèria orgànica, es consideren cicles de 24 h , aquest fet fa que els resultats obtinguts tinguin una gran complexitat a l'hora d'avaluar-ne el flux. Es pot assumir la hipòtesis de linealitat les primeres hores, però al llarg del temps es tendeix cap a una progressió logarítmica. Això és lògic, ja que els bacteris disposen d'una alimentació única i és la que conté l'aigua de l'efluent i la biopel·lícula de la grava.

Els coeficients de regressió no són molt satisfactoris, la qual cosa ens indica que hi ha força dispersió en els resultats obtinguts. Tot i així s'ha de tenir en compte que aquest és un procés experimental, i sobretot, que les ordres de magnitud són bastant petites, amb el que petites variacions en la producció de CO₂ tenen una gran dispersió en les gràfiques.

Producció de Diòxid de Carboni en l'Assaig Continu

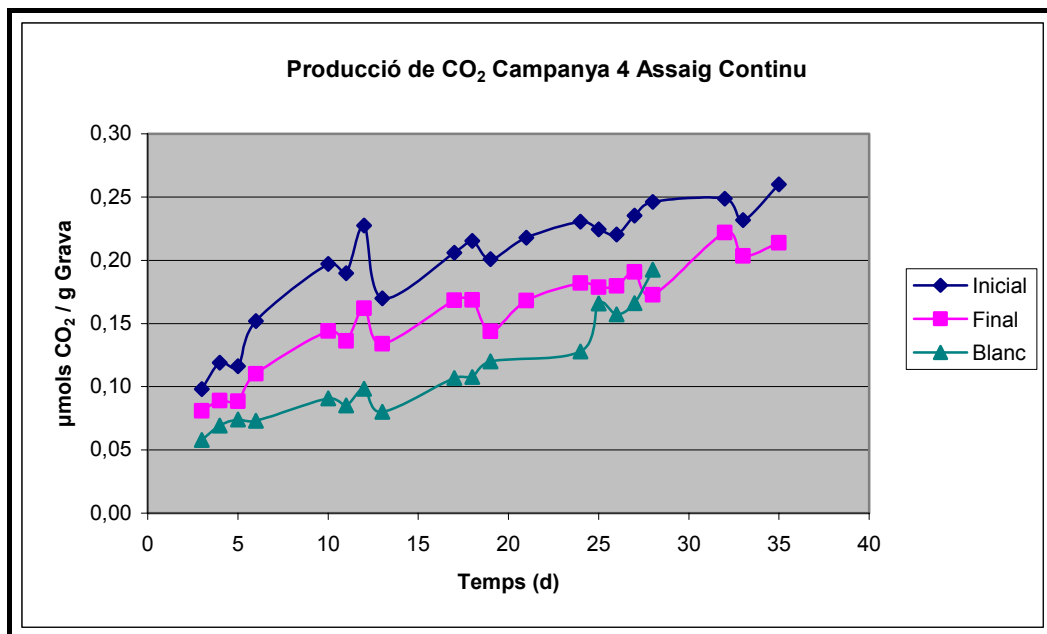


Figura 5.17 Evolució del CO₂ en la Campanya 4, en l'Assaig Continu.

En general es pot observar, al igual que en el cas anterior, una major producció de CO₂ en el tram inicial del aiguamoll, seguit pel tram final i una menor producció en els blancs.

En aquest cas no ha estat necessari refusar cap mostra, ja que en general, totes han seguit el comportament esperat. Per altra banda, es pot observar com en la gràfica del blanc, aquesta s'atura als 28 dies. Degut a un problema amb el reactor, no va ser possible continuar realitzant mesures ja que es va considerar que els resultats que s'obtidrien no tindrien cap mena de significació.

De nou, per avaluar les velocitat de producció de CO₂, s'han assimilat els processos a tendències logarítmiques, a continuació es mostren els resultats obtinguts.

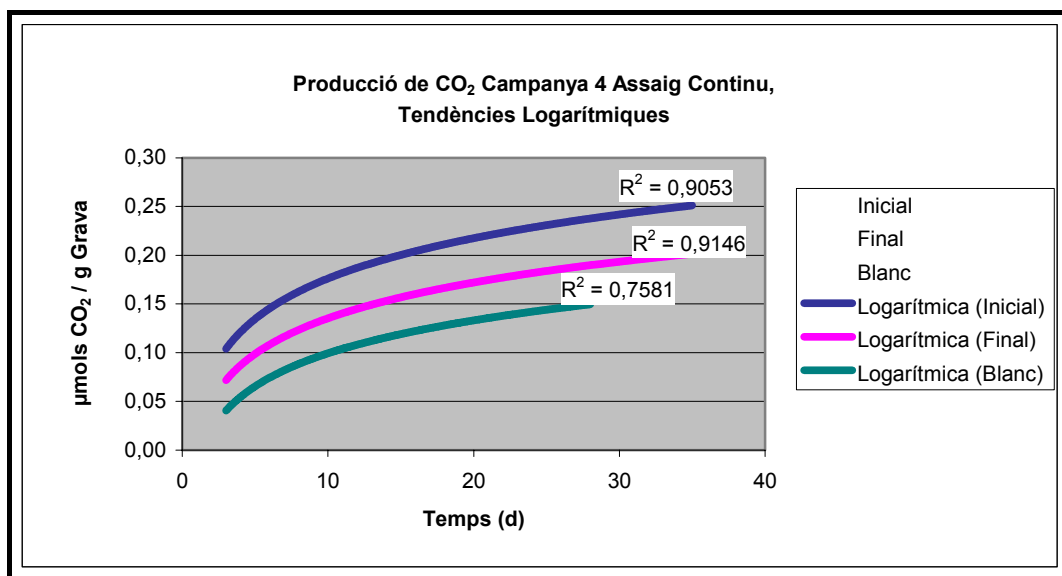


Figura 5.18 Tendències Logarítmiques de l'Evolució del CO₂ en la Campanya 4, en l'Assaig Continu.

En aquest cas, les tendències logarítmiques obtingudes són molt similars. Els coeficients de regressió són molt alts, sobretot per tractar-se d'un mètode experimental. S'observa molt clarament com en el tram inicial les produccions de diòxid són molt més altes, quasi el doble que en el cas del tram final i quasi el triple que en el cas del blanc. A continuació es presenten les velocitats obtingudes:

Taula 5.4 Velocitats de producció de CO₂ en l'assaig continu de la campanya 4

TRAM INICIAL	TRAM FINAL	BLANCS
Velocitat de producció de CO ₂ els primer 10 dies (µmols de CO ₂ /g grava / dia)		
0,030	0,023	0,015
Velocitat de producció de CO ₂ els últims 30 dies (µmols de CO ₂ /g grava / dia)		
0,018	0,014	0,015

Anàlogament al cas anterior, les velocitats de producció en el tram inicial i final són majors que en el blanc, tot i que no és tant gran la diferència com en el cas anterior. També s'observa com en els primers dies la producció de CO₂ es més ràpida que en la resta de dies.

Comparacions entre l'assaig continu i discontinu

A continuació es mostren els resultats obtinguts de la producció de CO₂ en els trams inicial i final, tant de l'assaig continu com discontinu.

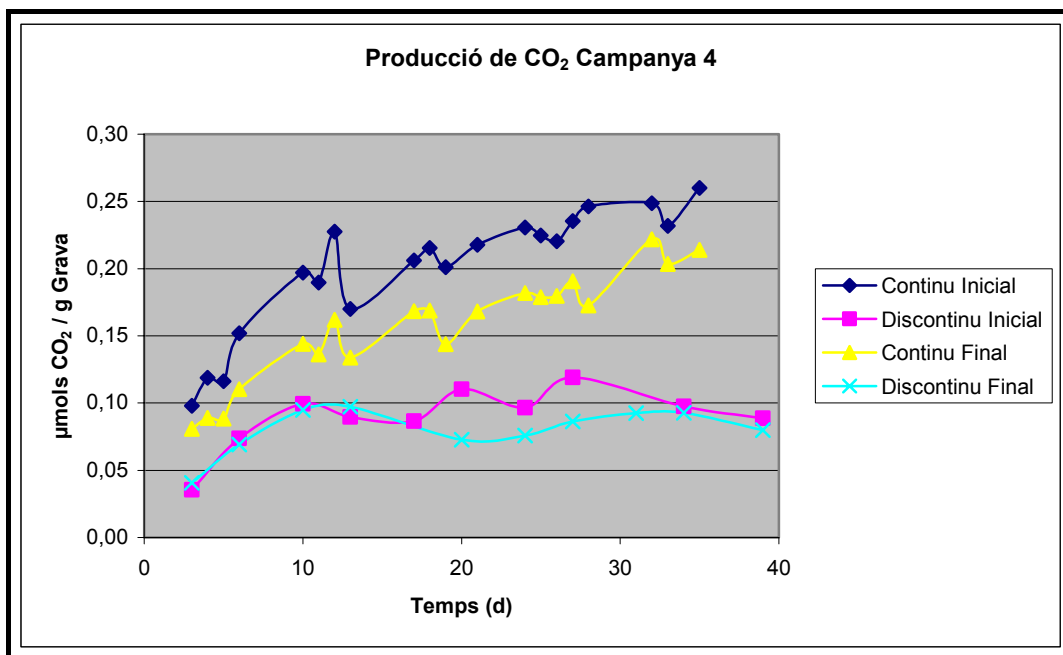


Figura 5.19 Produccions de CO₂ en la Campanya 4.

Existeixen clares diferències entre ambdós assaigs. Ràpidament s'observa com les quantitats de CO₂ obtingudes són més altes en l'assaig continu, on es tenen produccions màximes de 0,25 µmols CO₂/g grava, que en el discontinu, on les produccions màximes són del ordre de 0,12 µmols CO₂ / g grava. Ara bé, si s'observen detingudament les

corbes en els primers 10 dies es pot veure com les velocitats de producció de CO₂ són també més baixes en l'assaig discontinu, del ordre de 0,012 μmols CO₂ / g grava / dia mentre que en l'assaig continu s'obtenen velocitats de 0,025 μmols CO₂ / g grava / dia. També en els últims 30 dies de campanya, tant les produccions com les velocitats són inferiors en l'assaig discontinu, que en el continu.

En general tots els resultats obtinguts en aquesta campanya han estat molt satisfactoris. El fet d'introduir una nova metodologia d'assaig, en aquest cas de manera continua, ha permès una nova valoració de la metodologia utilitzada fins ara. El temps de durada dels assaig també es considera adequat ja que s'ha pogut arribar a una estabilització dels processos de degradació de la matèria orgànica. Caldrà però una nova campanya per a consolidar les conclusions.

5.5 CAMPANYA 5 (ASSAIG A 8°C)

L'objectiu principal d'aquesta última campanya estudiar els efectes de la temperatura en els processos de degradació de la matèria orgànica adherida a la grava d'un aiguamoll de flux subsuperficial.

De nou es prepararan reactors amb grava provenint de diferents punt de l'aiguamoll C2, amb el que es podrà estudiar si la temperatura afecta a les diferències vistes fins ara en les produccions de CO₂ en els trams inicials i finals.

Degut als bons resultats obtinguts en la campanya 4 amb l'assaig continu, en aquesta campanya es portarà a terme també un assaig continu paral·lelament al discontinu. D'aquesta manera es podran establir més comparacions entre ambdues metodologies i comprovar quins efectes produeix una disminució de la temperatura.

5.5.1 Preparació de l'assaig

Com s'acaba de comentar, degut als bons resultats de la campanya 4, la campanya 5 es prepararà exactament amb el mateix procediment. Es faran igualment 33 reactors per a l'assaig discontinu, i tres reactors més, de gran volum, per a l'assaig continu.

Es recorda que els reactors discontinus estan fets amb tubs vials de 45 ml de volum, amb aigua del efluent i uns 25-30 g de grava, deixant un espai de capçalera d'aproximadament 5 ml, creant el buit en aquest espai. Els reactors preparats per l'assaig continu, són de 2 l de volum, deixant un espai de capçalera de 350 ml a pressió atmosfèrica, de nou amb aigua de l'efluent i al voltant de 1,5 Kg de grava.

La diferència fonamental amb la campanya 4, és que en aquest cas els reactors, tant els del assaig continu com els del discontinu, es mantindran en una cambra a una temperatura de 8°C, es a dir, a 14°C menys que en al cas anterior.

Com es podrà comprovar a continuació, en els resultats, no va ser possible fer els tres reactors grans per l'assaig continu degut a que no es disposava de suficient aigua del efluent per a omplir els tres reactors. En el seu moment es va creure convenient no fer el blanc, optant llavors, per fer dos reactors de gran volum, un amb grava procedent de la

part inicial del aiguamoll i un altre amb grava procedent de la part final de l'aiguamoll. El fet de no tenir el blanc, no ens permetrà comprovar exactament quina quantitat de CO₂ prové de la degradació de la matèria orgànica continguda en la biopel·lícula de la grava i quina prové de l'aigua del efluent.

5.5.2 *Mesures de l'assaig*

En aquesta campanya, les mesures es portaran terme, com en la campanya anterior, cada tres o quatre dies, per tal de poder estudiar millor l'evolució temporal dels diferents paràmetres. El dia que s'hagi de mesurar la producció de gasos, només s'utilitzaran tres reactors, un de cada tipus. Tot i així, es realitzaran dos punxades, per a corroborar els resultats. A la hora de realitzar els càlculs es tindrà en compte l'efecte buidat, explicat al Capítol 4, Material i mètodes.

Per l'assaig discontinu, cada reactor es punxarà amb una xeringa Hamilton i s'extraurà 1 ml de gas que s'analitzarà per cromatografia. Per l'assaig continu es procedirà de la mateixa manera, punxant-se en els mateixos intervals de temps cada un dels tres reactors.

De la mateixa manera que es va procedir en la campanya 4, dels reactors utilitzats en l'assaig continu s'extraurà l'aigua resultant i es mesurarà el pH i el potencial Redox. Es recorda però, que aquestes mesures no són viables en els reactors de l'assaig continu ja que l'extracció d'aigua de dins del reactor alteraria de manera significant les condicions de l'interior del reactor.

Tot i que en aquesta campanya la temperatura d'incubació dels reactors és inferior a la resta de les campanyes, mentre s'anaven realitzant els assaigs, es va observar que en alguns reactors l'espai de capçalera també era lleugerament superior al que es va deixar inicialment. Per tant, i encara que només sigui per a corroborar dades, abans d'obrir els reactors es va assenyalar amb un retolador la línia d'aigua i un cop realitzats tots els assaigs es va mesurar quin era el volum real de capçalera. Al realitzar les mesures, es va comprovar que efectivament en alguns reactors el volum era d'uns 5,2 o 5,4 ml.

Novament, per a la realització dels càlcul s'ha tingut en compte aquesta lleugera evaporació, ja que al fer la conversió entre l'àrea obtinguda en l'espectre del cromatògraf i els mols és important conèixer exactament el volum del que es disposa.

5.5.3 *Resultats obtinguts*

Evolució del pH

En la figura 5.20 es poden observar el valors del pH obtinguts per a cada un dels reactors. Els reactors 'blancs' han donat valors de pH més elevats que la resta de reactors, es a dir, l'aigua dels reactors amb la grava totalment neta, té un medi més bàsic que en el cas dels reactors de la grava amb biopel·lícula.

Per altra banda, no s'observen diferències significatives entre els reactors que contenen grava de l'inici i del final de l'aiguamoll. Cal dir també, que en cap dels tres casos, es

veu una tendència específica, és a dir, el pH es manté més o menys constant al llarg del temps.

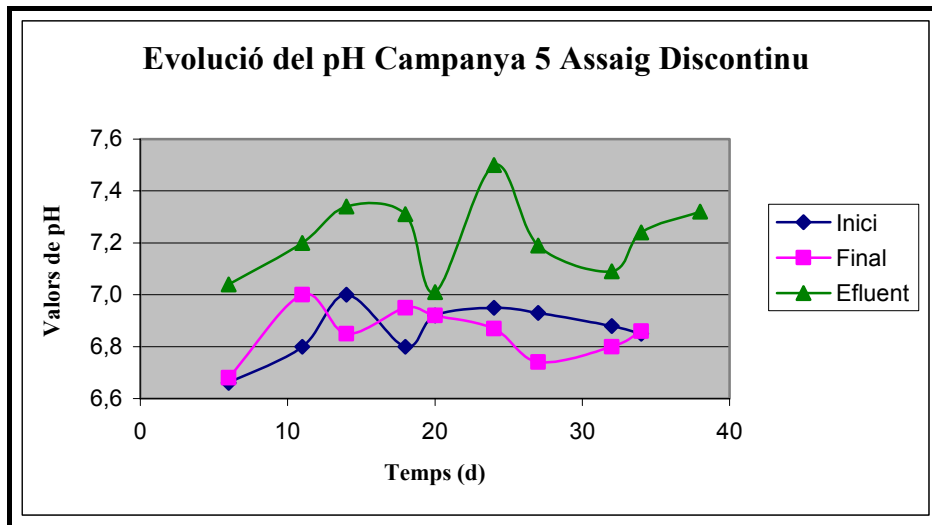


Figura 5.20 Evolució del pH en l'Assaig Continu de la Campanya 5.

Tot i així, els valors es mouen en l'interval 6,5 – 7,5, el qual és l'interval esperat per a aquest tipus d'aiguamolls.

Producció de diòxid de carboni en l'assaig discontinu

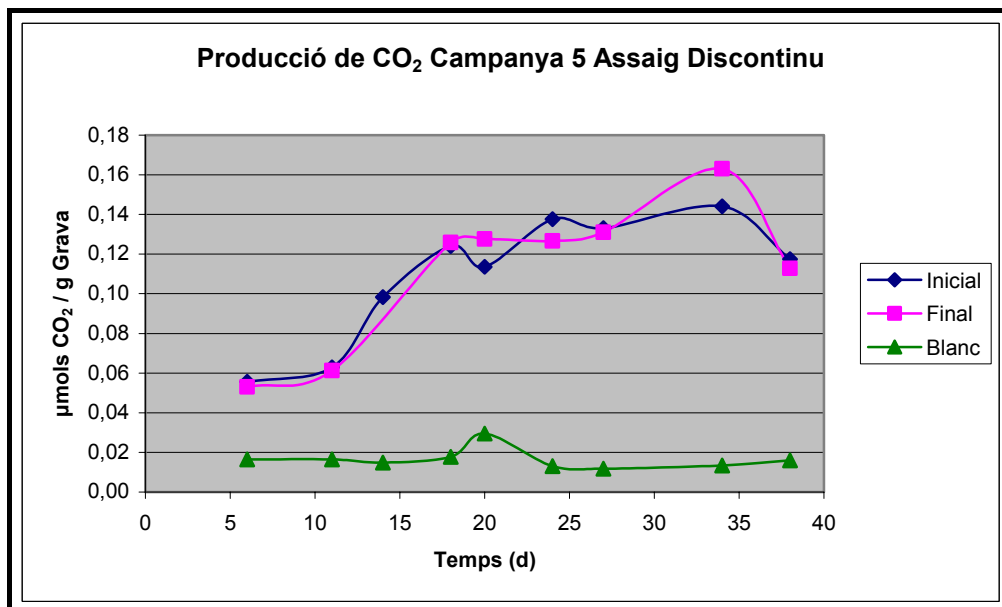


Figura 5.21 Producció de CO₂ en l'Assaig Discontinuu de la Campanya 5.

El primer que es pot observar és la gran diferència entre els reactor amb grava del aiguamolls i els reactors 'blancs'. La producció de CO₂ dels reactors amb grava dels trams inicial i final han seguit un cicle molt clar. Els primers dies s'observa una

estabilització, continuada gran d'un creixement fins als 20 dies, després s'observa com la velocitat de producció disminueix lleugerament per a arribar a descendir en el tram final.

En quant als reactors blancs, la producció de CO₂ ha estat molt baixa i constant, per la qual cosa es pot afirmar que el CO₂ produït en els reactors amb grava carregada de matèria orgànica i bacteris ha estat com a conseqüència de la seva biopel·lícula.

El vuitè dia de mesura, es va observar un problema amb el cromatògraf. El sèptum estava excessivament punxat i al introduir la xeringa, entrava aire i s'escapa gas, amb el que les dades que s'obtenien no tenien cap significat. Per aquest motiu, s'ha decidit refusar aquestes mostres i ometre les dades obtingudes.

També es pot observar com el tercer dia de mesura, hi falta la dada corresponent al reactor que conté grava del tram final de l'aiguamoll. Quan es va procedir a extreure la mostra de gas de l'espai de capçalera, es va observar que el tub vial estava trencat, amb el que no es van poder realitzar els assaig ja que les condicions interiors del reactor s'havien vist afectades pel trencament del tub.

Anàlogament a la campanya anterior, s'ha realitzat un tractament de les dades per assimilar les produccions obtingudes a un procés logarítmic. Cal dir però, que aquest procés logarítmic només s'ha estudiat els primers 35 dies de campanya, ja que els altres 4 dies, s'observa un clar descens de la producció, causat pel final del cicle dels bacteris.

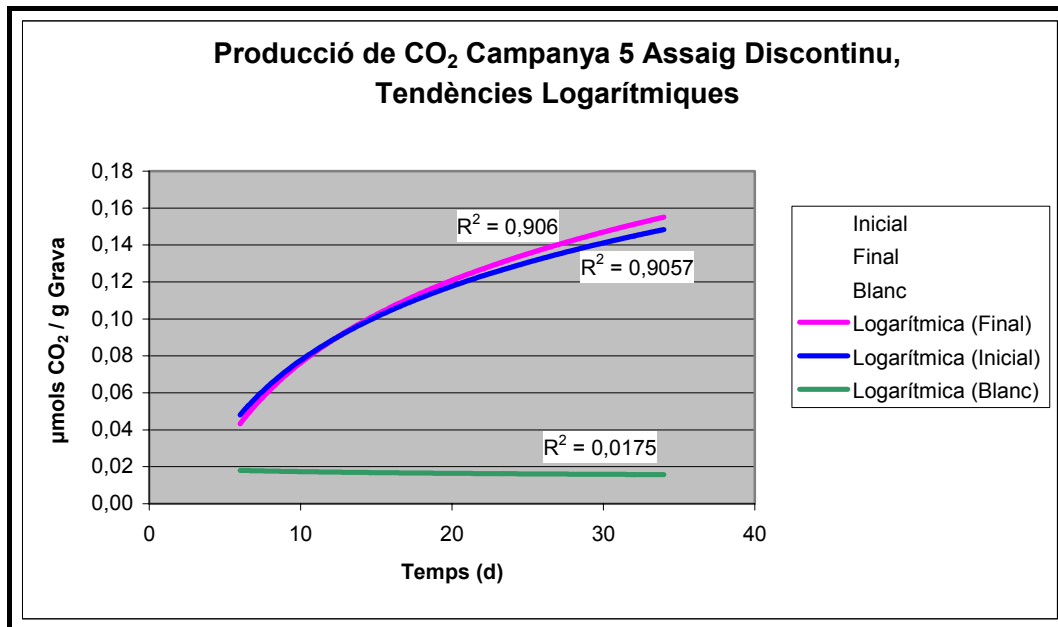


Figura 5.22 Tendències Logarítmiques de l'Evolució del CO₂ en la Campanya 5, en l'Assaig Discontinuu.

Els coeficients de regressió, R_2 , són molt satisfactoris ja que en els dos primer casos els valors són superiors a 0,9. Pel que respecta a la producció dels 'blancs', aquests no segueixen una tendència logarítmica, ja que, com s'ha comentat anteriorment, els valor obtinguts són molt baixos i constants. A continuació es presenten les velocitats de producció calculades en els 35 dies d'evolució:

Taula 5.5 Velocitats de producció de CO₂ en l'assaig discontinu de la campanya 5

TRAM INICIAL	TRAM FINAL	BLANCS
Velocitat de producció de CO ₂ els primer 10 dies (µmols de CO ₂ /g grava / dia)		
0,027	0,027	0,005
Velocitat de producció de CO ₂ els últims 25 dies (µmols de CO ₂ /g grava / dia)		
0,010	0,012	0,001

En la Taula 5.5 es corroboren les hipòtesis anteriorment esmentades. Els primers dies, tant en els tram inicial com final, la velocitat de producció de CO₂ és quasi el doble que la resta de dies que dura la campanya.

Els resultats en aquesta campanya han estat, de nou, molt satisfactoris.

Producció de diòxid de carboni en l'assaig continu

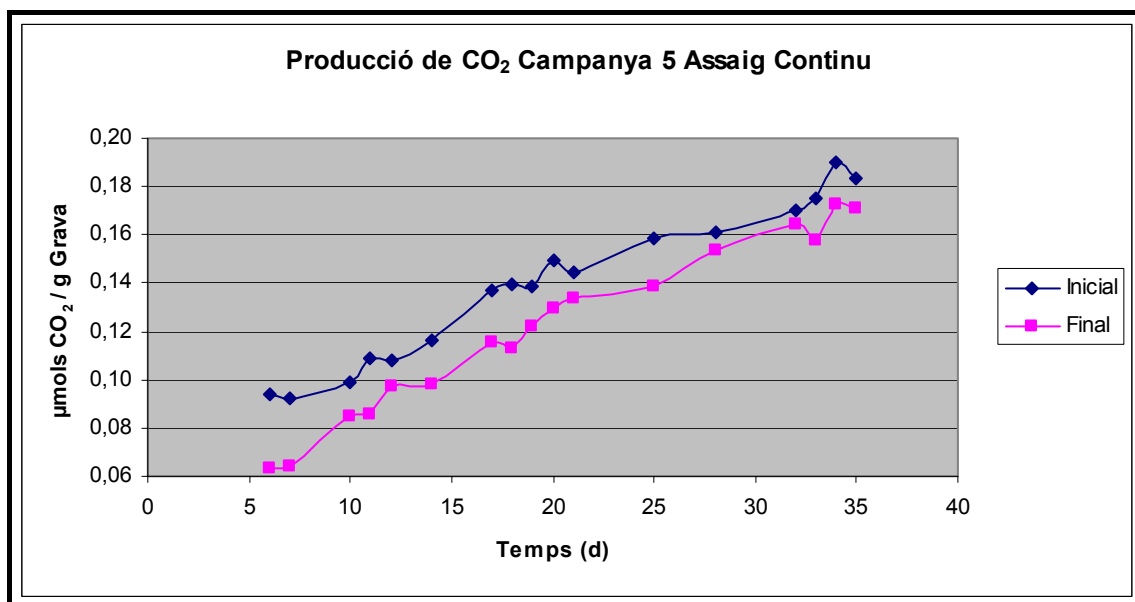


Figura 5.23 Producció de CO₂ en L'Assaig Continu de la Campanya 5

En general es pot observar, al igual que en el cas anterior, una major producció de CO₂ en els reactors amb grava del tram inicial de l'aiguamoll que en els reactors amb grava del tram final.

Per a poder analitzar millor els resultats, s'han estudiat les tendències logarítmiques dels processos mostrats així com les velocitats de producció.

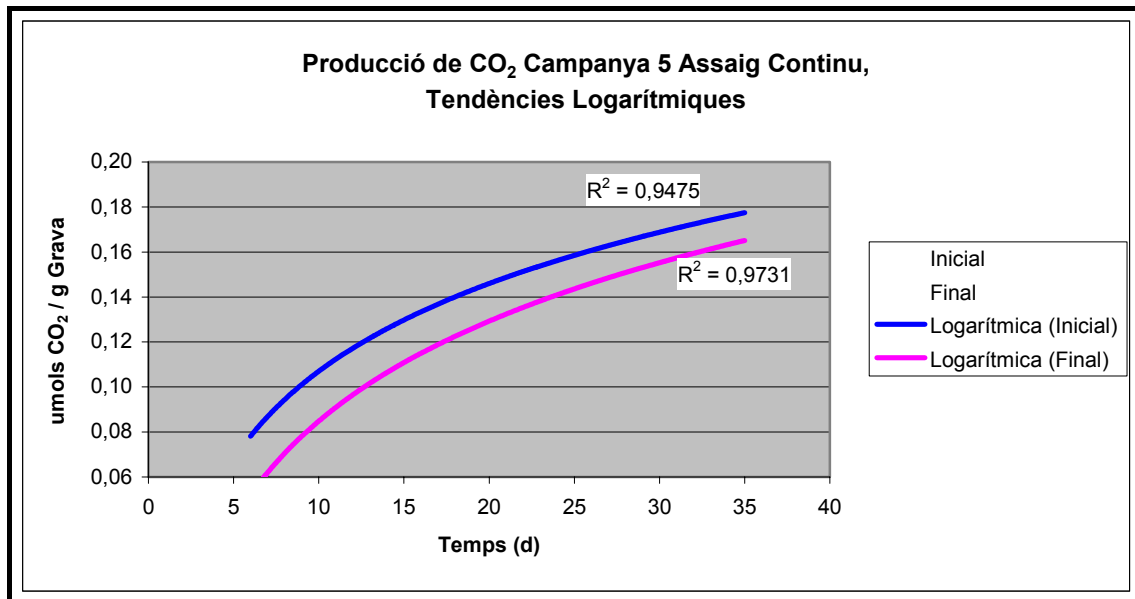


Figura 5.24 Tendències Logarítmiques de l'Evolució del CO₂ en la Campanya 5, en l'Assaig Continu.

El primer que cal destacar són els coeficients de regressió tan elevats que s'han obtinguts, amb el que es pot afirmar que en aquest assaig continu, la producció de CO₂ segueix una tendència logarítmica molt clara. A diferència del assaig continu, s'han assimilat a aquest procés tots els dies mesurats, ja que no s'observa una disminució de la producció tan marcada al final de la campanya.

Taula 5.6 Velocitats de producció de CO₂ en l'assaig continu de la campanya 5

TRAM INICIAL	TRAM FINAL
Velocitat de producció de CO ₂ els primer 10 dies (μ mols de CO ₂ /g grava / dia)	
0,018	0,014
Velocitat de producció de CO ₂ els últims 30 dies (μ mols de CO ₂ /g grava / dia)	
0,012	0,011

En la Taula 5.6 es poden veure les velocitats en dos períodes diferents. En l'assaig discontinu, les velocitats de producció de CO₂ canviaven molt al cap de 10 dies d'assaig, però no és el cas de l'assaig continu, ja que, com es pot observar, les velocitats de producció de CO₂ no varien molt al llarg del temps.

Comparacions entre l'assaig continu i discontinu

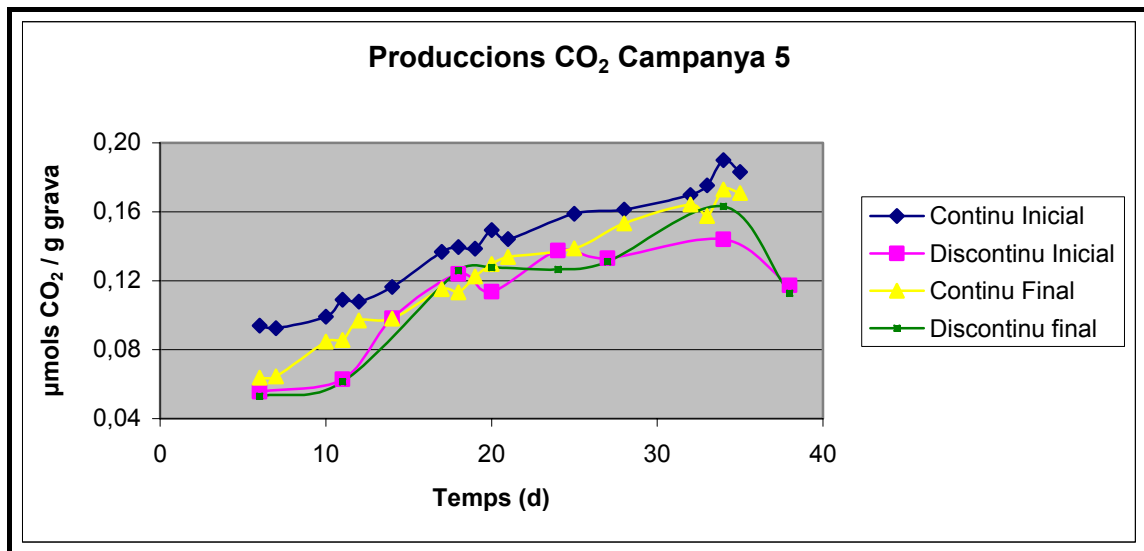


Figura 5.25 Producció de CO₂ en la Campanya 5

En la Figura 5.25 es mostren tots els resultats obtinguts en aquesta campanya dels reactors que contenen grava dels trams inicial i final de l'aiguamoll, tant de l'assaig continu, com de l'assaig discontinu, referits a un gram de grava. Realment la Figura és bastant confusa però aquest és precisament el resultat esperat. En l'assaig continu, en el tram inicial, la producció és lleugerament superior, però no té molta importància.

El que és destacable, és que els resultats de l'assaig continu i discontinu són molt similars, amb el que les dues metodologies són vàlides per a realitzar aquest estudi.

Com a resultats és reitera en el fet de que es produeix una major degradació de la matèria orgànica de la grava que prové del tram inicial, ja que es produeix més CO₂. Que els primers dies d'assaig la matèria orgànica es degrada més ràpidament i, per acabar, es pot concloure que el procés de degradació de matèria orgànica segueix un procés logarítmic.