

Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria en Tecnologies Industrials

**Estudi de l'impacte de les nanopartícules
utilitzades en la descontaminació d'aigües
subterrànies sobre ecosistemes aquàtics**

MEMÒRIA

Autor: Oriol Solans Ormo
Directors: Vicenç Martí Gregorio
Rosa Maria Darbra Roman
Convocatòria: Juny 2020



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

Ja siguin tant d'origen natural com antropògenic, avui en dia les nanopartícules (NPs) es troben presents en les aigües subterrànies. Tot i que algunes poden ser de caràcter tòxic, en molts casos, poden ser injectades deliberadament amb l'objectiu d'eliminar els contaminants, gràcies a la seva gran superfície, reactivitat i mobilitat. Per aquest motiu, en els últims anys, ha crescut la seva importància i, per tant, s'ha estès el seu estudi. Així doncs, en aquest projecte s'ha estudiat l'impacte que poden causar les NPs utilitzades per al tractament de les aigües subterrànies contaminades i les diferents etapes que configuren el recorregut de les NPs des de la seva injecció fins a la seva arribada als ecosistemes aquàtics.

Amb l'objectiu d'entendre el procés amb el qual les NPs arriben al medi aquàtic, en el present treball s'han exposat les característiques de la injecció de les NPs i la metodologia que se segueix per al tractament dels contaminants químics, complementant-ho amb una anàlisi de casos d'estudi reals. Seguint amb el viatge que segueixen les NPs en el transcurs del seu moviment per les aigües subterrànies, s'han presentat els mecanismes que controlen el transport de les NPs, les equacions que regeixen la mobilitat en medis porosos i els paràmetres més importants que hi intervenen.

Finalment, en l'última part del projecte, s'ha proposat un model de risc i s'han realitzat unes simulacions, basant-se en uns casos d'estudi, per tal d'aplicar els coneixements adquirits amb anterioritat i poder conèixer la quantitat final de NPs que arriben al medi aquàtic.

Sumari

SUMARI	4
1. GLOSSARI	7
2. INTRODUCCIÓ	11
2.1. Objectius del projecte	12
2.2. Abast del projecte	13
3. INJECCIÓ DE NPS PER AL TRACTAMENT DE LES AIGÜES SUBTERRÀNIES	15
3.1. La contaminació de les aigües subterrànies	15
3.2. Concepte de la nano-remediació (<i>nanoremediation</i>).....	16
3.3. Metodologia per al tractament dels contaminants químics en les aigües subterrànies	17
3.3.1. Estudis previs o (<i>pre-screening</i>)	19
3.3.2. Assajos al laboratori	20
3.3.3. Proves pilot	21
3.3.4. Aplicació a gran escala (<i>full-scale</i>)	23
3.4. Nanopartícules utilitzades per a la injecció	24
3.5. Anàlisi d'exemples d'aplicació de NPs a escala pilot i a gran escala	28
3.5.1. Proves pilot.....	30
3.5.2. Materials per al tractament de l'aigua subterrània en les proves pilot analitzades.....	31
3.5.3. Gran escala (<i>full-scale</i>).....	33
4. ESTUDI I MODELITZACIÓ DE LA INJECCIÓ DE NPS EN AIGÜES SUBTERRÀNIES	36
4.1. Models del moviment de la suspensió en la zona d'injecció.....	37
4.1.1. Flux radials de suspensió	37
4.1.2. Mecanismes de transport de partícules durant la injecció	40
4.1.3. Efectes de la sedimentació i obturació	41
4.1.4. Perfils de partícules finalitzada la injecció.....	41
4.2. Injecció de partícules de nano-goethite ([33])	44
4.3. Variables destacades en la injecció de les nanopartícules.....	48
4.3.1. Variables relacionades amb la suspensió a injectar	48
4.3.2. Variables relacionades amb el subsòl d'injecció.....	49

5. MOBILITAT DE LES NPS A L'AIGUA SUBTERRÀNIA	50
5.1. Mecanismes d'interacció entre partícules i medi	52
5.1.1. Teoria de filtració del llit net (<i>clean bed filtration theory</i>)	52
5.1.2. Lineal	52
5.1.3. Bloqueig (<i>blocking</i>)	53
5.1.4. Maduració (<i>Ripening</i>)	53
5.1.5. Colat (<i>straining</i>)	54
5.2. Variables i paràmetres destacats que afecten el transport de NPs al medi	56
5.2.1. Interacció gra de sorra-partícula	57
5.2.2. Eficiència de contacte amb el col·lector únic (<i>single collector contact efficiency</i>)	57
5.2.3. Força iònica	59
5.2.4. Mida de la partícula	60
5.2.5. Porositat del medi	61
5.2.6. Velocitat de les aigües subterrànies	62
5.2.7. Conductivitat hidràulica	61
6. MODEL DE RISC. SIMULACIONS DELS CASOS D'ESTUDI	63
6.1. Primer factor d'atenuació (AF_1)	64
6.2. Segon factor d'atenuació (AF_2)	65
6.3. Tercer factor d'atenuació (AF_3)	66
6.4. Aplicació a un cas d'estudi	68
6.4.1. Injecció	68
6.4.2. Alliberament del ferro	69
6.4.3. Simulació subescenari 1 (model Gaussià)	71
6.4.4. Simulació subescenari 2 (pols curt)	72
6.4.5. Simulació subescenari 3 (pols llarg)	75
7. ANÀLISI ECONÒMICA	80
7.1. Programació del temps	80
7.2. Costos del projecte	80
7.2.1. Recursos de programari	81
7.2.2. Recursos materials	81
7.2.3. Costos de personal	82
7.2.4. Pressupost total	82
CONCLUSIONS	84
AGRAÏMENTS	86
BIBLIOGRAFIA	87

Referències bibliogràfiques.....	87
ANNEXOS	92
Annex – I: Nanopartícules comercials	92
Annex – II: Taules dels casos d'estudi.....	93
Annex – III: Equacions per al model 1D	100
Annex – IV: Modelització del transport de partícules.....	101
IV.a. Simulacions amb MNMs.....	101
IV.b. Model gaussià 1-D d'injecció sobtada	102
Annex – V: Toxicitat i destí de les NPs de ferro i els seus òxids	104

1. Glossari

Símbol	Nom	Unitat
A	Àrea de la secció de la columna	$[L^2]$
A_{rip}	Coefficient de maduració	$[-]$
a_c	Radi del col·lector	$[L]$
b	Alçada de la columna	$[L]$
c_0	Concentració inicial injectada de NPs	$[M L^{-3}]$
c_1	Concentració de NPs després de la injecció	$[M L^{-3}]$
c_2	Concentració de NPs que arriben al medi aquàtic	$[M L^{-3}]$
c_{GG}	Concentració de goma de guar	$[M L^{-3}]$
D	Coefficient de dispersió de la massa	$[L^2 T^{-1}]$
D_x	Coefficient de dispersió en la direcció del flux	$[L^2 T^{-1}]$
D_y	Coefficient de dispersió en direcció transversal	$[L^2 T^{-1}]$
D_z	Coefficient de dispersió en direcció vertical	$[L^2 T^{-1}]$
d_{50}	Diàmetre mitjà del gra de sorra	$[L]$
d_p	Diàmetre de la partícula	$[L]$
F	Factor de retard	$[-]$

k_{att}	Coeficient de fixació	$[T^{-1}]$
k_{det}	Coeficient de despreniment	$[T^{-1}]$
K	Conductivitat hidràulica	$[L^2]$
L	Llargada de la columna	$[L]$
M	Massa injectada per unitat d'àrea	$[M L^{-2}]$
m	Massa de NPs	$[M]$
N_{Pe}	Número Péclet	$[-]$
Q	Cabal d'injecció	$[L^3 T^{-1}]$
q	Velocitat de Darcy	$[L T^{-1}]$
ROI	Radi d'influència	$[L]$
s	Concentració de NPs en la matriu sòlida	$[-]$
s_{max}	Concentració màxima de partícules a la fase sòlida	$[-]$
s_p	Concentració de partícules de goma de guar	$[-]$
t	Temps	$[T]$
t_{inj}	Temps d'injecció	$[T]$
V	Volum total	$[L^{+3}]$
v	Velocitat de l'aigua subterrània	$[L T^{-1}]$

v_s	Velocitat de sedimentació de les partícules	$[L T^{-1}]$
U	Velocitat d'aproximació (lluny del col·lector)	$[L T^{-1}]$
x	Distància des del punt d'injecció	$[L]$
α	Dispersivitat del medi porós	$[-]$
α_L	Dispersivitat longitudinal	$[-]$
α_{att}	Eficiència de fixació	$[-]$
β_{rip}	Exponent del colat	$[-]$
β_{str}	Paràmetre ajustable del colat	$[-]$
γ_m	Velocitat de tall del medi porós	$[L T^{-1}]$
ε	Porositat	$[\Gamma^{-1}]$
η_0	Eficiència de contacte amb el col·lector únic	$[-]$
μ_m	Viscositat del fluid	$[-]$
ρ_b	Densitat del medi porós	$[M L^{-3}]$
ρ_p	Densitat de les partícules	$[M L^{-3}]$
ρ_s	Densitat del gra de sorra	$[M L^{-3}]$

2. Introducció

En els darrers anys, caracteritzats per un avenç molt ràpid del procés tecnològic, hi ha hagut un desenvolupament en l'ús de la nanotecnologia, un desconegut i revolucionari camp científic d'investigació que ha incidit en el desenvolupament de diferents branques de la ciència, en la millora de les propietats dels materials i en el medi ambient [1]. El multidisciplinari "nano-boom" ha comportat l'evolució i el creixement d'una gran varietat de noves tecnologies i, avui en dia, es disposa de múltiples aplicacions en el món científic [2].

Aquest ràpid creixement ha generat una immensa producció en massa i una aplicació generalitzada de les nanopartícules (NPs) [3]. Segons el document, PAS71 una nanopartícula és una partícula ultrafina en la qual almenys una de les dimensions és menor de 100 nm [2]. Aquestes partícules no només es poden trobar en el món natural, sinó que també poden ser creades per l'ésser humà. Tot i ser unes minúscules partícules, presenten unes característiques complexes. La importància d'aquests materials va ser coneguda amb més profunditat quan els investigadors van adonar-se que la seva mida submicroscòpica podia influir en les propietats fisicoquímiques de les partícules. És per aquest motiu que les nanopartícules actualment tenen una gran varietat d'usos i aplicacions pràctiques, com per exemple: la medicina, l'enginyeria, l'agricultura, aplicacions biomèdiques, òptiques o, fins i tot, electròniques [1]. Dins del gran ventall d'aplicacions de les NPs, l'ús que se'n veurà en aquest treball de fi de grau és l'aplicació al tractament d'aigües subterrànies.

L'ús concret de les nanopartícules en aquest àmbit és poder descontaminar les aigües subterrànies. Es considera que algunes NPs estan dissenyades com agents de tractament quan són injectades en zones contaminades, majoritàriament en aigües contaminades [4]. D'aquest conjunt de NPs disponibles, actualment el ferro zero-valent (nZVI) i els seus òxids és el més utilitzat a escala real.

No obstant això, els nanomaterials dissenyats per recuperar les aigües subterrànies, constitueixen un risc per a l'entorn, ja que després de la seva injecció en el subsòl en grans quantitats poden transportar-se a través de l'aigua subterrània i, finalment, arribar a rius o llacs on es troben ecosistemes aquàtics i, per tant, a causa de la seva toxicitat, poden comportar un risc per al medi aquàtic on es dipositaran [5].

2.1. Objectius del projecte

L'objectiu principal d'aquest projecte és assolir el màxim coneixement sobre les nanopartícules, el seu ús en l'aplicació al tractament d'aigües subterrànies contaminades i, poder avaluar, mitjançant un conjunt de variables escollides i models, quines són les conseqüències adverses de les nanopartícules injectades sobre els ecosistemes aquàtics.

Per assolir aquest objectiu, es treballarà un conjunt de proves pilot i aplicacions completes realitzades a escala real i es detallaran les fases d'injecció, transport i efectes tòxics sobre els receptors dels ecosistemes aquàtics. Malgrat tot, per tal d'obtenir una millor comprensió del paper de les nanopartícules en els ecosistemes aquàtics, s'estudiaran les característiques del fenomen del transport, des del punt d'injecció fins als receptors del medi aquàtic. Finalment, es realitzarà un model de risc, complementat amb casos d'estudi amb el programari MNMs, per poder analitzar i avaluar la concentració final de nanopartícules que arriben al medi aquàtic.

2.2. Abast del projecte

En relació a l'abast d'aquest projecte, cal destacar que s'ha centrat en l'estudi de la metodologia de la injecció i transport de les nanopartícules a les aigües subterrànies i no s'ha tractat tota l'anàlisi química i les reaccions que intervenen en la introducció de les NPs en el medi porós. A causa del gran nombre de nanopartícules i el seu ampli ús en un elevat nombre d'aplicacions, aquest projecte s'ha centrat en l'anàlisi del tractament de les aigües subterrànies i, concretament, s'ha focalitzat en dos tipus de nanopartícules específiques: el ferro zero-valent (nZVI) i les NPs amb òxids de ferro. A més a més, pel que fa als mecanismes d'interacció entre partícula i medi analitzats, s'ha escollit el model lineal en les simulacions realitzades amb el programa MNMs 2018. Unes simulacions que s'han pogut efectuar mitjançant les dades proporcionades per l'estudi de Tosco et al [6] i amb les quals s'ha fet una anàlisi gràfica per determinar el risc que comporta la injecció de NPs en el medi aquàtic.

3. Injecció de NPs per al tractament de les aigües subterrànies

3.1. La contaminació de les aigües subterrànies

Les aigües subterrànies representen la font d'aigua dolça més abundant i fàcilment disponible, seguida dels llacs, embassaments, rius i zones humides. La qualitat de les aigües subterrànies sovint es veu afectada per activitats antropogèniques i requereix l'ús de les tecnologies dirigides a la descontaminació dels sòls [7]. La contaminació de l'aigua subterrània pot donar lloc a una mala qualitat de l'aigua potable, pèrdua de subministrament d'aigua, sistemes d'aigües superficials degradats, elevats costos de neteja, costos elevats de subministraments d'aigua alternatius i/o possibles problemes de salut. Els tipus i efectes de la contaminació de les aigües subterrànies són molt amplis i es poden classificar en contaminació microbiològica i química.

D'una banda, la presència de microorganismes pot deteriorar la qualitat de l'aigua i representa una greu amenaça per a la salut pública. Les malalties infeccioses són una de les conseqüències més greus de la contaminació microbiològica de l'aigua, especialment en les zones rurals, de països en vies de desenvolupament, i on el sanejament de les aigües és poc present. Aquest fet podria provocar molts problemes de salut en aquella zona contaminada.

D'altra banda, els efectes químics són provocats sovint per l'activitat humana. Mentre que la contaminació microbiològica està centrada en alguns microorganismes patògens, hi ha milers de productes químics que poden ser els causants de la contaminació de l'aigua subterrània [8]. També, les àrees on hi ha una gran densitat de població i una sobreexplotació de la terra són especialment vulnerables. A conseqüència de les activitats humanes i de fenòmens naturals, s'introdueixen diferents contaminants en les aigües subterrànies. Aquests contaminants són produïts majoritàriament per abocaments de residus d'activitats industrials, que arriben al nivell de les aigües subterrànies provocant la seva contaminació química i poden arribar a contaminar l'ecosistema del seu voltant. Per poder tractar la contaminació química de les aigües subterrànies, es disposa actualment de l'aplicació de nanopartícules injectades per poder complir amb aquest objectiu.

3.2. Concepte de la nano-remediació (*nanoremediation*)

Les tecnologies convencionals de tractament per a l'aigua subterrània i el sòl inclouen mètodes *ex-situ* (per exemple l'extracció i el rentat del sòl fora de l'emplaçament), mètodes *on-site* (per exemple el tractament mitjançant bombeig d'aigua subterrània (*pump and treat*) sobre l'emplaçament) i mètodes *in-situ* (per exemple barreres permeables reactives) [9]. En el cas que ens ocupa, la problemàtica i acció és sobre l'aigua subterrània.

Les tecnologies *in-situ* acostumen a ser les més sostenibles ja que en elles no s'extreu ni es transporta material. A més a més, el mètode *in-situ* permet arribar a contaminants que no són accessibles amb altres tecnologies convencionals, com ara els contaminants situats en aquífers profunds o aquells que es troben a sota les barreres superficials, com per exemple edificis, on els mètodes *in-situ* poden ser l'única solució possible. Un dels exemples d'aquest mètode són les barreres reactives permeables (PRBs) (*permeative reactive barriers*). El mecanisme de funcionament d'aquesta barrera és ben senzill, ja que es basa en construir una barrera en el subsòl d'un material reactiu i, quan l'aigua subterrània la travessa, els contaminants queden immobilitzats i adherits en la barrera [10].

La nano-remediació (*nanoremediation*) és un mètode *in-situ*, ja que no es bombeja l'aigua subterrània per al seu tractament per damunt del sòl, i tampoc es transporta l'aigua subterrània a altres zones per al seu tractament i eliminació [11]. Els mètodes de la nano-remediació impliquen l'aplicació de nano materials reactius per a la transformació i eliminació de contaminants. Una de les aplicacions més importants en el mètode *in-situ* és l'ús de ferro zero-valent (nZVI) que implica la introducció al subsòl mitjançant injeccions de suspensions d'aquestes NPs [5].

La realització del mètode de la nano-remediació, com qualsevol altra implementació tecnològica, és un procés gradual i seqüenciat en què es prenen decisions, s'implementen, i s'elaboren noves opcions o decisions i es verifiquen els resultats posteriors. La presa de decisions es basa en una combinació de coneixements generals i dades específiques per a cada situació concreta.

Aquest mètode té uns requisits específics pel que fa a la zona a tractar que s'han de complir. La caracterització adequada del lloc és essencial, incloent-hi informació sobre la ubicació de la zona, les condicions geològiques i la concentració i tipus de contaminants.

Les condicions geològiques, hidrogeològiques i superficials inclouen la composició del sòl, la porositat, la conductivitat hidràulica, la velocitat del flux d'aigües subterrànies i les propietats geoquímiques (pH, força iònica, oxigen dissolt i el potencial d'oxidació-reducció (ORP)). Totes aquestes variables han de ser avaluades abans de la injecció de les nanopartícules, per tal de conèixer si podran infiltrar-se i si les condicions són favorables per al tractament dels contaminants [5].

Les tecnologies basades en el mètode concret de la nano-remediació depenen del material de les NPs, però s'apliquen bàsicament per a la recuperació de zones contaminades per diversos contaminants (dissolvents clorats, metalls pesants i BTX). Tot i que hi ha hagut poques aplicacions per al tractament de grans fonts contaminants, gràcies a la nano-remediació s'han pogut tractar fonts contaminants més reduïdes o fonts secundàries. A més a més, amb la finalitat de millorar el tractament de les aigües subterrànies contaminades, juntament amb les tècniques de la nano-remediació, es poden combinar altres mètodes, com per exemple els tractaments biològics.

L'ús de la injecció de les nanopartícules en suspensió obre un camp important d'aplicació, que ha estat demostrat àmpliament a escala pilot en projectes de la Unió Europea (UE), com és el cas del NanoRem [12] o el cas del REGROUND [13].

Després d'haver introduït el mètode de tractament de la nano-remediació, es presenten les fases que conformen la metodologia per a la recuperació de les aigües subterrànies contaminades.

3.3. Metodologia per al tractament dels contaminants químics en les aigües subterrànies

Prèviament, abans de descriure la metodologia de recuperació de les aigües subterrànies mitjançant l'aplicació de diferents nanopartícules, es descriuen els objectius més importants que cal seguir per poder realitzar un correcte tractament i poder dur a terme les quatre fases següents de la metodologia:

1. Identificació dels enfocaments tecnològics de nano-remediació idonis que podrien aconseguir un canvi radical en l'actuació pràctica de la recuperació.

2. Determinació del potencial de mobilitat i migració de les nanopartícules a sota de la superfície, i la seva toxicitat, centrat en els tipus de nanopartícules més probables que s'adoptin pel seu ús.
3. Desenvolupament d'unes eines per al disseny de la nano-remediació, rendiment de la nano-remediació i la determinació del destí de les NPs injectades en l'aigua subterrània.
4. Disposició a la divulgació i el diàleg de totes les parts interessades (*stake-holders*) en els objectius més importants per garantir que la investigació, el desenvolupament i la demostració compleixin els requisits de l'usuari final. A més, també és important que la informació i el coneixement adquirit es comparteixin àmpliament en un mercat únic i es puguin aprofitar els avenços en la nano-remediació adequadament.
5. Proveïment de proves a unes escales representatives per poder validar els resultats pel que fa al cost, rendiment, transport i destinació.

A fi d'una millor comprensió de la metodologia de la nano-remediació de les aigües subterrànies, és necessari descriure el seu procediment (Figura 3.1). En primer lloc, hi ha una fase d'estudis previs o (*pre-screening*). La segona fase consisteix en els assajos al laboratori. A continuació, es realitzen les proves pilot i, finalment, l'última fase és l'aplicació del tractament a gran escala. Tot seguit, s'expliquen amb més detall aquestes fases.

FASES DE LA METODOLOGIA PER AL TRACTAMENT DE CONTAMINANTS

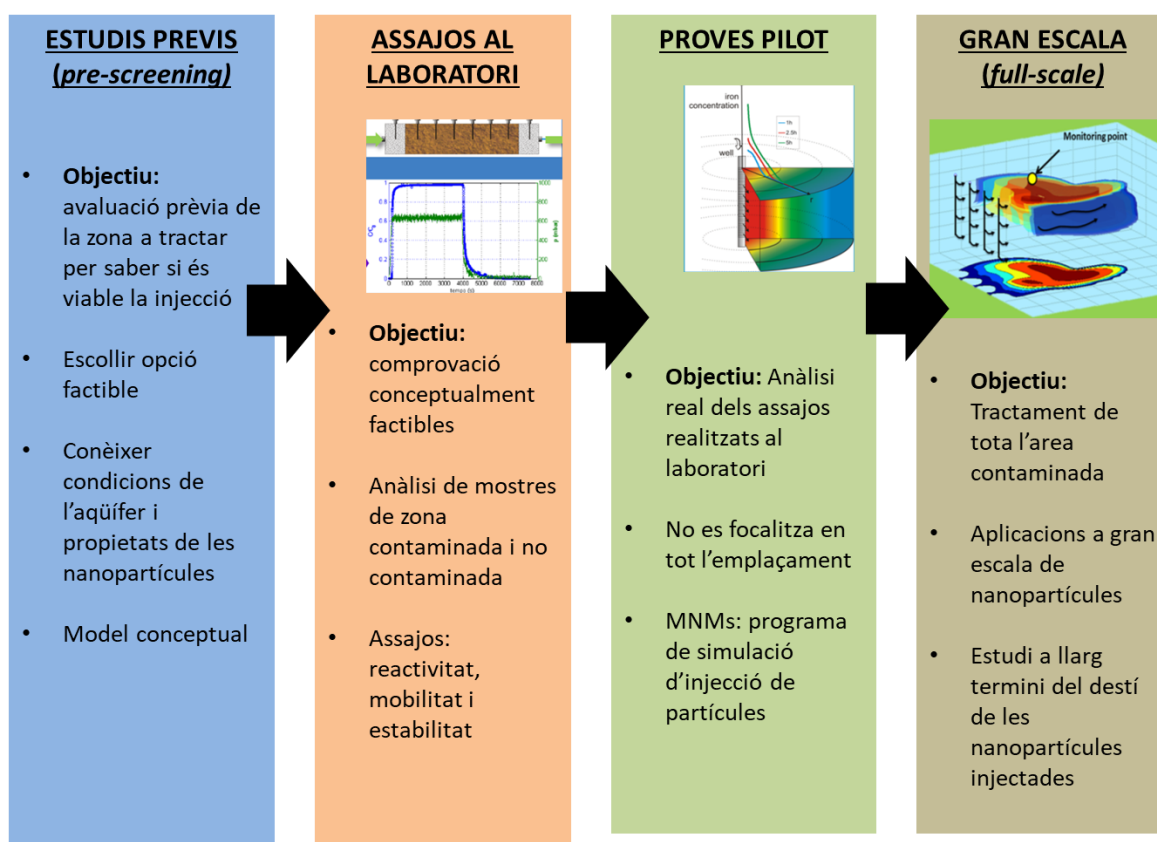


Fig. 3.1. Fases de la metodologia per al tractament de contaminants. Elaboració pròpia

3.3.1. Estudis previs o (*pre-screening*)

En primer lloc, abans d'escollir la nano-remediació com a eina de tractament d'un aquífer contaminat, és necessari efectuar una avaluació prèvia, que ens permeti saber que aquest tipus de tecnologia s'adapta a l'objectiu principal en la zona determinada on s'ha d'actuar. En aquesta etapa, (*pre-screening*), s'ha de decidir si la nano-remediació és, com a mínim teòricament, una opció factible i que permeti millorar els mètodes de recuperació més convencionals. En aquesta fase, s'han de prendre un gran nombre de decisions, algunes de les quals requereixen una visió de la mobilitat de les NPs en funció de les condicions de l'aquífer i les propietats de la suspensió de les nanopartícules. Finalment, s'ha de prendre una decisió sobre si el disseny tècnicament optimitzat, també és econòmicament factible.

El tipus de contaminant present en un lloc determinat i les propietats hidrodinàmiques de

l'aqüífer a tractar formen part de la informació específica del lloc a descontaminar. Cal conèixer aquesta informació per tal de poder determinar un model conceptual robust del medi a tractar. La presa de decisions no es basa només en “fets” i mesures o observacions directes, sinó també en expectatives (creences), interferències (raonaments) i pronòstics quantitius. Durant el procés d'implementació de la tecnologia pilot, tota la informació necessària pot convertir-se cada cop en més detallada i específica del lloc en qüestió [14].

Les tècniques de recuperació *in-situ* han de poder supervisar els nivells de NPs *in-situ* utilitzant propietats característiques, per exemple, les seves propietats magnètiques o la seva reactivitat química mitjançant el mesurament de redox o la producció d'hidrogen en cas de nZVI [14].

A continuació dels estudis previs, es presenten tot seguit les següents tres fases de la nano-remediació: laboratori, planta pilot i gran escala (Figura 1).

3.3.2. Assajos al laboratori

Després d'haver analitzat la fase d'estudis previs i haver proposat un tipus de NP comercialment disponible, per al tractament d'un tipus de contaminant, s'inicia la segona fase: els assajos al laboratori. L'objectiu és comprovar que la pràctica realitzada en assajos al laboratori és conceptualment factible, abans de ser implementada en l'aqüífer corresponent.

En aquesta fase es prenen mostres de l'aigua subterrània de la zona contaminada (tant amb el contaminant com sense el contaminant) i es porten al laboratori per a la seva anàlisi. La mostra s'analitza per tal de conèixer la quantitat de contaminants i les característiques del medi (pH, potencial redox, força iònica, ions).

Es realitzen assajos de reactivitat i mobilitat per saber el tipus i la concentració de NPs que es necessita per a cada tractament. És una fase de simplificació de la realitat, és a dir, es realitzen assajos que pretenen simular el comportament de les NPs amb el contaminant en condicions reals per poder controlar millor els resultats. S'analitzen diferents paràmetres i es proven tot un seguit de materials per veure quins tenen més bones propietats.

La simulació de les condicions de camp a través de les proves de reactivitat al laboratori és una pràctica comuna i permet conèixer la reactivitat general de la NP amb el contaminant objectiu. Tot i això, la informació que se'n pot extreure sovint és limitada ja que l'experiment

només ens visualitza una imatge puntual i a petita escala del lloc. Aquestes proves de reactivitat ens permeten tenir la informació de l'interval de velocitats de reacció entre el contaminant i les partícules reactives, els productes i subproductes esperats i també el temps de vida de les partícules reactives. Les velocitats de reacció determinades permeten fer un *screening* sobre diferents alternatives, tot i que no són necessàriament representatives de les que s'obtindran a l'emplaçament. Amb aquestes dades i juntament amb les eines de modelatge, es pot estimar la massa d'entrada del component NP reactiu.

Quant als assajos de mobilitat, cal destacar que s'han de realitzar els experiments en el laboratori amb les condicions semblants a les de la zona contaminada. Els tipus d'assajos es poden enfocar al procés d'injecció de NPs o al procés de mobilitat, un cop són a l'aqüífer. Els experiments, en general, consisteixen en la injecció de NPs a través d'una columna de laboratori en un medi porós, la mesura de les NPs a la sortida de la columna o bé la distribució dins de la columna i la modelització dels resultats per conèixer el comportament de la interacció de les NPs amb el medi porós. Generalment, s'utilitza sorra per simular el medi porós a escala de laboratori. Les proves del laboratori s'han d'efectuar d'acord amb els paràmetres hidrogeoquímics i hidrogeològics representatius del focus contaminat. A més a més, per al disseny de les proves de mobilitat, es necessita conèixer la velocitat del flux d'aigua subterrània, la conductivitat hidràulica i la porositat del medi, informació necessària per aplicar en la tecnologia utilitzada per al procés d'injecció de les NPs.

Un altre dels punts claus en aquesta fase és l'estudi de l'estabilitat de la suspensió de les nanopartícules. Es poden realitzar assajos de sedimentació que mesuren els paràmetres com és el potencial zeta, que mesura la magnitud de la repulsió o atracció electrostàtica entre les diferents partícules i, per tant, la possibilitat de coagulació un cop entren al medi. L'estudi de la dependència amb el pH i la força iònica d'aquest paràmetre pot ser un tret fonamental que determinarà si cal afegir additius que millorin l'estabilitat, ja sigui perquè augmentin la viscositat del medi o bé perquè corregeixin els efectes electrostàtics de les NPs.

3.3.3. Proves pilot

En la tercera fase, es fan les proves pilot que consisteixen en realitzar una petita prova amb una quantitat de suspensió de NPs (ex: 25 m³ [15]) en una part de la zona contaminada per tal de comprovar l'efectivitat de la solució, però no per eliminar tota la contaminació.

L'objectiu principal d'aquesta fase consisteix en analitzar si funcionen els assajos realitzats al laboratori, és a dir, passar de l'escala de laboratori a escala real, encara que aquesta sigui una petita part de la zona contaminada.



Fig. 3.2. Pou d'injecció per a dur a terme les proves pilot (Font: [16])

En les aplicacions de camp, les nanopartícules en suspensió sovint s'injecten al subsòl mitjançant pous o sistemes d'injeccions de pressió directa (*direct push*), generant un flux radial a partir de l'eix del pou d'injecció on la velocitat disminueix amb la distància des del punt d'injecció (Figura 3.2). Una vegada han estat injectades en el subsòl, els paràmetres de mobilitat horitzontal de les aigües subterrànies representen un paper important.

A més dels pous d'injecció, el muntatge de nano-remediació també consta de diferents pous de control, que tenen l'objectiu d'analitzar les mostres periòdicament per poder observar el procés d'eliminació i reducció dels contaminants i comprovar que són deguts a l'efecte de les NPs i no a la variació de la qualitat de l'aigua. Un exemple de configuració senzilla pot ser la de la Figura 3.3. amb 3 pous d'injecció i uns quants pous de control en el sentit d'avenç de l'aigua subterrània.

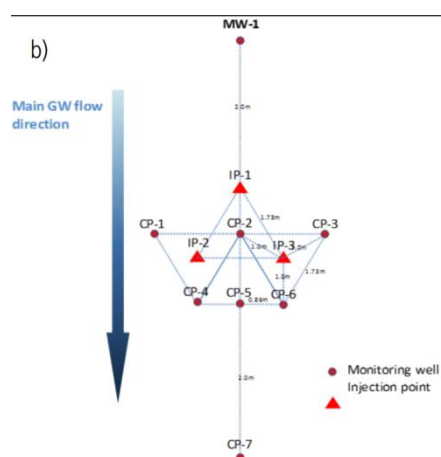


Fig. 3.3. Disposició del punt d'injecció i monitoratge de la prova pilot realitzada a Nitrastur, Espanya (Font: [15])

3.3.4. Aplicació a gran escala (*full-scale*)

Finalment, l'última escala de la metodologia és l'aplicació de la nano-remediació a gran escala (*full-scale*). L'objectiu principal d'aquesta última fase consisteix en la neteja de tota l'àrea contaminada i de l'aqüífer. La quantitat de NPs injectades i els punts per on s'injecten s'han d'adaptar a la direcció de l'aigua subterrània, a la velocitat i a les propietats dels elements que conformen el medi. Generalment, es realitzen nombroses injeccions i es requereix de força temps per a l'estudi i anàlisi de la descontaminació.

La quantitat (kg) de nanopartícules que s'introdueixen és una decisió que es pren d'acord amb les avaluacions teòriques prèvies i assajos previs, així com els càlculs confirmats en els assajos realitzats al laboratori i en les proves pilot portades a terme anteriorment. Una primera estimació de la massa total requerida es pot realitzar a partir de càlculs estequiomètrics amb factors de seguretat per les reaccions que es tenen en compte i l'heterogeneïtat de la distribució de contaminants i aqüífers. La decisió final en la quantitat de massa només es pot prendre en funció de l'efecte (èxit) de les injeccions reals (pilot o *full-scale*) que es porten a terme en un lloc determinat.

Per al disseny del sistema de tractament es tenen en compte les següents característiques:

- Paràmetres amb l'objectiu de la recuperació (concentració de contaminant, superfície, massa de NPs)
- Forma predominant i distribució dels contaminants en l'aqüífer
- Forma predominant de la contaminació
- Previsió del moviment de les partícules per determinar la zona i la situació exacta dels pous de control
- Quantitat estimada en (kg) i dosi de nanopartícules

Al llarg d'aquest treball s'estudiarà l'aplicació a gran escala de les nanopartícules, concretament pel que fa al tractament i descontaminació de les aigües subterrànies localitzades relativament a prop dels ecosistemes aquàtics.

3.4. Nanopartícules utilitzades per a la injecció

L'ús de les nanopartícules injectades per al tractament d'aigües subterrànies i aigües residuals ha crescut substancialment en els darrers anys. Els productes que contenen NPs estan àmpliament disponibles al mercat, on s'espera que hi hagi un creixement en els pròxims anys, fet que pot comportar la difusió de grans quantitats de nanopartícules en l'entorn. Tot i això, malgrat el seu gran potencial tecnològic i la capacitat per a la descontaminació, les NPs també poden representar un risc important per a les aigües subterrànies, en gran part, desconegut [17].

Segons Kahn, a l'any 2009, la situació sobre l'ús dels tipus de nanopartícules per al tractament de les zones contaminades es trobava amb uns valors d'un 29% de nanopartícules bimetàl·liques (BNP), 9% d'emulsions de ferro (eZVI), un 2% de nano òxids i 60% de ferro zero-valent (nZVI) (Figura 3.4).

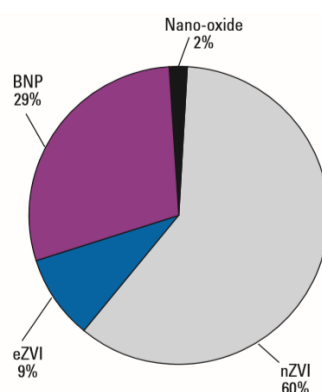


Fig. 3.4. Situació d'ús de les nanopartícules l'any 2009. (Font:[1])

En primer lloc, les nanopartícules bimetàl·liques (BNP) estan formades per dos elements metàl·lics diferents ja que tenen unes millors propietats electròniques, magnètiques i òptiques per l'aplicació específica. A més, la combinació de dos metalls diferents comporta una millora de les propietats que tenen cadascun dels metalls per separat. En comparació amb les que només estan formades per un metall, les nanopartícules bimetàl·liques presenten una estructura més complexa i depenen del sistema en què s'utilitzin [18].

En segon lloc, les emulsions de ZVI, eZVI són un tipus de nanopartícules que contenen partícules de ferro a l'aigua envoltades d'una capa líquida d'oli. L'eZVI està format per oli vegetal biodegradable, aigua i ferro zero-valent, nZVI.

En tercer lloc, els nano òxids són una classe de nanopartícules molt importants que tenen una gran quantitat de propietats i amb una àmplia gamma d'aplicacions. Gràcies a la seva baixa toxicitat, a la seva estabilitat química i la seva disponibilitat, els nano òxids tenen un paper principal en moltes àrees d'aplicacions tecnològiques. A més, els nano òxids han estat introduïts com a productes comercials en diverses aplicacions en àrees com l'electrònica, l'òptica, la biomedicina, la cosmètica, entre d'altres [19]. Dintre dels nano òxids, els òxids de ferro (hematita, magnetita, goethite) són unes nanopartícules que s'utilitzen per a la recuperació de zones contaminades, principalment per contaminants orgànics i inorgànics. Tot i això, també són efectius per als metalls pesants tòxics.

Finalment, la nanopartícula més utilitzada, amb un 60% (Figura 3.4), és el nZVI. L'ús del ferro zero-valent (nZVI) s'ha incrementat considerablement en l'última dècada gràcies a la

seva gran capacitat per tractar contaminants de les aigües subterrànies contaminades, a la seva elevada reactivitat i el seu cost relativament baix comparat amb les altres nanopartícules. Tot i això, el seu ús també ha provocat un risc potencial a causa de la gran quantitat injectada en les aigües subterrànies [20].

A banda de les nanopartícules comentades anteriorment, també s'està investigant l'òxid de grafè per a la recuperació d'aigües. L'òxid de grafè està compost de carboni i consta d'un gruix nanomètric. Aquesta nanopartícula és utilitzada per a diverses aplicacions, com per exemple: en la biomedicina i en l'electrònica. Recentment, diversos estudis han demostrat que l'òxid de grafè pot eliminar amb èxit diversos contaminants orgànics i metalls pesants en les aigües contaminades. Aquests estudis també han permès obrir un nou camp d'aplicacions centrades en el tractament d'aigües residuals i per al tractament *in-situ* d'aqüífers contaminats. En el procés d'injecció aquestes nanopartícules es dispersen de forma estable en tot el volum de zona contaminada i requereixen d'un control de la seva mobilitat en el medi porós [21].

Una altra nanopartícula amb potencial per al tractament d'aigües subterrànies són els nanotubs de carboni (CNTs) (*carbon nanotubes*). Aquest nanomaterial resulta ser molt eficient a l'hora de l'eliminació de contaminants. Gràcies a les seves propietats com la conductivitat elèctrica i la seva estructura formada per petites capes s'ha pogut demostrar que són uns bons adsorbents i permeten eliminar tot tipus de contaminants. Un dels principals problemes que tenen els CNTs és la seva agregació en el medi natural, ja que limita els llocs on els nanotubs de carboni poden arribar. Finalment, per tal de millorar la seva dispersió, es pot modificar la seva superfície augmentant la seva capacitat d'eliminació de contaminants [22].

Havent presentat els nanomaterials més utilitzats en el tractament de les aigües subterrànies contaminades, aquest treball se centrarà en l'estudi de les nanopartícules d'òxids de ferro i en les de ferro ja que són els materials més utilitzats i dels que es té una major experiència en la recuperació de les aigües subterrànies.

D'una banda, les nanopartícules d'òxids de ferro són uns materials que s'empren per al tractament de focus contaminats per elements orgànics i inorgànics. Aquestes nanopartícules han demostrat que són eficaces en l'adsorció i la immobilització de metalls tòxics, així com també permeten tractar nombrosos compostos contaminants. Destaquen d'aquest grup de nanopartícules: hematita, magnetita i goethite com a exemples d'òxids de

ferro.

Aquestes nanopartícules presenten una reactivitat persistent, principalment a causa de la seva estabilitat en condicions ambientals atípiques, ja que permeten mantenir una gran superfície disponible per a les reaccions. A més, l'estabilitat és una propietat a tenir en compte, ja que permet que les nanopartícules d'òxid de ferro contactin amb el contaminant i creïn una barrera de filtració davant dels metalls pesants tòxics. Recentment, s'ha demostrat que el recobriments orgànic de la superfície de les partícules redueix la seva toxicitat, per tant, en diferents estudis s'han sintetitzat nanopartícules d'òxid de ferro recobertes per al tractament d'aigües contaminades.

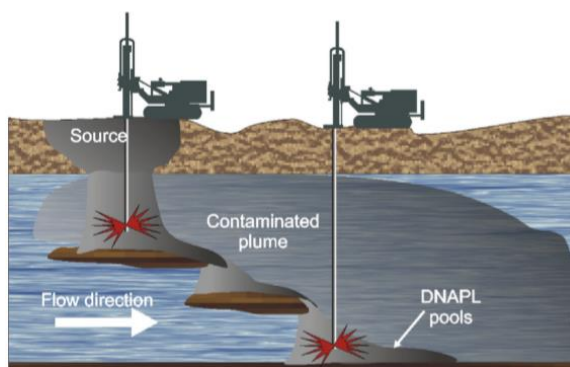


Fig. 3.5. Tractament mitjançant nZVI (Font: [23])

D'altra banda, en la darrera dècada el desenvolupament de partícules de ferro zero-valent (nZVI) és un dels exemples dels grans avantatges que ha comportat l'augment de l'ús de les nanopartícules per al tractament del sòl i de les aigües subterrànies. L'ús del nZVI per a la degradació d'un ampli ventall de contaminants químics, inclosos els clorats dissolts, ha tingut un gran creixement principalment a causa de la seva àmplia gamma d'aplicacions i pel seu grau elevat de reactivitat. La forma més bàsica del ferro zero-valent (nZVI) consisteix en nanopartícules de ferro, $\text{Fe}(0)$, amb unes dimensions individuals inferiors a 100 nm [5]. A causa de la seva mida nanomètrica, les nanopartícules de nZVI han incrementat la superfície reactiva en comparació amb les nanopartícules de ferro més grans, fet que ha comportat una millora de les reaccions amb els contaminants [24].

Diferents estudis experimentals i aplicacions a gran escala han demostrat que l'augment de la superfície específica que caracteritza el nZVI dona lloc a una reactivitat més elevada.

L'alta reactivitat de les nanopartícules de nZVI no és suficient per assegurar un tractament efectiu, és a dir, es necessiten tenir en compte unes altres característiques molt importants. Aquestes característiques són: l'estabilitat de les partícules, la mobilitat en les aigües subterrànies i la longevitat en les condicions en les quals es troben les nanopartícules, un cop s'han injectat. Per tal de millorar l'eficàcia del tractament dels aquífers, les partícules de ferro han de romandre en suspensió el temps suficient per permetre la seva preparació, manipulació i injecció. A més a més, han de tenir una mobilitat suficient per tal de ser transportades al voltant del punt d'injecció. Tot i això, diversos estudis recents han demostrat que el ferro zero-valent és poc mòbil i també poc estable, tant en estudis de laboratori com en proves a escala de camp degut a la seva fàcil oxidació [23].

Pel que fa a la mobilitat de les partícules de ferro s'ha estat investigant majoritàriament a escala de laboratori, en proves transport en columnes (Figura 3.5). Els assajos de nZVI no estabilitzats presenten una mobilitat molt reduïda en els medis porosos, en canvi aquells assajos on es modifica la superfície de les nanopartícules resulten ser significativament molt més exitosos en la mobilitat.

Finalment, s'ha qüestionat si la introducció d'aquestes nanopartícules pot suposar un risc per al medi. Aquest efecte contraproductiu es deu bàsicament a incerteses sobre l'impacte sobre la salut humana i en el risc que pot provocar la injecció de nanopartícules en els ecosistemes aquàtics. De fet, només uns quants estudis han investigat el risc que pot presentar l'ús del nZVI, incloent un nombre molt reduït d'estudis sobre toxicitat i d'ecotoxicitat del potencial de la nanopartícula nZVI per provar efectes adversos en els ecosistemes aquàtics [5]. L'annex V detalla aquests aspectes.

L'ús del ferro i els seus òxids com a agents per a la recuperació d'aigües subterrànies és una de les més importants, tal i com ja s'ha explicat anteriorment. En l'Annex- I s'hi pot trobar un seguit de nanopartícules comercials de ferro i d'òxids de ferro que es poden utilitzar per a la injecció i el tractament de les zones contaminades.

3.5. Anàlisi d'exemples d'aplicació de NPs a escala pilot i a gran escala

A continuació es presenta una anàlisi basada en els casos d'estudi publicats pel projecte europeu NanoRem, els estudis realitzats pel projecte europeu REGROUND i els casos

d'estudi publicats per la companyia NANOIRON.

L'objectiu principal de l'anàlisi dels articles, tant del NanoRem com del REGROUND, és poder extreure quines són les variables que influeixen, és a dir, que afecten no només a les pròpies nanopartícules en la seva funció de la descontaminació del medi tractat, sinó també pel que fa a la seva mobilitat i reactivitat amb el medi en contacte, ja que seguint aquest camí d'estudi es podrà realitzar un índex de probabilitat.

NanoRem és un projecte de recerca finançat a través de "European Union Seventh Framework Programme". El projecte NanoRem es focalitza en facilitar que la nanotecnologia sigui pràctica, segura, econòmica i fàcilment explotable per a la recuperació *in-situ*. El projecte va ser dissenyat amb la finalitat de poder desbloquejar el potencial dels processos de la nano-remediació des d'una escala de laboratori fins a aplicacions de l'usuari final. A més a més, va donar suport a l'ús apropiat de la nanotecnologia en restauració de sòls i aigua, i, també, al desenvolupament d'un coneixement a escala mundial per tal de beneficiar un gran nombre d'usuaris de la UE en el sector ambiental [12]. Del projecte europeu NanoRem, s'ha realitzat l'anàlisi de cinc casos d'estudi focalitzats en les aplicacions de les proves pilot.

REGROUND és un projecte europeu (LIFE) que té l'objectiu de recuperar els aqüífers d'aigües subterrànies contaminades mitjançant la injecció de nanopartícules d'òxid de ferro (nano-goethite). Aquest projecte tracta principalment l'As, així com també altres contaminants principals de les aigües subterrànies (Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Ni, Zn). El principal objectiu d'aquest projecte és immobilitzar els contaminants metàl·lics mitjançant la injecció de nanopartícules per tal de tractar la zona contaminada i poder mitigar els riscos que generen aquestes contaminacions per als humans i per als ecosistemes aquàtics [13]. D'aquest projecte europeu, l'anàlisi s'ha centrat en els casos d'estudi de les proves pilot i en les aplicacions a gran escala.

NANOIRON és una companyia dedicada a la producció de nanopartícules ferro zero-valent (nZVI) i a l'aplicació d'aquestes nanopartícules en el tractament d'aigües subterrànies. A més, aquesta companyia tecnològica també se centra en el desenvolupament de noves aplicacions de les nanopartícules de ferro. D'aquesta companyia s'han analitzat els casos d'estudi que fan referència a l'aplicació a gran escala.

Tots aquests casos d'estudi es poden classificar en dues categories diferents: les proves

pilot i les aplicacions a gran escala. L'objectiu de l'anàlisi d'aquests casos d'estudi consisteix en entendre els mecanismes de funcionament de les aplicacions i identificar quines són les característiques més importants a tenir en compte de totes les que es presenten en els casos d'estudi.

3.5.1. Proves pilot

Els butlletins de NanoRem publicats per CL:AIRE descriuen aspectes pràctics de la investigació que tenen aplicació directa a la caracterització, supervisió i tractament de sòls i aigües subterrànies utilitzant nanopartícules [12].

Per tal de recopilar aquesta recerca en les proves pilot anomenades anteriorment, s'ha realitzat una taula, que es troba en l'Annex - II on s'hi recullen les dades i aspectes més importants de les característiques comunes que s'hi poden trobar en els casos d'estudi publicats.

Pel que fa als aspectes qualitatius de la taula de l'Annex - II, el primer dels elements a tractar és la descripció del medi on es realitzen les diferents proves pilot. D'una banda, es troba el lloc on se situa l'estudi. Els butlletins números 7 [25] i 8 [26], se situen a la República Txeca, concretament a Usti nad Labem. El cas d'estudi número 9 [27] se situa en unes instal·lacions de Solvay, al nord de Suïssa. L'article número 10 [16] se situa a Balassagyarmat, Hongria i finalment, el butlletí número 12 [15] se situa a Astúries, Espanya. D'altra banda, un dels aspectes més importants a tenir en compte és la descripció geològica del medi on se situen les proves pilot. Pel que fa als casos d'estudi números 7 i 8, consisteix en sorra i grava quaternària amb un gruix aproximadament de 10 m per sota de la superfície per l'aquífer de fang. La descripció del cas d'estudi número 9 consisteix en una zona formada per sediments al·luvials il·limitats de sorra i grava, on també són abundants les pedres i els rocs. Pel que fa a l'article número 10, se'ns descriu una capa de grava per damunt de roca ferma. Per últim, en el cas d'estudi número 12, situat a la Comunitat Autònoma d'Astúries, descriu l'emplaçament on s'hi pot trobar roques calcàries, pissarra i diferents capes de carbó. A més a més, també s'hi pot trobar sediments al·luvials. La zona on es realitza la injecció forma una superfície d'uns 26 m² entre els pous d'injecció i els pous de control, tots ells situats en forma de triangle per tal de maximitzar la distribució de nZVI a sota la superfície (Figura 3.3.) [15].

Un altre aspecte a tenir en compte a l'hora de parlar del medi on se situen les proves pilot

és la distància des del focus contaminat fins al riu més proper. La importància d'aquest fet recau en el moviment i transport de les nanopartícules, que han estat introduïdes en el medi amb l'objectiu d'eliminar els contaminants, i que circulen per les aigües subterrànies fins a arribar a l'aigua superficial del riu, provocant així una contaminació i uns danys potencials en el medi que són objecte d'estudi d'aquest treball. Finalment, una característica comuna que trobem en aquests cinc articles NanoRem és que en totes les zones on se situen les proves pilot, anteriorment hi havia situada una indústria que fabricava un tipus de producte que, al llarg dels anys, ha provocat una contaminació al subsòl arribant així a les aigües subterrànies. Per exemple, en el cas d'estudi número 12 [15] hi trobem que abans hi havia una fàbrica de fertilitzants que utilitzava pirites amb arsènic, o per exemple al butlletí número 9 [27] hi trobem que fins l'any 2004 hi funcionava una planta d'electròlisi de clor-alcalí de cèl·lules de mercuri que fabricava compostos orgànics clorats.

A continuació, d'acord amb els casos d'estudi analitzats en referència a les proves pilot pel que fa al projecte NanoRem i al projecte REGROUND, es presenten quines són les nanopartícules injectades en cadascun dels casos d'estudi.

3.5.2. Materials per al tractament de l'aigua subterrània en les proves pilot analitzades

Una característica important en la descontaminació de l'aigua subterrània és el tipus de nanopartícules utilitzat per al tractament. En tots els casos d'estudi, tant del NanoRem com del projecte REGROUND, s'estudien els resultats de l'aplicació de nanopartícules en el medi aquós subterrani amb la finalitat de descontaminar l'aigua subterrània.

En el marc del projecte NanoRem, a causa de la contaminació específica, s'opta per una nanopartícula específica i adient, és a dir, que pugui reaccionar amb el contaminant i d'aquesta forma reduir la contaminació del focus. S'observa que en el primer cas d'estudi, s'utilitza ferro zero-valent (nZVI), en concret els productes comercials NANOFER 25S i el NANOFER STAR.

En l'article número 8 [26] s'utilitza la Nano-Goethite, que és òxid de ferro modificat per unes substàncies húmiques, desenvolupades a Helmholtz Centre Munich i per la University of Duisburg-Essen. Aquesta nanopartícula va ser subministrada com una suspensió aquosa. Pel que fa al cas número 9 [27], que se situa a Suïssa, el nZVI utilitzat per a la prova va ser ferro en suspensió, (FerMEG12). En el cas d'estudi número 10 utilitzen nanopartícules de

carbo-ferro. Carbo-ferro és una pols estable a l'aire desenvolupada a Helmholtz Center for Environmental Research-UFZ i disponible comercialment per SciDre GmbH. Aquest nanocomposite consisteix en col·loides de carboni que en el seu interior s'han dopat amb estructures de ferro (*Carboiron*) i es poden utilitzar per eliminar contaminants orgànics halogenats o metalls pesants a les aigües subterrànies. Finalment, en el cinquè article també utilitzen ferro zero-valent (nZVI), concretament el NANOFER STAR [28].

El tractament de la zona contaminada mitjançant la metodologia de la injecció es realitza amb l'objectiu d'erradicar i eliminar els contaminants d'aquell focus. Totes cinc proves pilot, analitzades en els butlletins NanoRem, se situen en zones on antigament hi havia una fàbrica, fet que havia provocat l'abocament de certs contaminants. Aquests contaminants són majoritàriament hidrocarburs clorats (CHCs): hexacloroetà (HCA), percloroetilè (PCE) i el tricloroetilè (TCE). Aquests es troben en els casos d'estudi 7,9 i 10. En canvi, en l'article número 8 s'hi troben compostos de benzè, toluè, etilbenzè i xilè (BTEX). L'arsènic (As) o també com a As(V) i As(III) es troben en el cas d'estudi número 12, a Astúries.

A més del projecte Europeu NanoRem, també s'han analitzat dos casos d'estudi en el marc de les aplicacions de les proves pilot, que fan referència al projecte europeu REGROUND.

En relació al projecte REGROUND, les dues proves pilot que es van realitzar en dos aqüífers contaminats (Barreiro, Portugal i Astúries, Espanya) tenien l'objectiu del tractament de metalls pesants en les aigües contaminades. A Barreiro s'hi va observar que, mitjançant una modificació en la mida de les nanopartícules, es va millorar l'estabilitat de les suspensions injectades. Pel que fa al jaciment espanyol, el problema principal era l'heterogeneïtat de l'aqüífer. Per aquest motiu, es va planificar una presa de dades més elaborada, que incloïa la mesura de la permeabilitat a diferents profunditats. Tota la informació extreta de les dues proves pilot va ser analitzada i aplicada al model en 3D MNMs, desenvolupat pel Politecnico de Torino.

En totes dues proves pilot les nanopartícules d'òxid de ferro van ser les utilitzades per a la injecció i el tractament dels focus contaminats. Abans de la injecció, durant el procés i durant quatre mesos després es van prendre i analitzar mostres d'aigua subterrània per conèixer fins a quin nivell de l'aqüífer van baixar les nanopartícules i cap a quina zona es van moure. A més, també es va estudiar quin va ser el grau de reducció dels metalls pesants contaminants, principalment Zn i As.

A partir de les dues injeccions pilot realitzades pel projecte REGROUND, es va obtenir més informació sobre les característiques de cada zona contaminada, així com el destí de les nanopartícules injectades i la seva eficiència en el tractament dels metalls pesants. Tota aquesta informació va ser utilitzada posteriorment per poder dissenyar l'aplicació a gran escala que es va desenvolupar un any després en aquests dos aqüífers [29].

A continuació es presenta una taula que relaciona i resumeix cada contaminant amb les nanopartícules utilitzades per al seu tractament corresponent, fent referència als dos projectes analitzats, NanoRem i REGROUND.

Taula 3.1: Nanopartícules utilitzades corresponent en cada cas d'estudi per al tractament del contaminant específic

Cas d'estudi	NPs	Contaminant
NanoRem 7 [25]	nZVI: NANO FER 25S, NANO FER STAR	Hidrocarburs clorats (CHC): percloroetilè (PCE), tricloroetilè (TCE), hexacloroetà (HCA)
NanoRem 8 [26]	Òxid de ferro: Nano- Goethite	Compostos (BTEX): benzè, toluè, etilbenzè i xilè
NanoRem 9 [27]	nZVI: FerMEG12	Hidrocarburs clorats (CHC): percloroetilè (PCE), tricloroetilè (TCE), hexacloroetà (HCA)
NanoRem 10 [16]	Carbo-ferro (<i>carbo-iron</i>)	Hidrocarburs clorats (CHC): percloroetilè (PCE), tricloroetilè (TCE), dicloroetilè (DCE)
NanoRem 12 [15]	nZV:, NANO FER-STAR	Arsènic (As)

3.5.3. Gran escala (*full-scale*)

En aquest apartat s'analitzaran un conjunt d'articles publicats per la companyia NANO IRON Future Technology i realitzats a la República Txeca que es focalitzen en la quarta fase esmentada en la metodologia de tractament de les aigües subterrànies: l'aplicació a gran escala. A més, també s'han analitzat dos articles publicats l'any 2017 pel projecte

europèu REGROUND, el qual també s'especialitza en l'aplicació a gran escala.

En els tres articles NANO IRON [30], [31], [32] s'utilitza el nZVI, que s'aplica a través de petits pous d'injecció per provocar un mínim impacte negatiu en l'ecosistema. A causa de la seva mida nano i una estabilització superficial, les nanopartícules injectades es dispersen en tota la zona contaminada afavorint les reaccions d'oxidació-reducció (redox) amb els contaminants dissolts a les aigües subterrànies.

Pel que fa als casos d'estudi del projecte REGROUND s'empren les nanopartícules d'òxid de ferro (nano-goethite). Les injeccions es van realitzar en els mateixos aqüífers contaminats, on prèviament s'hi havien realitzat unes proves pilot. Les nanopartícules utilitzades per al tractament es van diluir amb aigua abans de ser injectades. A continuació, s'hi va injectar Calci, Ca, per tal d'assegurar la immobilització de totes les nanopartícules i poder descontaminar l'aqüífer dels metalls pesants. Durant la injecció es van prendre mostres de les aigües subterrànies mitjançant eines d'anàlisi d'alta precisió amb l'objectiu de controlar els efectes de les nanopartícules amb els contaminants [29].

Tot seguit es presenta una taula on es recull cada cas d'estudi amb els seus contaminants i les nanopartícules que s'han utilitzat per a la recuperació.

Taula 3.2: Nanopartícules utilitzades corresponent en cada cas d'estudi per al tractament del contaminant específic

Cas d'estudi	NPs	Contaminant
NANO IRON (Kara Trutnov site) [30]	Ferro zero-valent (nZVI), NANO FER 25S	Hidrocarburs clorats (CHCs) i crom hexavalent Cr ⁶⁺
NANO IRON (Písecná site) [31]	nZVI, suspensions de NANO FER 25S i NANO FER STAR	CHCs
NANO IRON future technology (Svratka site) [32]	nZVI: suspensions aquoses de NANO FER STAR DC	CHCs
REGROUND (Barreiro, Portugal) [13]	Òxid de ferro, (nano-goethite)	As i Zn

REGROUND (La Felguera, Espanya) [29]	Òxid de ferro, (nano-goethite)	As i Zn
---	--------------------------------	---------

De l'aplicació a gran escala se'n pot extreure que es confirmen els resultats esperats i l'alta eficiència d'aquest mètode després de les proves pilot. Com és una aplicació a gran escala, les quantitats de nanopartícules són molt més elevades en comparació amb les quantitats analitzades anteriorment en les proves pilot. A més a més, també es pot observar que hi ha un augment en la superfície a tractar, ja que en aquest cas l'objectiu és la recuperació del total de la zona contaminada. No obstant això, en tots tres articles, una vegada analitzades les mostres de contaminants i haver-ne observat la seva reducció, és necessari continuar amb el procés de tractament en la zona contaminada, ja que hi ha un risc de contaminació de noves fonts o simplement per la proximitat a una font d'aigua potable **[30]**.

Per tal de dur a terme aquesta recerca, s'ha realitzat una taula on s'hi recullen les dades i els paràmetres comuns més característics que es poden trobar en els articles publicats. Aquesta taula es troba en l'Annex - II.

4. Estudi i modelització de la injecció de NPs en aigües subterrànies

En el següent apartat es descriuen les variables i els paràmetres més importants en relació a la injecció de les nanopartícules i el seu transport durant la injecció. L'elecció d'algunes de les variables ha estat realitzada d'acord amb l'anàlisi feta a partir dels articles de les proves pilot i dels articles de les injeccions de nanopartícules a gran escala. S'ha analitzat el treball [6] en el qual es proposa un model 3D amb geometria radial cilíndrica per explicar el moviment de la suspensió en el subsòl. El model es basa en els resultats de les proves de transport en columnes de laboratori per a la simulació de la injecció a gran escala de MZVI (ferro zerovalent microscòpic).

El programari MNMs 2018 permet aplicar aquest model i s'ha utilitzat per veure quines són les variables i quins són els resultats obtinguts, d'acord amb el model de geometria radial. Juntament amb aquests dos exemples, també s'ha analitzat l'experiment pilot d'injecció de nano-goethita (HA-GoeNPs) [33]. L'objectiu principal és conèixer quina és la concentració final de nanopartícules en les aigües subterrànies sota el punt d'injecció, un cop han estat injectades.

Simulació de la injecció 3D de partícules de MZVI ([6] i MNMs 2018)

Per il·lustrar el tema s'exposen els models de mobilitat de partícules en la zona d'injecció basats en resultats d'una injecció de MZVI [6] a mode d'exemple. Les partícules MZVI presenten una forma esfèrica, amb mida nominal de 0,7 a 1,8 μm . Juntament amb el MZVI, també s'utilitza la goma de guar (*guar gum*) de 1,5, 3 i 4 g/l, com a estabilitzador de les suspensions de MZVI. En la simulació es considera com a medi d'injecció sorra formada per petits grans amb una forma arrodonida i amb una mida nominal de 0,3-0,8 mm. La porositat inicial del medi considerat era de 0,26. D'altra banda, les suspensions de ferro, amb una concentració de 20 g/l i un diàmetre esfèric de 1,2 μm , es van preparar immediatament abans d'utilitzar-les amb 3 g/l d'estabilitzador. Totes les simulacions es van realitzar assumint un cabal d'entrada de 1 m^3/h en un pou de radi de 0,26 m durant 5 h, per un volum total de 5 m^3 . presenta una concentració inicial de 3 g/l. Aquestes condicions són representatives dels estudis pilot, ja comentats anteriorment.

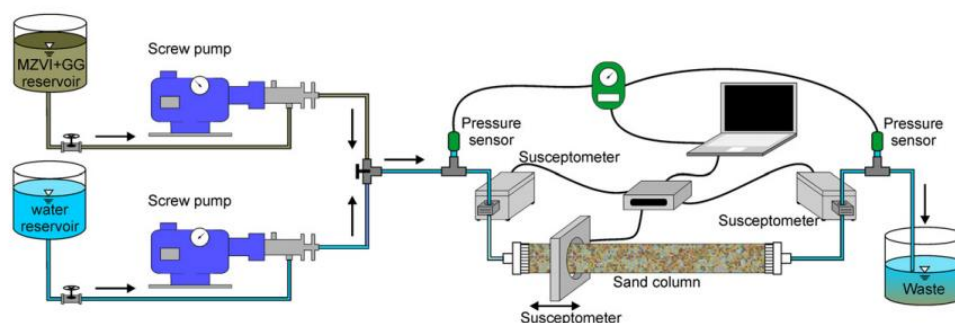


Fig. 4.2. Configuració experimental per a les proves de transport en columnes (Font: [6])

Les condicions d'aquest assaig varien en funció de la concentració de goma de guar i de la velocitat de Darcy, que depèn del radi. Per poder avaluar el comportament de les suspensions a nivell experimental, es varen realitzar proves prèvies en columna (1D). Les proves es van realitzar injectant suspensions de MZVI amb diferents concentracions de goma de guar. Es van aplicar quatre velocitats diferents amb valors de $1.1 \cdot 10^{-4}$, $4.3 \cdot 10^{-4}$, $1.2 \cdot 10^{-3}$ i $1.9 \cdot 10^{-3}$ m/s (anomenades q_1, q_2, q_3, q_4 , respectivament), que eren les esperades arrel de la simulació en diferents distàncies radials. En totes les proves es van realitzar mesures continuades de la concentració de ferro, tant a l'entrada com a la sortida de la columna, cada 1 s, mitjançant sensors fixos posicionats coaxialment amb el tub. A més, mitjançant sensors de susceptibilitat movent-se al llarg de la columna es van obtenir els perfils de concentració del ferro al llarg de tota la columna. En totes les proves es van realitzar les mesures per duplicat. En una segona part de la modelització de la injecció de les NPs, s'elabora un llistat del paràmetres més rellevants de la suspensió a injectar, del medi i de les variables finalistes que són les que tindrem en compte per avaluar aquesta part.

4.1. Models del moviment de la suspensió en la zona d'injecció

4.1.1. Flux radials de suspensió

El mètode més emprat és el de pressió directa (*direct push*) que consisteix en subministrar una pressió a l'extrem d'un pou de longitud b i radi r .

Aquesta pressió en un medi porós es tradueix a una velocitat de Darcy q segons l'expressió

$$-\nabla p = \frac{\mu_m(\dot{\gamma}_m)}{K} q \quad (\text{Eq. 4.1})$$

On K és la permeabilitat del medi (m^2) i μ és la viscositat del fluid, que depèn de la velocitat de tall del medi porós $\dot{\gamma}_m$, expressada a partir del model Cross modificat pels fluids No-newtonians (i constant pels fluids newtonians). En l'Annex – III s'hi poden trobar les equacions que relacionen els paràmetres mencionats anteriorment.

En els diferents pous d'injecció on s'hi introdueixen les nanopartícules és necessària una pressió del fluid adequada per tal de poder arribar a la profunditat indicada en un cert temps. L'evolució durant el transitori de la pressió aplicada es pot veure com depèn de la viscositat del medi (concentració de tensoactiu) i la presència de partícules (Figura 4.2.).

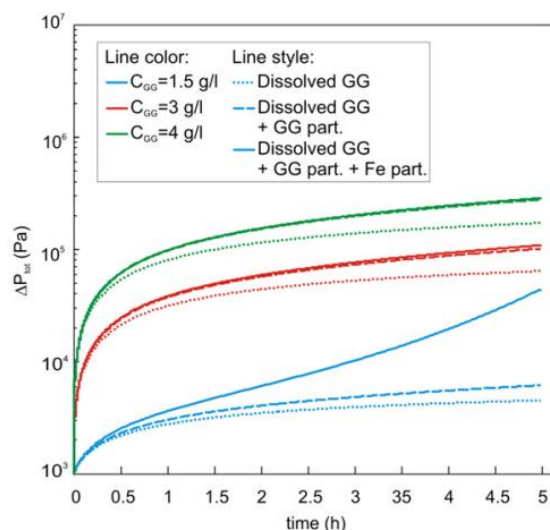


Fig. 4.2. Pressió acumulada en funció del temps per a la injecció de 20 kg/m^3 de partícules de ferro disperses en 1.5, 3 i 4 g/l de goma de guar. A mode de comparació, pressió acumulada de goma de guar sense partícules de goma de guar no resoltes (línies de punts) i amb partícules de goma de guar no resoltes, però sense ferro (línia amb guions) (Font: [6])

En la figura 4.2 s'hi pot observar l'evolució de la pressió acumulada dels tres valors de

concentració de goma de guar, l'evolució de la pressió total de les partícules de goma de guar sense ferro ni partícules polimèriques residuals sòlides, la pressió total generada per les partícules de goma de guar amb partícules residuals polimèriques dissoltes i la pressió total generada per les partícules dissoltes i residuals de goma de guar amb les de ferro.

Aquest gràfic mostra que, d'una banda, per a suspensions estables (3 i 4 g/l de goma de guar), la pressió acumulada augmenta moderadament amb el temps. D'altra banda, per a suspensions inestables (1.5 g/l de goma de guar) la pressió augmenta significativament amb el temps. Aquesta acumulació es produeix a causa del ferro retingut i s'observa un augment exponencial de la pressió en les etapes avançades de la injecció. Finalment, després d'aproximadament dues hores, es produeix un augment de la pressió acumulada, fet que indica que s'està produint una obstrucció rellevant. Si la injecció s'allarga, en condicions reals és probable que es produeixi una fractura del medi porós quan l' Δp_{tot} superi la pressió crítica de l'aqüífer.

D'acord amb el model teòric en el procés d'injecció en una geometria radial, la velocitat disminueix hiperbòlicament a mesura que augmenta la distància des del punt d'injecció, és a dir, no és constant [6]. A continuació es mostra la relació de la velocitat amb el radi.

$$q = \frac{Q}{2\pi r b} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

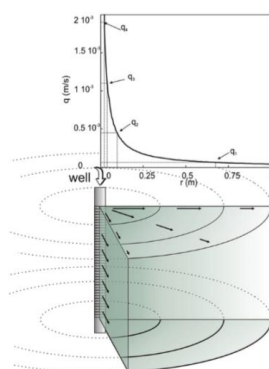


Fig. 4.3. Perfil de la velocitat en funció del radi i domini. (Font: [6])

4.1.2. Mecanismes de transport de partícules durant la injecció

Aquest model es detallarà al proper capítol, en el cas de la injecció radial. L'expressió del transport de partícules ve donada per [6]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon c_{Fe}) + \frac{\partial(\rho_b s_{Fe,1})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b s_{Fe,2})}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r q c_{Fe}) - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \varepsilon D_r \frac{\partial c_{Fe}}{\partial r} \right] = 0 \\ \frac{\partial(\rho_b s_{Fe,1})}{\partial t} = \varepsilon k_{a,1} c_{Fe} - \rho_b k_{d,1} s_{Fe,1} \\ \frac{\partial(\rho_b s_{Fe,2})}{\partial t} = \varepsilon k_{a,2} (1 + A_2 s_{Fe}^{B_2}) c \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 4.3 a, b i c})$$

On ε és la porositat, D_r és el coeficient de dispersió hidrodinàmica [m^2/s], q és la velocitat de Darcy [m/s], c_{Fe} representa la concentració de partícules (MZVI) disperses en el fluid [kg/m^3], $s_{Fe,i}$ és la concentració de partícules de MZVI en la matriu sòlida [kg/m^3] i ρ_b és la densitat del medi porós [kg/m^3]. En l'expressió 4.3 a es poden distingir els termes d'acumulació sobre l'aigua i sobre el sòlid. Els altres termes de l'expressió representen l'advecció i la dispersió de les partícules en la fase líquida.

El terme d'acumulació de partícules en sòlid (segon terme de l'equació 4.3 a) es pot basar en models d'equilibri lineals (expressió 4.3 b) o de ripening (expressió 4.3 c veure capítol següent). El terme $k_{a,i}$ és el coeficient de fixació, i el terme $k_{d,i}$ és el coeficient de despreniment. En l'equació 4.3 c, els termes A_2 i B_2 són dos coeficients que expressen com afecta la concentració de partícules a la taxa de fixació.

La velocitat de sedimentació referida a les partícules utilitzades en l'estudi, que representen unes partícules de mida gran (MZVI), està determinada per la llei de Stokes modificada:

$$v_s = \frac{1}{18} \frac{(\rho_{Fe} - \rho_f) g d_{50,Fe}^2}{\mu_m (\gamma_m)} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

On $d_{50,Fe}$ és el diàmetre mitjà de les partícules de ferro, ρ_{Fe} és la densitat de les partícules de ferro, ρ_f és la densitat del líquid de porus i μ_m la viscositat del fluid. L'augment de la velocitat de sedimentació implica un major valor de K_a .

4.1.3. Efectes de la sedimentació i obturació

La porositat del medi pot disminuir per l'evolució de l'obturació que s'experimenta amb la concentració i mida elevada de partícules d'acord amb el gràfic que es mostra en la figura 4.4.

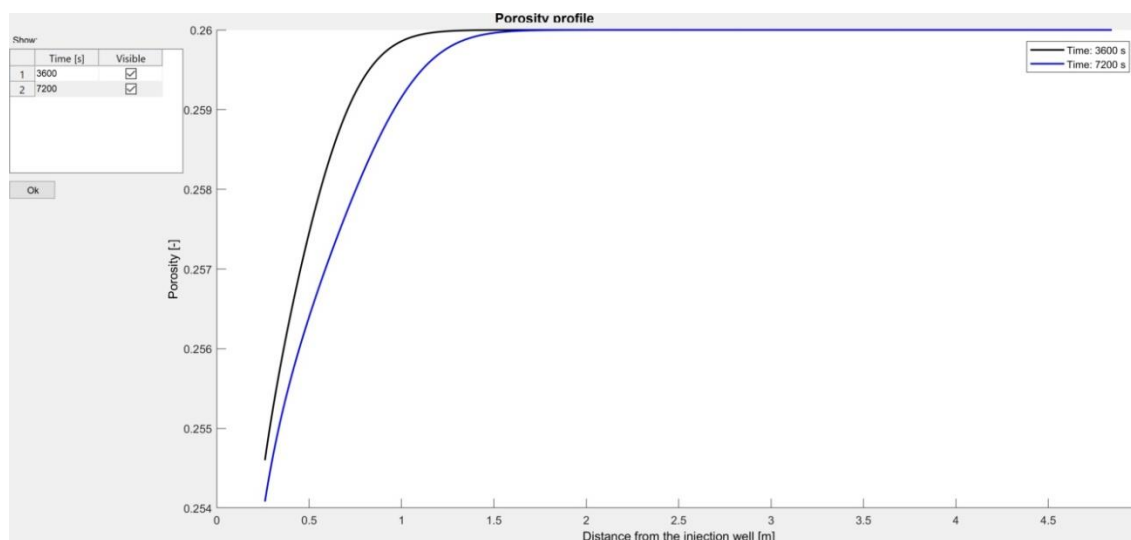


Fig. 4.4. Perfil de la porositat en funció de la distància des del punt d'injecció.
(Font: MNMs 2018)

Aquest gràfic mostra el perfil de la porositat en funció de la distància després d'1 i 2 hores d'injecció en les condicions de simulació. Un perfil que fins als 1.5 m hi ha una pèrdua lleu de porositat, tot i que després, a partir de d'aquesta distància, es manté constant a la del medi porós. L'estudi realitzat pel programari MNMs 2018 correspon a la concentració de goma de guar amb valor de 3 g/l, d'estabilitzador.

La permeabilitat K disminueix amb l'augment de la concentració de partícules de goma de guar (s_p) i MZVI (s_{Fe}) segons s'ha vist també en la figura 4.2. A l'annex III es detallen aquests aspectes.

4.1.4. Perfils de partícules finalitzada la injecció

En els exemples, Figura 4.5, de l'estudi realitzat per [6], s'hi pot observar l'evolució de la concentració de MZVI en funció de l'espai en un temps determinat. La injecció és radial, per tant, depèn de la distància des del punt d'injecció. En els gràfics (a-c) s'hi mostra l'evolució de la concentració en suspensió de ferro aquosa i en els (d-f) la suma de la concentració en suspensió i retinguda de ferro.

Mitjançant la següent equació es pot determinar la concentració total de ferro [6].

$$C_{tot,Fe} = C_{Fe} + \frac{\rho_b}{\varepsilon_0} S_{Fe} \tag{Eq. 4.5}$$

On $C_{TOT,Fe}$ és la concentració de partícules de ferro dispersades en el fluid i les parets del medi porós (referides al volum de fluid) [kg/m³], C_{Fe} , ρ_b , ε_0 , i S_{Fe} són termes ja descrit anteriorment en l'equació 4.3 a.

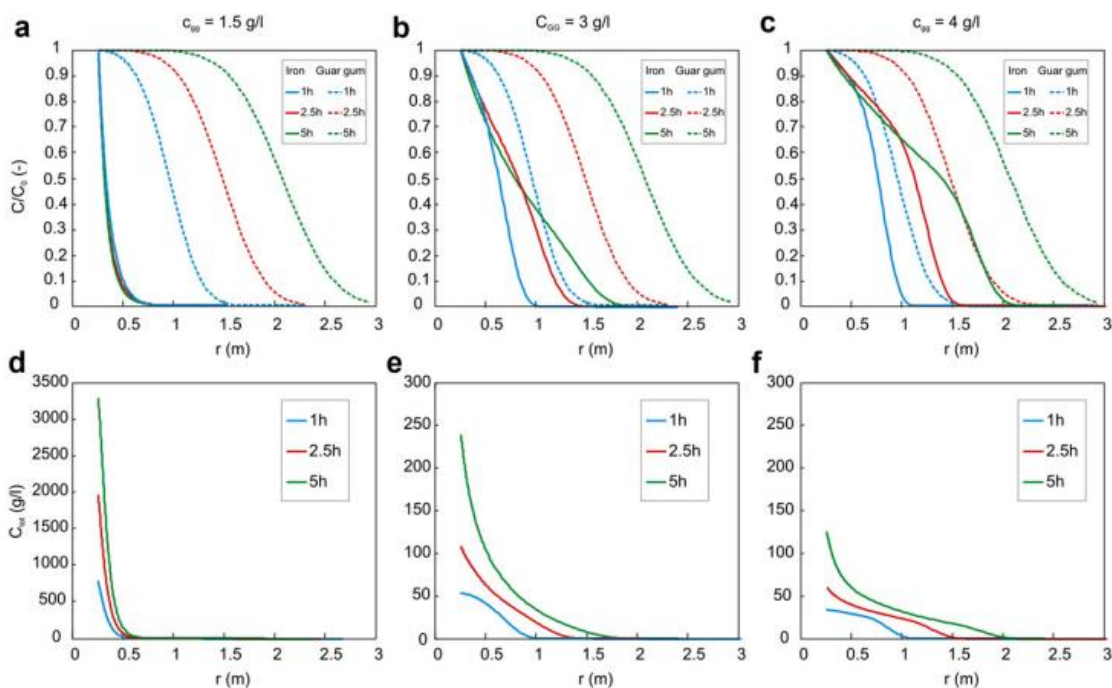


Fig. 4.5. Simulació de la injecció radial de 20 kg/m³ de MZVI mitjançant un cabal de 1 m³/h. Perfils de ferro en suspensió normalitzats (C/C_0) en funció de la distància radial (a-c). Perfils de la concentració total de ferro (suspès + retingut) C_{tot} (d-f). (Font: [6])

D'acord amb els gràfics obtinguts en les proves de transport en columnes de [6] en relació als perfils de concentració de MZVI, hi podem observar un fet característic remarcable que és l'existència de l'anomenat Radi d'Influència (ROI). El radi d'influència d'injecció (*radius of influence*) es pot definir com la distància radial màxima on la concentració de ferro (MZVI) és igual o inferior a una determinada concentració objectiu (ex: 1% de la concentració d'injecció), que es pot determinar a partir de proves de mobilitat amb columnes [6]. En la Figura 4.5, s'hi pot observar que en funció de la concentració de de tensoactiu, el radi

d'influència augmenta a mesura que transcorre el temps.

Els resultats indiquen que la major mobilitat s'obté per partícules que es dispersen en solucions de goma de guar amb una concentració de 4 g/l, amb un radi d'influència aproximadament de 2 m després de 5 h d'injecció (c/f). Per a una concentració de 3 g/l s'obté un radi d'influència una mica més curt, aproximadament de 1.5 m, després de 5 h d'injecció, tot i que en aquest cas la majoria de partícules de ferro es mantenen més a prop del pou d'injecció (b/e). Tanmateix, per a 1.5 g/l de concentració de tensoactiu, les partícules queden retingudes a 0.7 m del pou (a/d). Per tant, com més baixa és la concentració de goma de guar, més partícules amb una alta concentració es mantenen més a prop del pou d'injecció, donant lloc a una distribució extremadament inhomogènia de les partícules que es concentren al punt d'injecció.

Els resultats obtinguts a la Figura 4.5 i la Figura 4.6 mostren la influència del temps d'injecció en el radi d'influència i en la distribució de les partícules de ferro. Quan la suspensió és estable (3 g/l i 4 g/l), si s'augmenta el temps d'injecció produeix un augment del radi d'influència. En canvi, si la suspensió no és gaire estable (1.5 g/l), si s'augmenta el temps d'injecció, no es tradueix amb un augment significatiu del radi d'influència, sinó només en un augment de la concentració de les partícules dipositades.

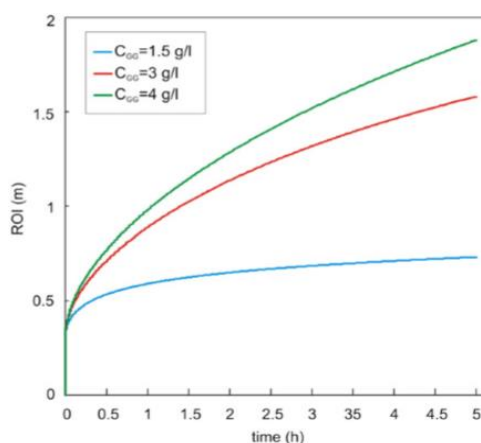


Fig. 4.6. Perfil del radi d'influència per a les tres concentracions diferents de goma de guar en funció del temps.(Font:[6])

El perfil de concentració mostrat en la Figura 4.7 representa la concentració d'estabilitzador

en funció del temps i mesurat en una distància corresponent a 0.5 m del punt d'injecció. Aquest perfil, amb una concentració de goma de guar de 3 g/l, augmenta fins arribar al valor asimptòtic en els primers 30 minuts després de la injecció.

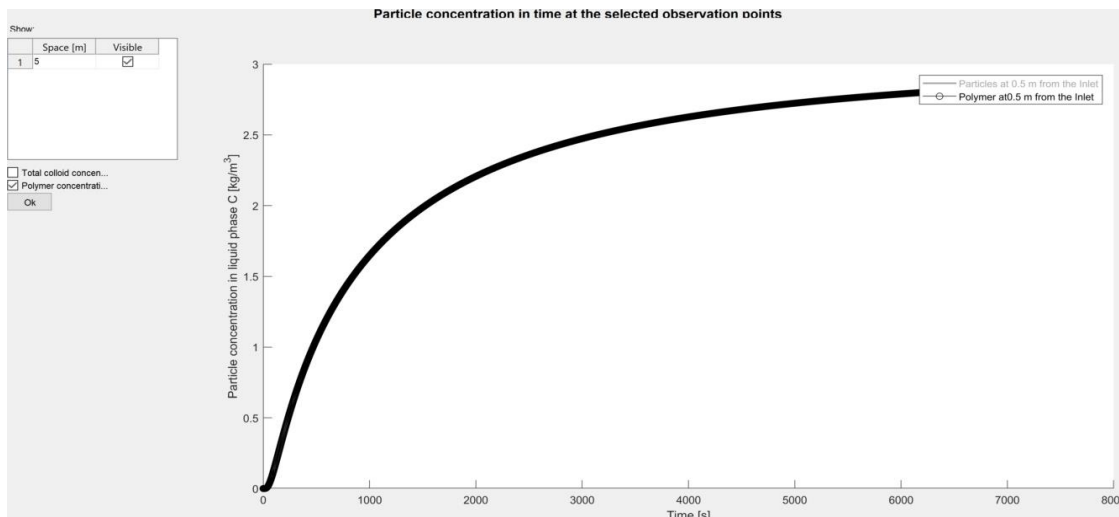


Fig. 4.7. Perfil de concentració d'estabilitzador de goma de guar (3 g/l) a 0.5 m del punt d'injecció en funció del temps (Font: MNMs 2018)

4.2. Injecció de partícules de nano-goethite ([33])

Un altre exemple que complementa l'anterior és un experiment pilot d'injecció de nano-goethita (un òxid de ferro) en un contenidor de grans dimensions. Amb aquest estudi s'ha obtingut una mesura en 3-D d'una injecció real i s'ha validat el model de transport MNM3D i s'ha estudiat què passa després de la injecció.

L'assaig va consistir en la injecció de nano-goethita (GoeNPs) i, per tal de reduir l'agregació i maximitzar la seva mobilitat al subsòl, es van recobrir aquestes nanopartícules amb àcids húmics (HA-GoeNPs). L'experiment es va realitzar en condicions controlades i es va instal·lar un sistema de control per tal d'obtenir una distribució espacial de HA-GoeNPs durant i després de la injecció.

L'experiment del transport de les nanopartícules es va realitzar en un contenidor (3D) a gran escala amb una secció rectangular i un volum total del paral·lelepípede de 243 m³ (9 x 6 x 4.5 m). El contenidor es va omplir de 60 blocs de sorra distribuïts aleatòriament i

formant tres capes d'alçada (capa 1,2 i 3). Aquest medi porós heterogeni presentava

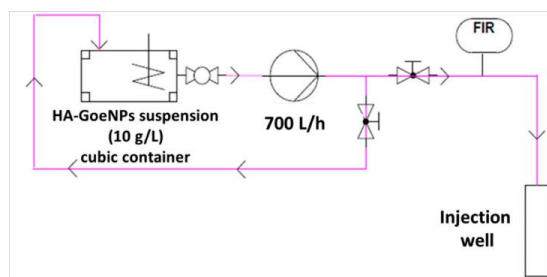


Fig. 4.8. Injecció de les suspensions de HA-GoeNPs (Font: [33]).

diferents característiques, per exemple, la porositat prenia el valor de 0,35 i 0,4, depenent de la mida del gra de sorra; la conductivitat hidràulica $4 \cdot 10^{-4}$ i $3.5 \cdot 10^{-4}$ i una densitat de partícules de sorra de $2.65 \cdot 10^3$ [kg/m³].

Les suspensions de HA-GoeNPs presentaven una concentració de 10 g/l i es van injectar al contenidor mitjançant un pou situat dins de la capa 1 i 2. El volum total injectat de nanopartícules va ser de 6 m³ (60 kg de partícules) amb un cabal d'injecció de $Q_{inj} = 0,7$ m³/h, corresponent a un temps d'injecció de 8.5 h. Per a aquesta prova, el cabal injectat es va distribuir equitativament entre els dotze pous instal·lats (aproximadament 0.25m³/d per cada pou), resultant una velocitat de Darcy de 0.14 m/d [33].

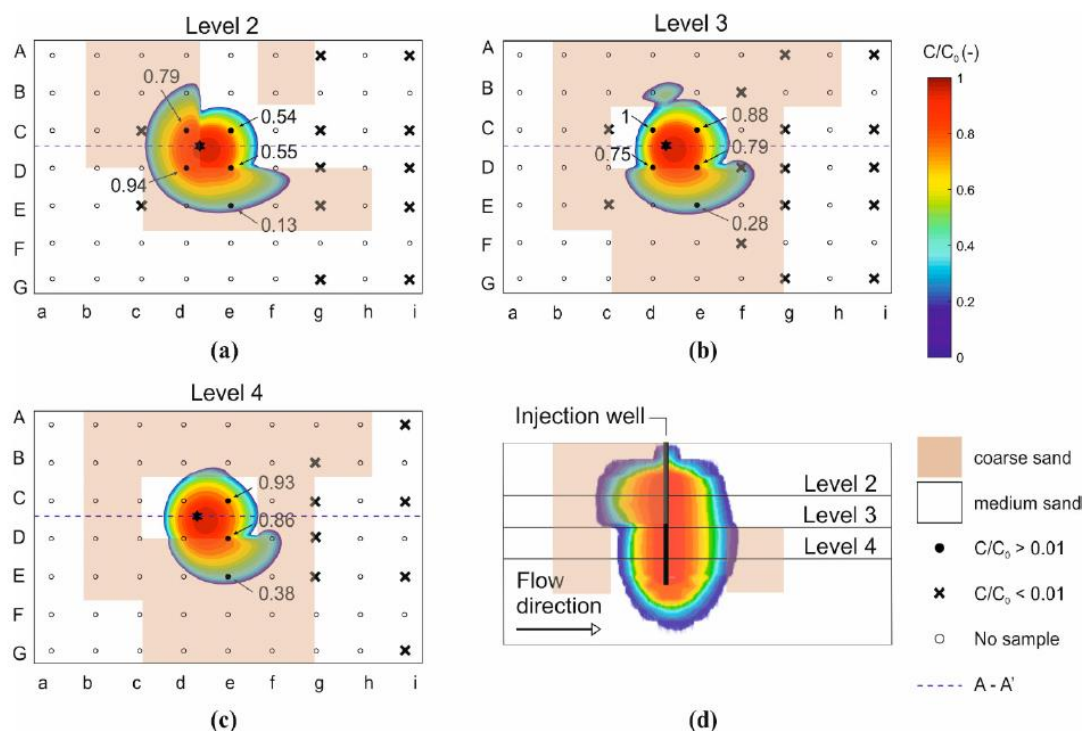


Fig. 4.9. Comparació entre les concentracions experimentals i modelitzades als nivells 2 (a), 3 (b) i 4 (c) després de 8 h des de la injecció, i una distribució espacial de HA-GoeNPs en secció transversal A-A' (d) (Font: [33]).

D'acord amb les dades extretes de l'experiment, es va observar que el transport de les partícules es dirigia cap a la zona d'alta permeabilitat, concretament dels nivells 2 al 4 (Figura 4.9), mostrant que la permeabilitat del medi porós té un impacte important en el transport de partícules després de la injecció. El moviment de HA-GoeNPs va mostrar un radi d'influència d'aproximadament de 2 m, distància que coincideix amb l'estudi realitzat per [6] explicat anteriorment amb la modelització de partícules majors. En la Figura 4.9 s'hi observa una visió general de la distribució de les partícules en el pla X-Y per als nivells 2,3 i 4 al final de la injecció. Els resultats del model indiquen que les partícules es mouen cap a zones amb una elevada permeabilitat, ja que en aquest experiment la distribució de la permeabilitat afecta el moviment de les partícules en el medi porós. Aquest fet també queda reflectit en la Figura 4.9 (d), que mostra la secció transversal del contenidor, en el pla Z-Y, i proporciona una visió de l'àrea per on les partícules s'han escampat. Les partícules en suspensió van cobrir tota la profunditat del recipient, amb diferents

distribucions d'acord amb els valors de la conductivitat hidràulica dels blocs de sorra.

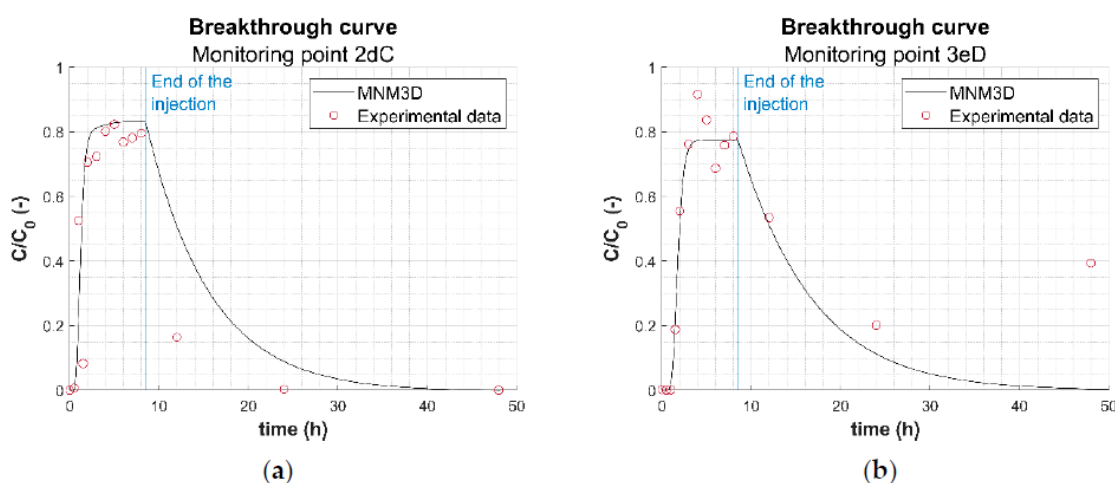


Fig. 4.10. Corbes temporals en els punts de control 2dC (a) i 3eD (b). (Font: [33])

Pel que fa a les corbes temporals mostrades a la Figura 4.10, la seva forma basada en la concentració de $C_{Fe, TOT}$ es correspon amb el temps d'injecció. A més a més, el gran avenç de les partícules HA-GoeNPs durant la injecció revela la possible sedimentació i adherència de les partícules al material sorrenc del medi. Un cop s'acaba la injecció, s'observa un descens de la concentració als dos punts de control, fet que indica que les partícules es filtren progressivament en el medi porós, tendeixen a sedimentar-se amb el pas del temps i, com a conseqüència, la mobilitat es redueix progressivament.

Finalment, en aquest experiment es va poder demostrar amb èxit la injecció i el transport de HA-GoeNPs dins d'un contenidor a gran escala. La suspensió de les partícules va ser estable i mòbil durant tota la injecció, donant lloc a una distribució de la nano-goethita dins de l'aqüífer artificial. En particular, es van observar distàncies de desplaçament més elevades en les zones de conductivitat més altes, on es va aconseguir un radi d'influència de 2 m.

4.3. Variables destacades en la injecció de les nanopartícules

En aquesta segona part destaquem les variables més importants en la fase d'injecció.

4.3.1. Variables relacionades amb la suspensió a injectar

- **Superfície de tractament [m^2]:** Segons l'extensió de la superfície del tractament, caracteritzada per la zona on es realitzen les proves pilot o les aplicacions a gran escala, es dissenya una disposició diferent dels pous de control i els pous d'injecció. L'objectiu és poder fer un seguiment dels diferents paràmetres que afecten al tractament de les aigües subterrànies mitjançant els pous de control, que han d'estar situats en diferents punts de la superfície del tractament i en la direcció del curs de l'aigua subterrània.
- **Concentració de partícules injectades [kg/m^3]:** Aquest paràmetre indica la quantitat de nanopartícules respecte al volum total de fluid injectat. La concentració dependrà de les proves de reactivitat a escala de laboratori.
- **Estabilitat de la suspensió:** Durant el procés d'injecció, juntament amb les nanopartícules, també s'introdueix un compost estabilitzador que redueix i endarrereix la sedimentació. La finalitat d'aquest agent pot ser neutralitzar la càrrega elèctrica superficial de la partícula. Una altra finalitat del compost estabilitzador pot ser augmentar la viscositat del medi, endarrerint la sedimentació de les suspensions. Mantenint les nanopartícules en suspensió, permet que les partícules es puguin escampar en les aigües subterrànies, una vegada han arribat a la profunditat desitjada. Un altre dels objectius que té la introducció de l'estabilitzador és facilitar el seguiment de la velocitat de les aigües subterrànies (traçador). En els estudis analitzats [6] l'estabilitzador que s'utilitza és la goma de guar (*guar gum*). Després de la injecció, la sedimentació juga un paper important, ja que les partícules deixen d'estar en un medi òptim per mantenir la suspensió.
- **Viscositat del fluid [$kg/m/s$]:** Les NPs suspeses a l'aigua no són estables i s'han d'estabilitzar mitjançant l'addició de polímers per a ser injectats a les aigües subterrànies, juntament amb les nanopartícules. Alguns dels polímers utilitzats habitualment en diferents aplicacions de camp es caracteritzen per un comportament reològic no newtonià (*non-Newtonian*), que influeix en la injecció de les nanopartícules.

4.3.2. Variables relacionades amb el subsòl d'injecció

- **Conductivitat hidràulica [-]:** La conductivitat hidràulica, K , és una propietat que descriu la facilitat amb la qual un fluid pot moure's per porus o petites escletxes. Depèn de la permeabilitat del material, del grau de saturació i de la densitat del fluid. Representa la relació entre la velocitat i el gradient hidràulic que indica la permeabilitat del medi porós.
- **Porositat [-]:** La porositat, ϵ , és un paràmetre que indica la proporció d'espais buits en el volum total considerat d'aqüífer (per tant els espais plens d'aigua). Aquesta variable pren importància en el model de transport d'advecció-dispersió-deposició que modelitza el transport de les nanopartícules en el medi entorn a la injecció. La conductivitat hidràulica i la porositat no són variables independents, és a dir, depenen de les condicions de medi i de les partícules. L'augment de la concentració de les partícules dipositades de goma de guar, s_p , i de les partícules de MZVI, s_{Fe} , provoquen una disminució de la conductivitat hidràulica i de la porositat, ja que es produeix un efecte d'obturació.

5. Mobilitat de les NPs a l'aigua subterrània

En aquest apartat es presenten les característiques del fenomen del transport de les nanopartícules, concretament del ferro i dels òxids de ferro, en les aigües subterrànies. Aquest apartat inclou des de la zona d'injecció fins al punt previ a l'entrada al riu on es troben els ecosistemes aquàtics.

El comportament de les NPs en una zona contaminada es pot preveure amb l'ajuda d'unes equacions i uns models matemàtics. Els mecanismes que controlen el transport de les NPs són els mateixos independentment de la geometria (1D, radial, 3D) i, com a conseqüència, es poden determinar en escales més petites (és a dir, en columnes) i després es poden aplicar, si cal, a escales més grans (en 3D o radials). Els paràmetres calibrats mitjançant el model 1D per a proves de columnes de laboratori són directament transferibles al model 3D [14].

Un cop han estat injectades, les NPs es transporten i interaccionen dins de les aigües subterrànies amb el medi granular que travessen i també entre elles mateixes. Aquests fenòmens d'interacció permeten explicar conjunts de mecanismes més complexos com la filtració, la deposició fisicoquímica i l'agregació. El transport de les NPs, específicament el nZVI, en aquest medi porós generalment es descriu mitjançant una equació diferencial parcial d'advecció-dispersió modificada, que inclou un terme d'intercanvi general per a la transferència de fase líquid-sòlid (aigua-medi porós). En el domini unidimensional, les equacions són les següents:

Transport a través del medi porós

$$\varepsilon \frac{\partial c_{Fe}}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial s_{Fe}}{\partial t} + v \frac{\partial c_{Fe}}{\partial x} - \varepsilon D \frac{\partial^2 c_{Fe}}{\partial x^2} = 0 \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Interaccions de les partícules amb el medi porós

$$\sum \rho_b \frac{\partial s_{Fe,i}}{\partial t} = \sum \varepsilon \cdot k_{att,i} \cdot f_{att,i} \cdot c_{Fe} - \rho_b \cdot k_{det} \cdot s_{Fe,i} \quad (\text{Eq. 5.2})$$

On c és la concentració de NPs en fase líquida, s és la concentració de NPs en la matriu sòlida, ε és la porositat, ρ_b és la densitat del medi porós, q és la velocitat de Darcy, D és el

coeficient de dispersió hidrodinàmica de la massa de NPs, k_{att} i k_{det} són els coeficients de fixació i despreniment de les NPs.

El coeficient de dispersió de la massa de NPs, D , es pot descriure com:

$$D = \alpha_L \cdot \nu \quad (\text{Eq. 5.3})$$

On α_L és la dispersivitat del medi porós i ν és la velocitat de l'aigua en el medi porós.

La primera equació (Eq. 5.1) representa el balanç de massa en el medi porós, incloent líquid i sòlid. Les dues primeres derivades de l'equació (Eq. 5.1) descriuen el component de transitorietat, la tercera derivada descriu l'advecció i l'últim terme representa el component de dispersió.

La segona equació (Eq. 5.2) representa el balanç de massa de la interacció de les NPs entre la fase sòlida i la fase líquida que permet modelitzar diferents comportaments d'acord amb els mecanismes que han de ser modelats. El terme $\rho_b \frac{\partial s_{Fe,i}}{\partial t}$ descriu la velocitat de transferència de massa entre la fase sòlida i la líquida. El terme $f_{att,i}$ és una funció depenent dels fenòmens que descriuen la interacció de les nanopartícules amb el medi porós i finalment, el coeficient i fa referència als mecanismes diferents que poden actuar de forma simultània (normalment, s'adopten un màxim de dos tipus de mecanismes d'estudi: $i=1,2$) [34]. Si la matriu és homogènia, només s'inclou un mecanisme de lloc d'estudi i el sumatori es redueix a un terme. En canvi, si la matriu és heterogènia, es pot modelar amb més d'un tipus de mecanisme diferent al de lloc d'estudi [35].

S'han identificat cinc mecanismes d'interacció de NPs en medis porosos: la teoria de filtració del llit net (*clean bed filtration theory*), lineal, bloqueig (*blocking*), la maduració (*ripening*) i el colat (*straining*). Tot seguit, es tractarà cadascun d'aquests mecanismes d'interacció entre les partícules i el medi. La implementació de les equacions de transport i dels mecanismes està inclosa en el software MNMs (Annex - IV).

5.1. Mecanismes d'interacció entre partícules i medi

5.1.1. Teoria de filtració del llit net (*clean bed filtration theory*)

La filtració del llit net, també anomenada teoria clàssica de la filtració (CFT), és un mecanisme de deposició de NPs que implica una col·lisió amb la posterior retenció de NPs a la interfície sòlid-aigua. En la Figura 5.1 s'hi pot observar com les partícules s'uneixen a la superfície del porus.

Aquest mecanisme considera una cinètica irreversible de primer ordre, mentre que el coeficient de despreniment es considera negligible: $k_{det} = 0$. A més a més, les hipòtesis sobre les quals es va derivar la CFT estan, en moltes circumstàncies, molt lluny de les condicions experimentals [23]. Per tant, aquest mecanisme es considera de curt termini.

La teoria de filtració del llit net descriu principalment l'enganxament a la superfície del medi porós, per a la filtració del llit net, el terme f_{att} de l'equació 5.2 pren el valor:

$$f_{att} = 1 \quad (\text{Eq. 5.4})$$

Aquesta teoria s'ha aplicat amb èxit per a la simulació en proves de columnes experimentals en diferents estudis, tant a gran escala com a escala pilot. Tanmateix, a causa de la gran quantitat de nZVI utilitzat en aquestes aplicacions típiques, fan que l'aplicabilitat de la teoria de filtració del llit net sigui molt limitada.

5.1.2. Lineal

El mecanisme lineal de deposició de partícules segueix els mateixos principis que la teoria clàssica de la filtració (CFT) però en aquest fenomen el coeficient de despreniment no és negligible, ja que $k_{det} > 0$ i, com a conseqüència, la interacció és reversible. En aquest model, els càlculs es realitzen assumint que la taxa de deposició de partícules és independent de les partícules prèviament unides. Tot i això, aquesta suposició només és vàlida per a taxes de deposició inicials, quan les partícules es dipositen sobre els col·lectors nets.

Per aquest fenomen, el terme f_{att} en l'equació 5.2 pren el mateix valor que el fenomen de la filtració del llit net.

$$f_{att} = 1 \quad (\text{Eq. 5.5})$$

5.1.3. Bloqueig (*blocking*)

Aquest mecanisme de retenció de partícules, també anomenat Langmuir, descriu la interacció obstaculitzada per altres partícules, tal i com es pot observar en la Figura 5.2.

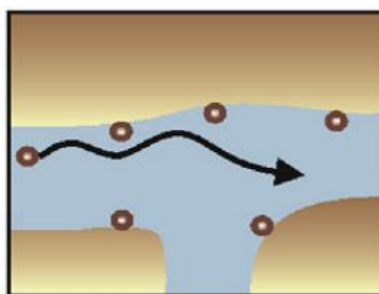


Fig. 5.2. Bloqueig de partícules a escala de porus. (Font: [23])

En aquest mecanisme els càlculs es realitzen assumint que inicialment la taxa de deposició de partícules sobre el medi porós és màxima i a mida que avança va decreixent fins que s'arriba a una saturació.

Quan es produeix el bloqueig, la concentració de partícules en fase sòlida està limitada a un valor fix s_{max} , per tant, el terme f_{att} de l'equació 5.2 es descriu segons l'enfocament Langmuirià:

$$f_{att} = 1 - \frac{s_{Fe}}{s_{Femax}} \quad (\text{Eq. 5.6})$$

On s_{max} és la concentració màxima de partícules a la fase sòlida de partícules unides.

5.1.4. Maduració (*Ripening*)

Aquest mecanisme és el contrari al bloqueig i descriu l'agrupament de partícules adherides que augmenta conforme s'uneixen noves partícules. Quan l'energia d'interacció entre partícula-partícula és atractiva, les partícules dipositades tendeixen a atraure les

suspensions. Aquest fenomen és típic de les NPs magnètiques (ferro, magnetita) i impliquen que, a mida que es retenen les partícules augmenta més la capacitat d'interacció. S'hi observa un augment de la cinètica d'unió, que condueix a una concentració més gran i més elevada de partícules, fins que el medi porós pot quedar totalment obstruït [23].

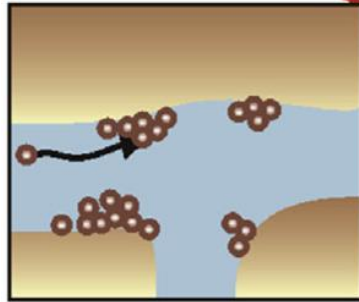


Fig. 5.3. Maduració de partícules a escala de porus. (Font: [23])

Per al procés de maduració (*ripening*), el terme f_{att} a l'equació 5.2 es descriu com:

$$f_{att} = 1 + A_{rip} \cdot s_{Fe}^{\beta_{rip}} \quad (\text{Eq. 5.7})$$

On A_{rip} and β_{rip} són paràmetres ajustables. En el mecanisme de la maduració, f_{att} és una funció creixent i no lineal de s .

5.1.5. Colat (*straining*)

El mecanisme del colat es produeix quan les suspensions es mantenen retingudes en porus inferiors a una mida crítica, per tant, els porus no sempre permeten el transport de les partícules. Tot i això, tal i com es mostra a la figura 5.4, si els porus són superiors a la mida crítica, permeten la mobilitat de les suspensions de partícules.

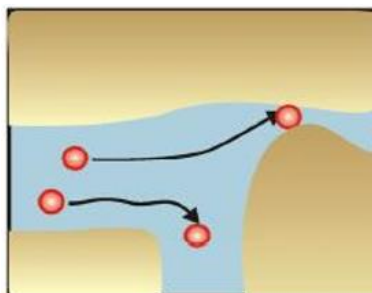


Fig. 5.4. Colat de partícules a mida de porus (Font: [6])

Aquest mecanisme suposa que la deposició de suspensions de partícules es produeix principalment a l'entrada de la columna, ja que el flux encara no està establert, i com a conseqüència, les suspensions de partícules tenen una major accessibilitat als petits espais dels porus.

De forma similar a la filtració mecànica (retenció completa de partícules a la superfície del sòl), es produeix un colament de partícules en els porus i augmenta proporcionalment amb les partícules i amb els porus del sòl. A diferència de la filtració mecànica, on no hi ha transport de partícules, en el colament es produeix en una fracció de l'espai dels porus i el transport de suspensions de partícules es pot produir en les porcions més grans de les xarxes de porus.

El colament pot tenir un paper important en la deposició de suspensions de partícules en unes condicions d'unió desfavorables i pot explicar les limitacions de la teoria de la filtració del llit net. Moltes partícules i medis porosos tenen una càrrega negativa a un pH neutre, i els recursos de les aigües subterrànies i les aigües superficials tenen una força iònica baixa. En aquestes condicions, es pot produir una barrera energètica de fixació (condicions desfavorables), i les partícules no s'esperen que xoquin amb els grans de sorra. En la pràctica, però, es conserva un nombre finit de partícules en medis porosos, fins i tot en condicions de fixament desfavorables. En contraposició de les prediccions de CFT, s'ha trobat que les taxes de deposició de partícules varien en funció de l'espai en condicions de fixació desfavorables [36].

En aquest procés, el terme f_{att} en l'equació 5.2 es descriu com:

$$f_{att} = \left[\frac{d_{50} + z}{d_{50}} \right]^{-\beta_{str}} \quad (\text{Eq. 5.8})$$

On β_{str} [-] és un paràmetre adaptat a les condicions que controla la forma de la distribució espacial de les suspensions de partícules. Gràcies a diferents experiments, s'ha demostrat que el paràmetre β_{str} es pot considerar igual a 0.43, obtenint uns bons resultats. El terme z [m] representa la distància que recorren les partícules en el medi porós i el valor de d_{50} descriu la mida mitjana del gra del medi porós [37].

El fenomen de colat és més probable si el ratio (d_{90} percentil 90 de la partícula, d_{10} percentil 10 del medi porós) es troba entre aquests valors, tal i com es pot veure en la següent relació:

$$\frac{d_{90,iron}}{d_{10,sand}} \geq 1 - 2\% \quad (\text{Eq. 5.9})$$

5.2. Variables i paràmetres destacats que afecten el transport de NPs al medi

En una segona fase de la modelització, l'objectiu ha estat augmentar la comprensió del comportament de les NPs, obtingut a través de models matemàtics a escala de porus, amb l'objectiu de definir millor les relacions entre els coeficients k_{att} i k_{det} i altres propietats com la mida partícula i medi porós, sedimentació, etc.. que no estan definits en aquesta modelització .

Els tipus de mecanismes d'interacció i la magnitud de la cinètica de fixació i despreniment, estan estretament influenciats per factors que depenen tant de les condicions de les partícules, com també de les condicions naturals. Els coeficients de fixació i despreniment es relacionen amb altres paràmetres empírics, concretament creixen conforme augmenta la velocitat i depenen de l'anomenada eficiència de deposició.

$$k_a = \frac{3}{2} (1 - \varepsilon) \frac{v}{d_{50,sand}} \alpha_{att} \eta_0 \quad (\text{Eq. 5.10})$$

$$k_d = C_d \mu_m v \quad (\text{Eq. 5.11})$$

Per tal de dissenyar una aplicació a gran escala de NPs i simular el seu transport s'han de tenir en compte aquests efectes. A continuació, s'expliquen els paràmetres que destaquen per la seva importància [6].

5.2.1. Interacció gra de sorra-partícula

La teoria clàssica de la filtració (CFT) descriu la deposició de partícules sobre els grans del medi porós (col·lectors). Aquest fenomen es pot modelar com un procés dividit en dos passos:

- El transport de partícules des del medi porós fins a la superfície del col·lector. Quantificat per l'eficiència de contacte amb el col·lector únic (*single collector contact efficiency*) η_0 .
- L'adhesió d'aquestes partícules a causa d'interaccions químiques. Descrita per l'eficiència de fixació (*attachment efficiency*) α_{att} .

5.2.2. Eficiència de contacte amb el col·lector únic (*single collector contact efficiency*)

L'eficiència del col·lector està relacionada amb la freqüència de les col·lisions de les partícules a les superfícies dels grans de sorra i explica l'eliminació de partícules a causa de la difusió, intercepció i sedimentació.

S'han identificat tres mecanismes diferents de deposició mitjançant els quals les partícules interactuen amb el medi porós durant els processos de tractament de les aigües subterrànies contaminades. L'eficiència de contacte amb el col·lector únic és possible descriure-la com la suma de cada mecanisme esmentat anteriorment. Es representa com [6]:

$$\eta_0 = \eta_I + \eta_D + \eta_G \quad (\text{Eq. 5.12})$$

- Intercepció (η_I), es produeix quan les NPs toquen un gra de sorra. La probabilitat d'aquesta col·lisió és proporcional a d_p/d_{50} , la relació entre el diàmetre de la partícula i el diàmetre del gra de sorra. Així, aquest terme augmentarà en augmentar el diàmetre de les partícules que s'injecten al medi respecte les del medi porós.

- Difusió Browniana (η_D), provocada pel moviment tèrmic brownià que determina la divergència de les partícules i les condueix a la superfície dels grans. Aquest mecanisme afecta principalment a les partícules molt petites.
- Sedimentació gravitacional (η_G), produïda per l'assentament de les partícules quan la seva densitat és superior a la de l'aigua. El grau d'aquest mecanisme depèn de la relació v_s/v , on v_s és la velocitat de sedimentació de la partícula i v és la velocitat de l'aigua.

Els efectes d'aquests mecanismes es poden veure representats en la següent figura 5.5. A més, en relació a la formulació dels tres mecanismes, aquesta formulació es caracteritza per diferents graus de complexitat i el nombre de fenòmens considerats. En aquest treball s'ha considerat la formulació de [6].

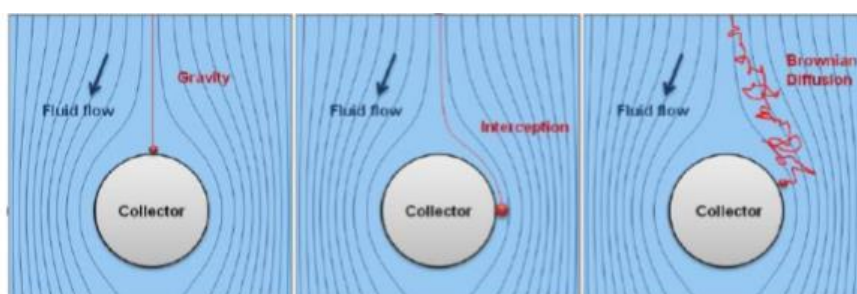


Fig. 5.5. Mecanismes de deposició de partícules (Font: [23])

$$\left\{ \begin{array}{l} \eta_I = \frac{3}{2} \left(\frac{d_{50,Fe}}{d_{50,sand}} \right)^2 \\ \eta_D = 4.04 Pe^{-2} \\ \eta_G = \frac{v_s}{v} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 5.13 (a), (b), (c)})$$

On $d_{50,Fe}$ és el diàmetre de les partícules, v_s és la velocitat de sedimentació de les partícules en el fluid (Eq. 4.4.) i N_{Pe} és el número Péclet. Aquest número adimensional es pot definir

com la relació entre la velocitat d'advecció d'un flux i la velocitat de difusió. Aquest nombre es pot descriure com:

$$N_{pe} = \frac{2a_c U}{D} \quad (\text{Eq. 5.14})$$

On U és la velocitat d'aproximació (velocitat lluny del col·lector), D és el coeficient de difusió i a_c és el radi del col·lector [38].

5.2.3. Força iònica

La força iònica afecta principalment les interaccions entre partícula-partícula i partícula-medi porós. Com a conseqüència, els possibles canvis produïts en el contingut de la sal subterrània pot comportar una immobilització o un retorn a la circulació de les partícules, afectant el seu comportament a llarg termini [34].

Per a uns valors de resistència iònica baixos, les NPs tenen una gran mobilitat, és a dir, es produeix un alliberament, mentre que augmentant la concentració de sal, disminueix la mobilitat, i per tant, augmenta la quantitat de partícules retingudes en el medi (Figura 5.8). Aquest increment de la força iònica es tradueix en un increment del coeficient de fixació, k_{att} . Durant la fase de deposició, les proves, realitzades amb diferents valors de forces iòniques, van demostrar que l'augment de la força iònica donava lloc a una corba d'avanç retardada, i per tant, a un coeficient de fixació més elevat. Pel que fa al final de la injecció, s'hi pot observar una caiguda brusca de totes les corbes d'avanç per als diferents valors de resistència iònica.

Un cas d'interès és quan la força iònica del medi d'injecció és elevada i la de la del l'aigua subterrània és molt baixa. En aquestes condicions es pot produir un alliberament sobtat de les partícules amb un repunt sobtat de la concentració.

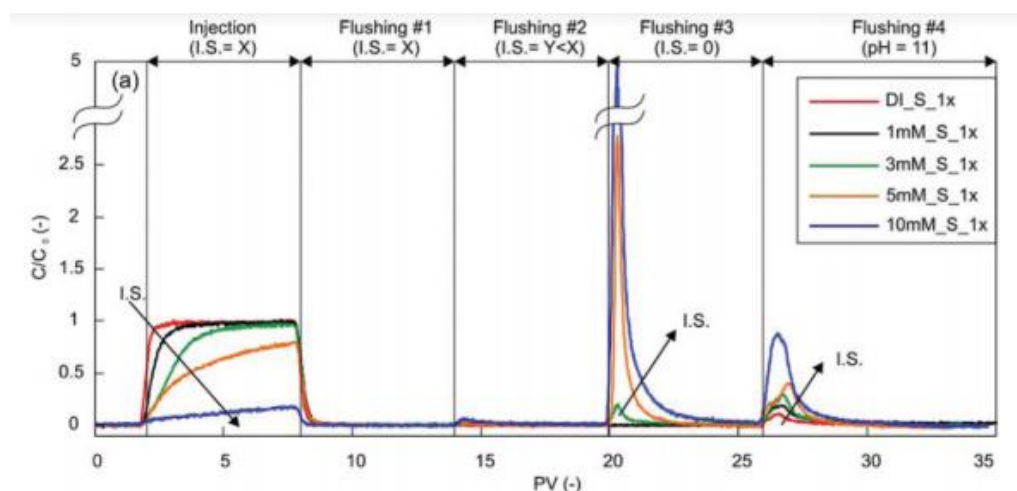


Fig. 5.6. Corbes d'avanç de proves d'injecció i transport de partícules per a diferents valors de resistència iònica (1mM, 3mM, 6mM i 10mM) (Font: [39])

En relació als coeficients de fixació i despreniment, k_{att} i k_{det} , si la força iònica és baixa, el coeficient de despreniment pren importància; en canvi, quan sigui alta, el coeficient de fixació serà el paràmetre decisiu [39].

5.2.4. Mida de la partícula

La combinació dels 3 mecanismes de deposició fa que si es representa el valor de k_{att} enfront la mida de partícula, s'obté una corba en forma de U que indica un valor mínim en la part central i valors creixents pels extrems.

L'eficàcia d'eliminació de les partícules varia amb la mida de la partícula, una variació que es pot observar en la Figura 5.7. S'hi pot observar com les partícules amb una mida relativament gran i les partícules amb una mida força reduïda són més eficients en ser retingudes que les partícules amb una mida de 1 μm . Per a les partícules més petites, el mecanisme que predomina entre elles i el medi porós és la difusió i per a les partícules més grans, predomina la sedimentació i el colat. L'efecte que predomina a les partícules amb una mida de 1 μm és la intercepció i una sedimentació a un nivell inferior, provocant una disminució de l'efectivitat de filtració, que suposa una major mobilitat.

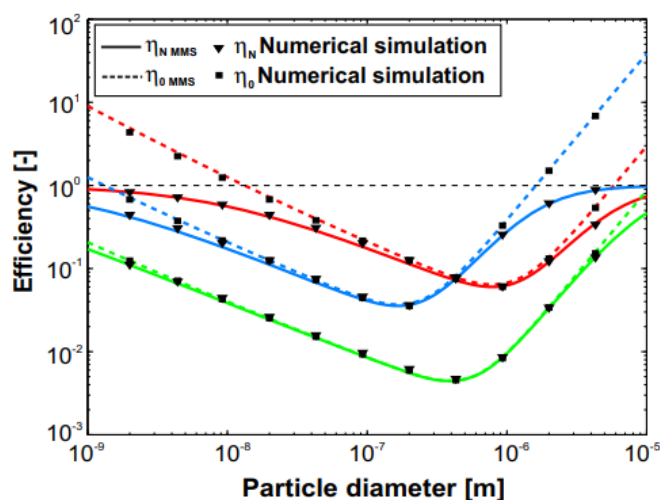


Fig. 5.7. Eficiència de l'eliminació de partícules en funció del diàmetre de les partícules (Font: [38])

5.2.5. Porositat del medi

La porositat, variable destacada que afecta al transport de les NPs, representa el volum d'espai buit que hi ha en el volum total de medi porós, expressada normalment en percentatge. Aquesta porositat es pot classificar en primària i secundària. La porositat primària representa els espais buits que es van formar en el moment en què es va crear el material geològic. En canvi, la secundària representa els espais buits formats posteriorment en la roca. La porositat depèn de la disposició, de la forma i de la mida del material. Malgrat això, el diàmetre del gra del medi porós no afecta al valor de la porositat [41].

5.2.6. Conductivitat hidràulica

La conductivitat hidràulica, K , és una propietat que permet conèixer la facilitat amb la qual un fluid pot desplaçar-se pels porus o per les esclotxes del medi porós. El seu valor depèn de la secció disponible que té el cabal d'aigua subterrània per seguir el seu curs. Per tant, com més petita sigui aquesta àrea, menor serà la conductivitat hidràulica. A més a més, el valor d'aquest paràmetre també està afectat per la mida del gra del medi porós.

5.2.7. Velocitat de les aigües subterrànies

La velocitat de les aigües subterrànies és una variable que s'ha de tenir present en l'estudi del transport de les NPs en el medi porós. Aquesta velocitat pot ser calculada a partir de la llei de Darcy que s'expressa:

$$v = \frac{q}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 5.14})$$

On q és la velocitat de Darcy i ε és la porositat [41]. Aquesta velocitat es mou més ràpidament quan la conductivitat hidràulica presenta un valor elevat.

5.2.8. Coeficient de dispersió

El coeficient de dispersió és un paràmetre que descriu la variació de la velocitat, podent provocar una dispersió dels contaminants. Aquesta variable es pot definir en un model 3D a partir de la següent expressió:

$$D_x = \alpha_x \cdot v, D_y = \alpha_y \cdot v, D_z = \alpha_z \cdot v \quad (\text{Eq. 5.15})$$

On D_x és el coeficient de dispersió en la direcció del flux, D_y és el coeficient de dispersió transversal, D_z és el coeficient de dispersió vertical. α_x és la dispersivitat en la direcció del flux, α_y la dispersivitat transversal, α_z la dispersivitat vertical i v és la velocitat de les aigües subterrànies. Per tal que el coeficient de dispersió pugui ser descrit correctament, cal identificar els valors de la dispersivitat, ja que són els paràmetres bàsics a l'hora de calcular aquests coeficients. Tot i poder ser modelitzats en 3D, en aquest projecte s'ha emprat el model 1D, utilitzant només el coeficient de dispersió en la direcció de moviment del flux, D_x . Aquest enfocament adoptat 1-D és més conservatiu de cara a estimar les concentracions de partícules.

6. Model de risc. Simulacions dels casos d'estudi

En aquest últim apartat del treball es presenta un model de risc que avalua la concentració final de nanopartícules que arriben al medi aquàtic on es troben els receptors dels ecosistemes a partir de les etapes dels capítols anteriors. Aquesta part engloba, doncs, la injecció, el transport de partícules a través de l'aigua subterrània i la descàrrega de l'aigua subterrània en un riu. A més a més, també en el cas de transport a través de l'aigua subterrània s'ha utilitzat el programari MNMs amb l'objectiu de conèixer, en un cas d'estudi concret de partícules de ferro, quina concentració arriba finalment al riu després del seu transport en el medi porós.

Per tal de conèixer el risc que comporta la presència de les nanopartícules en el medi aquàtic, s'ha utilitzat la variable *TU* (*Toxicity Units*), que expressa la relació entre la concentració de partícules predita en el medi aquàtic o *PEC* (*predicted effect concentration*) i el *PNEC* (*predicted no effect concentration*) o valor toxicològic similar que tingui en compte un valor representatiu de tot l'ecosistema aquàtic amb una exposició a llarg termini (dies). Mitjançant aquest quocient, que expressa la relació entre la concentració prevista amb efectes respecte la concentració prevista sense cap efecte, es pot classificar l'índex de risc. Aquesta relació es descriu a continuació:

$$TU = \frac{PEC}{PNEC} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Si el valor de *TU* és menor o igual que 1, el risc és admissible, és a dir, existeix una concentració de NPs crònica en el medi aquàtic, que persisteix durant molt temps, però no produeix un efecte advers en el medi aquàtic.

En el cas d'exposició aguda d'un determinat organisme igualment si *TU* és major que 1, el risc és inadmissible, i com a conseqüència, l'exposició aguda hi és durant poc temps, però provocant així un efecte desfavorable al medi.

- $TU_{CRON} \leq 1$ Risc d'exposició crònica admissible
- $TU_{AGUDA} > 1$ Risc d'exposició aguda inadmissible

A l'annex V es detallen els aspectes relacionats amb la toxicitat de les NPs.

Per tal de determinar el càlcul d'aquest índex de risc (Eq. 6.2), s'ha desglossat en tres factors d'atenuació diferents. Cadascun d'aquests factors expressa la relació que hi ha entre dues concentracions de partícules. Aquests tres factors d'atenuació són: el factor referit al model d'injecció puntual (AF_1), el factor corresponent al transport de les NPs a l'aigua subterrània (AF_2) i el factor referit a la dilució de les NPs en la descàrrega en el medi aquàtic (AF_3).

$$TU = \frac{c_0}{PNEC} \cdot \left(\frac{c_1}{c_0} \right) \cdot \left(\frac{c_2}{c_1} \right) \cdot \left(\frac{PEC}{c_2} \right) = \frac{c_0}{PNEC} \cdot (AF)_1 \cdot (AF)_2 \cdot (AF)_3 \quad (\text{Eq. 6.2})$$

On c_0 és la concentració inicial de NPs injectada, c_1 és la concentració de partícules que queda en el subsòl després de la injecció, c_2 és la concentració de NPs que s'obté després del transport a través del medi porós fins arribar al límit del medi aquàtic i PEC i $PNEC$ són les concentracions descrites anteriorment i a partir de les quals s'avalua el risc.

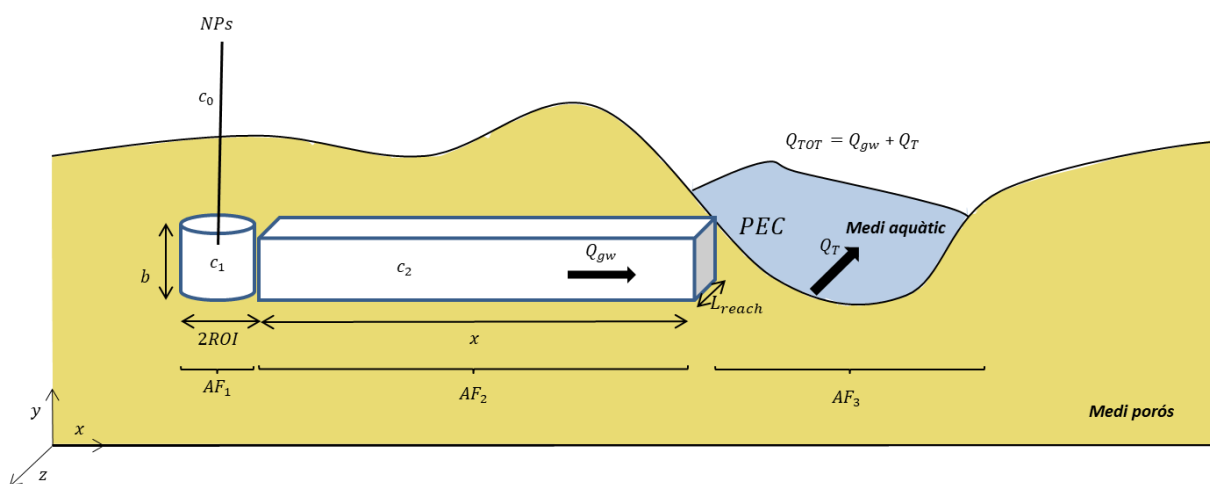


Fig. 6.3. Recorregut de les NPs des de la seva injecció fins a la seva arribada al medi aquàtic. Elaboració pròpia.

Tot seguit es detallaran cadascun dels tres factors d'atenuació respectivament.

6.1. Primer factor d'atenuació (AF_1)

En primer lloc, el primer factor d'atenuació expressa la relació entre la concentració de partícules promig després de la injecció que hi ha en les aigües subterrànies, modelitzada d'acord amb un model radial, respecte a la concentració inicial de NPs que s'injecten.

Per tal de determinar la concentració c_1 s'ha utilitzat la següent expressió que considera que tot el ferro injectat es distribueix en els porus d'un cilindre de base ROI i altura b :

$$c_1 = \frac{Q \cdot t_{inj} \cdot c_0}{\pi \cdot ROI^2 \cdot b \cdot \varepsilon} \quad (\text{Eq. 6.3})$$

On Q és el cabal d'injecció, c_0 és la concentració inicial de partícules introduïdes mitjançant un pou d'injecció, ROI és el radi d'influència, comentat en l'apartat 4.1.3, b és la profunditat de l'aqüífer i ε és la porositat del medi on les NPs són injectades. En aquest factor d'atenuació se suposa conservativament que tot el ferro injectat arriba fins al fons de l'aqüífer i cobreix un cilindre de radi ROI i una altura b de l'aqüífer. El primer factor d'atenuació es descriu com:

$$\Delta F_1 = \frac{c_1}{c_0} = \frac{Q \cdot t_{inj}}{\pi \cdot ROI^2 \cdot b \cdot \varepsilon} \quad (\text{Eq. 6.4})$$

6.2. Segon factor d'atenuació (AF_2)

El segon factor d'atenuació considerat expressa la relació entre la concentració de partícules que arriben als límits medi aquàtic (c_2) respecte a la concentració de partícules que queden després de la injecció (c_1). En la Figura 6.1 s'hi pot observar l'evolució de les NPs des de la seva injecció fins a l'arribada al medi aquàtic.

Aquest factor d'atenuació té en compte el fenomen del transport de les NPs i els seus mecanismes d'interacció amb el medi, analitzats en l'apartat 5.1 d'aquest treball, així com també totes les condicions de contorn del medi que intervenen.

La modelització del transport es realitza suposant que una fracció de la massa injectada es capaç de moure's més enllà de ROI . A efectes conservatius es considerarà modelització 1-D i es negligirà la dispersió lateral i vertical.

Es poden considerar diverses condicions de contorn en el focus. La massa alliberada per unitat de temps (m) es pot considerar que s'allibera de forma sobtada d'acord amb un model gaussià (veure Annex – IV) o bé que s'allibera en tota la secció d'injecció en el temps

corresponent o només en una part d'aquesta secció durant un temps major (veure Figura 6.2. de dalt abaix).

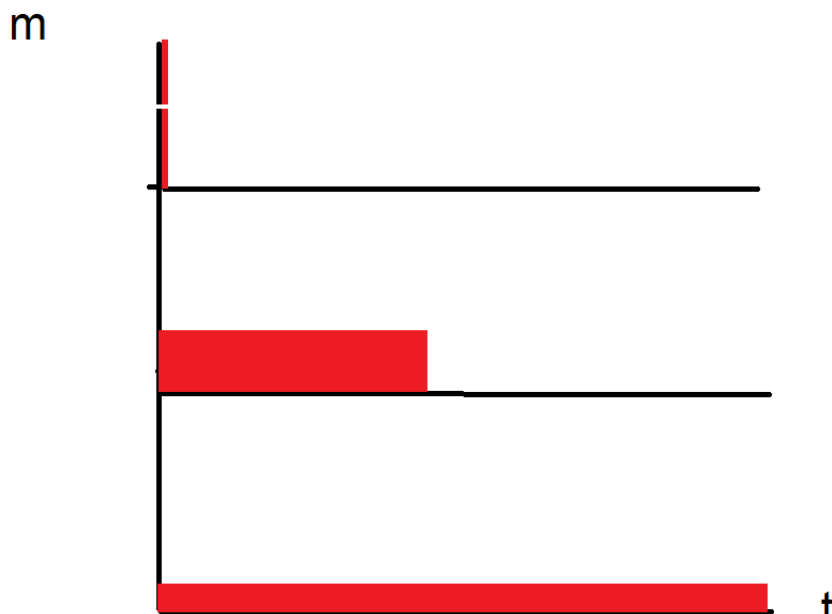


Fig. 6.2. Representació de la massa distribuïda al llarg del temps (no instantània) i en funció de la distància.

En tots els casos la massa total alliberada és la mateixa, però els efectes sobre l'ecosistema aquàtic poden ser diferents.

Per aquests darrers dos casos, s'ha utilitzat el programa MNMs per tal de desenvolupar-lo i conèixer la concentració final de NPs que arriba al límit del medi aquàtic c_2 . El valor de c_2 prendrà valors que depenen del temps. Finalment, el segon factor d'atenuació es pot expressar com:

$$AF_2 = \frac{c_2}{c_1} \quad (\text{Eq. 6.5})$$

6.3. Tercer factor d'atenuació (AF_3)

El tercer i últim factor d'atenuació considerat en aquest indicador expressa la relació entre la concentració de partícules prevista al medi (PEC) respecte a la concentració de partícules que hi arriben després del transport a través del medi porós (c_2). L'arribada de les

NPs (Figura 6.1) es produeix amb unes condicions concretes determinades pel medi per on transporten i arriben al medi aquàtic. Mitjançant l'Eq. 8.6 es pot expressar el balanç de descàrrega del cabal de NPs que arriben juntament amb el cabal del riu que transporta.

$$Q_{TOT} = Q_r + Q_{gw} \quad (\text{Eq. 6.6})$$

On Q_r és el cabal d'aigua que porta el riu i Q_{gw} és el cabal que arriba de les aigües subterrànies que contenen les NPs. Amb l'objectiu de determinar el valor de Q_{gw} s'ha utilitzat el model del flux de Darcy que s'expressa com:

$$q_{gw} = K \cdot \frac{\Delta h}{\Delta L} \quad (\text{Eq. 6.7})$$

Coneixent els valors de la profunditat de l'aquífer (b) i de l'amplada del cabal (L_{reach}) (Figura 6.1) es calcula el cabal Q_{gw} com:

$$Q_{gw} = K \cdot \frac{\Delta h}{\Delta L} \cdot b \cdot L_{reach} \quad (\text{Eq. 6.8})$$

L'amplada del cabal, si es considera que no hi ha dispersió lateral, es pot agafar com 2 cops ROI. Tot seguit, amb l'objectiu de poder determinar el tercer factor d'atenuació a causa de la degradació de les NPs al medi aquàtic, es realitza el següent balanç suposant un volum de barreja perfecta V al riu on entra la descàrrega de l'aquífer i surt pel riu [41]:

$$V \frac{\partial PEC(t)}{\partial t} = Q_{gw} \cdot c_2(t) - Q_{TOT} \cdot PEC(t) \quad (\text{Eq. 6.9})$$

I tenint en compte que el volum de barreja és molt petit i que la variació de PEC amb el temps és molt lenta:

$$V \frac{\partial PEC(t)}{\partial t} = 0 \quad (\text{Eq. 6.10})$$

S'arriba a determinar mitjançant l'Eq 6.11 el valor de la concentració de partícules prevista al medi i necessària per calcular l'índex de risc utilitzat.

$$PEC(t) = \frac{Q_{gw} \cdot c_2(t)}{Q_{TOT}} \quad (\text{Eq. 6.11})$$

Finalment, el tercer factor d'atenuació es descriu com:

$$AF_3 = \frac{PEC}{c_2} = \frac{Q_{gw}}{Q_{TOT}} \quad (\text{Eq. 6.12})$$

Combinant tots tres factors, d'acord amb l'Eq 6.2, es troba la relació entre *PEC* i *PNEC* que permetrà classificar, segons el valor que prengui, quin risc assoleix la concentració de partícules inicialment injectada.

6.4. Aplicació a un cas d'estudi

El cas d'estudi sobre el que s'ha aplicat la metodologia consisteix en considerar la injecció, transport en l'aigua subterrània i dilució en ecosistema aquàtic de nZVI.

6.4.1. Injecció

El primer pas ha estat simular l'obtenció del valor de c_1 . Aquest valor s'ha obtingut mitjançant la següent expressió:

$$c_1 = \frac{m}{V} \quad (\text{Eq. 6.13})$$

On m és la massa injectada i V representa el volum on s'hi introdueix. Aquest volum es pot calcular com:

$$V = \pi \cdot ROI^2 \cdot b \cdot \varepsilon \quad (\text{Eq. 6.14})$$

A continuació es mostra una taula on recull aquestes variables inicials, comunes a tots els casos de simulació.

Per tal de poder realitzar aquesta simulació, s'han emprat les dades de l'article de [6] per al medi d'injecció:

Taula 6.1: Paràmetres inicials per la simulació de la injecció realitzada

<i>Paràmetre</i>	<i>Explicació del paràmetre</i>	<i>Valor</i>	<i>Unitats</i>
Q	Cabal	1000	l/h
t_{inj}	Temps d'injecció	5	h
c_0	Concentració inicial	20	g/l
m	Massa	100	kg
ROI	Radi d'influència	2	m
b	Alçada de la columna	5	m
ε	Porositat	0.37	[-]
V	Volum	16336.27	litres

Com a conclusió, la concentració mitjana obtinguda és de 6.1213 g/l de nZVI en l'aigua del subsòl un cop feta la injecció.

6.4.2. Alliberament del ferro

De la massa total injectada es suposarà que el 22% es fugitiva i es pot moure per efecte de l'aigua subterrània.

Es consideraran 3 subescenaris:

1. Que aquest 22% s'allibera de forma sobtada, ja en la injecció. Model gaussià d'injecció sobtada (veure Annex IV)
2. Que el 22% de la massa s'allibera en forma de pols de concentració igual a c_1 en

una secció igual a la que ha ocupat les nanopartícules (secció 2ROI-b). La duració del pols vindrà fixada per la massa alliberada (pols curt)

3. Que el 22% de la massa s'allibera en forma de pols de concentració igual a c_1 en una secció igual a 1 m^2 . La duració del pols vindrà fixada per la massa alliberada i serà major que l'anterior (pols llarg)

Els paràmetres considerats en el transport a partir del medi es recullen a la taula 6.2.

Taula 6.2: Paràmetres per al medi de l'aigua subterrània

Paràmetre	Explicació del paràmetre	Valor	Unitats
M	Massa injectada per unitat d'àrea (subescenari 1)	1750,706	g/m^2
ε	Porositat	0.37	[-]
k_a	Coefficient de fixació	$5 \cdot 10^{-3}$	s^{-1}
k_d	Coefficient de despreniment	$3.3 \cdot 10^{-3}$	s^{-1}
F	Factor de retard (subescenari 1)	2.52	[-]
q	Velocitat de Darcy	$1 \cdot 10^{-4}$	m/s
v	Velocitat de l'aigua subterrània	$2.702 \cdot 10^{-4}$	m/s
α	Dispersivitat del medi porós	2	m
D	Coefficient de dispersió de la massa	$5,41 \cdot 10^{-4}$	m^2/s

Un cop simulat el valor de c_2 es calcularà el valor de PEC utilitzant com a valors de cabal de riu $0.002 \text{ m}^3/\text{s}$ i el mateix valor de flux de Darcy aplicat a 20 m^2 . Sota aquestes condicions el valor del tercer factor d'atenuació, AF_3 , correspon a $2 \cdot 10^{-3}$.

6.4.3. Simulació subescenari 1 (model Gaussià)

Tot seguit es presenta la simulació realitzada amb un cas d'estudi mitjançant el model gaussià que es presenta com una injecció instantània i amb l'objectiu de poder trobar la corba d'avanç de la concentració c_2 de les NPs que arriben al medi aquàtic. Per a la realització de les simulacions en aquest treball s'ha considerat un model lineal, on les dades inicials s'han extret de l'article de [6].

Aplicant els valors anteriors a l'expressió de l'annex IV finalment, amb l'equació del model gaussià 1-D, es calcula la concentració c_2 per a diferents distàncies x (1000, 500, 250 i 125) [m], obtenint el següent gràfic (Figura 6.3):

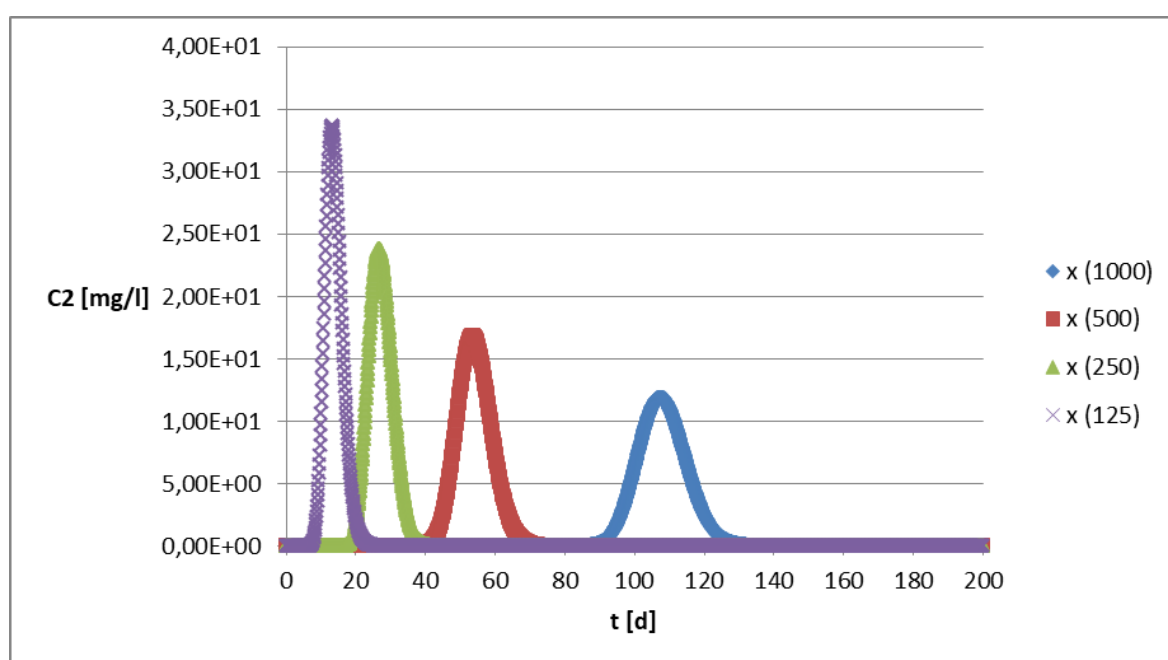


Fig. 6.3. Corba d'avanç de la concentració c_2 en funció del temps per a diferents distàncies.

Tot seguit, s'han realitzat les corbes d'avanç (Figura 6.4.) del $PEC(t)$ en funció del temps seguint l'Eq 6.12. A partir de la Figura 6.4., on es poden observar les diferents distribucions gaussianes de la concentració, se'n pot extreure que durant un període de temps específic la concentració creix ràpidament fins arribar a un màxim i, després, decreix també molt ràpidament. A més a més, com més elevada és la distància des del punt d'injecció, la corba no és tan pronunciada, provocant així que el risc sigui admissible, amb una concentració crònica durant molt temps. En canvi, com més petita sigui la distància on es trobi el medi

aquàtic respecte el punt d'injecció, el risc és inadmissible, però amb una concentració aguda durant un període molt curt de temps.

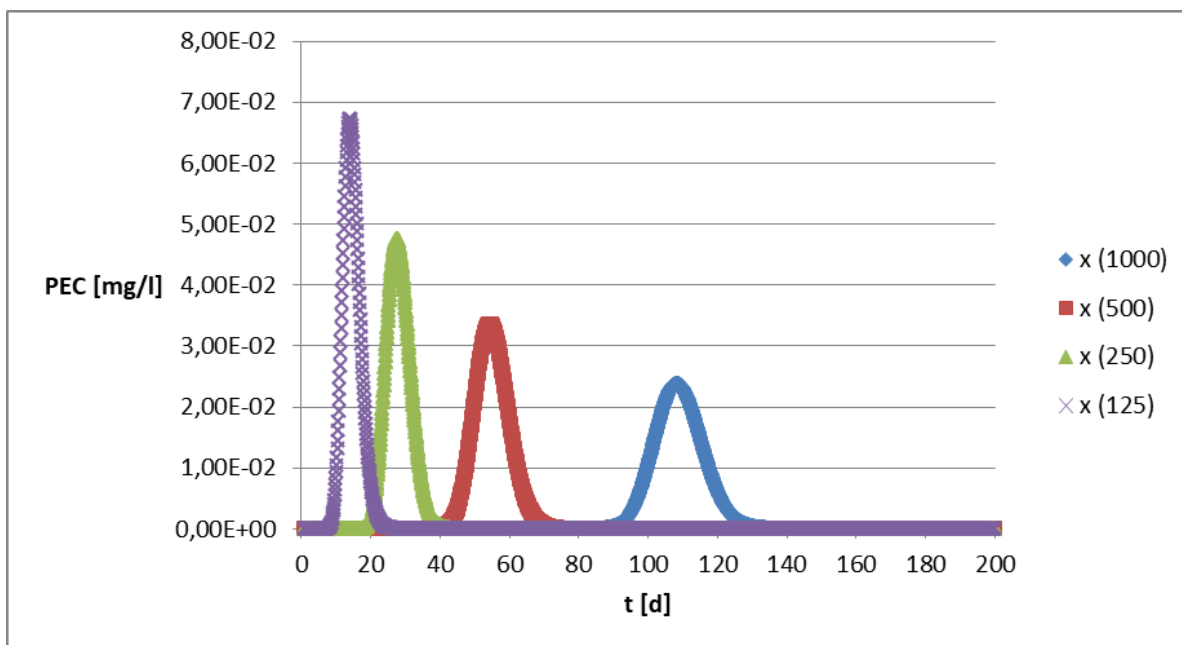


Fig. 6.4. Corbes d'avanç de la concentració PEC(t) en funció del temps per a diferents distàncies des del punt d'injecció.

D'acord amb els resultats obtinguts (Figura 6.4.) i amb el valor toxicològic de 5 µg/l corresponents al PNEC (Annex V), es pot observar que la corba corresponent a la distància de 1000 m des del dia 97 fins al dia 120, supera el valor llindar. És a dir, durant 23 dies, la concentració de PEC supera els 5 µg/l, i per tant, el risc és superior a 1. Com a conseqüència d'aquest fet, durant aquest període de temps el risc és inadmissible.

6.4.4. Simulació subescenari 2 (pols curt)

Pel que fa a la simulació corresponent al subescenari 2 (pols curt) realitzada amb el programa MNMs, s'ha considerat com a condicions de contorn que tota la massa s'injecta durant 0.5 h (1800 s) i en 20 m² de superfície (Figura 6.5.).

Initial conditions	
Particle concentration in liquid phase C0 [kg/m ³]	0
Particle concentration in solid phase, site 1 S01 [-]	0
Particle concentration in solid phase, site 2 S02 [-]	0
Salt concentration in liquid phase CT0 [mM]	0

Boundary conditions			
	Stress Period Duration [s]	Particle concentration in liquid phase Cin [kg/m ³]	Ionic Strength ct [mM]
Stress Period # 1	1800	6.1214	0
Stress Period # 2	20000000	0	0

Fig. 6.5. Condicions inicials i condicions de contorn per al cas 2.
(Font: MNMs 2018)

A més de les condicions inicials (Figura 6.5.), també s'han introduït els següents paràmetres al programa MNMs per tal de realitzar la simulació del subescenari 2 (pols curt).

Taula 6.3: Paràmetres inicials per a la simulació del subescenari 2 (pols curt)

Paràmetre	Explicació del paràmetre	Valor	Unitats
ε	Porositat	0.37	[-]
q	Velocitat de Darcy	$1 \cdot 10^{-4}$	m/s
Q	Cabal	0.002	m ³ /s
S	Secció	20	m ²
v	Velocitat de l'aigua subterrània	$2.702 \cdot 10^{-4}$	m/s
α	Dispersivitat del medi porós	2	m
ρ_b	Densitat dels grans de sorra	2650	kg/m ³

d_{50}	Diàmetre mitjà del gra de sorra	$9 \cdot 10^{-4}$	m
k_a	Coefficient de fixació	$5 \cdot 10^{-3}$	s^{-1}
k_d	Coefficient de despreniment	$3.3 \cdot 10^{-3}$	s^{-1}
D	Coefficient de dispersió de la massa	$5,41 \cdot 10^{-4}$	m^2/s

Una vegada tots els paràmetres han estat introduïts al programa, el resultat és el següent gràfic (Figura 6.6), que mostra l'evolució de la concentració c_2 en funció del temps. S'ha considerat el transport de les NPs en una distància de 1000 m.

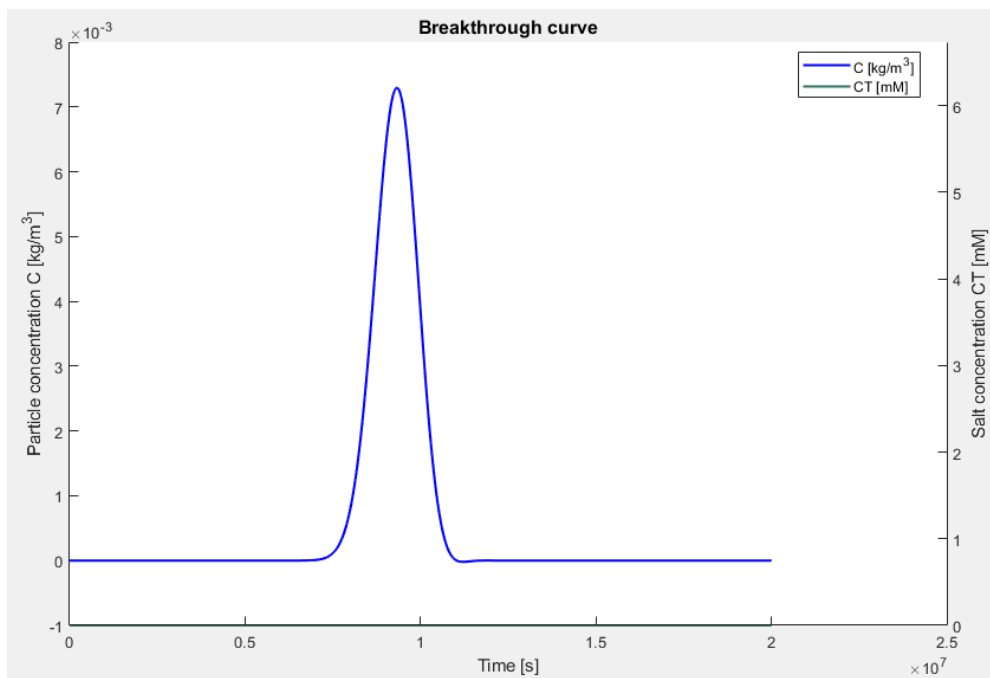


Fig. 6.6. Corba d'avanç de la concentració de partícules (c_2) en funció del temps. (Font: MNMs 2018)

Tot seguit, amb les dades extretes del programa, s'ha realitzat la corba d'avanç del $PEC(t)$ (Figura 6.7) mitjançant l'Eq. 6.12, emprant el valor d' AF_3 de $2 \cdot 10^{-3}$.

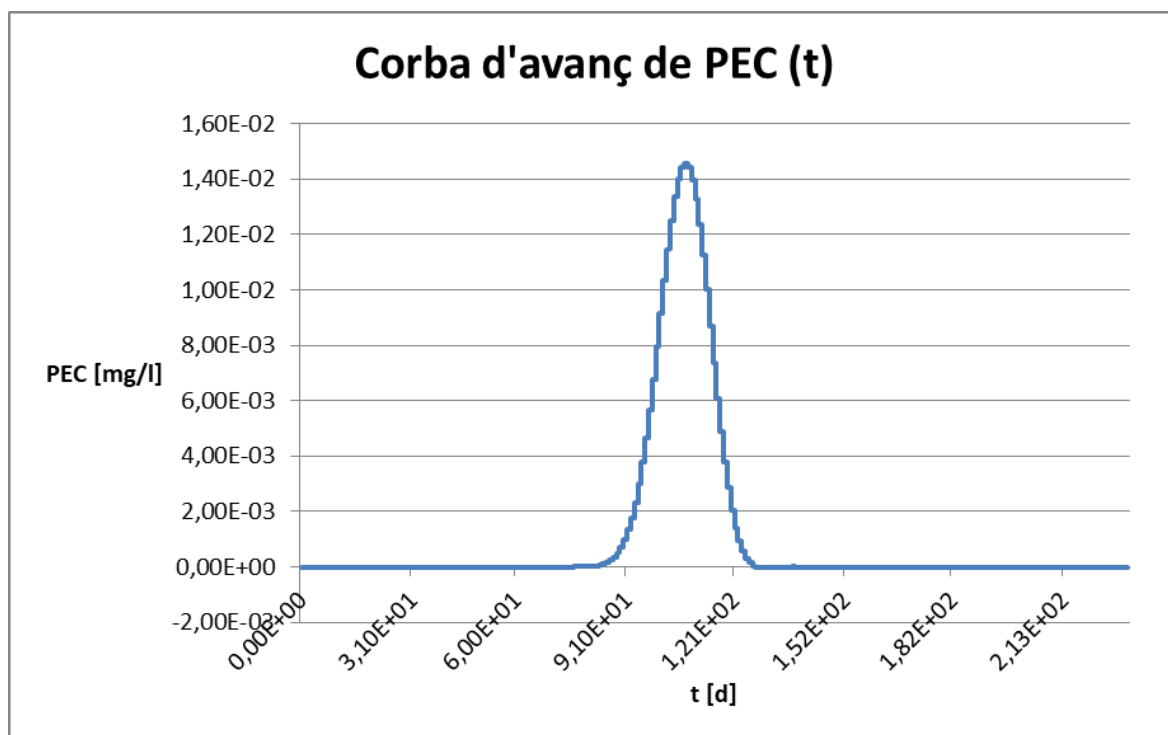


Fig. 6.7. Corba d'avanç del valor de la concentració *PEC* en funció del temps. Elaboració pròpia.

Tal i com es pot observar en aquest gràfic, la concentració de *PEC* creix molt ràpidament durant un període de temps, fins arribar a un valor màxim, de $1,46 \cdot 10^{-2}$ mg/L, i després, decreix també molt ràpidament. D'acord amb el model de risc *TU*, presentat anteriorment, i amb els valors toxicològics del *PNEC* que es troben en l'Annex – V, se'n pot extreure que el risc pren un valor major que 1 des del dia 97 fins al dia 118. Per tant, durant 21 dies el risc és inadmissible, ja que la concentració de *PEC* supera el valor llindar de 5 µg/l.

6.4.5. Simulació subescenari 3 (pols llarg)

Pel que fa a la simulació corresponent al subescenari 3 (pols llarg) realitzada amb el programa MNMs, s'ha considerat com a condicions de contorn que tota la massa s'injecta durant 10 h (36000 s) i en un 1 m² de superfície (Figura 6.8).

Initial conditions			
Particle concentration in liquid phase C0 [kg/m ³]			0
Particle concentration in solid phase, site 1 S01 [-]			0
Particle concentration in solid phase, site 2 S02 [-]			0
Salt concentration in liquid phase CT0 [mM]			0

Boundary conditions			
	Stress Period Duration [s]	Particle concentration in liquid phase C _{in} [kg/m ³]	Ionic Strength ct [mM]
Stress Period # 1	36000	6.1214	0
Stress Period # 2	20000000	0	0

Fig. 6.8. Condicions inicials i condicions de contorn per al cas 2. (Font: MNMs 2018).

A més de les condicions inicials (Figura 6.8.), també s'han introduït els següents paràmetres al programa MNMs per tal de realitzar la simulació del subescenari 3 (pols llarg).

Taula 6.4: Paràmetres inicials per a la simulació del subescenari 3 (pols llarg)

Paràmetre	Explicació del paràmetre	Valor	Unitats
ε	Porositat	0.37	[-]
q	Velocitat de Darcy	$1 \cdot 10^{-4}$	m/s
Q	Cabal	$1 \cdot 10^{-4}$	m ³ /s
v	Velocitat de l'aigua subterrània	$2.702 \cdot 10^{-4}$	m/s
α	Dispersivitat del medi porós	2	m
ρ_b	Densitat dels grans de sorra	2650	kg/m ³
d_{50}	Diàmetre mitjà del gra de sorra	$9 \cdot 10^{-4}$	m
k_a	Coefficient de fixació	$5 \cdot 10^{-3}$	s ⁻¹

k_d	Coeficient de despreniment	$3.3 \cdot 10^{-3}$	s^{-1}
D	Coeficient de dispersió de la massa	$5,41 \cdot 10^{-4}$	m^2/s

Una vegada tots els paràmetres han estat introduïts al programa, se'n pot obtenir el següent gràfic (Figura 6.9.), que mostra l'evolució de la concentració c_2 en funció del temps. També s'ha considerat el transport de les NPs en una distància de 1000 m des del punt d'injecció.

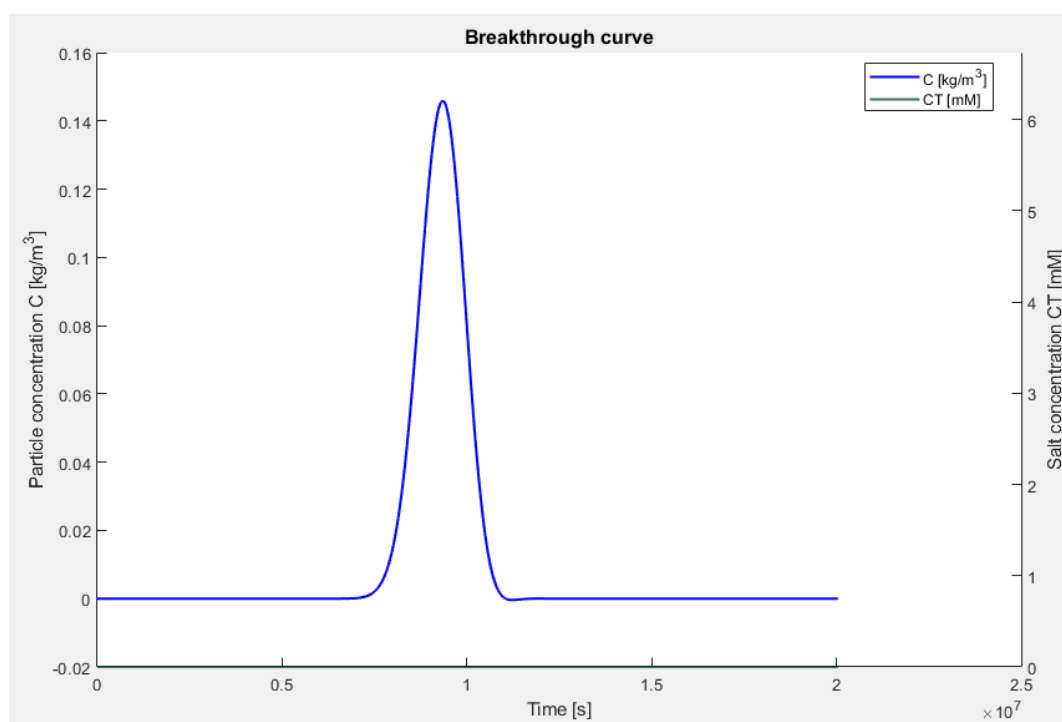


Fig. 6.9. Corba d'avanç de la concentració de partícules (c_2) en funció del temps (Font: MNMs 2018).

Tot seguit, amb les dades extretes del programa, s'ha realitzat la corba d'avanç (Figura 6.10.) mitjançant l'Eq. 6.12.: En aquest cas emprant el valor d' AF_3 de 10^{-4} , ja que es considera una secció d' $1 m^2$ i $Q_{gw}=10^{-4} m^3/s$.

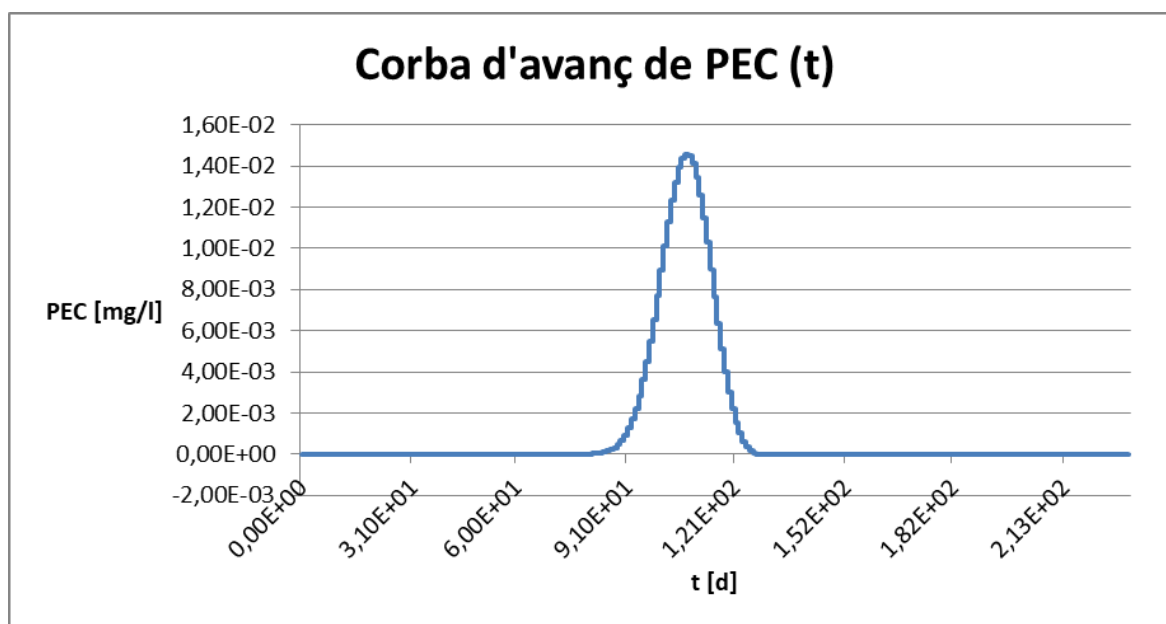


Fig. 6.4. Corba d'avanç de la concentració PEC en funció del temps.
Elaboració pròpia.

En aquest gràfic s'hi mostra l'evolució de la concentració del *PEC* en funció del temps i en tota una distància de 1000 m. La corba mostra com la concentració creix molt ràpidament fins arribar a un màxim, que pren el valor de $1,44 \cdot 10^{-2}$ mg/L (valor inferior en relació a la simulació del cas 1). D'acord amb el model de risc *TU* i amb els valors toxicològics que es troben en l'Annex – V, se'n pot extreure que el risc és inadmissible des del dia 97 fins al dia 118. És a dir, durant 21 dies la concentració de *PEC* supera el valor llindar de 5 µg/l, provocant així que el model de risc *TU* sigui superior a 1.

Finalment, es presenta la següent taula, que pretén ser un breu resum dels valors més destacats de l'anàlisi feta en les simulacions:

Taula 6.5: Resultats de les tres simulacions realitzades

Simulació	PEC(t) > 5 µg/l [d]	PEC(t) < 5 µg/l [d]	Δt [d]	Valor màxim PEC [mg/l]
Subescenari 1 (model gaussià)	97	120	23	0.0115
Subescenari 2 (pols curt)	97	118	21	0.0146
Subescenari 3 (pols llarg)	97	118	21	0.0144

7. Anàlisi econòmica

7.1. Programació del temps

L'objectiu principal de l'apartat següent és proporcionar una visió general de la programació seguida per aquest treball i amb el seu temps corresponent. A fi de complir amb aquest objectiu, s'ha realitzat un gràfic de Gantt per il·lustrar el programa seguit durant aquest treball de fi de grau. A l'eix vertical s'hi mostren les principals tasques realitzades i a l'eix horitzontal els intervals de temps dedicats a cada tasca.

La figura següent mostra el diagrama de Gantt seguit des del mes de febrer fins a la data de lliurament:

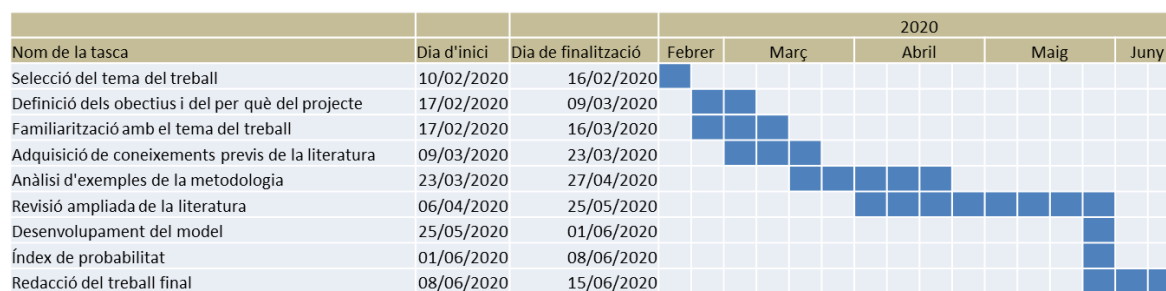


Fig. 7.1 Diagrama de Gantt del treball de fi de grau. Elaboració pròpia.

7.2. Costos del projecte

Aquesta secció fa referència a l'anàlisi econòmica d'aquest treball de fi de grau. Per tal de poder avaluar els costos totals derivats del desenvolupament d'aquest projecte, s'han tingut en compte els diferents costos que es mostren a continuació i més endavant es detallaran:

- Programari
- Material
- Personal

7.2.1. Recursos de programari

En primer lloc, els costos relacionats amb el programari utilitzat per a la realització d'aquest treball es mostren a la taula següent:

Taula 7.1: Costos del programari

<i>Programari</i>	<i>Preu [€]</i>
Microsoft Office Professional 2016	539
Programari MNMs 2018	0
Cost total del programari	539

Pel que fa a Microsoft Office[®], el cost s'ha extret de la botiga oficial de Microsoft. Pel que fa a la llicència per al programa MNMs 2018 és gratuïta per a ús acadèmic com el d'aquest projecte, de manera que no s'afegeixen més costos de programari.

7.2.2. Recursos materials

Els costos relacionats amb els recursos materials tenen en compte els elements físics que s'han emprat per a aquest treball:

Taula 7.2: Cost material

<i>Material</i>	<i>Preu [€]</i>
Ordinador i teclat	1000
Material d'oficina (papers, impresora, calculadora)	100
Cost total del material	1100

7.2.3. Costos de personal

Pel que fa als costos de personal, s'ha considerat que un enginyer sense experiència laboral ha desenvolupat aquest treball de fi de grau. Per a la realització del projecte s'han dedicat quatre mesos, des del mes de febrer de l'any 2020 fins al mes de juny de l'any 2020, tal i com està representat en el diagrama de Gantt. El temps dedicat cada setmana és de 4 hores, 5 dies. Juntament amb aquest projecte, també s'han cursat dues assignatures del Grau en Tecnologies Industrials.

$$Cost \left[\frac{\text{€}}{4\text{mesos}} \right] = \frac{4\text{hores}}{\text{dia}} \cdot \frac{20\text{dies}}{1\text{mes}} \cdot 4\text{mesos} = 320h$$

S'ha fixat el preu per hora de treball a 20€ i tenint en compte el mateix preu per a totes les diferents tasques representades al diagrama de Gantt, el cost és de 6400€. En resum, el quadre següent mostra el pressupost dels costos directes:

Taula 7.3: Costos directes totals

Concepte	Preu [€]
Programari	539
Material	1100
Personal	6400
Costos totals directes	8039

7.2.4. Pressupost total

Aquest capítol és una suma dels anteriors, però amb l'afegit dels costos indirectes (impressió, electricitat, imprevistos, etc) amb un valor hipotètic del 5% dels costos directes. A més a més, també s'ha tingut en compte l'IVA (impost sobre el valor afegit), que equival al 21% de la suma dels costos directes i indirectes.

La següent taula mostra el cost total del projecte:

Taula 7.4: Costos totals del projecte

Concepte	Preu [€]
Costos totals directes	8039
Costos totals indirectes	401.95
Suma de costos directes i indirectes	8440.95
Cost total + IVA	10213.55

El cost total d'aquest projecte és de 10213.55 €.

Conclusions

Aquest projecte contribueix a la millora de la comprensió del procés d'injecció de les NPs en les aigües subterrànies i dels seus paràmetres més importants i característics. Mitjançant l'anàlisi realitzada dels casos d'estudi, s'ha pogut incrementar el coneixement en aquest àmbit, no només per aprendre com s'estructuren les fases de la metodologia de la injecció, sinó també, en poder observar com s'introdueixen realment les NPs al medi subterrani.

S'ha realitzat una discussió de les variables més característiques i rellevants a l'hora de modelitzar la injecció de les NPs en les aigües subterrànies. Utilitzant un model 3D amb geometria radial cilíndrica, s'ha explicat el moviment de les NPs en el subsòl. S'han estudiat quines són les lleis i les equacions que regeixen la mobilitat de les NPs en les aigües subterrànies. A més a més, s'han analitzat les interaccions entre partícules i els medis porosos, que permeten considerar diversos mecanismes (lineals, de bloqueig, de maduració i colat) que es correlacionen amb les característiques de les NPs i amb les del medi.

Després de veure el trajecte complet que segueixen les nanopartícules des de la seva injecció fins a l'últim estadi del seu transport que és l'arribada al medi aquàtic, s'ha desenvolupat un model de risc basat en simulacions amb el programa MNMs i un model gaussià. També s'ha fet una petita revisió de la toxicitat de les NPs de ferro i els seus òxids, sobre organismes d'aigua dolça (peixos, crustacis i algues), trobant que els efectes aguts no es manifesten en molts casos per valors igual o inferiors a 100 mg/l. Respecte als efectes crònics, hi ha alguns valors estimats de no efecte que arriben fins 5 µg/l. Aquest model s'ha aplicat a un cas d'estudi on s'injecten 100 kg de nZVI per tractar aigua subterrània i, d'aquests, 22 kg es mouen a través de l'aigua subterrània en un equilibri lineal amb el medi. L'alliberament d'aquestes NPs s'ha considerat de tres formes diferents: injecció immediata, alliberament d'un pols amb 0.5 h (pols curt) o alliberament d'un pols en 10 h (pols llarg).

Finalment, les simulacions analitzades en els casos d'estudi han demostrat que el risc crònic pot ser inadmissible. Pel que fa al model gaussià d'alliberament sobtat, aquest risc correspon a un període de 23 dies, des del dia 97 fins al dia 120. Pel que fa a l'alliberament del 22% de massa en pols (pols curt), el període és de 21 dies, des del dia 97 fins al dia

118 i pel que fa a l'alliberament del 22% de massa en pols (pols llarg), el període és de 21 dies, des del dia 97 fins al 118. Aquest últim valor de període, tot i haver plantejat que seria superior en un primer moment, resulta ser el mateix valor que en la simulació anterior. D'acord amb els resultats obtinguts i observant els valors màxims de concentració de *PEC* que assoleixen les corbes d'avanç, es pot afirmar que la concentració no supera els 100 mg/l, per tant, l'exposició de les NPs al medi aquàtic no és aguda, sinó que és crònica.

Agraïments

A la meva família, pel seu suport incondicional durant tots aquests mesos i per creure sempre en mi.

Al director del projecte, Vicenç Martí, per orientar-me i ajudar-me en el desenvolupament d'aquest treball.

I a la directora del projecte, Rosa Maria Darbra, per la seva ajuda i per haver-me proposat el tema d'aquest treball.

Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] KHAN, I., Saeed, K., Khan I. Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017, 909-927.
- [2] BYSTRZEJEWSKA-PIOTROWSKA, G., Golimowski, J., Urban, P.L. Nanoparticles: Their potential toxicity, waste and environmental management, In *Waste Management*, Volume 29, Issue 9, 2009, Pages 2587-2595
- [3] WANG, C., Bobba, A. D., Attinti, R., Shen, C., Lazouskaya, V., Wang, L. and Jin, Y. Retention and transport of silica nanoparticles in saturated porous media: effect of concentration and particle size. *Environmental Science and Technology* 2012, 46, 7151
- [4] KRETZSCHMAR, R., Borkovec, M., Grolimund, D. and Elimelech, M. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. *Advances in Agronomy* 1999, 66, 121 – 193.
- [5] D. GRIEGER, K., Fjordboge, A., Hartmann, N., Eriksson, E., Bjerg, P., Baun, A. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in-situ remediation: Risk mitigation or trade off?. *Journal of Contaminant Hydrology* 118 (2010) 165-183.
- [6] TOSCO, T., Gastone, F., Sethi, R. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 2): Iron transport tests and modeling in radial geometry. *Journal of Contaminant Hydrology* 166 (2014) 34-51.
- [7] MUELLER, N. C. AND NOWACK, B. Nanoparticles for remediation: solving big problems with little particles. *Elements* 2010, 6 (6), 395 – 400.
- [8] PAWARI, M. J. AND GAWANDE, S. Ground water pollution and its consequences. *International journal of engineering research and general science* 2015, 3 (4), 773 – 776.
- [9] COLOMA, E. Modelling of the mobility of nanoparticles in porous media applied to groundwater remediation. Final Bsc Project, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanya, 06-2018.
- [10] OST-founded technologies. Available online: <http://infohouse.p2ric.org/ref/14/13983.htm>

(accessed on 10-04-2020)

- [11] KARN, B., Kuiken, T. and Otto, M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks. *Environ Health Prospect* 2009, 117, 1823 – 1831.
- [12] NanoRem CL:AIRE NanoRem Bulletin nº 1. Nanotechnology for Contaminated Land Remediation - Possibilities and Future Trends Resulting from the NanoRem Project 2016. Available online: <https://www.claire.co.uk/nanorem> (accessed on 13-03-2020).
- [13] Reground Newsletter nº1 March 2016. (<https://mailchi.mp/fa02f5e9536d/reground-newsletter-n1-march-1046433>)
- [14] NanoRem CL:AIRE NanoRem Bulletin nº 6. Forecasting nanoparticle transport in support of in situ groundwater remediation 2017. Available online: <https://www.claire.co.uk/nanorem> (accessed on 10-04-2020).
- [15] NanoRem CL:AIRE NanoRem Bulletin nº 12. NanoRem Pilot Site –Nitrastur, Spain: Remediation of Arsenic in Groundwater Using Nanoscale Zero-valent Iron 2017. Available online: <https://www.claire.co.uk/nanorem> (accessed on 11-02-2020).
- [16] NanoRem CL:AIRE NanoRem Bulletin nº 10. NanoRem Pilot Site – Balassagyarmat, Hungary: In-situ Groundwater Remediation Using Caro-Iron Nanoparticles 2017. Available online: <https://www.claire.co.uk/nanorem> (accessed on 11-02-2020).
- [17] TOSCO, T., Sethi, R. Human health risk assessment for nanoparticle-contaminated aquifer systems. *Environmental pollution*. 239 (2018) 242-252
- [18] ZANELLA, R., Aguilar-Tapia, A. Las partículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones. *Research Gate*, 10(19), (2017), 72-92.
- [19] HULEA, V., Dimitriu, V. Nano-oxides. *Research Gate*, (2013), 376-412.
- [20] BUSCH, J., Meißner, T., Bleyl, S., Georgi, A., Mackenzie, K., Trabitczsh, R., Werban, U., Oswald, S.E. A field investigation on transport of carbon-supported nanoscale zero-valent iron (nZVI) in groundwater.
- [21] BERYANI, A., Reza Alavi Moghaddam, M., Tosco, T., Bianco, C., Mossa Hosseini, S., Kowsari, E., Sethi, R. Key factors affecting graphene oxide transport in saturated porous media. *Science of the Total Environment* 698, 2020, 1-11.
- [22] HUA, S., Gong, J., Ming Zeng, G., Yao, F., Guo, M., Ming, Z. Remediation of organochlorine pesticides contaminated lake sediment using activated carbon and

carbon nanotubes. Chemosphere, 2017, 65-76.

- [23] TOSCO, T., Papini, M.P., Viggì, C.C., Sethi, R. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review. Journal of Cleaner Production 2013, 77, 10 – 21.
- [24] HJORTH, R., Coutris, C., Nguyen, N., Sevcu, A., Gallego-Urrea, J.A., Baun, A., J.Joner, E. Ecotoxicity testing and environmental risk assessment of iron nanomaterials for sub-surface remediation – Recommendations from the FP7 project NanoRem. Chemosphere 182 (2017) 525-531.
- [25] NanoRem CL:AIRE NanoRem Bulletin nº 7. NanoRem Pilot Site – Spolchemie I, Czech Republic: Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated hydrocarbons 2017. Available online: <https://www.claire.co.uk/nanorem> (accessed on 11-02-2020).
- [26] NanoRem CL:AIRE NanoRem Bulletin nº 8. NanoRem Pilot Site – Spolchemie II, Czech Republic: Remediation of BTEX compounds using Nano-Goethite 2017. Available online: <https://www.claire.co.uk/nanorem> (accessed on 11-02-2020).
- [27] NanoRem CL:AIRE NanoRem Bulletin nº 9. NanoRem Pilot Site – Solvay, Switzerland: Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated solvents 2017. Available online: <https://www.claire.co.uk/nanorem> (accessed on 11-02-2020).
- [28] NanoRem CL:AIRE NanoRem Bulletin nº 2. Appropriate use of Nanoremediation in Contaminated Land Management 2016. Available online: <https://www.claire.co.uk/nanorem> (accessed on 10-04-2020).
- [29] Reground Newsletter nº3: July 2017. (<https://mailchi.mp/ed99851cbd2c/reground-newsletter-n3-july-1046457>)
- [30] NANO IRON Future Technology. Kara Trutnov Site: Successful reduction of mixed contamination of chromium and chlorinated organics. Available online: <https://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles/nanofer-25p> (accessed on 12-02-2020).
- [31] NANO IRON Future Technology. Písecna Site: Challenging remediation of deep contamination plume near to the drinking water source. Available online: <https://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles/nanofer-25s> (accessed on 12-02-2020).
- [32] NANO IRON Future Technology. Svatka Site: Innovative nZVI geochemical barrier supported by direct current (DC). Available online: <https://nanoiron.cz/en/products/zero-valent-iron-nanoparticles/nanofer-25s> (accessed

on 12-02-2020).

- [33] VELIMIROVIC, M., Bianco, C., Ferrantello, N., Tosco, T., Casasso, A., Sethi, R., Schmid, D., Wagner, S., Miyajima, K., Klaas, N., Meckenstock, R.U., Von der Kammer, F., Hofmann, T. A large-scale 3D study on transport of humic acid-coated goethite nanoparticles for aquifer remediation. *Water*, 2020,12,1207.
- [34] TOSCO, T., Bianco, C. and Sethi, R. Taking Nanotechnological remediation processes from Lab scale to end user applications for the restoration of a clean environment. NanoRem 2016b, project Nr. 309517. EU, 7th FP, NMP.2012.1.2.
- [35] TOSCO, T., Sethi, R. MNM1D: A numerical code for colloid transport in porous media: Implementation and validation. *American Journal of Environmental Sciences* 2009, 5 (4), 517 – 525.
- [36] BRADFORD, S.A., Simunek, J., Bettahar, M., Van Genuchten, M., and Yates, S. R. Modelling colloid attachment, straining and exclusion in saturated porous media. *Environmental Science Technology* 2003, 37, 2242 – 2250.
- [37] BRADFORD, S. A., Simunek, J., Bettahar, M., Van Genuchten, M. T. and Yates, S. R. Significance of straining in colloid deposition: evidence and implications. *Water Resources Research* 2006, 42, W12S15.
- [38] MESSINA, F., Marchisio, D.L., Sethi, R. An extended and total flux normalized correlation equation for predicting single-collector efficiency. *Journal of Colloid and Interface Science* 446 (2015) 185-193
- [39] TOSCO, T., Bosch, J., Meckenstock, R. U. and Sethi, R. Transport of ferrihydrite nanoparticles in saturated porous media: role of ionic strength and flow rate. *Environmental Science and Technology* 2012, 46 (7), 4008-4015.
- [40] CARLO BIANCO, TIZIANA TOSCO I RAJANDREA SETHI. 2018. Micro-and Nanoparticles transport filtration and clogging Model – Suite. A comprehensive tool for design and interpretation of colloidal particle transport in 1D Cartesian and 1D radial systems. DIATI, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129, Torino, Italy.
- [41] TOSCO, T., SETHI, R. Transport of non-newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale particles in porous media: a modelin approach. *Environmental Science Technology*. 2010, 44, 9062-9068.
- [42] R. SPENCE, L., WALDEN, T. RISC₄ User's Manual. Pleasanton, USA. October, 2001.

- [43] BOU, J., DARBRÀ, R.M., PEREZ, J., OLIVE, J., SAPERAS, N., CORTINA, J.L., MARTÍ, V., PUIG, M., LALUEZA, J. Llibre de teoria de TMA (15-16) temes 4-6. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanya, 2016.
- [44] BRAVACCINI, G. Estudio de la movilidad de nanopartículas de hierro y óxidos de hierro aplicadas a la remediación del agua subterránea. Master's Final Project, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanya. 20 de Setembre de 2017.
- [45] LEI, C., Sun, Y., Tsang, D.C.W., Lin, D. Environmental transformations and ecological effects of iron-based nanoparticles. *Environmental pollution* 232 (2018) 10-30.
- [46] LÜTZHØFT, H., HARTMANN, N., BRINCH, A., KJØLHOLT, J., BAUN, A. Environmental effects of engineered nanomaterials. Estimations of Predicted No-Effect Concentrations (PNECs). Copenhagen K: Danish Environmental Protection Agency, 2015.

Annexos

Annex – I: Nanopartícules comercials

En el següent annex es presenten un seguit de nanopartícules comercials de ferro i d'òxids de ferro que es poden comprar i utilitzar per a la injecció i el tractament de les zones contaminades.

- **NANOFER 25P:** Està constituïda per nanopartícules de Fe (0) sense modificacions superficials que es conserven en una atmosfera de nitrogen inert. Aquesta NP presenta una elevada reactivitat i es pot utilitzar per a una estabilització o modificació depenent de l'objectiu desitjat. Aquestes partícules són comburents, que poden reaccionar amb l'oxigen de l'aire .
- **NANOFER STAR:** Consta de nZVI en pols i està formada per nanopartícules estabilitzades de Fe (0). Aquest producte és més fàcil d'emmagatzemar, transportar i manipular en comparació amb el NANOFER 25P no estabilitzat. A més a més, manté una gran reactivitat amb els contaminants en el medi aquós.
- **NANOFER 25S:** És una dispersió aquosa de partícules de Fe (0) que presenten una modificació en la seva superfície orgànica i biodegradable, que ha estat dissenyada especialment per al tractament d'aigües subterrànies mitjançant els mètodes *in-situ*.
- **Carbo-iron (nZVI sintetitzat dins de carbó actiu):** El compost de carbó activa amb nanoestructures de ferro s'utilitza com a alternativa al Fe (0). *Carbo-iron*® combina la absorció de contaminants i la seva destrucció en els centres de ferro. Entre els contaminants que tracta es troba el Cl (VI).
- **FERMEG12:** Es tracta de ZVI fabricat a partir de la molturació de ferro de mida més gran en Monoetilenglicol.
- **Nano-Goethite:** Aquesta nanopartícula és un òxid de ferro i presenta una reactivitat molt elevada que li permet l'adsorció de metalls pesants en les aigües subterrànies i pot estimular la degradació de compostos orgànics.

Annex – II: Taules dels casos d'estudi

A continuació, es presenten unes taules amb la informació dels casos d'estudi analitzats en aquest treball i publicats pel projecte europeu NanoRem, els estudis realitzats pel projecte europeu REGROUND i els casos d'estudi publicats per la companyia NANOIRON.

Taula II.1: Paràmetres i variables dels casos d'estudi de la fase prova pilot de projecte NanoRem

	NanoRem 7[25]	NanoRem 8 [26]	NanoRem 9 [27]	NanoRem 10 [16]	NanoRem 12 [15]
Located	Usti nad Labem, Czech Republic	Usti nad Labem, Czech Republic	Solvay, in the north of Switzerland	Balassagyarmat, Hungary	Asturias, Spain
Affected river	Bílina	Bílina	Rhine	Ipel'	Nalón
Current use	Industry	Industry	Industrial brownfield, some subletting	Brownfield	Brownfield
Site description	Consists of quaternary sand and gravel with a thickness of approximately 10 m underlain by a clay aquitard	The subsurface at this location consists of quaternary sand and gravel with a thickness of 10 m underlain by a clay aquitard	The tests area ground consists of unconfined alluvial sediments of sand and gravel, but stones and boulders are also abundant	Gravel layer above the sandstone bedrock	Contaminated soil: The site are is covered by a layer of made ground (177,000 m2) with a variable thickness between 2 m and 9 m. Made ground materials include construction debris, slag from furnaces, wastes from coal washing and partially burned pyrite and pyrite ashes which are typically rich in heavy metals including As Injection area: presence of sandstones, limestones and coal layers. Alluvial sediments are also abundant

Nanoparticles	nZVI: NANO FER 25S, NANO FER STAR	Nano-Goethite, iron oxide nanoparticle	zero-valent iron (nZVI), FerMEG12	Carbo-iron (NPs)	zero-valent iron (nZVI), NANO FER STAR
Remediation of:	CHCs, mainly PCE, TCE and cis-1,2-DCE	Benzene, Toluene, Ethylbenzene and xylene (BTEX) compounds	Chlorinated hydrocarbons (CHC): perchloroethylene (PCE) trichloroethylene (TCE) hexachloroethane (HCA)	Chlorinated hydrocarbons (CHCs): perchloroethylene (PCE) trichloroethylene (TCE) dichloroethylene (DCE)	Arsenic, (As), common form of As are arsenate, As(V) and arsenite, As(III), Pb, Zn, Cu, Ba, Cd
Type of aquifer	porous, unconfined	porous, unconfined	porous, unconfined	porous, unconfined	porous, unconfined
Velocity of groundwater	0.2 m/day	0.9 m/day	5-20 m/day	0,3 m/day	0,5 m/day
Hydraulic conductivity (m/s)	10 ⁻⁴ to 10 ⁻⁶	10 ⁻⁴ to 10 ⁻⁶	8·10 ⁻³ to 2·10 ⁻⁵	5·10 ⁻³ to 2·10 ⁻⁸	2·10 ⁻⁴ to 10 ⁻⁵
Treatment area (m²)	200	100	33	180	26,8467
Depth	1st: from 5 m bgl to 10.5 m bgl 2nd: from 6.5 m bgl to 10 m bgl	5.8 m bgl	13 m bgl to 16,5 m bgl	13 m bgl	IP-1: 5.00-7.00 mbgl, IP-2: 3.50-7.00 m bgl and IP-3: 4.30-7.00 m bgl
Fluid pressure (bars)	1st: 1 to 12 2nd: 1 to 12	1 to 12	5	0,5-5	< 5
Total mass (kg)	NANO FER 25S: 200 NANO FER STAR: 300	300	500	176,8	250
Injection system	Direct push	Direct push	Wells	Direct push	Wells
Total volume (m3)	NANO FER 25S: 91 NANO FER STAR: 60	60	10	11,768-17,68	25

Mass per area (Kg/m²)	NANOFER 25S: 1 NANOFER STAR: 1,5	3	3,03	0,9822	11,1
Concentration (g/L)	NANOFER 25S: 2.2 (200/91) NANOFER STAR: 5 (60/12)	5	10	10-15	10
Q (m³/h)	1.8	1.8	3	1,2-1,8	0,6-1
Duration of injection	NANOFER 25S: November 2014 - summer 2015 NANOFER STAR: Main pilot test: 15/10/2015 - 20/10/2015 18/10/2015 - 23/10/2015		Three days of injection	Began on September 15-16, 2015, during two days	During 4 days, from February 23 to 27 of 2016
Tracer	lithium chloride (LiCl)	Potassium bromide (KBr)	Lithium	carboxymethyl cellulose (CMC), concentration of: 1,5 g/L	lithium chloride, (LiCl), concentration of 50 mg/l
Quantity of tracer (kg)	NANOFER 25S: 0,165 NANOFER STAR: 1	1 in the first cubic metre	0,032	21,2	1,25

Taula II.2: Distribució de la injecció de NPs en el cas d'estudi NanoRem n°8 [26]

Well	Date	NP conc (g/l)	Vol (m ³)	Q (m ³ /h)	NP (kg)	t (h)
DP-2	20.10.2015	5	12	1,8	60	6,67
DP-1	21.10.2015	5	10.2	1,8	51	5,67
DP-5	21.10.2015	5	11.7	1,8	59	6,56
DP-6	22.10.2015	5	6	1,8	30	3,33
DP-4	22.10.2015	5	9.1	1,8	45	5
DP-3	23.10.2015	5	11	1,8	55	6,11
Total	20.10.2015- 23.10.2015	5	60	1,8	600	33,33

Taula II.3: Distribució de la injecció en el cas d'estudi NanoRem n°7 [25]

Well	Date	ZVI con (g/l)	Vol (m ³)	Q (m ³ /h)	NP (kg)	t (h)
DP-5	15.10.2015	5	12	1,8	60	6,67
DP-1	16.10.2015	5	12	1,8	60	6,67
DP-3	16.10.2015	5	12	1,8	60	6,67
DP-4	17.10.2015	5	12	1,8	60	6,67
DP-2	17.10.2015	5	9	1,8	45	5
DP-6	18.10.2015	5	3	1,8	15	1,67
Total	15.10.2015- 18.10.2015	5	60	1,8	300	33,33

Taula II.4: Paràmetres i variables dels casos d'estudi a gran escala del projecte europeu REGROUND

(FULL SCALE), after pilot injections	REGROUND [29]	REGROUND [29]
Located	Barreiro, Portugal	La Felguera, Spain
Affected river	Tajo	Nalón
Nanoparticles	iron-oxide nanoparticles -remain stable during transport to site and during injection into aquifer adsorbed heavy metal contamination dissolved in groundwater.	iron-oxide nanoparticles -remain stable during transport to site and during injection into aquifer adsorbed heavy metal contamination dissolved in groundwater.
Remediation of:	As and Zn	As and Zn
Total mass (kg)	15000	15000
Injection system	Wells	Wells
Tracer	Calcium, Ca: in order to ensure faster immobilization of all nanopartilces inside planned barrier.	Calcium, Ca: in order to ensure faster immobilization of all nanopartilces inside planned barrier.

Taula II.5: Paràmetres i variables dels casos d'estudi a gran escala de la companyia NANO IRON

	NANO IRON future technology (kara Trutnov site) [30]	NANO IRON future technology (Písecná site) [31]	NANO IRON future technology (Svratka site) [32]
Located	Trutnov, Czech Republic	Letohrad, Czech Republic	Svratka, Czech Republic
Site description	Quaternary fluvial gravel, basal part is formed by Permian sandstone	Permian sediments above proterozoic metamorphites	Quaternary sediments located above two-mica migmatites
Nanoparticles	zero-valent iron (nZVI), NANOFER 25S	nZVI: NANOFER 25S suspension and NANOFER STAR aqueous suspension	nZVI: NANOFER STAR DC aqueous suspension
Remediation of:	mixed contamination of Cr6+ and CHCs	CHCs (chlor. Ethanes and ethenes)	CHCs (chlorinated ethenes)
Velocity of groundwater	9 m/day	0,1 m/day	0.27 m /day
Treatment area (m2)	60000	2000	25000
Depth	3-3.5 m bgl	≥ 10 m bgl	3-5 m bgl
Total mass (kg)	20470 (10 application rounds)	2660 (8 application rounds)	1500 (5 application rounds)
Mass per area (Kg/m²)	0,341167	1,33	0,06

Annex – III: Equacions per al model 1D

En aquest annex es presenten un seguit d'equacions que relacionen les variables utilitzades per al model 1D i geometria radial. La permeabilitat K disminueix amb l'augment de la concentració de partícules de goma de guar (s_p) i MZVI (s_{Fe}). Aquesta reducció de la permeabilitat es pot modelitzar mitjançant l'equació de Kozeny-Carman.

$$\begin{cases} K = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^3 \left(\frac{a_0}{a}\right)^2 K_0 \\ \varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{\rho_b}{\lambda_{Fe}\rho_{Fe}} s_{Fe} - \frac{\rho_b}{\lambda_p\rho_p} s_p \\ a = a_0 + a_{Fe} \frac{\rho_b}{\rho_{Fe}} s_{Fe} + a_p \frac{\rho_b}{\rho_p} s_p \end{cases}$$

La viscositat del fluid depèn de la velocitat de tall del medi porós $\dot{\gamma}_m$, expressada a partir del model Cross modificat. Aquest model expressa la dependència de la viscositat amb la velocitat de tall del medi porós $\dot{\gamma}_m$ i amb la concentració de goma de guar c_{GG} :

$$\begin{cases} \mu_m(\dot{\gamma}_m, c_{GG}) = \mu_\infty(c_{GG}) + \frac{\mu_0(c_{GG}) - \mu_\infty(c_{GG})}{1 + \left[\lambda(c_{GG})\dot{\gamma}_m\right]^\chi} \\ \dot{\gamma}_m = \alpha \frac{|q|}{\sqrt{|K|\varepsilon}} \end{cases}$$

On μ_0 , μ_∞ , λ i χ són els paràmetres del model Cross, expressats amb les següents expressions:

$$\begin{cases} \mu_0(c_{GG}) = \mu_w(1 + c_{GG}^E) \\ \lambda(c_{GG}) = A c_{GG}^B \\ \mu_\infty(c_{GG}) = \mu_{\infty,ult} - (\mu_{\infty,ult} - \mu_w)e^{-C_{gg}} \end{cases}$$

On els paràmetres E, A, B i μ_∞ es determinen a partir de les condicions experimentals [6].

Annex – IV: Modelització del transport de partícules

IV.a. Simulacions amb MNMs

Per tal de simular el cas d'estudi, s'ha utilitzat el programa MNMs 2018 (*Micro-and Nanoparticle transport, filtration and clogging Model-Suite*). Aquesta eina de programari permet la simulació del transport de partícules en el medi porós, tant en condicions del medi constants com transitòries.

Aquest programari és utilitzat normalment en projectes científics per a l'anàlisi quantitativa de les proves de columna en el laboratori i el disseny preliminar d'injeccions a escala pilot de NP en una geometria simplificada (1D).

Té en compte els fenòmens d'adhesió i despreniment que es poden modelar en un o dos llocs d'interacció (veure apartat 5). A més a més, el fenomen de la deposició a cada lloc es pot modelitzar mitjançant diverses formes: lineal, bloqueig, maduració i colat, explicats anteriorment.

Les principals eines disponibles al MNMs són:

- Simulació del transport d'espècies dissoltes en medis porosos saturats (1D). Se'n poden obtenir solucions tant numèriques com també analítiques. L'eina permet ajustar factors de retard.
- Simulació del transport de partícules en medis porosos saturats (1D). Aquesta eina permet fins a dos llocs d'interacció, deposició reversible o irreversible seguint els mecanismes lineal, bloqueig, maduració i colat. (veure 5.1.)
- Simulació del transport de partícules concentrades en coordenades radials. Les equacions de transport i flux es resolen en geometria radial, tenint en compte la dependència de la fixació i el despreniment en la velocitat del fluid i la viscositat [40]. (veure apartat 4)
- Càlcul de l'eficiència de contacte mitjançant diverses correlacions i tenint en compte diferents mecanismes de transport (advecció, gravetat i moviment Brownià) i una mida finita de les partícules (efecte esfèric) (apartat 5.2.)

- Càlcul de perfils d'energia d'interacció partícula-partícula i partícula-col·lector mitjançant la DLVO (*Derjaguin i Landau, Verwey and Overbeek*) i la teoria DLVO ampliada. L'eina es pot utilitzar per preveure el comportament de les nanopartícules en termes d'agregació i mobilitat.

IV.b. Model gaussià 1-D d'injecció sobtada

El model gaussià es pot descriure com un model 1-D (Figura IV.1) de font instantània (pols) i amb retard i segueix la següent expressió:

$$C(x,t) = \frac{M}{n\sqrt{4\pi \cdot t \cdot F \cdot D_x}} \exp\left(-\left(\frac{(F \cdot x - v_{fx} \cdot t)^2}{4 \cdot F \cdot D_x \cdot t}\right)\right)$$

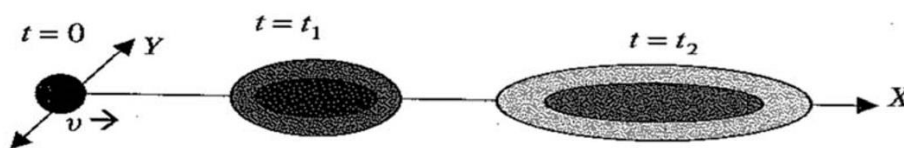


Fig. IV.5. Representació del model. (Font: [41])

On M és la massa injectada per unitat d'àrea [kg/m^2], i es pot calcular mitjançant:

$$M = \frac{0,22 \cdot m}{\pi \cdot ROI^2}$$

El coeficient de dispersió de la massa D es pot obtenir mitjançant la següent expressió:

$$D = \alpha_L \cdot v$$

On α és el coeficient de dispersió del medi porós i v és la velocitat de l'aigua en el medi porós. A més, el factor de retard F es descriu com [40]:

$$F = 1 + \frac{k_a}{k_d}$$

On k_a i k_d són els coeficients de fixació i despreniment.

Annex – V: Toxicitat i destí de les NPs de ferro i els seus òxids

Les NPs amb les quals s'ha centrat l'estudi de la toxicitat i les condicions desfavorables són el ferro zero-valent (nZVI), sota diverses formes, i alguns òxids de ferro. Aquestes nanopartícules són les principals que s'ha centrat aquest treball.

En primer lloc, darrerament la toxicitat de les NPs que contenen ferro s'ha estudiat en diferents experiments i s'ha pogut evidenciar que és relativament inferior a les d'altres NPs formades per diferents metalls o òxids de metalls. Malgrat això, la font de toxicitat de les NPs segueix sent una qüestió en estudi, ja que pot ser que l'origen estigui en les NPs mateixes, que sigui el ferro dissolt alliberat en el medi porós o una combinació de tots dos. Ara bé, no hi ha cap dubte que la toxicitat de les NPs depèn de les característiques fisicoquímiques del medi on es troben [45].

En estudis recents, s'ha demostrat que la major part del nZVI no migra més de pocs centímetres, principalment a causa de les col·lisions i els contactes amb les superfícies del medi porós, inclosos els aqüífers. Aquest transport limitat del nZVI en general també es deu a l'alta reactivitat química que presenta i la baixa solubilitat [5].

Un dels objectius principals dels estudis toxicològics és poder obtenir valors d'assajos aguts i crònics per poder elaborar un valor de *PNEC* (*Predicted No-effect Concentration*) del nZVI i òxids de ferro pels organismes del medi aquàtic.

Per aquest motiu, es van revisar dos estudis per a l'avaluació de la toxicitat de nanopartícules de ferro zero-valent i diversos òxids de ferro amb diversos organismes aquàtics (algues, daphnia, peixos).. Els resultats van mostrar el següent ordre de toxicitat: planta aquàtica > algues > daphnia > peixos.

Per tal de poder estimar el valor del *PNEC*, és important tenir en compte que el nZVI reaccionarà ràpidament després de la seva injecció. En relació als òxids de ferro, en els diferents estudis realitzats s'ha demostrat que existeix una baixa toxicitat ($EC_{50} > 100$ mg/l) per a tots els materials d'òxids de ferro, així com també els resultats no porten a cap classificació de risc segons la regulació de la UE [24]. En relació amb aquesta baixa toxicitat, l'envelliment de les partícules després d'una hora d'haver-les injectat en el medi porós, comporta un alleujament de la toxicitat a causa de les reaccions d'oxidació que es

produeixen en el medi aquós.

Amb tot això, es pot obtenir un valor del PNEC de 5 µg/L per al nZVI i per aquest tipus d'exposició al medi, tenint en compte les característiques esmentades anteriorment [46].

Si bé els nanomaterials de Fe⁰ tenen el potencial per ser tòxics en baixes concentracions, sembla més probable que un possible impacte ambiental posterior a la injecció de les nanopartícules de Fe s'origini a causa de la gran quantitat de nanopartícules injectades per al tractament del focus contaminant, i no pels nous efectes relacionats amb les partícules. És per això que es recomana seguir les indicacions següents a l'hora de l'aplicació de nanopartícules de ferro per al tractament de focus contaminats [24]:

- Realització d'experiments fins una concentració de 0.1 g/l per a la identificació d'efectes i la classificació del perills. Els assajos amb concentracions de Fe més elevades no només disminueix la importància de les característiques del propi medi, sinó també augmenta la influència d'efectes físics, com és el cas de l'aglomeració de partícules.
- En els nanomaterials de Fe, els processos de l'aglomeració i la sedimentació posen en dubte la validesa dels resultats de les diferents proves realitzades per tal de conèixer la mobilitat de les nanopartícules de Fe i per saber quin és el grau de toxicitat davant dels éssers vius que conformen l'ecosistema on s'aplica la injecció.
- Finalment, cal estudiar els efectes dels nanomaterials de Fe en condicions reals per tal de poder avaluar el risc específic de cada zona a tractar [24].

Davant la possible toxicitat que presenten les nanopartícules de ferro (nZVI i òxids de ferro) s'han recollit els estudis de toxicitat de les NPs en diversos grups d'organismes vius, com per exemple: algues, peixos, crustacis, entre d'altres (Taula V.1). Aquests canvis es poden observar en canvis a nivell de l'ADN, cèl·lules i òrgans individuals de cada organisme i, fins i tot, la mort d'organismes sencers. A continuació es presenta una taula que resumeix els principals organismes analitzats amb la seva nanopartícula corresponent i els efectes adversos que es poden produir [45].

Taula V.1: Toxicitat de NPs sobre diferents organismes

Nanoparticle	Trophic level	Organism	Acute/Chronic	Concentration	Quantification of endpoint	Reference
nZVI	fish	<i>Medaka (Oryzias latipes)</i>	Acute	0, 0.5, 5, 50 µg/ml	EC50	[5]
(DMSA) & Fe ₂ O ₃ (5.7 nm)	invertebrate	<i>Aquatic snail Biomphalaria glabrata</i>	Acute	>100 mg/L	EC50	[45]
Fe ₂ O ₃ 20-40 nm	invertebrate	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Acute	0-50 mg/L	EC50	[45]
CMC-nZVI	invertebrate	<i>Caenorhabditis elegans</i>	Acute	0-100 mg/L	EC50	[45]
nZVI	fish and invertebrate	<i>Pimephalespromelas</i> <i>Daphnia magna</i>	Acute	P. promelas: 50 mg/L D.magna: 31.25 a, 2500 mg/L	EC50	[5]
nZVI	algae	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Chronic	0-200 mg/L	EC50	[45]
nZVI, magnetite, nanogoetita	diverses	<i>P. Subcapitata</i> <i>D. Magna</i>	Acute	>100 mg/L	EC50	[24]

