



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**Avaluació de nanopartícules de ferro (nZVI) en experiments
en columnes per a l'eliminació de nitrats i pesticides en
aigües contaminades**



Memòria i Annexos

Autor: Aleix Castanyer Valls
Director: Oriol Gibert Agulló
Convocatòria: Gener 2021

Resum

Aquest TFG estudia la descontaminació d'aqüífers que contenen nitrat i pesticides. Els dos tipus de descontaminacions que s'estudien són la reducció del nitrat per mètodes biològics i per mètodes químics utilitzant nanopartícules de ferro (nZVI). També s'estudia la seva combinació.

Primer es fa una introducció del problema de la contaminació dels aqüífers i una explicació del procés de descontaminació que s'estudia en el treball. Els experiments consten de 5 columnes (reactors de flux continu) que intenten simular les condicions reals d'un aqüífer. Mateix sòl, mateixa aigua, condicions anaeròbiques i sense lluminositat. La única condició que no es recrea és la temperatura.

En el procés biològic s'estudia si el sòl, amb les condicions naturals de l'aqüífer, és capaç d'eliminar el nitrat o bé cal afegir acetat com a donant d'electrons i/o inòcul (concentrat de bacteris procedent de la depuradora d'aigües residuals) com a bioaugmentador.

En el procés químic s'injecta nZVI a les columnes amb una concentració de 3g/L durant 6,5 hores. Les nZVI usades contenen un polímer anomenat "Tween" per evitar que s'aglomerin. S'han utilitzat aquestes perquè són les que han tingut un millor resultat en un TFG previ fet amb experiments de tipus batch (reactors discontinus) on s'han provat diferents tipus de nZVI.

Al final es comparen els dos mètodes i es decideix quin ha funcionat millor amb els resultats obtinguts.

Pel que fa els pesticides l'estudi és molt menys exhaustiu. Es prova la descontaminació de tres pesticides típics en aqüífers contaminats. El Lindà, el Cloropirifós i el Dieldrín. Pel Cloropirifós no s'obtenen resultats.

Resumen

El TFG estudia la descontaminación de acuíferos que contienen nitrato i pesticidas. Los dos tipos de descontaminaciones que se estudian son la reducción del nitrato por métodos biológicos i por métodos químicos utilizando nanopartículas de Hierro (nZVI). También se estudia su combinación.

Primero se hace una introducción del problema de la contaminación de los acuíferos i una explicación del proceso de descontaminación. Los experimentos constan de 5 columnas (reactores de flujo continuo) que intentan simulan las condiciones reales de un acuífero. Mismo suelo, misma agua, condiciones anaeróbicas i sin luminosidad. La única condición que no se recrea es la temperatura.

En el proceso biológico se estudia si el suelo, con las condiciones naturales del acuífero, es capaz de eliminar el nitrato o hace falta añadir acetato como donante de electrones y/o inóculo (concentrado de bacterias procedente de la depuradora de aguas residuales) como bioaugmentador.

En el proceso químico se inyectan nZVI a las columnas con una concentración de 3g/L durante 6,5 horas. Las nZVI usadas contienen un polímero nombrado "Tween" para evitar la aglomeración. Se han utilizado éstas porque fueron las que tuvieron un mejor resultado en un TFG previo hecho con experimentos de tipo Bach (reactores discontinuos) donde se han probado diferentes tipos de nZVI.

Al final se comparan los dos métodos i se decide cual ha funcionado mejor con los resultados obtenidos.

Para los pesticidas el estudio es menos exhaustivo. Se prueba la descontaminación de tres pesticidas típicos en acuíferos contaminados. El Lindano, el Cloropirifós y el Dieldrín. Para el Cloropirifós no se obtienen resultados.

Abstract

This TFG studies the decontamination of aquifers that contain nitrate and pesticides. Decontamination by biological methods as well as decontamination by chemical methods using nano zero-valent iron (nZVI) are studied here. This work also analyses their combination.

First, we have an introduction to the problem of the contamination of aquifers and an explanation of the process of decontamination that is under study on this TFG. The experiments consist of 5 columns (reactors of continuous flow) that try to simulate the conditions of a real aquifer. Same soil, same water, anaerobic conditions, and with no light. The only condition that is not recreated is the temperature.

The performance of the natural aquifer soil in the absence and presence of acetate as electron donor (bioestimulation) and inoculum rich in microorganisms (bioaugmentation) is evaluated.

In the chemical process, nZVI is injected to the columns at a concentration of 3g/L for 6,5 hours. The nZVI used contains a polymer named "Tween" for avoiding agglomeration. It is been used because it has been the best on another previous TFG done with bach experiments (discontinuous reactors) where some other types of nZVI have been tested.

In the end, both methods are compared and it is decided which one is the best based on the results.

For the pesticides, the study is less exhaustive. The decontamination of three of the typical pesticides in contaminated aquifers is tested. The Lindane, Chlorpyrifos and Dieldrin. For Chlorpyrifos there are no results at the end.



Agraïments

Amb la realització d'aquest treball vull agrair a tots els companys del laboratori, doctorands i personal docent en formació que m'ha ajudat a l'hora d'utilitzar aparells del laboratori i a analitzar mostres. Especialment al Marc, al Julio i al Víctor.

L'Agraïment principal però és per l'Oriol Gibert, tutor del treball. Vull agrair la gran ajuda i dedicació que des de l'inici al final m'ha donat per fer aquest treball. Ajuda a recerca bibliogràfica, a l'hora de fer els experiments al laboratori i després a la redacció d'aquesta memòria. També agrair l'ajuda amb els tràmits de la matrícula que no tenia perquè fer-ho però em va fer un gran favor. Gràcies de tot cor Oriol.



Abreviacions

- TFG: Treball de fi de grau
- nZVI: nanopartícules de ferro elemental (*nano zero valent iron*)
- SEM: Microscopi electrònic d'escombrada (*Scanning Electron Microscopy*)
- ICP-OES: Espectrometria d'emissió òptica per plasma d'acoblament inductiu (*Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*)
- TOC: Carboni orgànic total (*Total Organic Carbon*)
- IC: Cromatografia iònica (*Ionic Chromatography*)
- DNRA: Procés biològic de reducció del nitrat a amoni (*Dissimilatory nitrate reduction to ammonium*)

Glossari

- Desnitrificació: Procés biològic de reducció del nitrat a nitrogen gas.
- Bioaugment: Tècnica de bioremediació que es basa a afegir microorganismes degradadors del contaminant per tal d'accelerar la remediació del medi.
- Bioestimulació: Mètode de bioremediació que consisteix en proporcionar nutrients a agents biològics autòctons del medi que degradin els contaminants. Aquest és un terme emprat en la biologia. En aquest TFG aquest mètode se l'anomena donació d'electrons ja que es fa amb acetat i és la funció que desenvolupa en les reaccions redox que es duen a terme.
- Condicions anaeròbiques: Condicions d'un medi que no conté oxigen
- Condicions aeròbiques: Condicions d'un medi que conté oxigen
- Degradació heterotròfica: degradació d'un compost per part d'un microorganisme que també necessita carboni orgànic.
- Degradació autotròfica: degradació d'un compost per part d'un microorganisme que no necessita carboni orgànic.



Índex

RESUM	I
RESUMEN	II
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	V
ABREVIACIONS	VII
1. PREFACI	1
1.1. Origen del treball i motivació	1
2. INTRODUCCIÓ: DESCRIPCIÓ DEL PROBLEMA	3
2.1. El cicle del nitrogen	3
2.2. Efectes de l'activitat humana: La contaminació per nitrats.....	4
2.3. Procés biològic de desnitrificació	5
2.4. Reducció de nitrat amb nanopartícules de ferro	6
2.4.1. Les nanopartícules de ferro.....	6
2.4.2. Reducció del nitrat.....	7
2.5. Eliminació de pesticides amb nanopartícules de ferro	9
3. OBJECTIUS I ABAST DEL TREBALL	10
3.1. Objectius del treball.....	10
3.1.1. Objectius explícits.....	10
3.1.2. Objectius implícits	10
3.2. Abast del treball	10
4. MÈTODE EXPERIMENTAL	11
4.1. Materials	11
4.2. Esquema experimental	13
4.3. Condicions de treball de les columnes	15
4.4. Muntatge general	16
4.5. Muntatge per a la injecció de nanopartícules de ferro.....	18
4.6. Assaig de traçador.....	20
4.7. Presa i anàlisi de mostres.....	20



5. ANÀLISI DE RESULTATS	21
5.1. Procés biològic de desnitrificació	21
5.1.1. Aigua + Nitrat + Sòl	22
5.1.2. Aigua + nitrat + sòl + acetat	25
5.1.3. Aigua + nitrat + sòl + acetat + inòcul	26
5.2. Procés químic. Reducció del nitrat amb nanopartícules de ferro (nZVI)	28
5.2.1. Efectivitat de les nanopartícules de ferro	30
5.3. Combinació de procés biològic i químic de desnitrificació	33
5.4. Pesticides	35
5.5. Assaig de traçador	37
6. PROPOSTES DE MILLORA I FUTURS TREBALLS	40
7. ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	41
CONCLUSIONS	43
ANÀLISI ECONÒMICA	45
BIBLIOGRAFIA	51

1. Prefaci

1.1. Origen del treball i motivació

Aquest TFG forma part d'un estudi de col·laboració entre la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC) i el Centre Tecnològic de l'Aigua Cetaqua dins el marc del projecte europeu LIFE NIRVANA (LIFE18 ENV/ES/000335), dut a terme per Cetaqua, la Universidad de Málaga (UMA) y el Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), que té per objectiu desenvolupar i validar a nivell pilot una tecnologia innovadora i efectiva per a la bioremediació in-situ d'aigües subterrànies contaminades per nitrat i pesticides en un aqüífer de Múrcia.

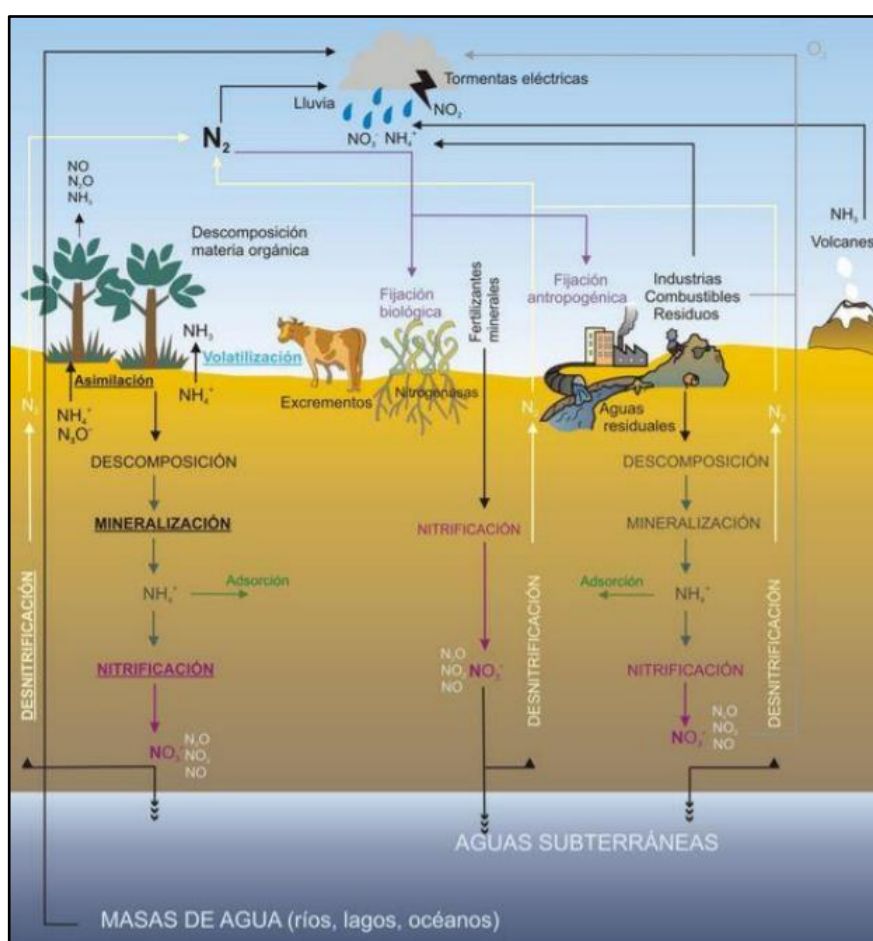
A Múrcia, igual que la majoria de llocs on hi ha una alta activitat agrícola, els fertilitzants i adobs s'acaben infiltrant al sòl contaminant els aqüífers amb nitrats i pesticides. Aquest treball té l'objectiu d'estudiar com eliminar aquests contaminants in-situ mitjançant processos biològics i amb nanopartícules de ferro elemental (nZVI).

Aquest treball és la continuació d'un TFG previ en què es van analitzar 3 tipus diferents de nZVI i es selecciona la que millor resultats va aportar per ser testada en experiments en columna en un segon TFG.

2. Introducció: Descripció del problema

2.1. El cicle del nitrogen

Els nitrats són una substància que de forma natural es troba en el medi. El nitrogen el podem trobar a l'atmosfera en forma de gas en diferents compostos, als éssers vius en forma de compostos orgànics i al sol i subsol en forma de compostos orgànics i inorgànics. Aquest nitrogen circula d'un lloc a l'altre seguint un procés natural que es coneix com a cicle del nitrogen, que es pot observar a la Imatge 1:



Imatge 1. Cicle del nitrogen. (1)

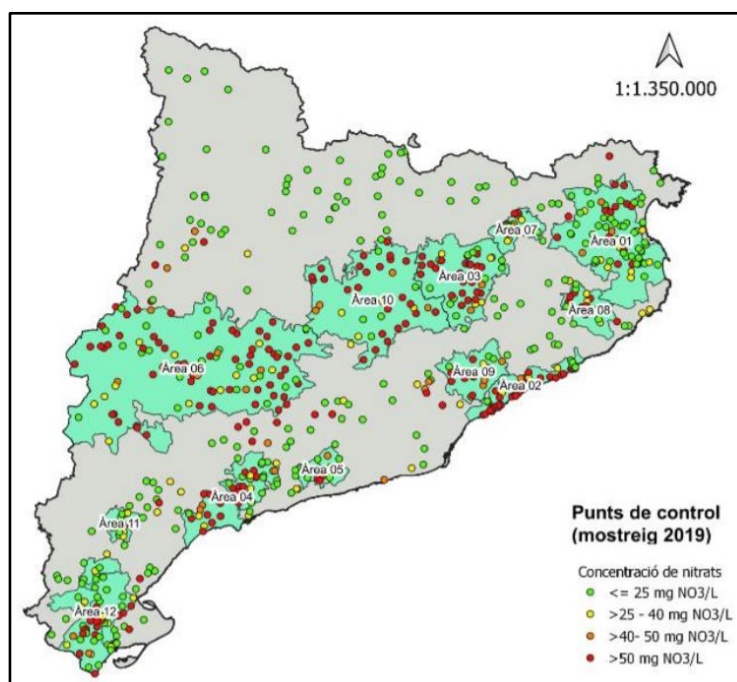
Degut a l'activitat humana, principalment l'agricultura i ramaderia, la quantitat de nitrogen en forma de nitrats al subsol i als aqüífers ha augmentat fins a convertir-se en un agent contaminant pels efectes nocius que té. Aquests efectes són tant pels humans com pel medi. Un excés de nitrogen en l'aigua genera el que es coneix com eutrofització. "L'excés de nutrients en l'aigua com nitrogen o fòsfor provoquen que, quan l'aigua de l'aqüífer surt a la superfície, es produeixi una cascada de

conseqüències: major densitat d'algues, increment de la terbolesa de l'aigua, major sedimentació de partícules orgàniques, major necessitat d'oxigen durant els processos de descomposició, desenvolupament de condicions hipòxiques (amb deficiència d'oxigen) i anòxiques (amb absència d'oxigen) i, en casos extrems, la mort d'organismes.”(2).

El consum d'aigua contaminada amb nitrat també té afectes adversos pels humans. Se sap que la ingesta de nitrats provoca problemes a la tiroides i metahemoglobinèmia. Una malaltia produïda pel nitrit el qual oxida l'hemoglobina de la sang fent que aquesta sigui incapaç de fixar l'oxigen (3).

2.2. Efectes de l'activitat humana: La contaminació per nitrats

La contaminació d'aqüífers per nitrats és un problema actual i molt estès en tots aquells territoris on hi ha activitat agrícola. Aquest problema és de rellevant importància si tenim en compte que l'aigua dels aqüífers és el 95% (4) de l'aigua dolça en estat líquid que hi ha al planeta Terra. L'aigua dolça és un recurs de vital importància per tota la vida del planeta i per l'activitat humana. A Catalunya, el 33,8% (5) del territori està declarat com a “zona vulnerable” de patir aquest tipus de contaminació. Sense anar més lluny, l'any 2019, una gran part del punts de mostreig que hi ha a Catalunya van detectar una concentració de nitrat superior a 50mg/l en els aqüífers (veure imatge 2). Aquesta concentració és la màxima que la Directiva Europea de Nitrats (6) diu que pot tenir una aigua perquè es consideri potable. Per sobre d'aquesta concentració pot tenir efectes nocius pels humans i altres éssers vius.

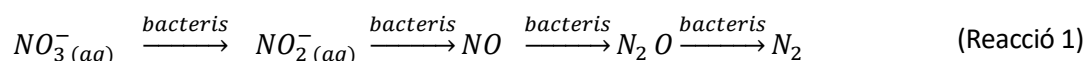


Imatge 2. Mapa de Catalunya amb les zones vulnerables de patir nitrat (de color verd) i els punts de mostreig de nitrat en aqüífers. (5)

Hi ha dos maneres de descontaminar aquests aqüífers. O bé es fa "in-situ", és a dir, a l'aqüífer directament, o bé "ex-situ", que vol dir treure l'aigua de l'aqüífer cap a la superfície, descontaminar-la i tornar-la a sota terra. Degut al gran cost econòmic que comporta aquest últim mètode, en l'actualitat se n'estan estudiant per fer-ho "in-situ". En aquest treball s'avaluaran dos mètodes "in-situ" intentant recrear les condicions a què està sotmesa l'aigua sota terra.

2.3. Procés biològic de desnitrificació

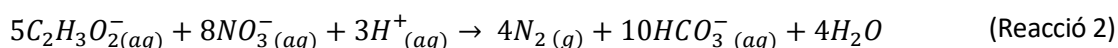
Aquest procés consisteix en l'eliminació dels nitrats presents en l'aigua mitjançant microorganismes. És un procés complex i en el que hi intervenen múltiples reaccions paral·leles i varis tipus de bacteris. Aquest procés es duu a terme de forma natural als aqüífers. De forma general la reacció que es produeix és la següent (7):



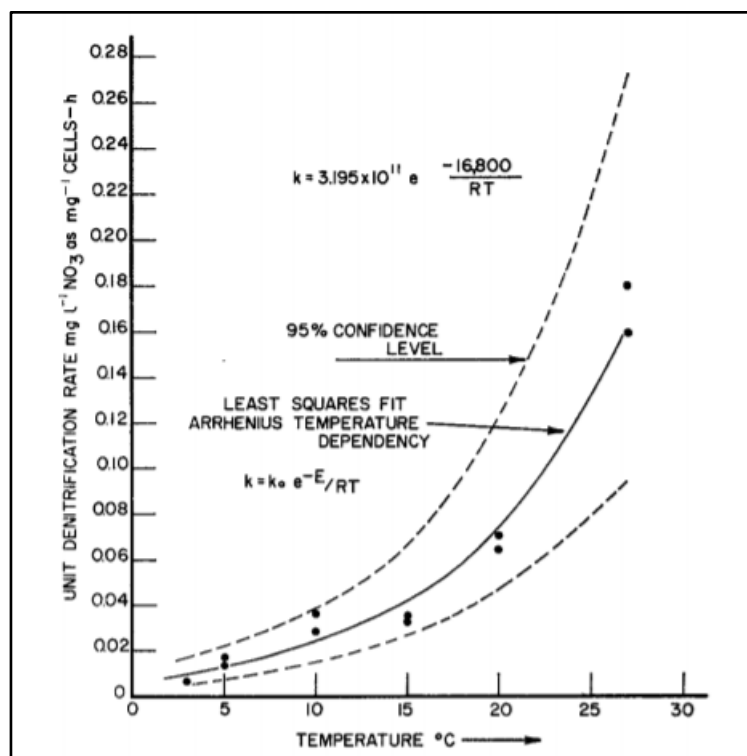
En què el NO_3^- es reduït successivament a NO_2^- , NO , N_2O i finalment a $N_2(g)$. Els bacteris responsables de reduir el nitrogen de nitrat a nitrogen gas s'anomenen bacteris desnitrificants (1). En la desnitrificació heterotròfica, els bacteris, per dur a terme aquesta reacció, precisen de matèria orgànica com a "aliment" i de condicions preferentment anaeròbies (tot i que hi ha bacteris desnitrificadors facultatius que toleren certs nivells d'oxigen dissolt).

A més a més del procés de desnitrificació en les condicions anaeròbiques d'un aqüífer també pot tenir lloc un procés de reducció dissimilatòria de NO_3^- a NH_4^+ (conegut per les sigles del seu nom anglès Dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA)). Aquest procés difereix de la desnitrificació pel fet que el nitrat és reduït a amoni en comptes de nitrogen gas. El que determina quin dels dos processos és més favorable és la concentració de nitrat i carboni orgànic en l'aigua. Si el nitrat és el factor limitant, sol predominar la producció d'amoni. Si el factor limitant és el carboni, sol predominar la producció de nitrogen (8)(9).

Com a donador d'electrons els bacteris poden utilitzar varies substàncies orgàniques, com ara acetat, el qual és una bona font d'energia per a la majoria de microorganismes heterotròfics. La reacció segons la qual els bacteris desnitrificadors heterotròfics redueixen el nitrat per oxidació de l'acetat és la següent (7).



La temperatura és un factor important que afecta a aquest procés biològic. En els aqüífers la temperatura varia en funció de les estacions. L'aqüífer que s'estudia en aquest treball està situat a Múrcia, situat a 20m de fondària i amb una temperatura mitjana anual al voltant dels 17°C. (10). A la Gràfica 1 es mostra l'efecte que aquesta té en els processos biològics de desnitrificació. La temperatura de treball dels experiments realitzats en aquest TFG és d'entre 20°C i 25°C.



Gràfica 1. Efecte de la temperatura en els processos biològics de desnitrificació. (11)

2.4. Reducció de nitrat amb nanopartícules de ferro

2.4.1. Les nanopartícules de ferro

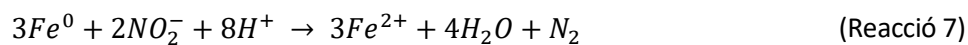
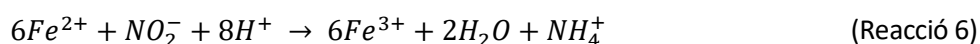
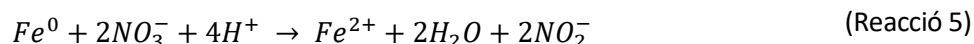
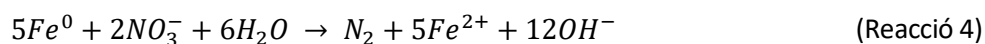
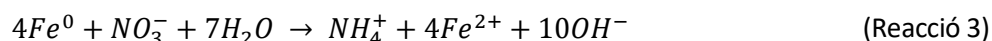
Les nanopartícules de ferro elemental (nZVI), tal i com indica el nom, són partícules de ferro molt petites, d'una mida nanomètrica. Aquesta mida tant petita els dona unes propietats que el ferro de mida "macro" que coneixem no té. La més important és l'elevada reactivitat. Degut a la mida reduïda de les partícules, una mateixa massa de ferro en forma de nanopartícules té una àrea a la superfície molt superior que un material de ferro macro. Aquesta alta reactivitat la presenta principalment en medis on hi ha oxigen i/o aigua.

El principal inconvenient que presenten les nZVI és la seva inestabilitat en aigua, ja que les partícules d'aquesta mida tendeixen a aglomerar-se degut a forces intermoleculares i a sedimentar. Per tal d'evitar aquesta sedimentació de les nanopartícules es poden utilitzar polímers estabilitzants, que les mantenen en suspensió.. Aquest és un camp que actualment encara està en investigació

S'han estudiat molts altres mètodes per eliminar nitrats en la nanotecnologia com l'ús de "nanotubs" o "nanofibres" ja sigui per reducció o per adsorció (12). El que fa que les nZVI siguin de gran interès és que permeten fer descontaminacions in-situ i permeten eliminar altres contaminants com ara fenols o tints. Per altre banda, hi ha discussió sobre els efectes que aquestes tenen sobre el medi ambient (13)(14). Per una banda es creu que les nZVI, al oxidar-se i passar a Fe^{2+} i Fe^{3+} poden entrar a les cèl·lules provocant la desnaturalització d'algunes proteïnes o aturant algunes funcions vitals. Per altre banda, hi ha qui diu que aquests ions de ferro no són estables i precipiten formant òxids i hidròxids els quals no són perjudicials pel medi.

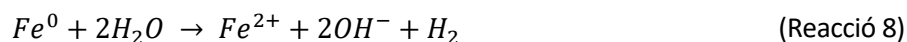
2.4.2. Reducció del nitrat

Les nanopartícules de ferro reaccionen amb el nitrat principalment seguint 5 reaccions (8)(15)(16)(17)(18).

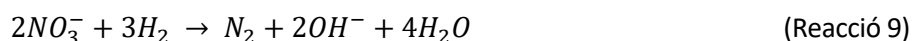


Les reaccions són espontànies però no igual de favorables. La reacció de producció d'amoni (Reacció 3) té una Entalpia Lliure de Gibbs $\Delta G^0 = -620kJ/mol$ mentre que la reacció que produeix nitrogen gas (Reacció 4) té una $\Delta G^0 = -1147kJ/mol$. Això vol dir que la producció de nitrogen és, des d'un punt de vista termodinàmic, més favorable que la producció d'amoni (8).

A banda de reaccionar amb el NO_3^- , el Fe^0 s'oxida per reacció amb l'aigua segons la reacció següent:

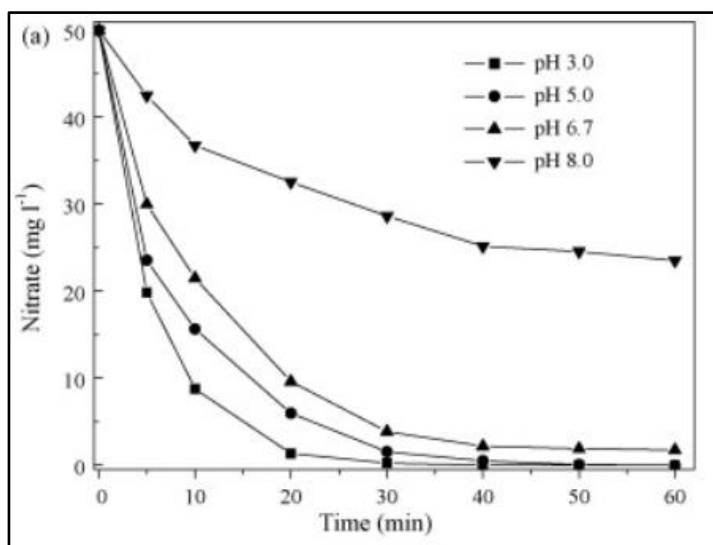


Des del punt de vista de l'eliminació de NO_3^- , aquesta reacció pot ser beneficiosa per dos motius: en primer lloc perquè pot disminuir el potencial redox fins a valors necessaris per als bacteris desnitrificadors. I en segon lloc perquè l'hidrogen generat pot servir de donador d'electrons per a bacteris desnitrificadors autotròfics (en cas de ser-hi presents) segons la reacció següent:



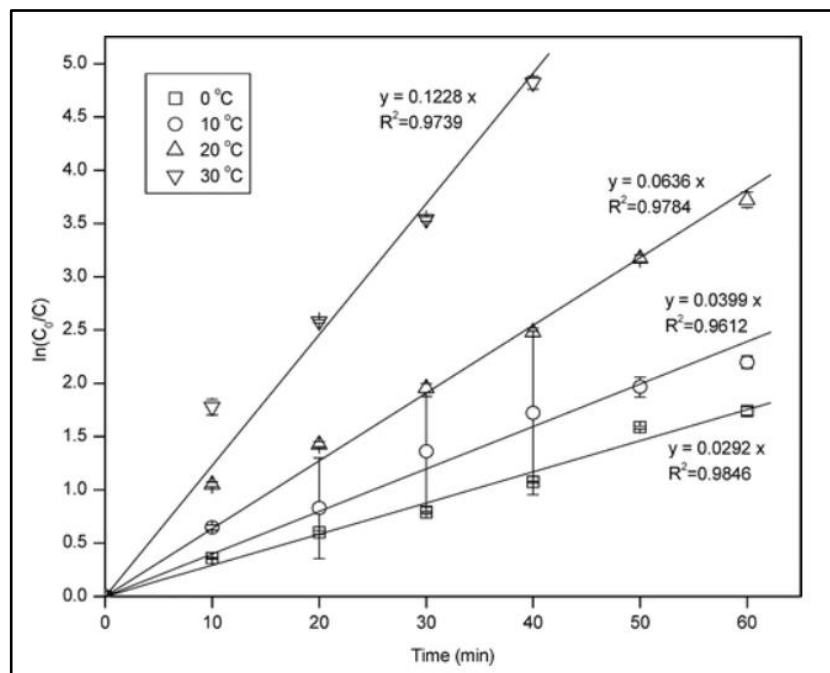
La qual cosa es pot traduir en una contribució en l'eliminació de nitrat. Tot i que rarament amb evidències empíriques i sovint només com a especulació, la reacció 9 ha estat mencionada com a mecanisme participant en l'eliminació de nitrat en estudis publicats (8)(15).

El pH afecta a l'eficiència de les nanopartícules per eliminar el nitrat. Com més alt és el pH inicial menys s'elimina (19)(20).



Gràfica 2. Eliminació de nitrat amb nanopartícules de ferro en funció del pH. (19)

La temperatura també afecta l'efectivitat de les nanopartícules de ferro. Com més alta és més eficient és l'eliminació de nitrat (16)(21).



Gràfica 3. Efecte de la temperatura en l'eliminació de nitrats amb nanopartícules de ferro. (16)

2.5. Eliminació de pesticides amb nanopartícules de ferro

Els pesticides són un tipus de substàncies molt resistents que poden mostrar-se molt refractàries a la biodegradabilitat de forma natural en el medi. Actualment s'han estudiat diferents mètodes per eliminar-los. El Dieldrín s'adsorbeix fins a un 90% en sòls d'aqüífer per concentracions de 50 µg/L (22). El Lindà també s'adsorbeix en sòls d'aqüífer però fins a un 40% per concentracions de 65 µg/L (22). El Cloropirifós s'adsorbeix en sòls entre 22 i 72 mg/kg de sòl segons el tipus (23).

Per que fa la degradació mitjançant nZVI, el Lindà es degrada (24)(25). Pel Dieldrín i el Cloropirifós no s'han trobat referències que indiquin que es degradin amb nZVI.

3. Objectius i abast del treball

3.1. Objectius del treball

Aquest treball és continuació del treball de nom “Avaluació de nanopartícules (nZVI) de Fe en experiments en batch per a l’eliminació de nitrats d’aigües contaminades”. La continuació consisteix en fer la mateixa avaluació però amb experiments en columnes i afegint l’estudi de descontaminació de pesticides.

3.1.1. Objectius explícits

1. Estudiar la descontaminació d’aigua d’aqüífer, que conté nitrats i pesticides, en columnes.
 - 1.1. Eliminar els contaminants mitjançant mètodes químics amb nanopartícules de ferro.
 - 1.2. Eliminar els contaminants mitjançant mètodes biològics.
 - 1.3. Eliminar els contaminants combinant els dos mètodes (químic i biològic).
 - 1.4. Avaluar els diferents mètodes de descontaminació i comparar els resultats obtinguts.

3.1.2. Objectius implícits

2. Aprendre a dissenyar i monitoritzar experiments.
3. Aprendre a utilitzar aparells i instruments del laboratori.

3.2. Abast del treball

Aquest treball consisteix en l’estudi de la descontaminació d’aigües d’aqüífers contaminats amb nitrats i pesticides. Els experiments consten de cinc columnes (reactors químics en continu) contenint sòl i aigua originals de l’aqüífer d’estudi operades a diferents condicions i en què s’ha provat de potenciar l’eliminació de nitrat mitjançant un procés biològic (desnitrificació) i/o un procés químic (reducció amb nanopartícules de ferro).

A l’hora d’escollir quin tipus de nanopartícules de ferro usar s’han fet servir les que van obtenir millors resultats en els experiments en batch d’un TFG previ (26).

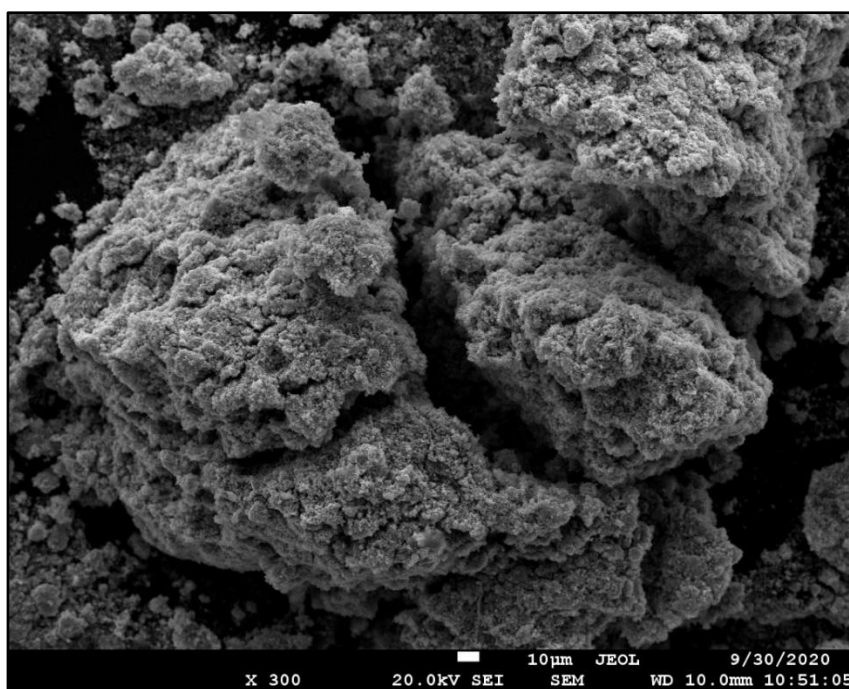
De pesticides n’hi ha molts tipus. Aquest treball només estudia la descontaminació de tres pesticides en concret: el Lindà, el Clorpirifós i el Dieldrín. S’han escollit aquests tres perquè són els més comuns que es troben en l’aigua de l’aqüífer d’estudi segons les campanyes de camp realitzades per l’empresa amb qui hem col·laborat per fer el treball.

4. Mètode experimental

4.1. Materials

- **Sòl:** el sol utilitzat per farcir les columnes és originari d'un aqüífer real de Múrcia que pateix aquest tipus de contaminació.
- **Inòcul:** En la columna D i E s'ha introduït com a un component més del farciment. L'inòcul és una suspensió de fangs provinents del tractament secundari de la depuradora d'El Prat de Llobregat. Aquesta aigua conté una gran concentració de microorganismes que s'utilitzen per descontaminar l'aigua. Aquesta descontaminació però, a diferència dels aqüífers, es produeix amb llum i condicions aeròbiques. L'inòcul s'ha fet recircular durant dos dies per les columnes per veure si la seva presència actua com a bioaugment.
- **Aigua:** L'aigua utilitzada també és originària del mateix aqüífer que el sòl. Per tal de visualitzar millor els resultats, l'aigua ha estat "dopada". El dopatge ha consistit en augmentar la contaminació de nitrats fins a una concentració de 100ppm i la de pesticides fins a 2µg/l.
- **Acetat:** L'acetat és una cadena orgànica que se sap que actua com a donador d'electrons en la desnitrificació (7). A les columnes es fa servir per observar la diferència de comportament dels microorganismes que reben aigua de l'aqüífer sola o amb un donador d'electrons. L'aigua de l'aqüífer conté carboni orgànic però no se sap si és suficient per desenvolupar els microorganismes. Amb aquest assaig es preten analitzar aquest aspecte. Per altre banda, l'acetat no és perillós pel medi ambient ni la flora ni la fauna amb les concentracions amb les que es fa servir (27).

- **nZVI:** Les nanopartícules que s'injecten són unes recobertes amb un polímer de nom comercial "Tween". Aquestes són les que van donar millors resultats en l'anterior TFG (treball de fi de grau) on s'estudiava l'eliminació de nitrats en experiments de tipus batch. El polímer que s'utilitza en les nanopartícules d'aquest treball s'anomena "Tween". Aquest polímer actualment està autoritzat a Europa com a additiu alimentari pel que no és perillós pel medi ambient (28). A la següent imatge es pot veure les nanopartícules de ferro observades al microscopi electrònic (SEM) de la EEBE.



Imatge 3. Nanopartícules de ferro vistes amb un microscopi SEM

4.2. Esquema experimental

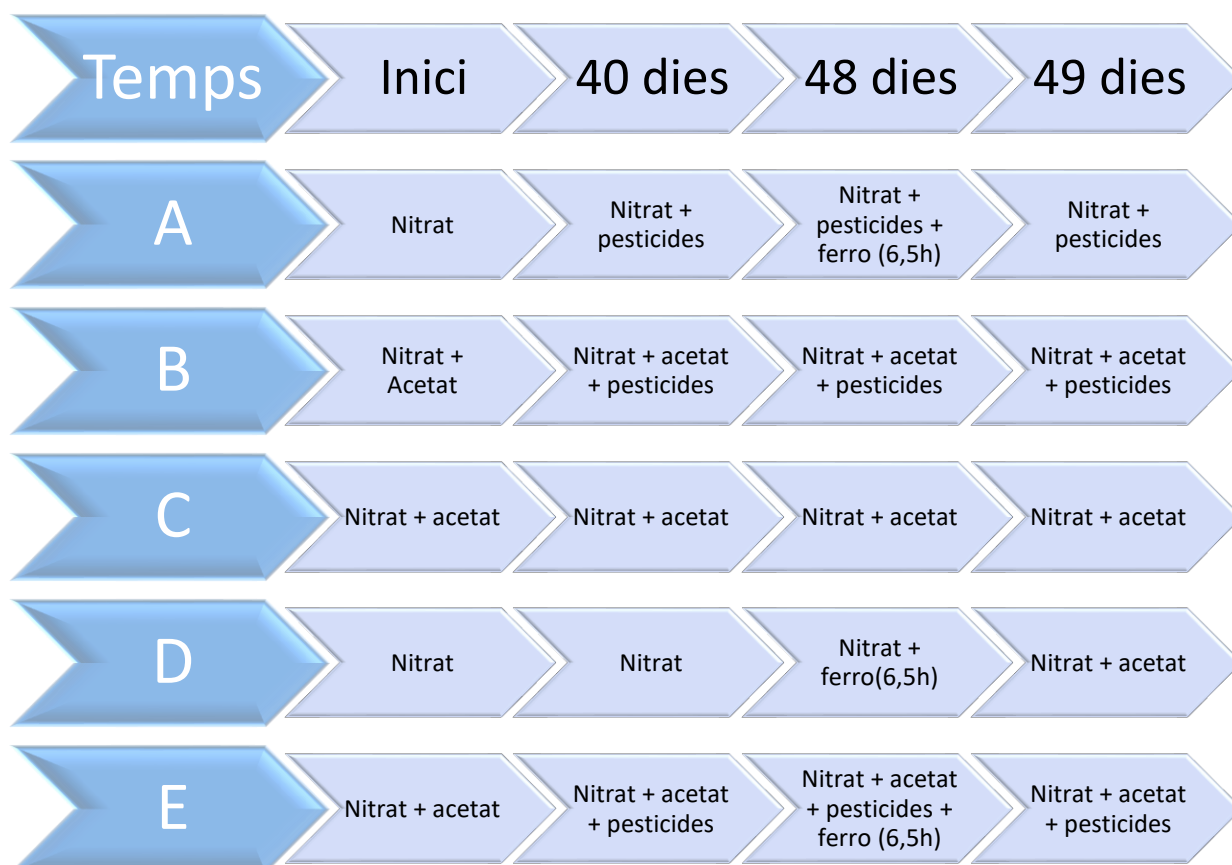
S'han muntat 5 columnes idèntiques. Cada columna té un propòsit diferent.

	A	B	C	D	E
Farcit	Sòl	Sòl	Sòl + inòcul	Sòl	Sòl + inòcul
Contaminants	NO_3^- + pesticides	NO_3^- + pesticides	NO_3^-	NO_3^-	NO_3^- + pesticides
Descontaminants	nZVI	Acetat	Acetat	nZVI + acetat	nZVI + acetat

- **Columna A:** En l'inici de l'experiment es pretén veure que li passa a l'aquífer contaminat si no se li fa res. Després se l'hi injecten nZVI per visualitzar-ne l'efecte.
- **Columna B:** Es pretén visualitzar si els contaminants (nitrat i pesticides) s'eliminen amb presència d'acetat i si el sòl/aigua de l'aquífer contenen bacteris o els cal inòcul.
- **Columna C:** Es pretén visualitzar si el nitrat s'elimina amb un bioaugment per inòcul i amb presència d'acetat.
- **Columna D:** Es pretén visualitzar la reducció del nitrat amb nZVI i si a posterior amb presència d'acetat els bacteris desnitrificants es desenvolupen (comprovar si les nZVI afecten o no als bacteris).
- **Columna E:** Es pretén visualitzar si els contaminants (nitrat i pesticides) s'eliminen amb un bioaugment per inòcul i amb presència d'acetat. Després, quan ja funcioni (o no) afegir-hi les nZVI per visualitzar el funcionament de la combinació dels dos mètodes.

A les columnes s'hi ha anat afegint reactius a mida que avança el temps. En el següent esquema s'indica a partir de quin dia s'ha introduït cada reactiu a cada columna. El temps total dels experiments en les columnes ha estat de 65 dies.

Degut a que les mostres de pesticides que es podien analitzar eren limitades, aquests s'han introduït a les columnes una setmana abans de fer les injeccions de nZVI.



Esquema 1. Continguts de l'alimentació de cada columna al llarg del temps.

4.3. Condicions de treball de les columnes

En totes les columnes s'han recreat les condicions pròpies d'un aqüífer real. Mateix sòl, condicions anaeròbiques i de foscor absoluta. L'aigua utilitzada prové del mateix aqüífer que el sòl.

Les condicions de cada columna es resumeixen a la següent taula.

Taula 1. Condicions de treball de cada columna.

Columna		A	B	C	D	E
Sòl	Composició	Aqüífer				
	Porositat*	0,21	0,16	0,24**	0,27	0,26
Aigua	Propietats químiques	Aqüífer				
	Temperatura	Temperatura ambient (20-25°C)				
	Cabal	0,8 ± 0,1 ml/min				
Altres condicions		Condicions anaeròbiques, sense llum.				

*La porositat s'ha calculat mitjançant una assaig de traçador explicat més endavant.

**La porositat de la columna C s'ha extrapolat a partir de la resta de gràfiques ja que no s'ha pogut calcular directament degut a un error sistemàtic a l'hora de fer l'assaig.

4.4. Muntatge general

Cada columna consta d'un tub de PVC transparent de 0,5m de longitud i 5cm de diàmetre. Els extrems del tub s'han estret mitjançant varies peces i rosques fins a aconseguir un diàmetre de pocs mil·límetres amb el que es poguessin connectar els tubs d'entrada i sortida. En cada extrem també s'hi ha instal·lat una clau de pas per tancar les columnes en cas de necessitat i poder-les monitoritzar amb més facilitat. A la part inferior del tub de PVC s'ha creat una malla de ferro per tal de que el farcit no taponés l'entrada d'aigua ni caigués pel tub d'entrada degut a la gravetat. El farcit consisteix en sòl d'un aquífer real que pateix contaminació per nitrats i pesticides. El sòl s'ha repartit homogèniament per la columna intentant que hi hagi grans de tots els diàmetres en tot el seu volum excepte a la part inferior. Allà s'hi ha posat grava per tal d'evitar obstruccions ja que el sòl és molt argilós i al mullar-se es compacta amb facilitat. A la primera foto es pot veure la grava de la part inferior i a la segona les columnes ja omplertes completament.



Imatge 4. Grava introduïda a la part inferior de les columnes.



Imatge 5. Columnes plenes de sòl de l'aqüífer.

Cada columna s'ha omplert amb al voltant d'1kg de sòl que ocupa 981,7cm³. El muntatge final es pot veure a la següent fotografia.



Imatge 6. Muntatge complet de les columnes.

Les columnes s'han cobert amb paper d'alumini per evitar l'entrada de llum i simular millor les condicions de l'aqüífer. L'aigua de l'alimentació es bombeja mitjançant una bomba peristàltica que es pot veure a la Imatge 6, a la dreta de les columnes. Cada columna disposa d'un bidó amb alimentació independent de la resta. L'alimentació entra per la part inferior de les columnes i surt per la superior.

4.5. Muntatge per a la injecció de nanopartícules de ferro

Per injectar les nanopartícules de ferro a les columnes s'ha modificat el muntatge general afegint alguns elements. Al tub d'entrada de les columnes que calia injectar ferro s'hi ha creat una intersecció en forma de T. Aquesta intersecció unia dos tubs. Un tub porta l'alimentació d'aigua contaminada i l'altre l'alimentació de nanopartícules de ferro. Les nanopartícules de ferro s'injecten mitjançant una segona bomba peristàltica. Les nanopartícules es mantenen suspeses en aigua dins un recipient. Per tal de mantenir-les en suspensió i que no sedimentin i així mantenir una concentració constant s'ha utilitzat un agitador per ultrasons. A més a més, per evitar que les nanopartícules s'oxiden amb el contacte amb l'aire es bombolleja nitrogen per crear una atmosfera anaeròbica dins al pot de l'alimentació. El cabal d'injecció de les nanopartícules és de 3ml/min. Degut a la hidràulica de la intersecció però, aquest cabal s'ha vist reduït fins a 2,7ml/min.



Imatge 7. Muntatge complet per la injecció de les nanopartícules de ferro.



Imatge 8. Interseccions en T d'entrada de l'alimentació i les nanopartícules a la columna.



Imatge 9. Recipient amb la suspensió de nanopartícules de ferro amb l'agitador per ultrasons.

4.6. Assaig de traçador

L'assaig de traçador s'ha fet al finalitzar els experiments. Primer s'ha recirculat aigua de l'aixeta per totes les columnes durant 2 dies i així desplaçar l'aigua de l'aqüífer de les columnes. Després s'han alimentat amb aigua amb sal (NaCl) amb una conductivitat de $5320\mu\text{S}$ i un cabal de $4\text{ml}/\text{min}$ durant dues hores. L'assaig ha consistit en anar mesurant la conductivitat de l'aigua de sortida de les columnes fins a aconseguir la conductivitat de l'aigua d'entrada.

4.7. Presa i anàlisi de mostres

Les mostres de l'aigua de sortida de les columnes s'agafen 2 cops al dia, una durant la nit i l'altre al migdia. Totes les mostres es filtren dos cops amb filtres de nylon de $0,2\mu\text{m}$ i s'emmagatzemen en tubs d'assaig tapats i a la nevera. Durant la injecció de les nZVI s'han pres mostres més sovint per visualitzar-ne millor l'efecte.

Per saber les concentracions de nitrat, nitrit i amoni les mostres s'han analitzat al IC (cromatògraf d'intercanvi iònic). Marca Dionex, models ICS-1000 i ICS-1100).

Per saber si l'acetat es consumia i si es desenvolupaven bacteris s'analitzaven les mostres al TOC (Total Orgànic Carbon). Marca Shimadzu, model V_{CPH} . El TOC és un aparell que mesura la quantitat de carboni orgànic que conté una mostra restant la quantitat total de carboni i la quantitat de carboni inorgànic d'aquesta.

Per saber si sortia ferro de la columna durant i després de les injeccions s'han analitzat les mostres al ICP-EOS (Espectrometria d'emissió òptica per plasma d'acoblament inductiu) Marca Agilent Technologies, model 5110.

Per mesurar el pH de les mostres s'ha fet servir un pH metre de la marca Crison, model GLP-21.

Per mesurar la conductivitat a l'assaig de traçador s'ha fet servir un conductímetre marca Hach Lange, model GLP 31 Crison.

Les mostres de pesticides s'han analitzat en un laboratori extern de IPROMA-Eurofins. Allà han fet l'anàlisi per cromatografia de gasos amb detector d'espectrometria de masses (GC-MS).

5. Anàlisi de resultats

En tots els resultats la concentració d'amoni està per sota el límit de detecció o apareix en poca concentració (al voltant del límit de detecció) en moments puntuals i generalment a l'inici dels experiments.

Els resultats del TOC s'han decidit descartar perquè al sospitar de que no eren versemblants s'han comparat resultats amb un laboratori extern i donaven molt diferents.

5.1. Procés biològic de desnitrificació

Les columnes B, C i E s'han sotmès a un procés biològic durant els 65 dies que han durat els experiments. La A mai i la D només els últims dies. Si es comparen les columnes abans i després dels experiments s'observa com les colònies de bacteris s'han desenvolupat en forma de taques negres. Aquestes taques negres són biofilms que s'han format en les columnes esperades. La B, C i E i una mica en la D degut a la curta durada del procés biològic..

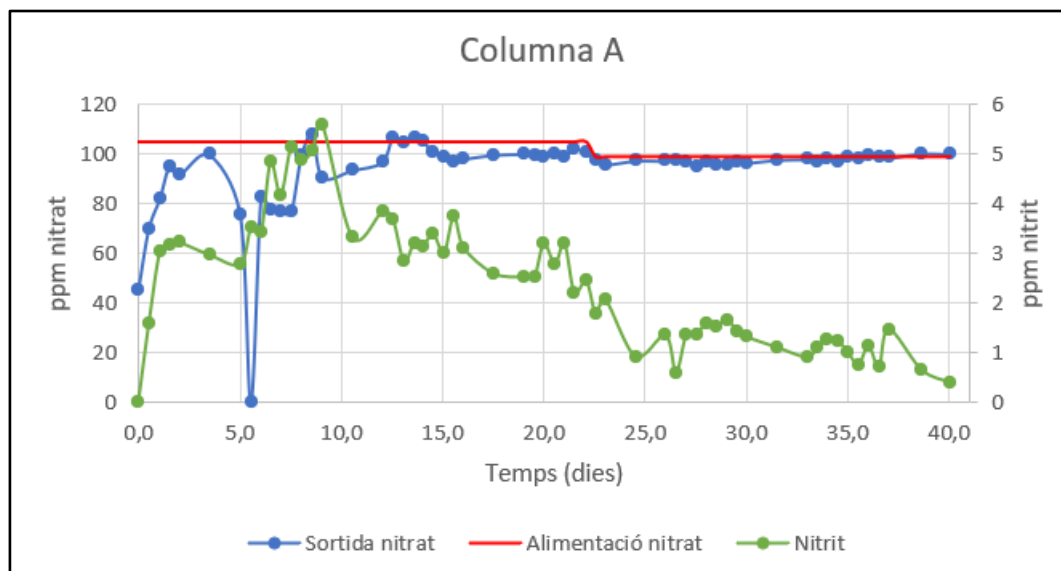


Imatge 10. Abans i després de les columnes. A la dreta es veuen les colònies de bacteris, de color negre.

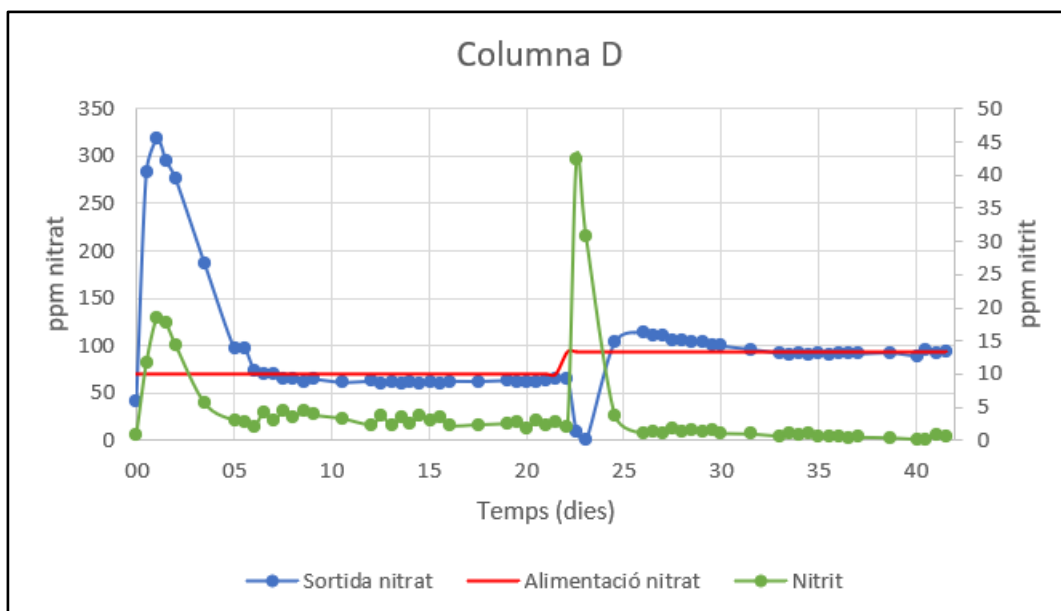
Per estudiar el procés biològic s'han sotmès les columnes a 3 situacions diferents.

5.1.1. Aigua + Nitrat + Sòl

Hi ha dues columnes (A i D) en que l'aigua amb nitrat ha circulat pel sòl. Aquestes condicions són les pròpies de l'aqüífer, per tant, permeten veure què passa en un aqüífer contaminat per nitrat si no s'hi fa res i aquest rep una concentració de nitrat constant.



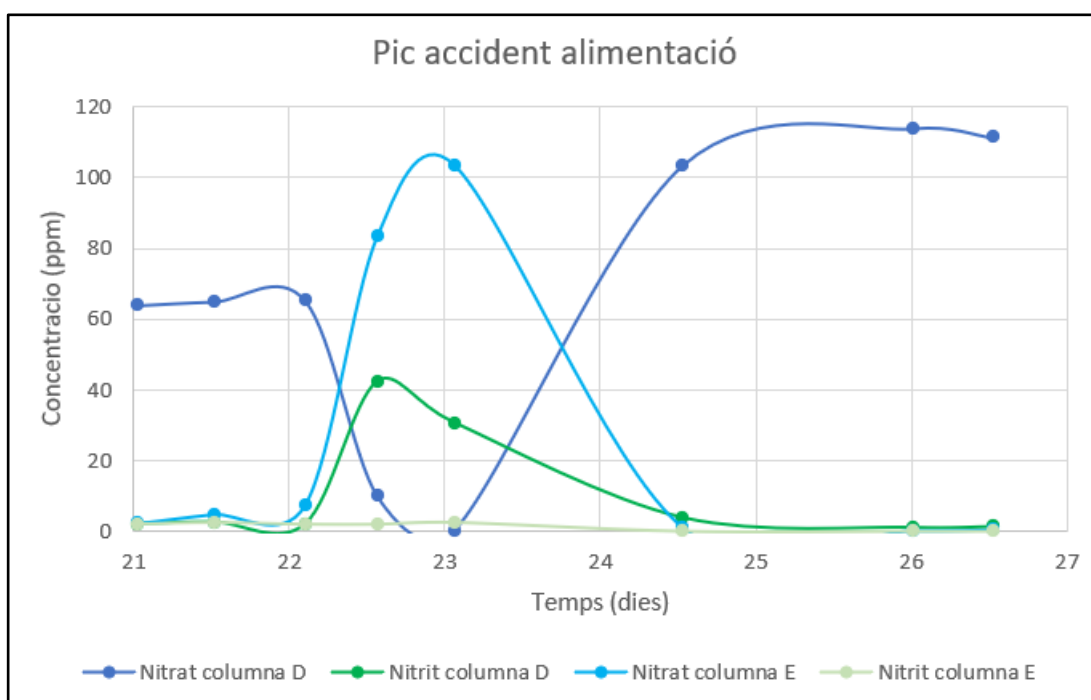
Gràfica 4. Evolució en el temps de les concentracions d'entrada i sortida de nitrat i nitrit en la columna A.



Gràfica 5. Evolució en el temps de les concentracions d'entrada i sortida de nitrat i nitrit en la columna D.

Com es pot observar als gràfics, quan l'aigua amb nitrat circula pel sòl el nitrat no s'elimina, indicant que en les condicions naturals de l'aqüífer (és a dir, sense addició d'acetat ni d'inòcul) el sòl no és capaç de promoure un procés de desnitrificació, possiblement a causa de la falta d'un compost orgànic com a donador d'electrons, d'una població de bacteris desnitrificadors, o de totes dues coses alhora (7). Totes dues columnes tenen una fase inicial de climatització de la columna on aquesta tarda uns dies en establir-se. Aquesta fase dura 12 dies a la columna A i 7 dies a la columna D. Els resultats obtinguts en aquesta fase no són possibles (concentració de nitrat de sortida superior a la d'entrada) i es descarten per a l'estudi.

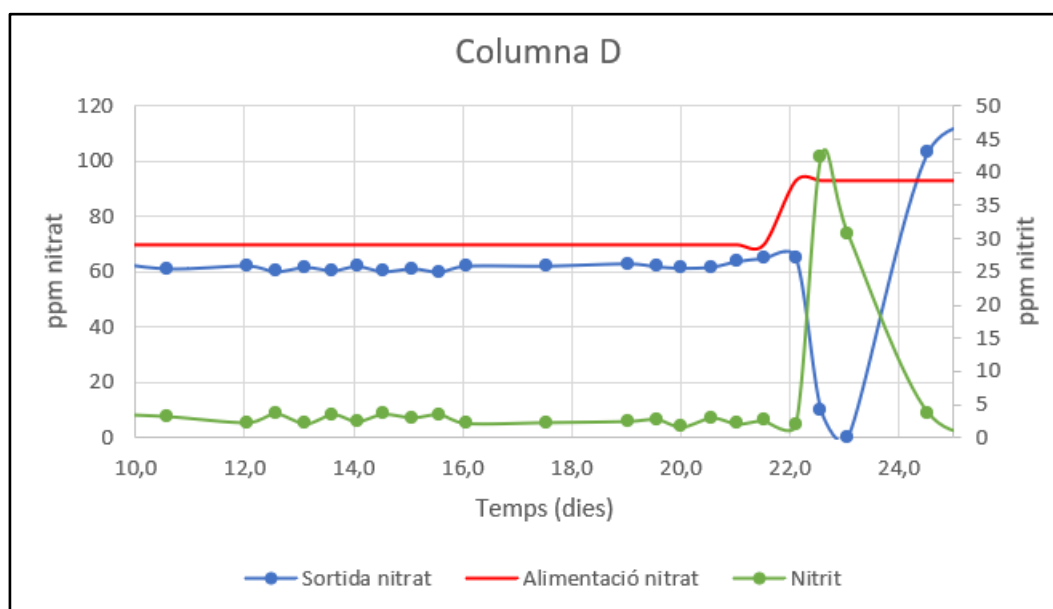
En la columna D, als 23 dies s'observa un pic de la concentració de nitrit acompanyat d'una baixada brusca de la concentració de nitrat a nivells per sota del límit de detecció. Això és degut a un error humà a l'hora de posar el tub de l'alimentació de la columna. La columna D va rebre durant un dia aigua que contenia acetat corresponent a la columna E. A la "Gràfica 6" es pot veure el pic de nitrat i nitrit en cada una de les columnes (D i E) degut a aquest intercanvi fortuït.



Com es pot observar al gràfic, quan la columna E deixa de rebre acetat, la concentració de nitrat puja de cop i quan la columna D rep acetat la concentració de nitrit es dispara i la de nitrat baixa de cop sota el límit de detecció. En resum, sense acetat no es produeix desnitrificació.

Aquest error humà però, dona informació del funcionament dels microorganismes. En un inici, totes les columnes que reben acetat, tal i com s'explica més endavant, igual que les que no en reben tenen una fase de climatització on els microorganismes tarden varis dies en desenvolupar-se fins a ser capaços d'eliminar tot el nitrat de l'aigua que circula. Aquí en canvi s'observa com en el cas de la columna D, que no ha rebut mai acetat, a diferència de la resta de columnes, la resposta dels microorganismes és instantània. Al moment que reben acetat es desenvolupen a l'instant i són capaços d'eliminar tot el nitrat. En canvi, els microorganismes que eliminen el nitrit, no tenen aquesta resposta tan ràpida i es genera un pic de nitrit que no s'elimina.

Tot això es pot explicar si s'analitzen les condicions de la columna D just abans de rebre l'acetat.



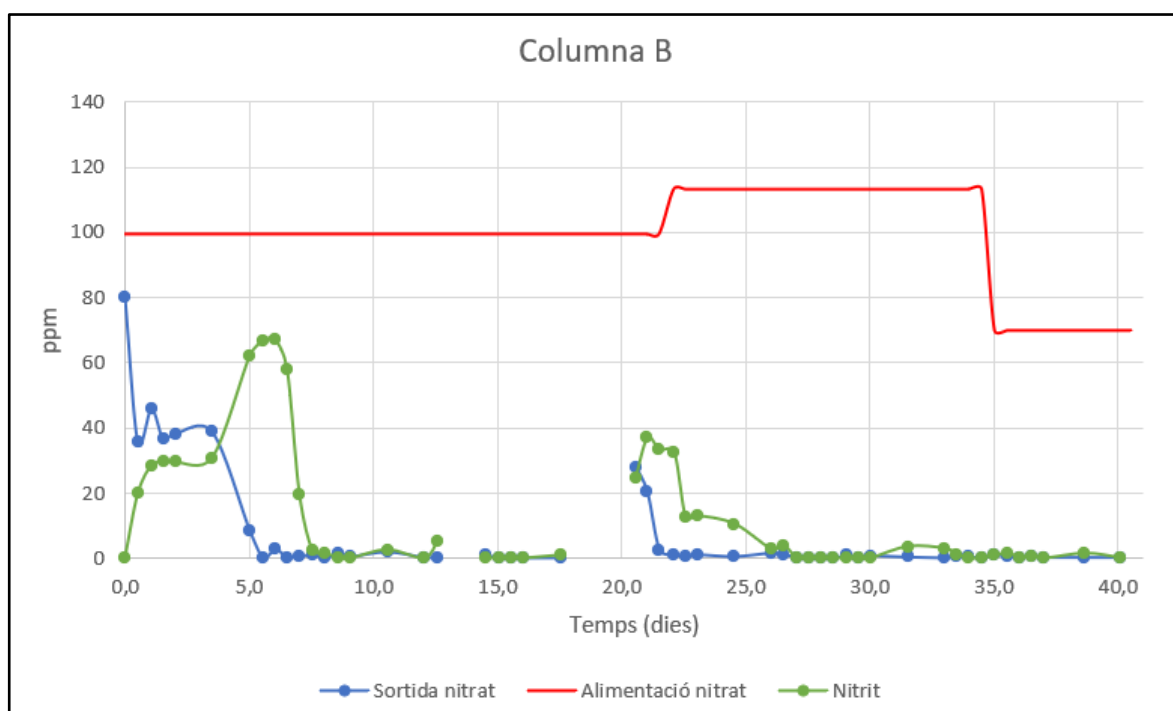
Gràfica 7. Evolució de la columna D fins a l'error en l'alimentació.

A la columna D, tot i no donar aliment als microorganismes, aquests es desenvolupen amb el carboni que conté l'aquífer de forma natural. Amb això es crea una població de microorganismes que eliminen un 11% del nitrat d'entrada. Aquest nitrat eliminat passa a nitrit i un altre tipus de microorganismes n'elimina una part i una altra queda dissolta en l'aigua que és la que es veu al gràfic. La població de microorganismes que redueixen el nitrat és molt superior a la dels que redueixen el nitrit ja que disposen de molt més aliment. Per aquest motiu, quan reben matèria orgànica en excés (acetat), la població de bacteris que redueixen el nitrat es desenvolupa molt ràpid mentre que la que redueix el nitrit amb la durada de l'error (que rebin acetat) no tenen temps suficient per generar una població suficient per eliminar tot el nitrit que hi ha present en l'aigua.

Per últim, si ens fixem en la "Gràfica 4" de la columna A, s'observa que la concentració de nitrit amb els 41 dies que dura l'experiment acaba sent per sota el límit de detecció. Això vol dir que la població de microorganismes necessaris per eliminar el nitrit generat a partir del nitrat tarda uns 40 dies a desenvolupar-se fins a ser capaç d'eliminar tot el nitrit. Això ens dona la informació de que en condicions de falta de nutrients, els microorganismes que converteixen el nitrat en nitrit són molt més ràpids en desenvolupar-se que els que degraden el nitrit convertint-se aquests en una fase limitant en la desnitrificació.

5.1.2. Aigua + nitrat + sòl + acetat

La columna B ha rebut acetat com a aliment pels microorganismes. A la "Gràfica 8" s'observa els resultats obtinguts.



Gràfica 8. Evolució en el temps de les concentracions d'entrada i sortida de nitrit i nitrat en la columna D.

Igual que en el cas anterior, la columna ha necessitat un temps inicial de climatització pels microorganismes dins la columna. En aquest cas però, aquest temps s'ha vist reduït fins a 5 dies pel nitrat i de 7 dies pel nitrit. La diferència en aquests temps és deguda a que fins que els microorganismes

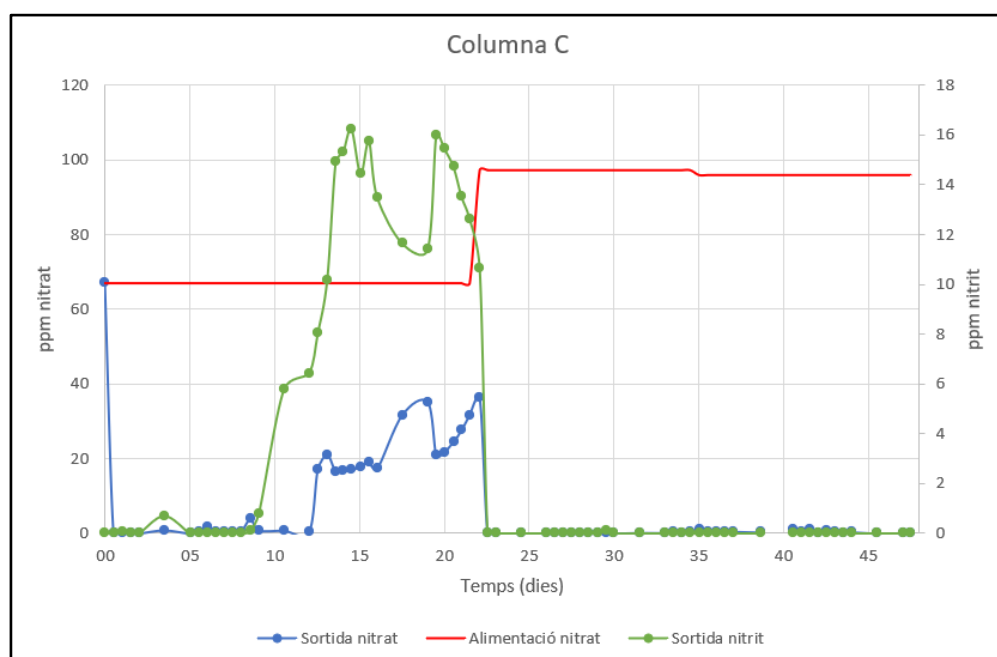
que redueixen el nitrat no comencen a generar nitrit els microorganismes que redueixen el nitrit no es poden començar a desenvolupar.

A diferència del cas anterior però, s'observa que alimentant les columnes amb acetat els microorganismes són capaços d'eliminar tot el nitrat i el nitrit, que s'haurien reduït a nitrogen gas atès que no s'observa generació d'amoni. Això concorda amb la bibliografia (7).

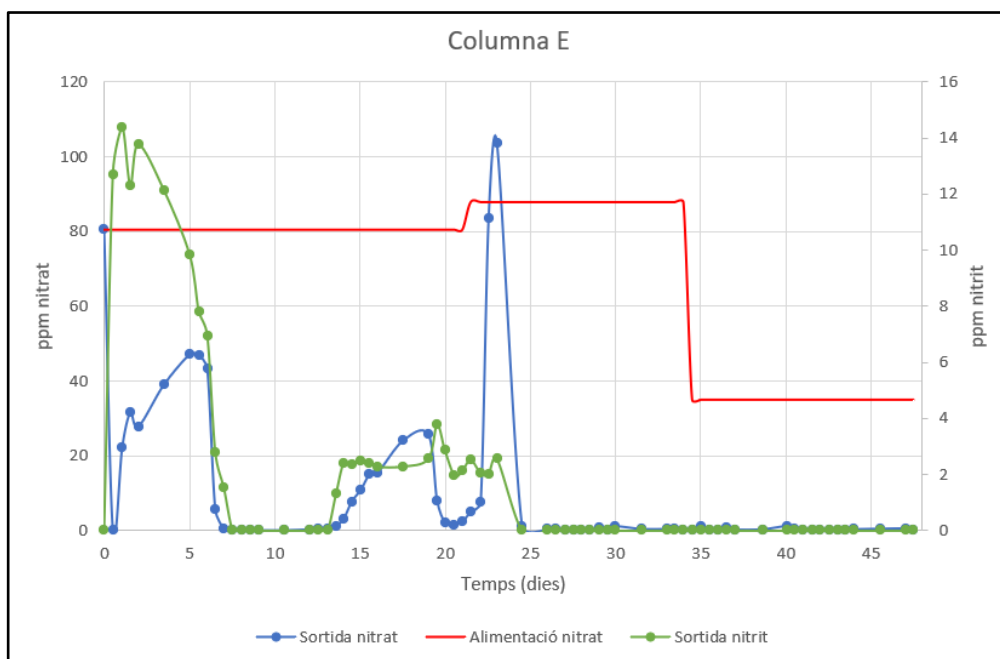
En la gràfica de la columna B s'observen dos moments on la seqüència de dades es talla. Això es degut a que la columna s'ha hagut d'aturar per obturacions ens els tubs o a l'interior de la mateixa. La segona aturada a afectat al procés biològic fent que la concentració de nitrat i nitrit pugi durant uns dies fins que es torna a recuperar.

5.1.3. Aigua + nitrat + sòl + acetat + inòcul

A les columnes C i E se les ha sotmès bioaugment per inòcul i una donació d'electrons amb acetat. A les gràfiques següents s'observa els resultats obtinguts.



Gràfica 9. Evolució en el temps de les concentracions d'entrada i sortida de nitrit i nitrat en la columna C.



Gràfica 10. Evolució en el temps de les concentracions d'entrada i sortida de nitrit i nitrat en la columna E.

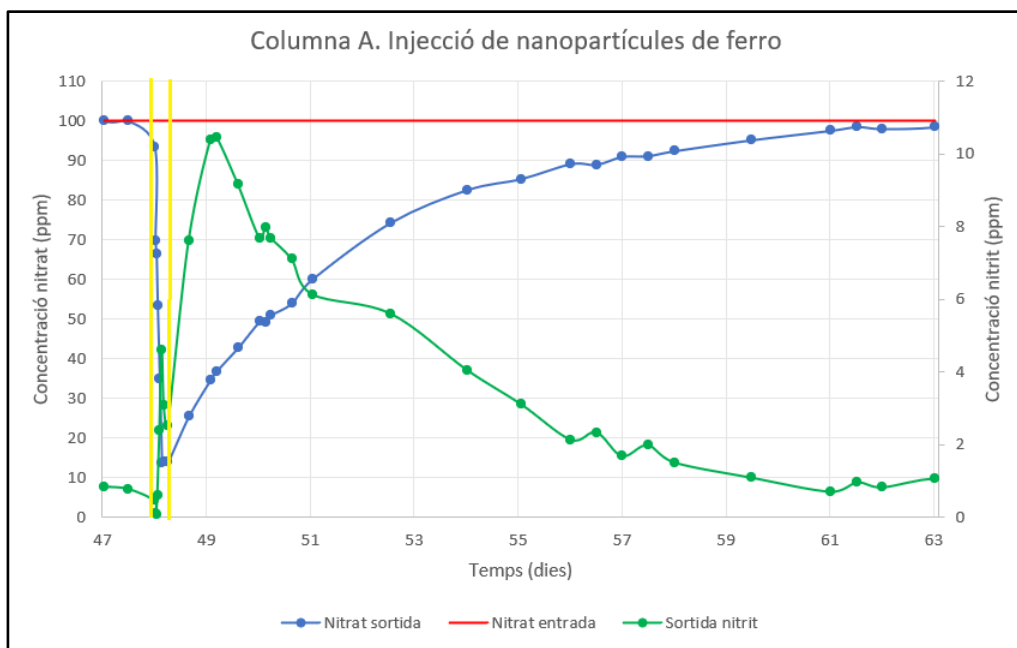
La columna C ha eliminat el nitrat des de l'inici mentre que la columna E ha tardat 7 dies. Amb aquestes dades s'observa que les columnes C i E funcionen igual que la B, per tant, que l'inòcul no és un bioaugmentador.

Per altre banda, al fer recircular l'inòcul per les columnes amb els mateixos tubs que posteriorment han servit per l'alimentació amb nitrat i acetat ha fet que els microorganismes de l'inòcul presents als tubs hagin colonitzat els bidons de les alimentacions. Els bidons estaven oberts a l'aire pel que les condicions eren propícies a aquest tipus de bacteris (els bacteris de les depuradores treballen en condicions aeròbiques).

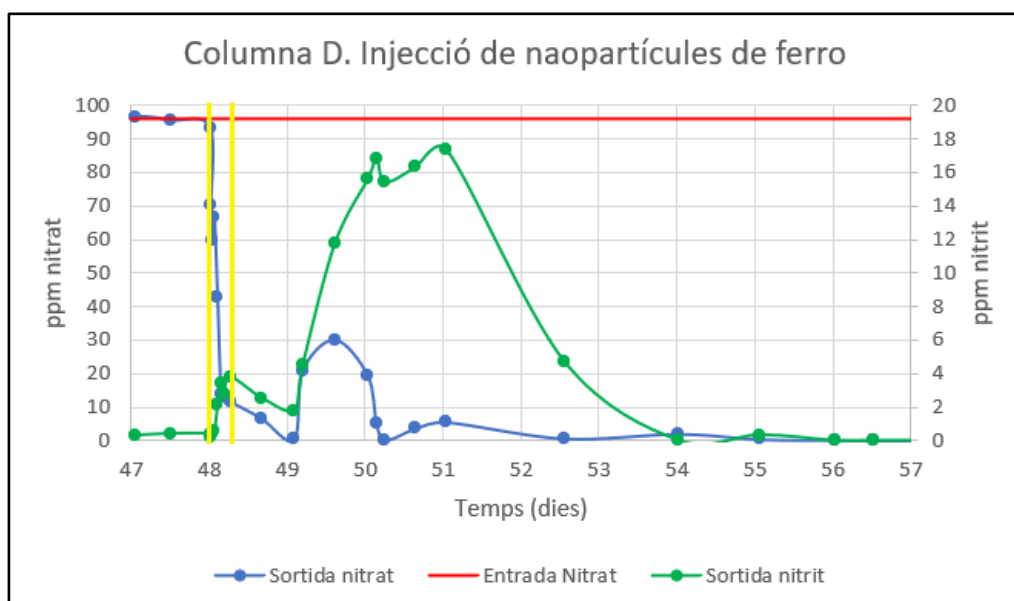
Els afectes que tenen s'observen a la columna C entre els dies 8 i 22 (on es canvia el bidó de l'alimentació). En la columna E passa el mateix entre el dia 13 i el 22 també fins al canvi de bidó de l'alimentació. Al disminuir la concentració d'acetat de l'alimentació els bacteris de dins la columna han vist minvada l'eficàcia per reduir el nitrat.

5.2. Procés químic. Reducció del nitrat amb nanopartícules de ferro (nZVI)

Per estudiar l'eliminació de nitrats amb nanopartícules de ferro s'ha utilitzat la columna A i D. Després d'una injecció de 6,5h el resultat ha sigut el següent.



Gràfica 11. Evolució del nitrat i el nitrit al injectar les nZVI en la columna A. Les línies verticals grogues contenen l'interval de temps on es van injectar les nZVI.



Gràfica 12. Evolució de la concentració de nitrat i el nitrit al injectar primer les nZVI i després l'acetat en la columna D. Les línies verticals grogues contenen l'interval de temps on es van injectar les nZVI.

Com es pot observar al gràfic, al injectar les nZVI la concentració de nitrat a la sortida cau en picat. En la columna A la concentració baixa fins a 14ppm reduint la concentració de nitrat un 86%. En aquesta concentració s'hi manté durant les 3 hores finals de la injecció. Un cop aquesta finalitza, la concentració de nitrat va pujant poc a poc fins que 13 dies després arriba a 100ppm un altre cop.

En la columna D en canvi, a l'injectar el ferro la concentració de nitrat baixa en picat fins que està per sota el límit de detecció i quan sembla que comença a recuperar-se passat el dia 49, la concentració de nitrat torna a baixar. La raó és que en la columna D, a diferència de la columna A, la injecció de nZVI va anar seguida d'una addició constant d'acetat amb l'aigua d'alimentació. Aquest acetat, com ocorre en les columnes B, C i E, promovia processos de desnitrificació, la qual és responsable que el NO_3^- continuï sent eliminat a la columna fins i tot un cop s'ha dissipat l'efecte de les nZVI.

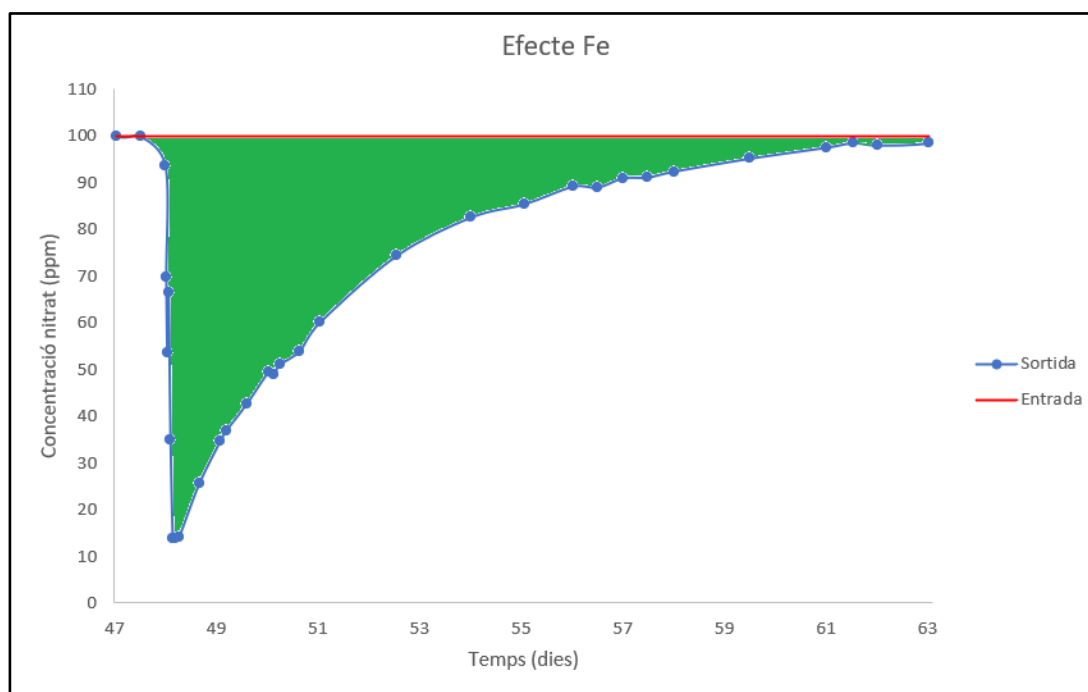
Aquest gran percentatge d'eliminació concorda amb la bibliografia (19)(20).

Si s'observa el nitrit, a l'inici, quan s'injecta el ferro, el nitrit generat a partir del nitrat s'elimina però quan la injecció finalitza, es genera un pic de nitrit que, a mida que es deixa d'eliminar el nitrat, es deixa de produir nitrit. Les concentracions de nitrit obtingudes en l'aigua de sortida ens indiquen que gran part del nitrat eliminat s'acaba convertit en nitrogen gas.

Per altre banda, no s'ha generat amoni tal i com s'esperava al haver injectat nZVI en una concentració baixa (8). A més a més, els experiments fets amb bach indicaven que aquest tipus de nZVI generaven poc amoni (26).

5.2.1. Efectivitat de les nanopartícules de ferro

Mitjançant el pic de nitrat obtingut amb l'assaig de la columna A, si se'n mesura l'àrea es pot saber la quantitat de nitrat que el ferro ha sigut capaç d'eliminar.



Gràfica 13. Nitrat eliminat pel ferro en la columna A (Àrea de color verd).

Si es calcula la integral de la corba d'entrada de i li restem la integral de la corba de sortida es pot calcular l'àrea de color verd del gràfic anterior (Gràfica 13).

L'àrea obtinguda és de 329,16ppm*dia. Si es multiplica aquest resultat pel cabal d'entrada de nitrat i es divideix pel temps que dura l'efecte del ferro s'obté la massa de nitrat total eliminada:

$$\text{Nitrat eliminat} = \frac{\text{Àrea gràfic} * \text{Volum}}{\text{Temps}} \quad (\text{Equació 1})$$

$$\text{Volum} = \text{cabal} * \text{Temps} \quad (\text{Equació 2})$$

Volum = volum d'aigua d'alimentació total que ha circulat per la columna mentre ha durat el pic de nitrat (en litres).

Temps = durada total del pic de nitrat del gràfic (en dies)

Cabal = 0,8ml/min

$$\text{Nitrat eliminat} = \frac{329,16 \frac{\text{mg} \cdot \text{dia}}{\text{L}} * 18,42\text{L}}{15,99 \text{ dies}} = \mathbf{379,2 \text{ mg de nitrat}}$$

Com que a la columna ha entrat 1,04 litres de suspensió de ferro amb una concentració de 3g/l, a la columna en total han entrat 3,12g de ferro.

Es defineix l'eficiència del ferro com el tant per cent del ferro que ha entrat a la columna i ha reaccionat amb el nitrat. Com que a les mostres de sortida no s'hi ha detectat amoni es pot considerar que tot el nitrat eliminat s'ha convertit o bé en nitrogen o bé en nitrit. Per tant, amb l'estequiometria de la reaccions (4, 5 i 7), es pot calcular la massa de ferro que ha reaccionat amb el nitrat. Amb aquestes dues dades es fa la relació i s'obté l'eficiència del ferro per eliminar el nitrat. Ara bé, en funció del camí que hagi seguit el nitrat per eliminar-se ha necessitat més ferro o menys. Totes aquelles molècules de nitrat que han seguit la reacció (4) han gastat 1 àtom de ferro més que totes aquelles molècules que hagin seguit les reaccions (5 i 7). Com que no se sap quin percentatge del nitrat ha seguit cada camí, primer es calcula l'eficiència suposant que tot el nitrat ha seguit un dels camins i després suposant que tot el nitrat ha seguit l'altre camí. D'aquesta manera s'obté un interval que contindrà l'eficiència real.

El resultat ha sigut que entre el 21,9% i el 27,4% del ferro que ha entrat per la columna ha reaccionat amb el nitrat.

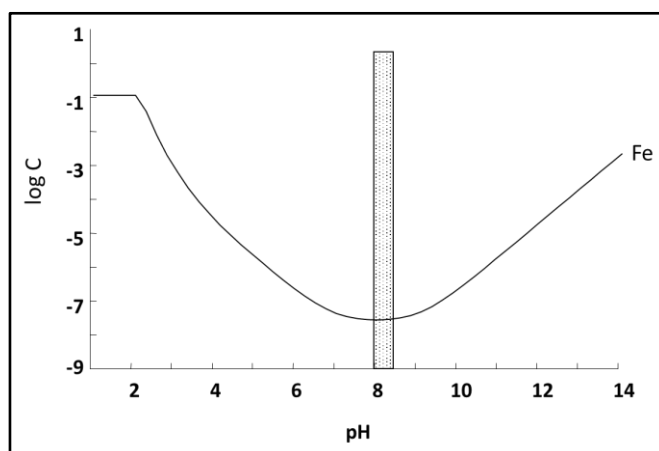
Aquest interval però, encara es pot acotar i afinar més si tenim en compte el nitrit que s'ha detectat a la sortida de la columna. Aquest nitrit se sap que prové de nitrat que ha seguit la reacció (5). Si es calcula l'àrea de la corba del nitrit, es pot calcular la quantitat de nitrit que, com a mínim, s'ha generat a partir del nitrat. El resultat és que s'han generat (com a mínim) 72,7 mg de nitrit a partir de 98,0 g de nitrat. Aquesta massa de nitrat se sap que ha seguit la reacció (5) però no la (7) i que per convertir-se en nitrit han calgut 44,1mg de ferro. Per tant queda que (veure taula 2):

Taula 2. Resum de masses de nitrat i ferro que han participat en cada extrem de l'interval de l'eficiència del ferro.

	Nitrat	Massa de ferro gastada	Ferro total gastat
Opció 1	98 mg seguint la reacció (5)	44,1 mg	809,8 mg
	281,0 mg de nitrat seguint la reacció (4)	633,3 mg	
Opció 2	98 mg seguint la reacció (5)	44,1 mg	683,1 mg
	281,0 mg de nitrat seguint la reacció (5 i 6)	506,6 mg	

Amb aquestes noves masses de ferro l'interval queda amb que entre el **17,7%** i el **21,7%** del ferro que ha entrat a la columna ha reaccionat amb el nitrat per generar nitrit o nitrogen. Aquesta dada s'ha obtingut considerant com a negligible la massa de ferro que ha quedat en els tubs i al recipient de l'alimentació i considerant que el volum total de suspensió de ferro que s'ha injectat (3,12 litres) s'ha repartit homogèniament per les tres columnes que l'han rebut.

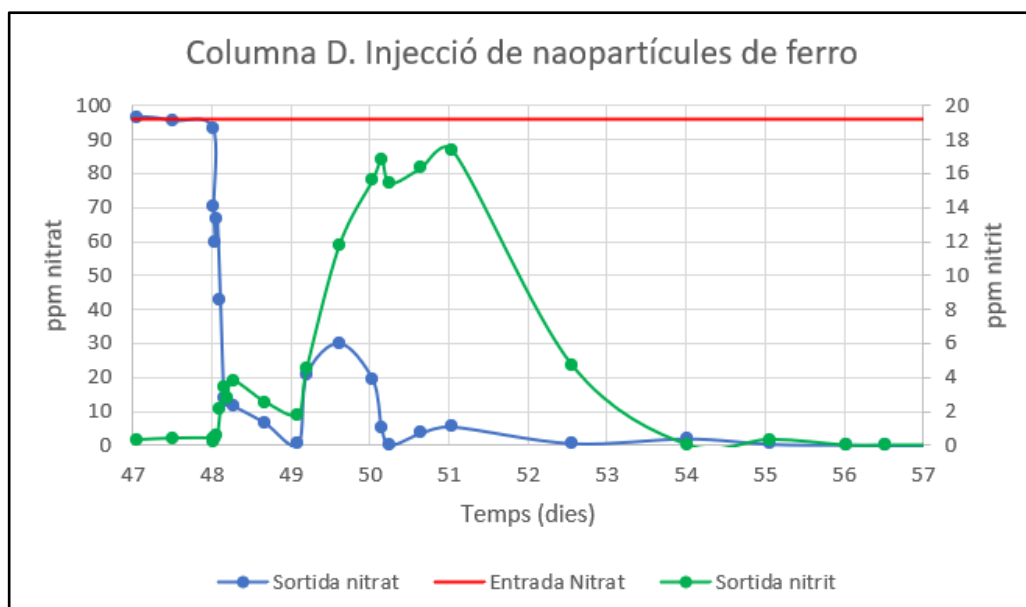
La resta del ferro que no ha reaccionat amb el nitrat pot haver reaccionat amb altres substàncies presents a la columna (per exemple traces d'oxigen, compostos orgànics...), o pot haver quedat sense reaccionar en el nucli de les nZVI un cop la seva superfície ha quedat recoberta i passivada per una capa d'(oxi)hidròxids de ferro que l'impedeix continuar oxidant-se. Cal dir, en concordança amb aquesta última observació, que les prediccions termodinàmiques de solubilitat del Fe (Gràfica 14) prediuen que al pH assolit en presència de les nZVI (entre 8,0 i 9,0) el Fe oxidat i dissolt reacciona amb els OH⁻ i precipita com a (oxi)hidròxids de ferro.



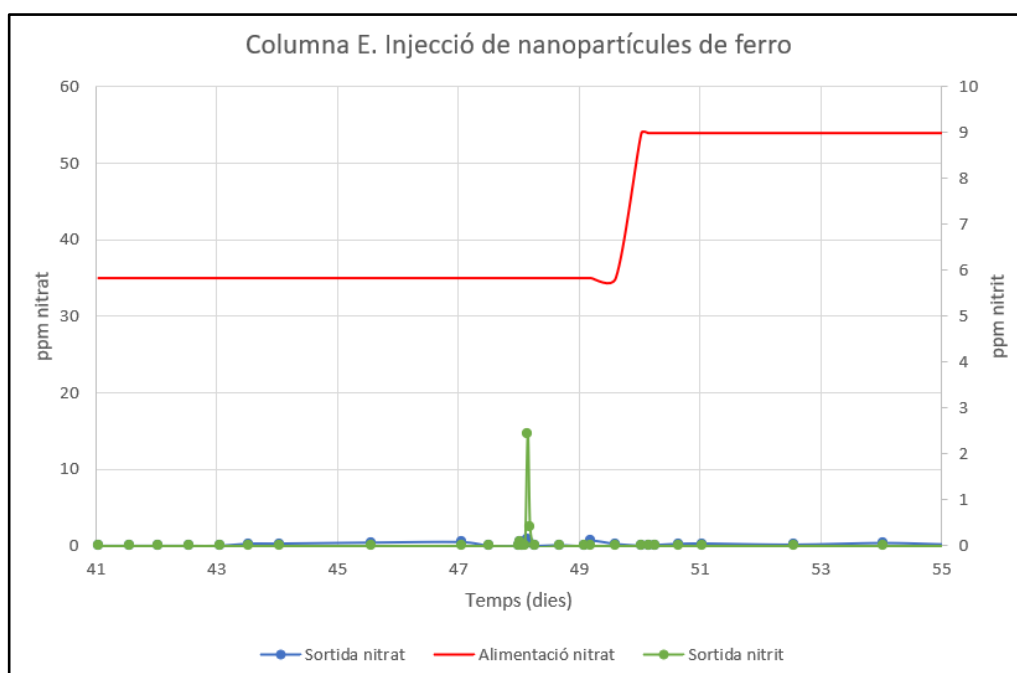
Gràfica 14. Corba de solubilitat del Fe en funció del pH. La barra gris representa el pH assolit en presència de les nZVI.

5.3. Combinació de procés biològic i químic de desnitrificació

Per analitzar la combinació dels dos processos s'han utilitzat les columnes D i E. A la columna D s'ha començat amb el procés químic i després s'hi ha afegit acetat per promoure la desnitrificació. A la columna E s'ha començat amb el procés biològic i s'hi ha sumat després el químic.



Gràfica 15. Evolució del nitrat i el nitrit combinant el procés químic i biològic en la columna D.



Gràfica 16. Evolució del nitrat i el nitrit combinant el procés biològic i el químic en la columna E.

En la columna D, el procés químic s'enllaça amb el biològic. En aquest cas, se sap que a la columna hi ha una petita colònia de microorganismes que eliminen un petit percentatge del nitrat abans d'injectar el ferro. Al afegir l'acetat després del ferro s'observa que els bacteris es desenvolupen i comencen a eliminar el nitrat i el nitrit. Els del nitrat, amb la població inicial que tenen sembla que el ferro no els afecta i es desenvolupen igual que sense ferro mentre que els bacteris que eliminen el nitrit tenen més dificultats i tarden uns dies més que en el procés biològic sense ferro.

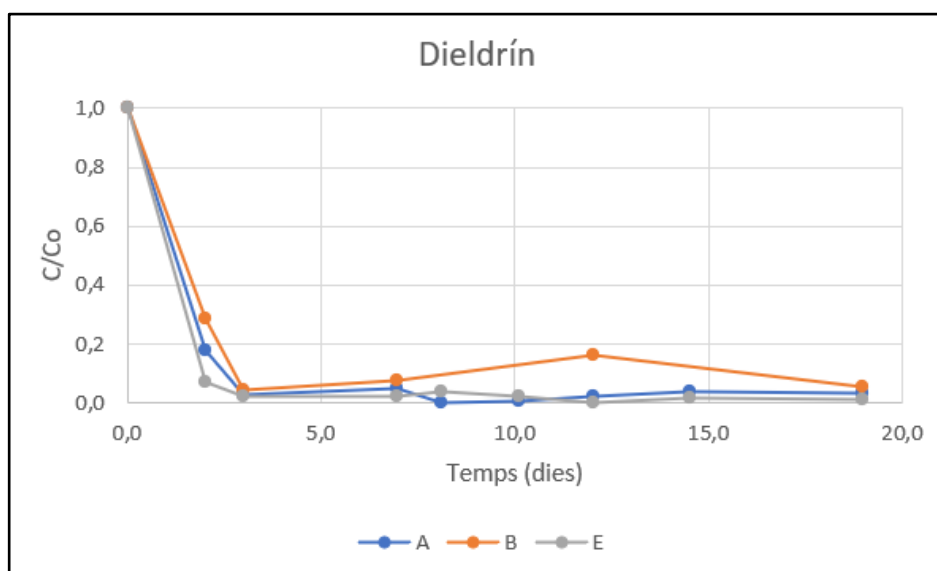
En la columna E, com que el procés biològic està eliminant la totalitat del nitrat no s'observa l'afecte del ferro. Només es produeix una petita pertorbació en forma de pic de nitrit però només de 3ppm de concentració just després de la injecció de ferro. Això ens confirma que el ferro afecta al procés biològic de reducció del nitrit.

Això és coherent amb la bibliografia ja que hi ha bacteris desnitrificants heterotròfics del gènere dels Bacillus que són sensibles a les nZVI i altres del gènere dels Pseudomonas que no tant (29).

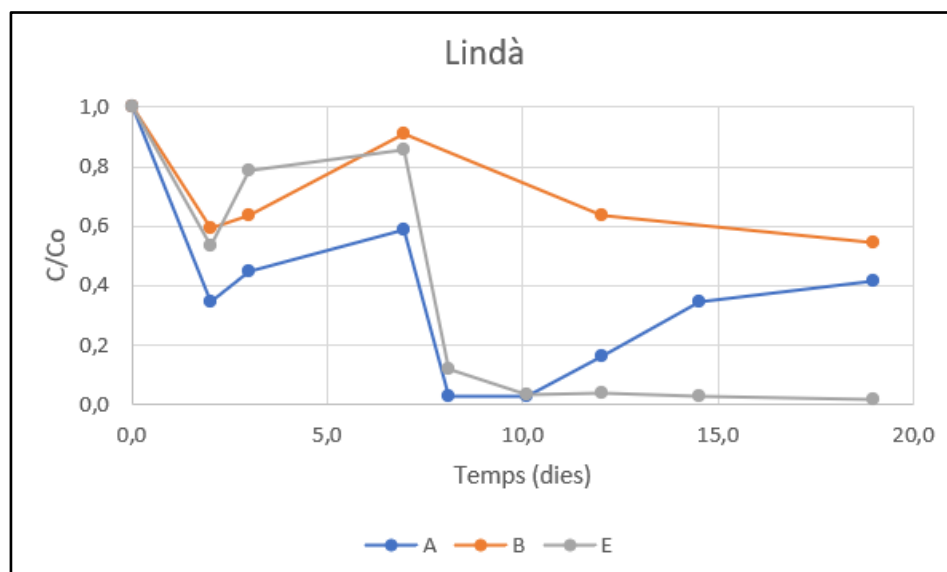
5.4. Pesticides

Segons les anàlisis, les alimentacions de les columnes tenien, de mitjana, 2,6 µg/L de Lindà i 1,5 µg/L de Dieldrín. La concentració del Cloropirifós s'ha mantingut sempre per sota del límit de detecció (<0,01 µg/L). Això segurament és causa de que s'ha adsorbit en el bidó de l'alimentació o que hi ha hagut un error humà a l'hora d'introduir-lo ja que la seva solubilitat és molt superior (30) a la concentració amb que es volia treballar, que era de l'ordre de 2 µg/L.

A la columna A s'hi ha afegit nanopartícules de ferro, a la B, acetat per veure si es produeix una descontaminació biològica i a la E, totes dues coses. Cal tenir en compte que les concentracions dels pesticides a l'alimentació són molt baixes, de l'ordre de µg . Pel Lindà i el Dieldrín els resultats han sigut els següents.



Gràfica 17. Evolució de la concentració/concentració d'entrada del Dieldrín en les 3 columnes que el contenen.



Gràfica 18. Evolució de la concentració/concentració d'entrada del Lindà en les 3 columnes que el contenen.

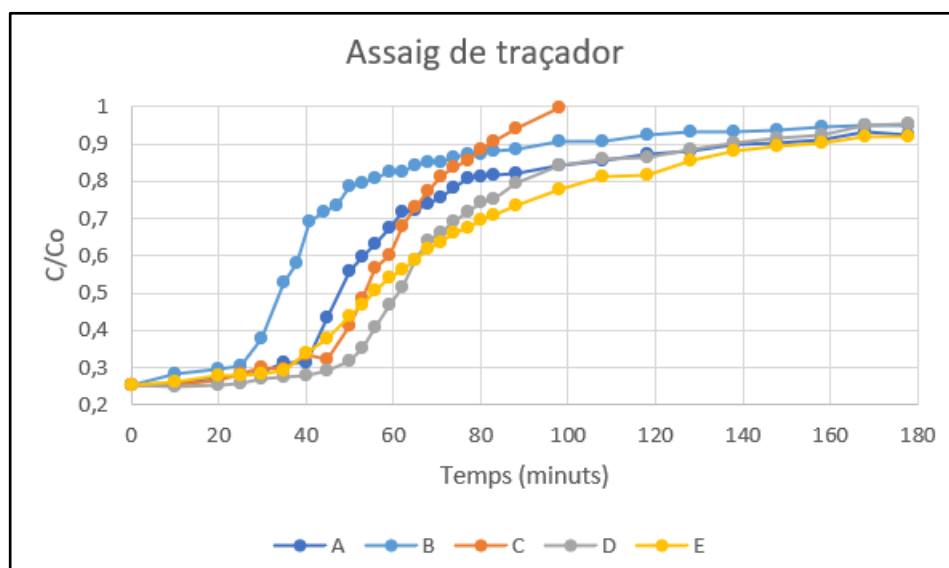
A les gràfiques s'observa l'evolució de la concentració dels pesticides a la sortida de cada columna en funció del temps. Per tal de comparar millor els resultats s'han normalitzat les concentracions dividint-les entre les d'entrada.

El Dieldrín tal i com indicava la bibliografia (22) s'ha adsorbit al sòl. Com que la concentració de Dieldrín amb la que s'ha treballat és molt inferior a la que s'indicava a la bibliografia, la adsorció ha sigut inclús més alta i ha estat d'entre un 94% i 98% dependent de la columna. La columna on se n'ha eliminat menys ha sigut a la que no s'hi ha injectat ferro, la B. Sembla que les nZVI degraden el Dieldrín.

El Lindà, com indicava la bibliografia (24)(25), s'ha degradat amb les nZVI. Tant en la columna A com en la E, quan s'injecta el ferro el Lindà es degrada fins a reduir la seva concentració un 97%. En la columna B en canvi, la concentració només es redueix fins a un 43% degut a l'adsorció en el sòl, cosa que concorda amb la bibliografia (22).

5.5. Assaig de traçador

L'assaig de traçador s'ha fet al finalitzar els experiments. Per tal de comparar els resultats de totes les columnes s'han normalitzat les conductivitats mesurades dividint-les per la conductivitat d'entrada. Si es representen les conductivitats normalitzades en funció del temps el resultat és el següent.



Gràfica 19. Evolució de les conductivitats en el temps a totes les columnes.

Com es pot observar al gràfic, totes les columnes menys la B donen resultats semblants. La columna C a partir dels 100 minuts dona conductivitats de sortida superiors a les d'entrada. Això és degut a que s'ha introduït sal que no s'havia dissolt bé al tub d'entrada. Per aquest motiu s'han donat els càlculs com a nuls i s'ha extrapolat el valor de la porositat amb els resultats obtinguts amb la resta de columnes. Si s'observa la gràfica 21 s'observa que la conductivitat de la columna C segueix un comportament dins del que s'esperava fins als 80 minuts d'experiment. El que s'ha fet ha sigut simular els resultats posteriors en base a la resta de columnes i així aproximar un valor de porositat per la columna C.

Per calcular la porositat s'ha decidit agafar com a temps en que la conductivitat fa el salt com el temps que coincideix amb el punt mig entre la conductivitat inicial i la final. A partir d'aquests valors de temps, el cabal d'aigua prèviament ajustat i el volum interior de la columna, s'ha calculat la porositat mitjançant les equacions 3 i 4.

$$Volum\ buit = Cabal * Temps \quad (Equació\ 3)$$

$$\varepsilon = \frac{Volum\ buit}{Volum\ de\ la\ columna} \quad (Equació\ 4)$$

Cabal = 4ml/min.

Temps = temps on la conductivitat fa el salt.

ε = porositat

Volum columna = 981,7cm³

Taula 3. Porositats i temps de conductivitat on es fa el salt de cada columna.

Columna	A	B	C	D	E
Temps (min)	52,3	38,6	N/A	65,9	64,6
ε	0,21	0,16	0,24*	0,27	0,26

*Extrapolat a partir de la gràfica.

La columna B dona una porositat inferior que la resta. Si es mira la foto de les columnes al finalitzar els experiments s'observa que la columna B està plena de bombolles de gas. Aquest gas s'ha acumulat fruit de les reaccions químiques de desnitrificació. Les bombolles, en clau de porositat del sòl, actuen com a zones de porositat 0 fent baixar la porositat mitjana de la columna.



Imatge 11. Comparació entre l'estat final de la columna A i la B que té bombolles degut a l'activitat bacteriana.

6. Propostes de millora i futurs treballs

Al fer aquest treball hi ha hagut alguns errors que de cara al futur, si el tornés a repetir, intentaria arreglar.

Per començar hi ha hagut problemes amb l'alimentació. La concentració d'entrada de nitrat no sempre era constant ni del valor desitjat. Si tornés a fer el treball analitzaria la concentració de l'aigua de l'alimentació varis cops (el cromatògraf no sempre donava el mateix valor per la mateixa mostra) abans de fer-les servir. Per altre banda, canviaria l'emmagatzematge per tal d'evitar que l'aigua no estigués en contacte amb l'aire i així evitar que puguin proliferar bacteris que alterin el seu contingut.

També analitzaria les mostres per portar el control de la concentració d'acetat d'entrada i sortida. En aquest treball es pretenia fer però finalment no es va aconseguir fer funcionar el cromatògraf que podia mesurar concentracions d'acetat.

En aquest treball també es pretenia analitzar el carboni orgànic que contenia l'aigua d'entrada i sortida de cada columna per tal de controlar les poblacions de bacteris. Al final però, al veure resultats estranys, comparant resultats d'anàlisi fet al laboratori amb un laboratori extern s'ha descobert que el TOC del laboratori no funciona bé.

De cara a futurs treballs proposaria estudiar els efectes del pH i la temperatura en l'eficàcia dels diferents processos. També estudiaria la concentració necessària de nanopartícules de ferro (fent una injecció constant i no puntual) i acetat necessàries per eliminar el 100% del nitrat i així poder valorar quina és la diferència d'eficiència i cost entre els dos mètodes.

7. Anàlisi de l'impacte ambiental

En la realització d'aquest projecte s'ha produït un impacte ambiental. El projecte en si ha consistit en descontaminar aigua però la realització dels experiments ha comportat un consum de reactius, materials i energia que han tingut un impacte pel medi ambient.

- **Reactius**

Dels reactius que s'han fet servir n'hi ha que són molt perjudicials pel medi. El Lindà, el Cloropirifós i El dieldrín són molt contaminants però tots els residus que els contenien s'han dipositat en bidons de residus pel seu posterior tractament.

L'accident més probable en els experiments seria que algun tub de les columnes s'obturés i explotés vessant l'aigua contaminada pel terra del laboratori o la pica. Aquest accident no generaria un gran impacte ja que, en el pitjor dels casos (que exploti un tub el divendres per la tarda i no es trobi fins dilluns), estaríem parlant d'un abocament de menys de 3L d'aigua contaminada. Això són 300mg de nitrat i 6µg de cada pesticida. En cas que l'abocament fos al terra/taula, es generaria un residu de paper contaminat que es dipositaria al contenidor de residus sòlids. En cas que es vessés per la pica, s'estaria parlant de 3L d'aigua contaminada a baixes concentracions abocada durant 2 dies per la pica d'un edifici de 8 plantes i que acabaria a una planta depuradora, en cap cas al medi natural.

Altres reactius perillosos pel medi que s'han generat han sigut dissolucions d'àcid nítric per netejar estris del laboratori. Aquestes dissolucions han sigut abocades al contenidor de residus àcids corresponents.

- **Materials**

L'impacte principal pel medi en quant a materials han sigut tots els residus sòlids que s'han generat pel dia a dia dels experiments. En total s'han abocat uns 600 filtres de Nylon, 10 xeringues i uns 500 taps de plàstic contaminats amb nitrats, nitrits, amoni i pesticides.

Per altre banda, s'han gastat guants de nitril i paper absorbent diàriament.

Un altre residu sòlid que s'ha generat són les 5 columnes. Són tubs de PVC i metacrilat que no es poden reciclar ja que estan enganxats i el PVC no és reciclable.

- **Energia**

El consum d'energia elèctrica es tradueix en emissions de CO₂ derivat de la producció. Es calcula que cada kW*h d'electricitat produïda genera uns 0,84kg de CO₂. Per tant, pel fer el projecte s'han generat un 42kg de CO₂ ja que s'han consumit 50,4kW*h degut a l'ús de la bomba peristàtica. Pel projecte s'ha consumit més electricitat que la de la bomba però no es pot diferenciar quina part del consum elèctric del laboratori corresponia al projecte en si. Aquest impacte generat pel projecte en els 3 mesos és més o menys el mateix que generaria un cotxe que recorregués 120km.

Conclusions

El nitrat s'ha pogut eliminar tant amb un procés biològic com amb un procés químic.

El procés biològic, amb els components que hi ha en el medi, només és capaç d'eliminar l'11% del nitrat. Amb la presència d'acetat, que actua com a donador d'electrons en canvi, ha sigut capaç d'eliminar el nitrat fins a concentracions per sota el límit de detecció.

El procés químic amb nZVI ha sigut capaç d'eliminar el nitrat fins a concentracions per sota del límit de detecció en una columna i el 86% en una altra (mentre ha durat la injecció). Un cop finalitzada la injecció, la quantitat de nitrat eliminat ha anat disminuint en el temps fins a deixar d'eliminar-lo. Aquests resultats s'han obtingut simulant totes les condicions d'un aquífer real menys la temperatura. La temperatura té un efecte important en els dos processos. Al laboratori ha sigut més favorable que a la realitat.

Entre el 17,7% i el 21,7% del ferro que ha entrat a la columna A ha servit per eliminar nitrat.

No s'ha pogut quantificar la quantitat d'acetat que s'ha utilitzat per eliminar el nitrat en el procés biològic degut als problemes de contaminació de les alimentacions i la impossibilitat de mesurar l'acetat present en l'aigua. Tot i això, se sap que, en el pitjor dels casos, amb 6,92g d'acetat de sodi s'eliminen, com a mínim, 3g de nitrat mentre que amb 3,12g de ferro s'eliminen 0,8g de nitrat. Això vol dir que es necessita, com a mínim, 1,7 vegades més massa de nZVI que acetat per eliminar la mateixa quantitat de nitrat.

L'inòcul no ha generat un bioaugment del procés de desnitrificació i el sòl/aigua de l'aquífer conté els bacteris necessaris per dur a terme aquest procés.

Les nanopartícules de ferro han sigut capaces de degradar tant el Dieldrín com el Lindà. Amb les nZVI el Lindà s'ha degradat fins a reduir-ne la seva concentració un 97% mentre que per adsorció en el sòl només s'ha reduït un 43%. El Dieldrín ha reduït la seva concentració un 98% en les columnes on s'ha injectat ferro i un 94% en les que no.

Els resultats obtinguts mostren que la descontaminació de nitrat per procés biològic és més eficient i menys perjudicial pel medi ambient. Mentre que se sap que l'acetat no és perillós pel medi (amb les concentracions que s'ha utilitzat) les nanopartícules de ferro no està clar si ho són o no.

Amb tot això, es conclou que el procés biològic amb acetat és millor que el procés químic amb nZVI.

Anàlisi Econòmica

Els costos associats al projecte es divideixen en 5 apartats. Els costos de materials, reactius, de personal, d'anàlisi de mostres i energètics.

- Costos de materials

Aquí s'inclouen tots els costos de materials utilitzats per muntar els experiments així com estris comuns del laboratori.

Taula 4. Costos dels materials i estris del projecte.

Materials i estris de laboratori	Preu unitari (€)	Unitats utilitzades	Cost (€)
Espàtula	1,25	1	1,25
Vas de precipitats de 50 ml	10,15	10	101,50
Flascó rentador	3,75	1	3,75
Guants de nitril	0,15	100	15
Pipeta pasteur	0,10	1	0,1
Pipeta graduada 1ml	4,50	1	4,50
Pipeta graduada 2ml	4,75	1	4,75
Pipeta graduada 5ml	4,95	1	4,95
Pipeta graduada 10ml	4,95	1	4,95
Pera	10	1	10
Tubs d'assaig	57,28€/250u.	250	57,28
Xeringa 10 ml	0,10	10	1

Filtres de 0,2µm per a xeringues	72,60€/100u.	600	435,6
Taps de tub d'assaig	53,84€/2500u.	2000	43,07
Matràs aforat 50ml	16,33	5	81,65
Matràs aforat 100ml	18,31	5	91,55
Ampolles batch 1L	6	5	30
Proveta 10ml	9,26	1	9,26
Proveta 100ml	12,30	1	12,30
Proveta 1L	50,52	1	50,52
Muntatge columnes (tubs, claus de pas, ...)	212,50	5	1.062,50
TOTAL			2.025,48€

- Costos dels reactius

El preu de les nZVI no s'ha tingut en compte ja que ha sigut una donació de l'empresa Nanoiron.

Taula 5. Costos dels reactius del projecte.

Reactius	Preu	Quantitat utilitzada	Cost (€)
NaCH ₃ COO	168€/kg	105g	17,64
HNO ₃	31,30€/L	1L	31,30
NaNO ₃	27,80€/kg	100g	2,78
Aigua mili Q	2,80€/L	100L	280

Aigua desionitzada	0,80€/L	200L	160
Lindane	57,28€/250mg	250mg	57,28
Dieldrín	58,69€/100mg	100mg	58,69
Cloropirifós	89,42€/250mg	250mg	89,42
TOTAL			697,11€

- Costos equips del laboratori

Els costos dels instruments del laboratori es calculen a partir del temps que s'ha utilitzat cadascun. El cost per cada més d'ús es calcula a partir del preu de l'aparell i una amortització de 10 anys.

Taula 6. Costos dels equips de laboratori usats en el projecte.

Equip	Preu total de l'instrument (€)	Preu (€/mes)	Temps ús (mesos)	Cost (€)
Bomba peristàtica	2.123,94	17,70	3	53,10
Nevera	400	3,33	3	10
Balança analítica	2.150,32	17,92	3	53,76
Mili-Q	4.250	35,42	3	106,26
Desionitzador d'aigua	3.666	30,55	3	91,65
Conductímetre	1.028€	8,57	1 dia	0,29
Agitador ultrasons	1.000€	8,33	1 dia	0,28
TOTAL				315,34

- Costos de l'anàlisi de mostres

Les mostres de cada columna s'han analitzat utilitzant 3 equips. El IC, el TOC i l'ICP-EOS. Cada equip té un cost d'ús per hora.

Taula 7. Costos d'ús dels equips necessaris per analitzar les mostres.

Equip	Hores d'ús	Preu (€/h)	Cost (€)
IC	300	115	34.500
TOC	200	100	20.000
ICP-EOS	10	135	1.135
TOTAL			55.635

- Costos energètics

L'únic aparell que s'ha utilitzat de manera continuada exclusivament per aquest projecte ha sigut la bomba peristàtica. Amb 70 dies funcionant sense parar s'han consumit 50,4kW*h. La resta de consums elèctrics com d'il·luminació o d'aparells que s'han utilitzat durant hores no s'han tingut en compte.

Taula 8. Costos energètics del projecte.

Equip	Consum	Preu kW*h	Cost (€)
Bomba peristàtica	50,4kW*h	0,115	5,80

- **Costos de personal**

Per calcular els costos de personal s'ha basat el sou amb el conveni col·lectiu d'empreses d'enginyeria publicat al BOE (Boletín Oficial del Estado). Aquest conveni marca que el sou mínim per un enginyer acabat de graduar és de 17.807€/any en 14 pagues. Si aquest cost i sumem la cotització a la seguretat social i altres despeses associades a tenir un treballador contractat, els costos pugen a 23.969,07€/any. Com que en un any un treballador treballa uns 230 dies, si suposem una jornada laboral de 8 hores surt un preu per hora de 13,03€ (havent repartit les vacances i les pagues extres entre les hores).

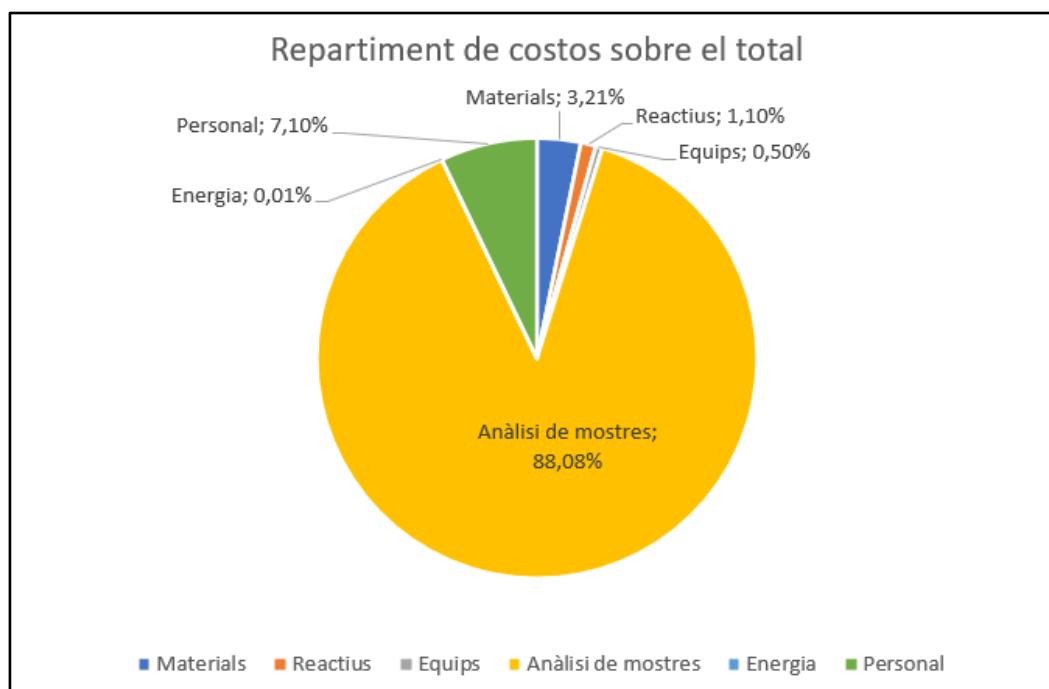
Per la revisió del treball, el sou mínim pels revisors és de 23.480,62€. Si el mateix càlcul anterior es fa amb aquest sou surt un cost la hora de 17,18€.

Taula 9. Costos de personal del projecte.

Concepte	Nombre d'hores	Cost (€)
Treball experimental al laboratori	270	3.518,10
Redacció de la memòria, anàlisi de resultats i recerca bibliogràfica	100	1.303
Revisió de la memòria	30	515,40
TOTAL		5.336,50

- Resum costos totals

El cost total del projecte ha sigut de **64.015,23€**. Aquest cost s'ha repartit en els diferents tipus de costos de la següent manera:



Gràfica 20. Repartiment dels costos segons el tipus.

Bibliografia

1. Gomis Garcia, M. Estudi de la contaminació per nitrats a les aigües subterrànies de Catalunya: l'Alt Penedès, el Baix Camp, el Baix Empordà, el Baix Penedès, la Garrotxa, el Maresme, Osona, el Pla de l'Estany, la Segarra, el Segrià, el Tarragonès i l'Urgell. A: [en línia]. 2013, Disponible a: <http://repositori.uvic.cat/xmlui/handle/10854/2306>.
2. Recerca en accio. A: [en línia]. [Consulta: 15 gener 2021]. Disponible a: <http://www.recercaenaccio.cat/basic/2-leutrofitzacio-o-quan-lenriquiment-es-un-problema/>.
3. L'aigua de consum humà. Canal Salut. A: [en línia]. [Consulta: 15 gener 2021]. Disponible a: https://canalsalut.gencat.cat/ca/vida-saludable/entorn_saludable/el_medi/l_aigua_de_consum_huma/.
4. L'AIGUA DOLÇA - DESCOBRIM MÓN. A: [en línia]. [Consulta: 12 gener 2021]. Disponible a: <https://sites.google.com/a/cemporda.org/descobrim-mon/reportatges/geologia>.
5. Agència Catalana de l'aigua (ACA). Zones vulnerables a la contaminació per nitrats procedents de fonts agràries Fitxes de les zones vulnerables. A: [en línia]. [Consulta: 12 gener 2021]. Disponible a: <http://aca.gencat.cat/ca/laigua/proteccio-i-conservacio/contaminacio-difusa-de-les-aigües-per-nitrats/>.
6. European Commission. Guideline 91/676/CEE. A: . 1991, núm. 8, p. 1-11.
7. Calderer, M. Gibert, O. Martí, V. Rovira, M. De Pablo, J. Jordana, S. Duro, L. Guimerá, J. Bruno, J. Denitrification in presence of acetate and glucose for bioremediation of nitrate-contaminated groundwater. A: *Environmental Technology*. 2010, Vol. 31, núm. 7, p. 799-814. ISSN 1479487X. DOI 10.1080/09593331003667741.
8. Xiong, Z., Zhao, D. i Pan, G. Rapid and controlled transformation of nitrate in water and brine by stabilized iron nanoparticles. A: *Journal of Nanoparticle Research*. 2009, Vol. 11, núm. 4, p. 807-819. ISSN 13880764. DOI 10.1007/s11051-008-9433-9.
9. Rivett, M. Buss, S. Morgan P. Smith, J. Bemment, C. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. 1 octubre 2008. DOI 10.1016/j.watres.2008.07.020.
10. Instituto Geológico y minero de España. Temperatura del agua subterránea. A: [en línia]. [Consulta: 12 gener 2021]. Disponible a: <https://www.igme.es/Geotermia/Ficheros%20PDF/4%20Bomba%20de%20calor.pdf>
11. Dawson, R.N. i Murphy, K.L. The temperature dependency of biological denitrification. A: *Water Research*. 1972, Vol. 6, núm. 1, p. 71-83. ISSN 00431354. DOI 10.1016/0043-1354(72)90174-1.
12. Tyagi, S. Rawtani, D. Khatri, N. Tharmavaram, M. Strategies for Nitrate removal from aqueous environment using Nanotechnology: A Review. 1 febrer 2018. DOI 10.1016/j.jwpe.2017.12.005.

13. Ken, D.S. i Sinha, A. Recent developments in surface modification of nano zero-valent iron (nZVI): Remediation, toxicity and environmental impacts. 1 desembre 2020. DOI 10.1016/j.enmm.2020.100344.
14. Liu, Y. Li, S. Chen, Z. Megharaj, M. Naidu, R. Influence of zero-valent iron nanoparticles on nitrate removal by *Paracoccus* sp. A: *Chemosphere*. 2014, Vol. 108, p. 426-432. ISSN 18791298. DOI 10.1016/j.chemosphere.2014.02.045.
15. Ryu, A. Jeong, S. Jang, A. Choi, H. Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity. A: *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011, Vol. 105, núm. 1-2, p. 128-135. ISSN 09263373. DOI 10.1016/j.apcatb.2011.04.002.
16. Liang, F. Fan, J. Guo, Y. Fan, M. Wang, J. Yang, H. Reduction of nitrite by ultrasound-dispersed nanoscale zero-valent iron particles. A: *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2008, Vol. 47, núm. 22, p. 8550-8554. ISSN 08885885. DOI 10.1021/ie8003946.
17. An, Y. Li, T. Jin, Z. Dong, M. Li, Q. Nitrate degradation and kinetic analysis of the denitrification system composed of iron nanoparticles and hydrogenotrophic bacteria. A: *Desalination*. 2010, Vol. 252, núm. 1-3, p. 71-74. ISSN 00119164. DOI 10.1016/j.desal.2009.10.023.
18. Kassaei, M. Z. Motamedi, E. Mikhak, A. Rahnamaie, R. Nitrate removal from water using iron nanoparticles produced by arc discharge vs. reduction. A: *Chemical Engineering Journal*. 2011, Vol. 166, núm. 2, p. 490-495. ISSN 13858947. DOI 10.1016/j.cej.2010.10.077.
19. Zhang, J. et al. Kinetics of nitrate reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron. A: *Process Safety and Environmental Protection*. 2010, Vol. 88, núm. 6, p. 439-445. ISSN 09575820. DOI 10.1016/j.psep.2010.06.002.
20. Siciliano, A. Use of Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) Particles for Chemical Denitrification under Different Operating Conditions. A: [en línia]. 2015, Vol. 5, p. 1507-1519. ISSN 2075-4701. DOI 10.3390/met5031507. Disponible a: www.mdpi.com/journal/metals/Article.
21. Shin, K.H. i Cha, D.K. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron. A: *Chemosphere*. 2008, Vol. 72, núm. 2, p. 257-262. ISSN 00456535. DOI 10.1016/j.chemosphere.2008.01.043.
22. Boucher, F.R. i Lee, G.F. Adsorption of Lindane and Dieldrin Pesticides on Unconsolidated Aquifer Sands. A: *Environmental Science and Technology*. 1972, Vol. 6, núm. 6, p. 538-543. ISSN 15205851. DOI 10.1021/es60065a009.
23. Valverde García, A. Socías Viciano, M. González Pradas, E. Villafranca Sánchez, M. Adsorption of chlorpyrifos on Almería soils. A: *Science of the Total Environment, The*. 1992, Vol. 123-124, núm. C, p. 541-549. ISSN 00489697. DOI 10.1016/0048-9697(92)90176-S.
24. San Román, I. Alonso, M. L. Bartolomé, L. Galdames, A. Goiti, E. Oejo, M. Moragues, M. Alonso, R. M. Vilas, J. L. Relevance study of bare and coated zero valent iron nanoparticles for lindane degradation from its by-product monitorization. A: *Chemosphere* [en línia]. 2013, Vol. 93, núm. 7, p. 1324-1332. ISSN 18791298. DOI 10.1016/j.chemosphere.2013.07.050. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.050>.

25. Rani, M. i Shanker, U. Degradation of traditional and new emerging pesticides in water by nanomaterials: recent trends and future recommendations. A: *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2018, Vol. 15, núm. 6, p. 1347-1380. ISSN 17352630. DOI 10.1007/s13762-017-1512-y.
26. Carles E. Avaluació de nanopartícules (nZVI) de Fe en experiments en batch per a l'eliminació de nitrats d'aigües contaminades Memòria i Annexos. Treball de fi de Grau. Enginyeria Química, EEBE UPC A: 2020,
27. Sodium acetate | CH₃COONa - PubChem. A: [en línia]. [Consulta: 12 gener 2021]. Disponible a: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-acetate>.
28. Acofarma. Ficha de información técnica. Tween. A: [en línia]. 2013, p. 4. Disponible a: http://www.acofarma.com/admin/uploads/descarga/4167-ab8da0f0e3915d95870268660f970c3b869987a5/main/files/Benzo__lo_per__xido.pdf.
29. Lefevre, E. et al. Lefevre, E. Bossa, N. Wiesner, M. R. Gunsch, C. K. A review of the environmental implications of in situ remediation by nanoscale zero valent iron (nZVI): Behavior, transport and impacts on microbial communities. A: *Science of the Total Environment* [en línia]. 2015, Vol. 565, p. 889-901. ISSN 18791026. DOI 10.1016/j.scitotenv.2016.02.003. Disponible a: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.02.003>.
30. Chlorpyrifos - Brief Profile - ECHA. A: [en línia]. [Consulta: 15 gener 2021]. Disponible a: <https://echa.europa.eu/brief-profile/-/briefprofile/100.018.969>.

