

## 1. Resum

Als aiguamolls es du a terme un procés natural capaç de reduir la quantitat de nitrat present en les aigües subterrànies abans que descarreguin als rius o llacs. Això succeeix gracies a un mecanisme anomenat desnitrificació heterotròfica.

La desnitrificació heterotròfica dins la natura, és un procés microbià de reducció del nitrat present a la biomassa alliberant nitrogen gas  $N_2$ . En aquest projecte, s'ha estudiat a escala de laboratori la capacitat de desnitrificació en continu utilitzant lixiviats de materials provinents d'aiguamolls en la conca del riu Llobregat (Barcelona).

Les fonts de matèria orgànica utilitzades en aquets lixiviats han estat diferents mostres de fulles de canya de dos espècies diferents.

En una primera etapa s'ha optimitzat i caracteritzat el sistema en continu per avaluar la dispersió i el temps de residència dels contaminants dins de la columna, l'aportació de cada canal i la comprovació que s'assoleix el règim anòxic.

Un cop el disseny ha estat satisfactori s'ha realitzat la desnitrificació d'aigües sintètiques amb l'aportació de glucosa com a font de matèria orgànica, obtenint-se una desnitrificació completa.

A continuació s'han utilitzat les fulles per obtenir una dissolució amb matèria orgànica dissolta (TOC) substituint la glucosa. Per extreure el màxim de carboni total dissolt (TOC) a temperatura ambient a partir de mostres de biomassa s'han realitzat lixiviacions. Els valors de TOC en els materials oscil·len de 120 a 150 mg/l, obtenint els millors resultats utilitzant la fulla de verda. El senyal de UV a 254 nm va ser també utilitzat per avaluar quantitativament la presència de compostos aromàtics en els lixiviats. El nitrat en els lixiviats de tota la biomassa ha presentat valors oscil·len de 10 a 25 mg/l de nitrogen total.

La reacció es va desenvolupar en un període de tres dies i mig, mostrant una desnitrificació parcial en la majoria dels experiments. Els resultats han mostrat una desnitrificació amb una eficiència que oscil·la al 80% per la majoria dels materials.

Com a conclusió, els lixiviats de materials de biomassa mostrejada van poder desnitrificar amb força eficiència. En aquests materials vegetals la quantitat de nitrogen que aporten és important, ja que podria contribuir inicialment a la càrrega de nitrat de contaminant o alliberar de amoni. Finalment s'ha realitzat un estudi de l'impacte econòmic i ambiental d'aquest projecte.

## 2. Índex

1. Resum.....	1
2. Índex.....	2
3. Glossari.....	6
4. Prefaci.....	8
4.1. Origen del projecte.....	8
4.2. Motivació.....	9
5. Introducció.....	10
6. Objectius del projecte.....	17
6.1. Objectiu general.....	17
6.2. Objectius específics.....	17
6.3. Abast del projecte.....	17
7. Materials i mètodes.....	18
7.1. Materials pel disseny de la columna.....	18
7.1.1. Sòl com a font de microorganismes.....	18
7.1.2. Sorra per la columna.....	18
7.1.3. Ubicacions geogràfiques detallades.....	18
7.1.4. Fulles com a font de matèria orgànica.....	19
7.2. Reactius.....	20
7.3. Aparells.....	20
7.3.1. Sensor d'oxigen i temperatura.....	20
7.3.2. Anàlisi de TOC i TN.....	22
7.3.3. Bombes peristàltiques.....	23
7.3.4. Col·lector fraccions.....	23
7.3.5. Agitador.....	24
7.3.6. Bomba de buit.....	24
7.3.7. Espectrofotòmetre.....	25
7.3.8. Forns i estufes.....	25

7.3.9.	Bany d'ultrasons .....	26
7.3.10.	Microscopi digital .....	26
7.4.	Software .....	27
7.4.1.	Microsoft Office 2013.....	27
7.4.2.	ACUAINTRUSION TRANSPORT .....	27
7.4.3.	OrionStar COM software 1.0.....	27
7.4.4.	Digital microscopi Measurement .....	27
7.5.	Obtenció de les dissolucions.....	28
7.5.1.	Preparació de la dissolució de glucosa .....	28
7.5.2.	Preparació de la dissolució de nitrat .....	28
7.5.3.	Preparació dels lixiviats .....	28
7.5.4.	Sonicació de les dissolucions .....	29
7.5.5.	Preparació de la sorra .....	30
7.6.	Muntatge experimental .....	30
7.6.1.	Disseny i muntatge de la columna .....	30
7.6.2.	Muntatge per comprovar l'anoxicitat de la columna .....	33
7.6.3.	Muntatge del sistema complet .....	33
7.6.4.	Muntatge del sistema de filtració.....	36
7.7.	Muntatge del microscopi digital.....	37
7.8.	Descripció experimental.....	38
7.8.1.	Caracterització de rebliment columna i sortides muntatge .....	38
7.8.2.	Humitat dels sòls mostrejats i la sorra utilitzada.....	40
7.8.3.	Experiment 1 .....	41
7.8.4.	Experiment 2 .....	43
7.9.	Medi anòxic i desnitrificació amb glucosa .....	45
7.9.1.	Experiment 3 .....	45
7.9.2.	Experiments 4-5 .....	47
7.9.3.	Experiments de desnitrificació .....	47
7.10.	Desnitrificació amb lixiviats.....	48

7.10.1. Experiments 7-10.....	48
8. Resultats dels experiments i discussions.....	51
8.1. Experiment 1 .....	51
8.1.1. Obtenció de la corba.....	51
8.1.2. Caracterització complementaria de la columna.....	52
8.2. Experiment 2 .....	53
8.3. Experiment 3 .....	54
8.4. Desnitrificacions.....	55
8.4.1. Experiments amb glucosa.....	56
8.4.2. Resultats obtinguts amb les desnitrificacions amb glucosa .....	58
8.4.3. Experiments amb fulla de canya .....	59
8.4.4. Resultats obtinguts amb les desnitrificacions amb fulla de canya .....	63
8.4.5. Caracterització de la sorra després dels experiments de desnitrificació.	64
9. Estudi econòmic .....	68
9.1. Material de laboratori .....	69
9.2. Reactius.....	70
9.3. Personal .....	70
9.4. Equips d'anàlisi.....	70
9.5. Cost total del projecte .....	71
10. Impacte ambiental.....	72
10.1. Contribució del projecte al medi ambient.....	72
10.2. Generació de residus .....	73
11. Mesures de seguretat, prevenció i salut al laboratori.....	74
12. Agraïments.....	75
13. Bibliografia .....	76
13.1. Referències bibliogràfiques .....	76
13.2. Bibliografia complementària .....	77
14. Conclusions .....	78
15. Annexes.....	80

15.1.	Calculs per la preparació de disolucions .....	80
15.1.1.	Experiment 1 .....	80
15.2.	Dades experimentals.....	82
15.2.1.	Experiment 1 .....	82
15.2.2.	Experiment 2 .....	85
15.2.3.	Experiment 3 .....	88
15.2.4.	Experiment 4 .....	89
15.2.5.	Experiment 5 .....	90
15.2.6.	Experiment 6 .....	91
15.2.7.	Experiment 7 .....	92
15.2.8.	Experiment 8 .....	93
15.2.9.	Experiment 9 .....	94
15.2.10.	Experiment 10.....	95
15.2.11.	Resultats obtinguts amb les desnitrificacions .....	96
15.2.12.	Humitat de la sorra.....	96
15.2.13.	Resultats fulles.....	97

### 3. Glossari

**Aeròbic:** Procés que es fa en presència d'oxigen.

**Aigua desionitzada:** és l'aigua purificada i desionitzada en un alt grau per un sistema de purificació d'aigua fabricat per Millipore Corporation. És una marca registrada de Millipore. Milli-Q se serveix de filtres de resina i desionització per a purificar l'aigua. El sistema controla la concentració d'ions, mesurant la resistència elèctrica de l'aigua. Quanta més resistència, menys càrrega d'ions.

**Anòxic:** Procés que es fa en carència d'oxigen.

**Arundo donax:** és una espècie de planta de canyes que pertany a la família Poaceae, subfamília de les Arundinoideae, del gènere Arundo, tribu de les Arundineae. És una planta nativa d'Àsia, i probablement també de parts d'Àfrica i del sud de la península d'Aràbia. de l'est i sud

**Reacció batch:** Procés per lots en discontinu on es du a terme reaccions químiques fins esgotar reactius limitant.

**Reacció en continu:** Procés on es du a terme reaccions químiques amb alimentació constant d'un o més reactius.

**DO:** Oxigen dissolt

**Donant d'electrons:** Compost orgànic o inorgànic que s'oxida, és a dir, perd electrons.

**DNRA:** Dissimilatory Nitrate Reduction to Ammonia: reacció en la que el nitrat pot passar amoni per excés de matèria orgànica.

**Eutrofització:** Fenomen causat per un excés en la concentració de nutrients en un ecosistema, com ara un llac o una bassa. Aquest excés dona lloc a un creixement desmesurat de les algues i altres espècies vegetals acompanyada d'una reducció de l'oxigen dissolt en l'aigua.

**Heterotròfic:** Són aquells organismes que necessiten consumir matèria orgànica com a font d'energia.

**ISB:** biottractament *in situ* (atenuació natural) del nitrat.

**Lixiviat:** Dissolució que s'obté en posar en contacte un líquid disolvent (generalment aigua) amb un sòlid.

**UV:** Ultra-Violat.

*Phragmites*: és un gènere de plantes de la família de les poàcies, ordre Poales, subclasse Liliidae, classe Liliopsida, divisió Magnoliophyta. Antigament s'anomenava Arundo. Es troba distribuït per tot el món. El seu nom comú és canyís.

TOC: Total Organic Carbon.

TN: Nitrogen Total.



## 4. Prefaci

### 4.1. Origen del projecte

Aquest projecte final de grau forma part del projecte “Atenuación natural e inducida de la contaminación de origen agrícola e industrial en aguas subterráneas”. El projecte ha estat finançat pel Ministerio de Ciencia e Innovación i va ser atorgat al Departament d'Enginyeria Química. L'objectiu principal del projecte consisteix en millorar el coneixement dels contaminants en l'aigua subterrània amb especial èmfasi en la caracterització dels processos químics i biològics que atenuen la seva presència en el sòl i l'aigua subterrània. Dins aquests processos s'estudia la viabilitat de l'ús de tècniques de tractaments de la contaminació per nitrat (desnitrificació).

A més, aquest projecte de fi de grau forma part de de la continuació d'un dels projectes ambientals del VII Programa Marc de la Comissió europea, AQUAREHAB, que es titula “Rehabilitation technologies for degraded water Systems presenting quality and quantity problems”, realitzat pel mateix departament de la UPC i la fundació CTM, Centre tecnològic.

Els sòls d'aiguamolls i la biomassa vegetal en contacte directe amb dissolucions de nitrats ja ha demostrat la seva efectivitat (Guzmán, 2010). L'èxit d'aquests materials es relaciona amb la capacitat de llixiviar matèria orgànica que té aquesta biomassa vegetal i és per això que es realitza aquest projecte. En projectes posteriors (Royo 2015) es va aconseguir assolir una eliminació parcial de nitrats amb materials vinculats a fulles degradades i canya verda utilitzant experiments en batch duts a terme en un període de 6-11 dies..

Partint d'alguns experiments previs d'aquests projectes en el camp d'estudi de la desnitrificació en continu en zones de ribera i aiguamolls, aquest projecte es centra en la avaluació de llixiviats de diversos tipus fulles de canya per eliminar els nitrats que pugui haver en les aigües subterrànies que descarreguen a rius.



## 4.2. Motivació

La desnitrificació té lloc sota condicions especials en ecosistemes terrestres i també en els marins. En general això s'esdevé on l'oxigen es troba en poca quantitat i la respiració dels bacteris han de fer servir nitrat com a substitut de l'oxigen en el paper d'acceptors d'electrons. Donada la gran concentració d'oxigen en l'atmosfera terrestre la desnitrificació només ocorren en ambients on el consum d'oxigen n'excedeix la taxa de subministrament, tals com alguns sòls i aiguamolls, llocs pobrament oxigenats dels oceans i sediments del fons marí.

Aquest projecte té com a motivació principal trobar una alternativa a l'excés de nitrat que es troba en les aigües subterrànies, entre d'altres contaminants. Amb aquest projecte s'intenta simular la bioremediació natural en continu per verificar si la desnitrificació mitjançant lixiviats de material vegetal realment succeeix i és efectiva en la ribera del Llobregat sota les condicions estimades.

L'Àrea d'estudi d'aquest treball, contaminació mediambiental i medi ambient en general són les àrees que més em motiven en l'àmbit de la Enginyeria Química. Per aquest motiu vaig decidir realitzar un projecte que tractés aquets temes. Personalment crec que és una via d'investigació interessant i que pot aportar moltes millores a l'entorn que vivim

## 5. Introducció

Una de les formes de contaminació actualment més comuna i més greu pel medi ambient i la salut, és la fertilització excessiva de nitrats en les terres que finalment passen a les aigües superficials i/o subterrànies.

A continuació es pot veure un gràfic on mostra la qualitat de nitrats de les aigües subterrànies a Catalunya.

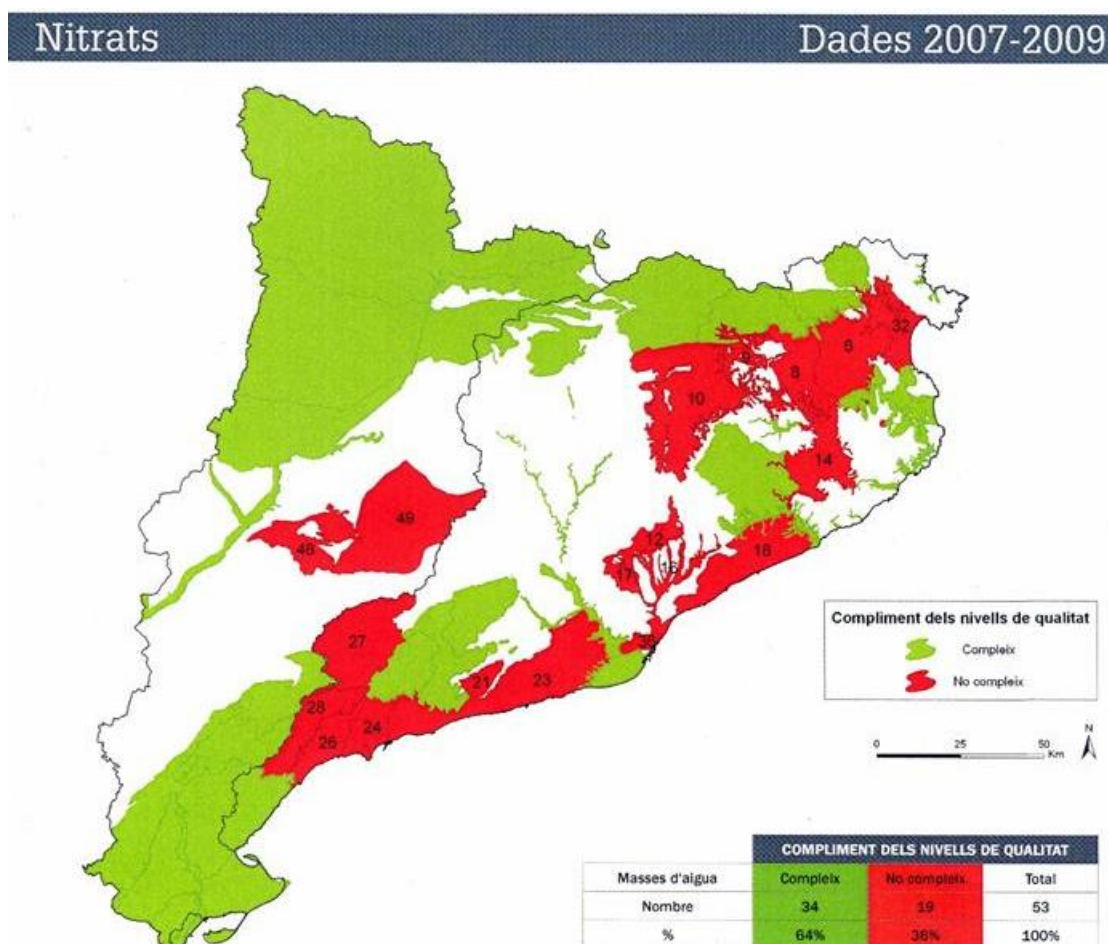


Figura 5.1. Nitrats en les masses d'aigua subterrània de Catalunya (2007-2009). "Estat de les masses d'aigua a Catalunya 2007-2009"

A Catalunya, la concentració de nitrats en aigües subterrànies en diverses zones del territori és massa alta, per sobre del límit legal europeu de 50mg/l. Com podem observar la figura 5.1 a simple vista el 36% de l'aigua subterrània a Catalunya no compleix els nivells de qualitat requerits referents als nitrats. (Directiva 91/676/EEC) La presència de nitrats a les aigües subterrànies és la principal responsable del mal estat químic de les masses d'aigua subterrània. Amb l'objectiu de minimitzar aquest fenomen la Generalitat

ha establert consecutivament decrets amb diferents zones afectades (Decret 136/2009 i anteriors). Les zones afectades son controlades semestralment.

L'activitat agrícola i les explotacions ramaderes intensives són les principals fonts de contaminació difosa de nitrogen a les aigües subterrànies. L'efecte més significatiu de l'adobatge inadequat, que històricament s'ha donat al territori, és majoritàriament la presència de nitrats, però també sulfats i compostos plaguicides, tant al sòl com a les aigües. Aquests compostos s'incorporen als aquífers mitjançant el rentat de sòls i zones no saturades.

Aquesta problemàtica es troba àmpliament estesa pel territori català i afecta el 52% de les masses d'aigua subterrània que no assoleixen el bon estat. El nitrat té una elevada solubilitat i molta facilitat per arribar a les aigües subterrànies per lixiviació. Un cop en el subsòl, el nitrat és força estable. A continuació podem veure un esquema de com es formen els nitrats i la seva procedència, així com les reaccions de tractament..

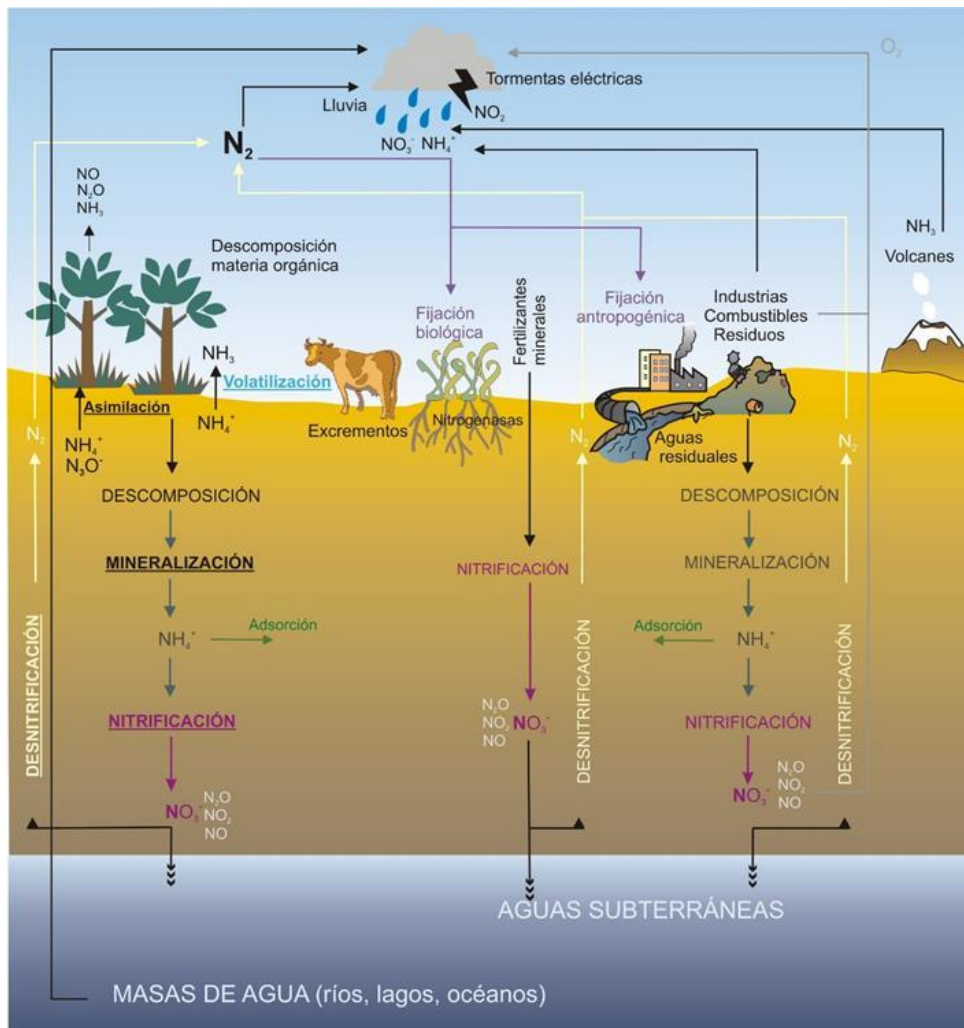
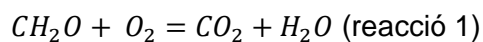


Figura 5.2 Cicle del nitrogen

La nitrificació tal i com observem a la figura 5.2 és l'oxidació biològica de l'amoni amb oxigen a nitrit seguida per l'oxidació d'aquests nitrats a nitrats. La degradació de l'amoni a nitrit és normalment el pas limitant de la taxa de la nitrificació. La nitrificació és un pas important en el cicle del nitrogen en el sòl. Les fonts de nitrogen normalment són els fertilitzants minerals, els fems, la descomposició de matèria vegetal o la indústria. (Pidwirny, 2006)

La desnitrificació és el procés biològic que tanca el cicle del nitrogen reduint el nitrat cap a nitrogen gas sota condicions anòxiques majoritàriament. Aquest procés es du a terme en diferents etapes. La desnitrificació no es produeix si hi ha oxigen al medi, per tant una primera etapa seria el consum d'oxigen per microorganismes aeròbics

Amb presència d'oxigen i matèria orgànica ( $CH_2O$ ) els microorganismes consumeixen aquestes dos molècules per produir aigua i diòxid de carboni segons la reacció següent:



El consum d'oxigen dels microorganismes és un indicador de l'activitat biològica del sòl. El creixement dels microorganismes (tant en reaccions aeròbiques com anòxiques) es pot modelar segons tres fases:

Fase d'adaptació.

Els bacteris s'adapten a les condicions de creixement. Els microorganismes en aquesta fase estan madurant i no tenen la possibilitat de dividir-se. Es produeixen la síntesi de enzims i molècules útils pel creixement però els microorganismes encara no estan latents.

Fase exponencial.

En aquesta fase els microorganismes creixen i consumeixen oxigen juntament amb altres nutrients a un ritme exponencial. Aquesta fase està limitada pels nutrients del medi, quan aquets s'esgoten la fase exponencial arriba a la seva fi.

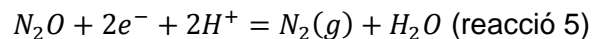
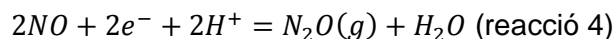
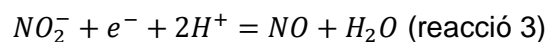
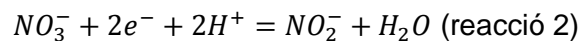
Fase estacionària

La taxa de creixement disminueix com a conseqüència del esgotament de nutrients o l'acumulació de productes tòxics. Aquesta fase s'assoleix quan els bacteris comencen a esgotar els recursos que estan disponibles per a elles. La fase estacionària es caracteritza per un valor constant del nombre de bacteris a mesura que la taxa de creixement dels bacteris s'igualava amb la taxa de mort bacteriana. (Zwietering M H).



Després d'aquestes fases els microorganismes exhaureixen l'oxigen present en el medi i busquen altres nutrients acceptadors d'electrons (oxidants). Si el sistema és ja anòxic els microorganismes consumeixen el nitrat present en la dissolució.

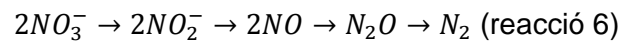
La desnitrificació és fenomen important, ja que constitueix en l'únic procés per eliminar el nitrat i transformar-lo en nitrogen gas i altres gasos nitrogenats. Cal dir que el nitrogen gas és inofensiu i no presenta cap problema de toxicitat als essers vius. Aquest fenomen es du a terme a la natura però no obstant, aquest procés normalment succeeix en índex molt baixos en el medi ambient, generalment degut a la falta de aptes donants d'electrons (reductors). A continuació es mostra el conjunt de semireaccions que es apareixen en una desnitrificació:



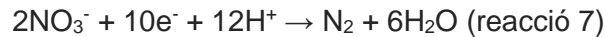
Com podem observar si la desnitrificació no és completa pot aparèixer la presència de nitrats al medi ( $\text{NO}_2^-$ ) els quals són molt tòxics per la fauna aquàtica i els essers vius en general. A més un dels productes intermedis és el  $\text{N}_2\text{O}(g)$ , aquest últim conegut com a Gas d'Efecte Hivernacle. Per aquets motius és necessari que la desnitrificació sigui total. Per tal que la desnitrificació no sigui parcial, cal que no s'esgoti la font d'energia, és a dir, la matèria orgànica. De fet, la desnitrificació, com a mètode de tractament, es considera acceptable i factible en quant al cost-benefici. No obstant això, presenta limitacions ja que la desnitrificació biològica depèn d'una font de carboni constant, que funciona com a donant d'electrons essencial.

En el present treball s'ha utilitzat glucosa com a matèria orgànica de referència. Per estudiar la relació teòrica de carboni-a-nitrogen (C/N). S'ha desenvolupat la estequiometria de la reacció de desnitrificació:

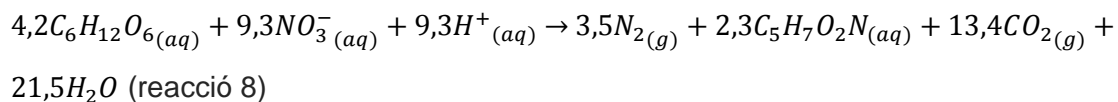
Segons la reacció de desnitrificació intermèdia:



Segons la reacció de desnitrificació completa:



Segons la desnitrificació amb glucosa la reacció és la següent:



Finalment s'ha calculat:

$$\frac{C}{N} = \frac{4,2 \text{ mols } C_6H_{12}O_6 \cdot \frac{6 \text{ mols } C}{1 \text{ mol } C_6H_{12}O_6}}{9,3 \text{ mols } NO_3^-} = 2,71 \frac{\text{mols } C}{\text{mols } NO_3^-} \text{ (fórmula 1)}$$
$$2,71 \frac{\text{mols } C}{\text{mols } NO_3^-} \cdot \frac{12000 \text{ mg } C}{1 \text{ mol } C} \cdot \frac{1 \text{ mol } NO_3^-}{14000 \text{ mg } NO_3^-} = 2,32 \frac{\text{mg } C}{\text{mg } N} \text{ (fórmula 1)}$$

Aquesta relació és teòrica, com que a part del nitrat la matèria orgànica ha de ser utilitzada per consumir el oxigen dissolt a la dissolució en els experiments realitzats es procurarà treballar amb una relació major sent la quantitat de nitrogen el component limitant.

Com hem vist anteriorment per dur a terme una reacció de desnitrificació és necessari una font de matèria orgànica. Aquesta matèria orgànica pot provenir de les zones de ribera on hi ha abundants fulles de diverses espècies de canya. A la primavera aquestes fulles són verdes i són riques en clorofil·la i en nitrogen. No obstant quan aquestes fulles cauen a l'hivern ja seques la quantitat de nitrogen que aporten és menor i la matèria orgànica que contenen és lixivada fàcilment per efecte de la pluja. Un cop lixivada la matèria orgànica de les fulles és filtrada al subsòl on es produeix la reacció de desnitrificació.

A les aigües subterrànies s'ha de incloure també els problemes de contaminació existents a l'aigua superficial ( rius i llacs). En les aigües superficials la contaminació per nitrats contribueix a l'eutrofització. L'eutrofització és un fenomen causat per una gran concentració d'aliment o matèria orgànica en un ecosistema, per exemple, d' un llac o una bassa. Aquest excés de nutrients provoca el creixement desmesurat d'algues i altres espècies vegetals. Com a conseqüència, l'oxigen dissolt a l'aigua superficial disminueix provocant la mort de peixos i altres espècies animals. A més, els nitrats tenen efectes

adversos pels humans i cal eliminar-los en les fases finals de potabilització. (Wolfe, Patz, 2002)

A continuació podem observar el cicle que segueix la matèria orgànica:

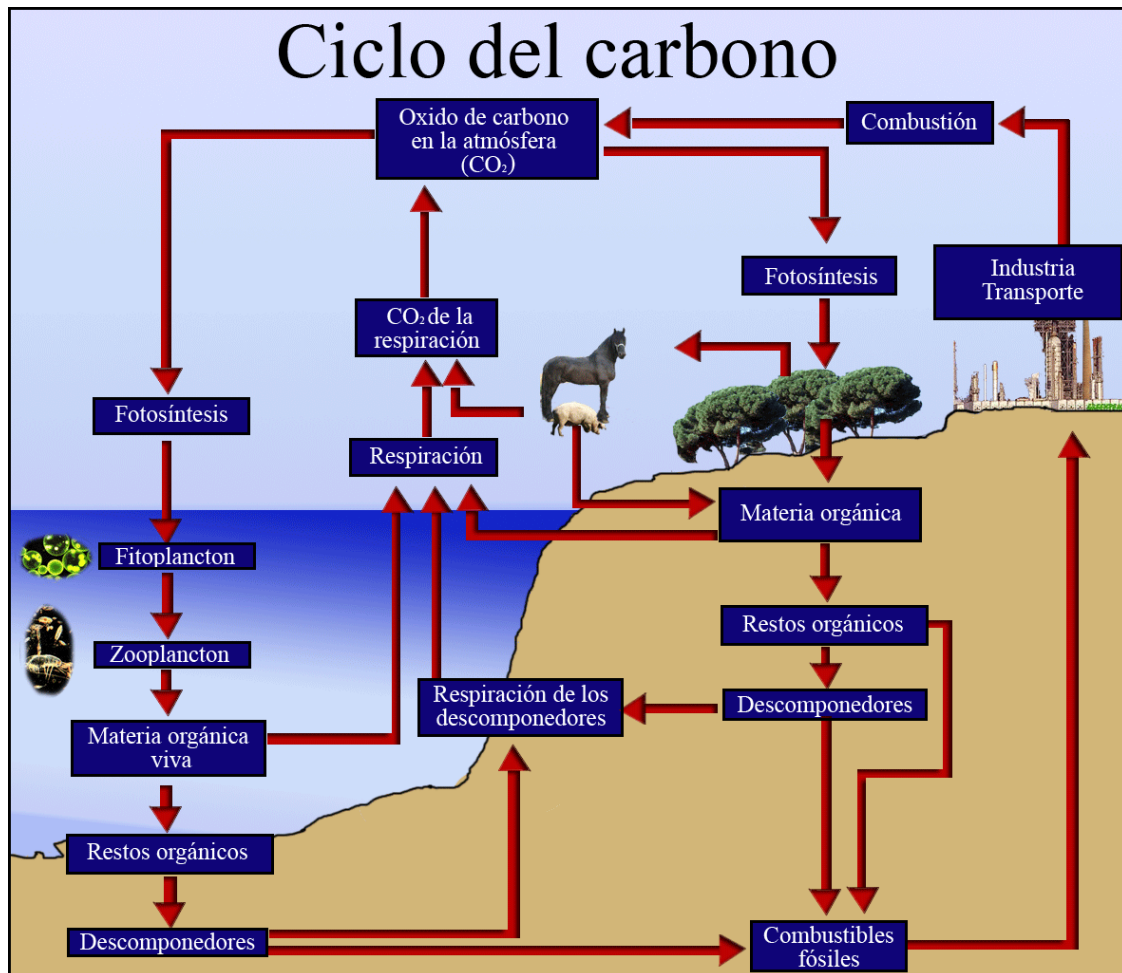


Figura 5.3 Cicle del carboni

Com podem veure a la figura 5.3 la matèria vegetal juga un paper important com a font de matèria orgànica quan és lixivada per l'efecte de la pluja. (Lessart A et al, 2005)

Cal comentar els diferents mètodes alternatius per eliminar els nitrats en les aigües. Un d'aquest mètodes és el mètode de bescanvi iònic. El bescanvi iònic o intercanvi iònic és un intercanvi d'ions entre dos electròlits o entre una solució d'electròlits i un complex. En la majoria dels casos el terme s'utilitza per referir-se als processos de purificació, separació i descontaminació de l'humor aquós i altres ions que contenen solucions sòlides intercanviadores d'ions polimèrics o minerals. Els mètodes de bescanvi iònic impliquen l'existència d'un altre ió per poder ser bescanviat pel nitrat, a més és un mètode costós i amb aplicacions reduïdes a la natura.

Altres mètodes com la osmosi inversa necessiten d'un sistema de bombeig de l'aigua a més de ser un mètode car. Aquest mètode funciona de la següent manera: Quan una dissolució es posa en contacte amb el dissolvent a través d'una membrana semipermeable, membrana que només deixa passar les molècules de dissolvent però no pas les dels soluts, les molècules de dissolvent es difonen cap a la dissolució, aquest fenomen s'anomena osmosi. Es pot arribar a una situació d'equilibri químic contrarestant aquesta tendència mitjançant l'aplicació d'una certa pressió sobre la dissolució, que es coneix com pressió osmòtica de la dissolució.

Altre mètode pel eliminació de nitrats és la electrodiàlisi, no obstant és un mètode costós i amb la mateixa dificultat d'aplicació a la natura que la osmosi inversa. La electrodiàlisi és una tecnologia que permet, sota la influència d'un camp elèctric continu, extreure substàncies ionitzades dissoltes en una dissolució aquosa a través de membranes selectives d'intercanvi iònic.

Un mètode alternatiu que es presenta per a l'eliminació de nitrats és la reducció catalítica. Tant els nitrats com els nitrits es poden eliminar de l'aigua emprant un agent reductor com hidrogen, àcid fòrmic, etc. emprant un catalitzador. Aquest procés també és conegut com desnitrificació en què el nitrat seguiria la mateixa ruta de reacció que en la desnitrificació biològica fins a la formació de nitrogen gas. No obstant això, també apareix un producte no desitjat, amoni. (Kapoor A 1997).

L'alternativa a la química és la desnitrificació biològica. El procés biològic el fan principalment per bacteris heterotròfics. En els experiments d'aquest projecte s'assajarà el paper dels llixiviats de matèria vegetal com a font alternativa de carboni.



## 6. Objectius del projecte

### 6.1. Objectiu general

L'objectiu general d'estudi és determinar a escala de laboratori la capacitat de eliminació de nitrats en aigües subterrànies mitjançant lixiviats de fulles de dues espècies de canya en un sistema continu.

### 6.2. Objectius específics

- Avaluar el paper de la matèria orgànica lixiviable a partir de mostres de fulles recollides en zones de ribera amb canya i canyís.
- Dissenyar, muntar i caracteritzar experiments en continu a escala de laboratori amb lixiviats de biomassa vegetal.
- Comprovar que els experiments amb glucosa funcionen, per validar la resta d'experiments.
- Realitzar la lixiviació de fulles mostrejades per obtenir matèria orgànica.
- Comprovar que els experiments amb lixiviats de fulles funcionen.
- Caracteritzar i utilitzar el material extret com a font de carboni i microorganismes per dur a terme la desnitrificació.
- Trobar indicis de la proliferació de microorganismes

### 6.3. Abast del projecte

El propòsit d'aquest projecte es basa únicament en un disseny i muntatge d'experiments a escala de laboratori amb material de canya i canyís de la ribera del riu Llobregat. Aquest projecte inclou:

- Disseny i muntatge d'experiments en continu.
- Validació dels muntatges amb els experiments fets amb glucosa.
- Comparació d'experiments fets amb glucosa i lixiviats de fulles
- Caracterització de les substàncies obtingudes en els experiments per diversos aparells d'anàlisi de compostos. Indicis de proliferació de microorganismes.
- Comparació del grau de desnitrificació amb valors teòrics i de projectes anteriors.
- Discussió de resultats.



## 7. Materials i mètodes

### 7.1. Materials pel disseny de la columna

#### 7.1.1. Sòl com a font de microorganismes

Aquestes mostres de sòl contenen els microorganismes necessaris per la realització de l'experiment.

- sol mostrejat el 18/06/14 a l'aiguamoll de la Bovila a SantPedor (Longitud: 41.623017, i Latitud: 1.860781) en un canyissar de canyís (*Arundodonax*).

- sòl mostrejat el 10/03/15 a Castellbell i el Vilar, Barcelona (Longitud: 41.623017, i Latitud: 1.860781) en un canyissar de canyís (*Arundodonax*).

#### 7.1.2. Sorra per la columna

-Sorra Panreac,  $\text{SiO}_2$ ,  $M=60,09$  g/mol, gruix del gra 0,25-0,30 mm

#### 7.1.3. Ubicacions geogràfiques detallades



Imatge satèl·lit del lloc de mostreig de canya CS (Font: Google Earth 30/06/11)



Imatge satèl·lit del lloc de mostreig de canya SS (Font: Google Earth 30/06/11)



Imatge satèl·lit del lloc de mostreig de canya SV (Font: Google Earth 30/06/11)

Imatge satèl·lit del lloc de mostreig de canya CV (Font: Google Earth 30/06/11)

Figura 7.1. Imatges de satèl·lit dels llocs visitats per la recollecció de mostres vegetals.

#### 7.1.4. Fulles com a font de matèria orgànica

Per la realització de l'experiment s'ha utilitzat mostres de fulles de canya. Aquestes mostres aporten la matèria orgànica necessària per l'activitat microbiana. La figura 7.1 detalla el mostreig i ubicació d'aquestes mostres.

CS- fulla de canya seca mostrejada el 10/03/15 a Castellbell i el Vilar, Barcelona (Longitud: 41.623017, Latitud: 1.860781) en un canyissar de canya (*Arundo donax*).

SS- fulla de canya seca mostrejada el 06/05/15 a l'aiguamoll de la Bovila a Sant Pedor (Longitud: 41.777694, Latitud: 1.841387 en un canyissar de canyís (*Phragmites*).

SV- fulla de canya verda mostrejada el 06/05/15 a l'aiguamoll de la Bovila a Sant Pedor (Longitud: 41.777694, Latitud: 1.841387 en un canyissar de canyís (*Phragmites*).

CV- fulla de canya verda mostrejada el 06/05/15 a Castellbell i el Vilar, Barcelona (Longitud: 41.623017, Latitud: 1.860781) en un canyissar de canya (*Arundo donax*).



CS



SS



SV



CV

Figura 7.2. Fulles utilitzades en l'experiment

## 7.2. Reactius

- *D (+) - Glucosa*  $C_6H_{12}O_6$  anhydrous Scharlau reagent grade
- *Potassium Nitrate*  $KNO_3$  ACS reagent de SIGMA ALDRIC, puriss.(>99%)
- *Potassium Hydrogen Phthalate* e NACALAI TESQUE, pur.
- *Aigua desionitzada amb qualitat Milli-Q*

## 7.3. Aparells

### 7.3.1. Sensor d'oxigen i temperatura

L'aparell utilitzat per l'anàlisi de la concentració d'oxigen dissolt en una dissolució és l'OrionStar A326 i utilitza un elèctrode RDO. Aquest aparell el podem veure a la figura 7.3. L'elèctrode també té un sensor de temperatura que ens permet conèixer la mesura

en cada instant Aquest elèctrode es caracteritza per no requerir agitació, ja que no consumeix oxigen de la mostra. El sensor apareix a la figura 7.4.

El sensor disposa d'una membrana redox que es va degradant amb el temps i té una durada total d'un any. La membrana s'utilitza per mesurar l'extinció de luminescència de la mostra, amb aquest valor s'obté la saturació d'oxigen. El manteniment de la sonda és mínim tot i que requereix calibració prèvia en cada us. La calibració es realitza automàticament agitant una mostra d'aigua amb qualitat desionitzada per tal de saturar-la, seguidament s'introdueix la sonda i s'inicia el procés de calibració a la pantalla del aparell i s'espera a que el procés finalitzi



Figura 7.3. OrionStar A326



Figura 7.4. Sensor d'oxigen dissolt RDO.

### 7.3.2. Anàlisi de TOC i TN

El carboni total dissolt (TOC) es va analitzar amb l'aparell de TOC- $V_{CPH}$  (Shimadzu) pel qual s'obtenia el valor de la concentració de carboni que hi havia a la mostra en mg/L. El mode d'anàlisi és NPOC (Non Purgeable Organic Carbon, que acidula mostra prèviament per eliminar carboni inorgànic.



Figura 7.5. Aparell per l'anàlisi de TOC i TN.

Aquest aparell conté un sistema d'anàlisi que combina la combustió d'oxidació catalítica a 680°C amb un disseny d'alta sensibilitat NDIR (Non-Dispersive-Infra-Red).

Adjunt a l'aparell es va instal·lar un mòdul capaç d'analitzar el nitrogen total de la mostra (TN). El fenomen d'anàlisi es basa en la combustió i oxidació catalítica del contingut de nitrogen de la mostra. El monòxid de nitrogen format és analitzat per l'aparell fent servir mètodes de quimioluminescència.

Al costat del mòdul TOC- $V_{CPH}$  i TN es va instal·lar un el sistema automàtic d'anàlisi, l'auto mostrejador ASI-V. Aquest automostrejador permet posicionar un total de 68 vials de vidre de 40 ml. A més, està dotat d'una agulla de mostreig optimitzada i capacitada per fer tant extraccions dels vials altament segellats amb el bombolleig d'aquests (Shimadzu Corporation, 2013). Tot el conjunt es pot observar a la figura 7.5.

Els límits de detecció tan per TOC com per TN son de 0.4 mg/L a 4000 mg/L, no obstant les rectes de calibració que s'han utilitzat per la realització del projecte van desde 0 mg/L fins a 100 mg/L tan per TOC com per TN.

### 7.3.3. Bombes peristàltiques

L'experiment requeria el bombeig constant de les dissolucions de matèria orgànica i de nitrat cap a la columna. Per aquesta tasca s'han utilitzat dos bombes peristàltiques Gilson MINIPULS® 3 com les que es poden veure a la figura 7.6. Les bombes permetien l'habilitació



Figura 7.6. Bombes peristàltiques.

de fins a 8 canals cadascuna. Els sistema electrònic de les bombes ens permet regular les revolucions per minut que volem que giri el capçal. Amb una calibració i mesura posterior de cabals es va poder establir la recta que ens relaciona els cabals amb la velocitat de rotació del capçal de les bombes.

### 7.3.4. Col·lector fraccions

La sortida de la columna es va connectar a un col·lector de fraccions que ens permetia recol·lectar la dissolució a la sortida de la columna durant un temps programat. El col·lector fraccions utilitzat és el GilsonFC 203B com el de la figura 7.7. El col·lector disposa d'una capacitat per 80 vials de 10 ml. L'aparell permet ser programat sense dificultat manualment indicant el temps que ha d'estar recol·lectant mostra i drenant en cada cicle.



Figura 7.7. Col·lector de fraccions.

### 7.3.5. Agitador



Figura 7.8. Agitador

Per la preparació dels lixiviats de fulles s'ha utilitzat un agitador rotatiu Heidolph Reax 20 que ens permet agitar fins a 4 pots paral·lelament. L'agitador disposa d'unes mordaces que ens permeten fixar els pots a lixiviar i evitar que caiguin de l'agitador. L'aparell ens permet escollir el regim de velocitats que volem utilitzar en la nostra agitació mitjançant un potenciòmetre.

### 7.3.6. Bomba de buit

Per tal de filtrar les mostres un cop lixiviades per evitar obturacions a la columna i microorganismes a la dissolució que consumeixin la matèria orgànica de la dissolució, s'ha fet servir una bomba de buit KNF LAB LABOPORT. Aquest aparell ens ha permès filtrar les mostres amb un filtre de membrana de 45 micròmetres. El muntatge experimental té com a objectiu generar una depressió per obligar a la dissolució a travessar el filtre de 0.45  $\mu\text{m}$  on quedarà retinguda la major part de la matèria sòlida.

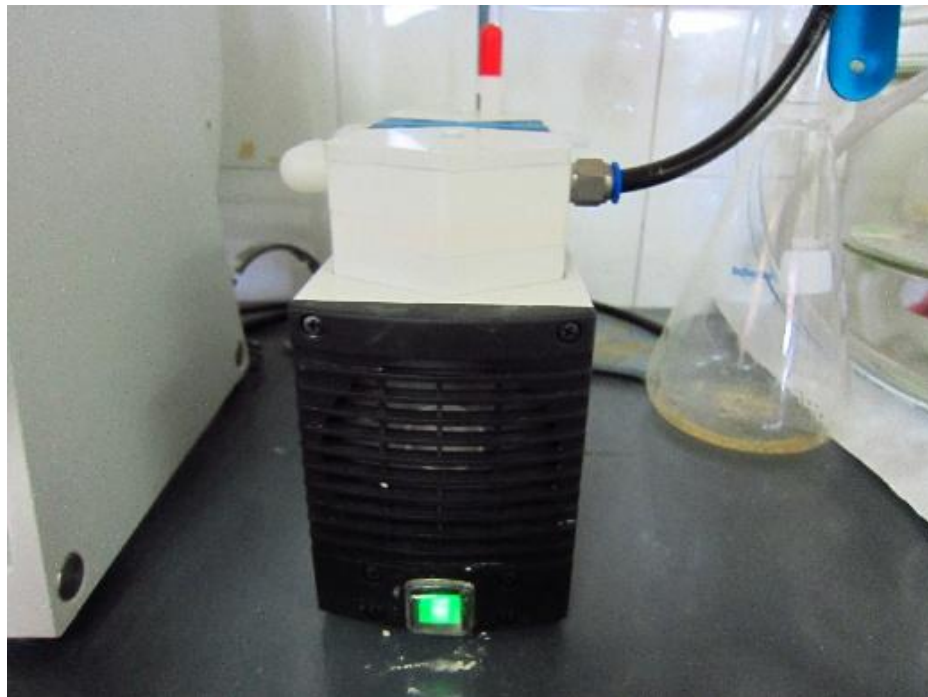


Figura 7.9. Bomba de buit



### 7.3.7. Espectrofotòmetre

S'ha fet servir un espectrofotòmetre per mesurar l'absorbància de les dissolucions de lixiviats procedents de les fulles de canya, tant verda com seca. L'Espectrofotòmetre utilitzat ha estat el SHIMADZU UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER UV-1603 el qual és un aparell de mesura que te la capacitat de projectar un feix de llum monocromàtica a través d'una mostra i mesurar la quantitat de llum que absorbeix la mostra. Per l'anàlisi s'ha utilitzat Cubetes d'espectrofotometria de quars per evitar absorbàncies en la cubeta.



Figura 7.10 Espectrofotòmetre

(Dionex, 2005).

En el nostre cas la longitud d'ona emprada ha estat 254nm. Quan el compost absorbeix l'energia de la llum, només ho fa a determinades longituds d'ona, és a dir, tant les absorbides com les emeses depenen del compost a analitzar. Un cop s'han preparat tots els lixiviats i filtrats a 0,45 µm, es posen en la cubeta que s'introdueix en

l'espectrofotòmetre que ens donarà l'absorbància de la mostra. Un cop obtingut el valor, es treu la mostra de la cubeta, i es neteja amb aigua MiliQ per eliminar les possibles restes de dissolució.

### 7.3.8. Forns i estufes

Per caracteritzar les mostres i els materials s'han fet servir una estufa OBERSAL DIGITHEAT programada a 100°C i un forn OBERSAL HD-230 a 500°C.



Figura 7.11. Estufa

### 7.3.9. Bany d'ultrasons

S'ha utilitzat un bany d'ultrasons J.P. SELECTA per eliminar una part de l'oxigen dissolt de les dissolucions contingudes a les ampolles de color àmbar per afavorir l'ambient anòxic a la columna. El bany d'ultrasons ens permet sonicar les dissolucions. Aquest instrument genera una vibració amb una freqüència aproximada de 20KHz i la transmet amb un



Figura 7.12. Bany d'ultrasons

recipient ple d'aigua on es fiquen les ampolles a sonicar. Utilitza l'energia de so per agitar les partícules de la mostra el que ens permet afavorir la difusió de les molècules d'oxigen dissoltes a la dissolució cap a l'atmosfera.

### 7.3.10. Microscopi digital

Per tal d'observar els canvis en l'aspecte de la sorra abans i després de la colonització bacteriana de la columna s'ha fet servir un microscopi digital de 800x amb llum incorporada. L'aparell disposa d'un sensor CMOS de 2Mpix. Aquest aparell el podem veure a la figura 7.13.



Figura 7.13 Microscopi digital

## **7.4. Software**

### **7.4.1. Microsoft Office 2013**

Per la redacció del treball i el tractament de dades s'ha emprat Microsoft Word i Microsoft Excel disponibles al paquet Office 2013. A més s'ha utilitzat el MS Project per la organització de les etapes del projecte així com l'elaboració dels diagrames Gantt.

### **7.4.2. ACUAINTRUSION TRANSPORT**

Per modelitzar i caracteritzar el traçador injectat a la columna s'ha utilitzat el software ACUAINTRUSION TRANSPORT. (<http://rua.ua.es/dspace/handle/>). Aquest software utilitza les dades de temps, dimensions de la columna i concentració de dissolucions agafades a la sortida de la columna quan s'introdueix un traçador. El software ens dona informació del número de Peclet, el temps de residència, la velocitat de Darcy, la porositat de la columna, la velocitat intersticial, el coeficient de dispersió i la dispersivitat de la columna. El programa ha estat desenvolupat per un grup de professors de la Universitat d'Alacant i es pot trobar de forma lliure a la xarxa.

### **7.4.3. OrionStar COM software 1.0**

S'ha utilitzat el programa OrionStar COM software 1.0 per connectar l'OrionStar A326 a un PC i capturar amb la sortida USB a un temps programat els valors d'oxigen dissolt a la sortida de la columna per importar-los posteriorment a una fulla de càlcul. El software també s'ha utilitzat per calibrar el instrument i realitzar actualitzacions necessàries.

### **7.4.4. Digital microscopi Measurement**

Aquest software s'ha utilitzat per la captació d'imatges digitals de la sorra de la columna. El programa permet la comunicació de l'aparell amb qualsevol ordinador. Podem accedir a un regle graduat per mesurar distàncies molt petites i podem conèixer els augments utilitzats en qualsevol moment. A més ens permet capturar imatges i gravar vídeos amb la qualitat que permet el sensor del microscopi.

## 7.5. Obtenció de les dissolucions

### 7.5.1. Preparació de la dissolució de glucosa

Per realitzar la dissolució de glucosa s'ha pesat una quantitat coneguda de glucosa i s'ha diluït en un got de precipitats. Seguidament la dissolució s'ha enrassat en un matràs aforat de 5L. Amb aquesta operació hem obtingut una dissolució de glucosa amb una concentració coneguda i amb una quantitat necessària per realitzar operacions de desnitrificació completes. La dissolució final s'ha emmagatzemat en ampolles de color àmbar de 2.5L de capacitat que protegeixen la dissolució de l'exposició a la llum. La concentració calculada s'ha comprovat que era correcta mitjançant anàlisi TOC.

### 7.5.2. Preparació de la dissolució de nitrat

Amb l'objectiu de preparar la dissolució de nitrat potàssic s'ha pesat una quantitat coneguda de nitrat potàssic i s'ha diluït en un got de precipitats. Seguidament s'ha enrassat en un matràs aforat de 5L. Amb aquesta operació hem obtingut una dissolució amb una concentració coneguda i amb una quantitat necessària per realitzar operacions de desnitrificació. La dissolució final s'ha emmagatzemat en ampolles de color àmbar de 2.5L de capacitat que protegeixen la dissolució de l'exposició a la llum. La concentració calculada s'ha comprovat que era correcta mitjançant anàlisi TN.

### 7.5.3. Preparació dels lixiviats



Figura 7.14 Fulla seca

Una part dels experiments s'han realitzat utilitzant lixiviats de fulla seca de dos espècies de canya (mostres CS i SS) com a font de matèria orgànica pels microorganismes. Els lixiviats de fulla seca s'han preparat seguint el següent procediment;

1. S'ha separat una quantitat coneguda de fulla de canya seca (aproximadament 10g) per caracteritzar-la.

2. La resta de la fulla de canya s'ha tallat fent servir unes tisores en trossos d'un centímetre de llargària aproximadament tal i com es pot observar a la figura 7.14.
3. Seguidament s'han introduït els fragments de la fulla de canya en un pot de lixiviats de PVC d'un litre de capacitat i s'ha omplert amb aigua fins a la marca d'un litre.
4. El pot s'ha introduït en l'agitador durant una hora.
5. Un cop agitat la dissolució s'ha enrassat en un matràs aforat d'un litre de capacitat.
6. Finalment s'ha filtrat la dissolució amb la bomba de buit i s'ha guardat en una ampolla de vidre de color àmbar.

Altre part dels experiments s'han realitzat utilitzant lixiviats de fulla humida de dos espècies de canya com a font de matèria orgànica pels microorganismes. Els lixiviats de fulla humida s'han preparat seguint el mateix procediment que per la fulla seca tal i com es pot observar a la figura 7.15.



Figura 7.15 Fulla verda

#### 7.5.4. Sonicació de les dissolucions



Figura 7.16 Comprovació oxigen dissolt

Totes les dissolucions que s'han introduït a la columna amb l'objectiu d'aconseguir una desnitrificació s'han sonicat amb el bany d'ultrasons per garantir que l'oxigen dissolt present en les dissolucions sigui mínim. Les ampolles de color àmbar van ser sonicades durant 1h abans de ser introduïdes a la columna tal i com s'observa a la figura 7.16. El temps de sonicació va ser escollit mesurant la concentració d'oxigen dissolt a l'ampolla de dissolució amb la sonda de DO sent 1h un temps òptim per aconseguir una reducció del 30% de l'oxigen dissolt en 2,5L de dissolució.

### 7.5.5. Preparació de la sorra

La sorra que s'ha fet servir en la columna s'ha tractat prèviament ja que el fabricant indica que la sorra sintètica pot contenir impureses. El tractament ha consistit en ficar una certa quantitat de sorra en un pot de lixiviats. Després d'omplir el pot amb aigua amb qualitat desionitzada s'ha agitat durant 2 hores fent servir l'agitador. Aquest procediment s'ha repetit 3 vegades per assegurar que la sorra estava lliure d'impureses solubles.

### 7.6. Muntatge experimental

#### 7.6.1. Disseny i muntatge de la columna

La columna on es du a terme les reaccions de desnitrificació s'ha realitzat fent servir una xeringa de polipropilè de 100ml de capacitat. La columna disposa de tres canals. Dos canals que es fan servir per entrar dissolució, un canal per l'entrada de nitrat i l'altre canal per l'entrada de matèria orgànica. El tercer canal és el de sortida. Normalment s'ha utilitzat el canal 1 per la introducció de matèria orgànica i el canal 2 per la introducció de nitrat. La columna s'ha col·locat en posició vertical amb la sortida en l'extrem amb més alçada per permetre la correcta purga d'aire i afavorir l'anoxicitat en el seu interior. L'Esquema es pot veure a la figura 7.17. Per evitar pèrdues de fluid els canals s'han fixat i segellat amb cola.

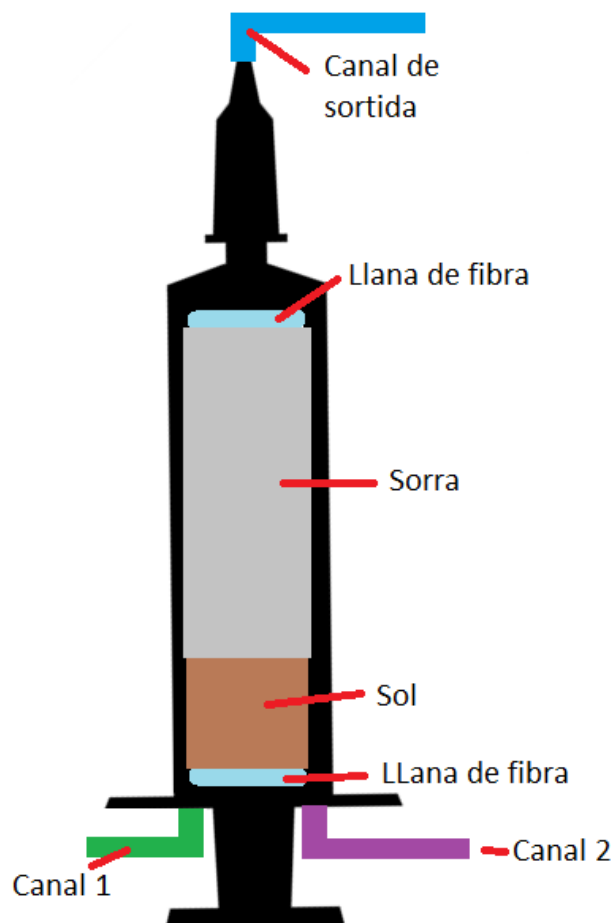


Figura 7.17 Esquema de la columna

A continuació s'explica el disseny interior de la columna. Als dos extrems de la columna s'ha col·locat llana de fibra de vidre per evitar que el material de l'interior es perdi pels canals. Dins de la columna s'ha reservat 10ml per col·locar una capa de sòl que aportarà microorganismes a la columna per aconseguir la desnitrificació. Els 90 ml restants s'han omplert amb sorra Panreac prèviament netejada.

El sòl s'ha col·locat en la part inferior de la columna pels següents motius; Com que el sòl aporta microorganismes a la resta de la columna és preferible que rebi directament la mescla de nutrients per facilitar la proliferació i la colonització de microorganismes a la resta de la columna. El segon motiu pel qual s'ha col·locat el terra a la part inferior de la columna és perquè extreure el sòl és molt més fàcil en aquesta posició ja que la xeringa es pot obrir per aquest costat. A la figura 7.18 podem observar el resultat final del disseny de la columna. Els materials utilitzats els podem trobar a la figura 7.19.

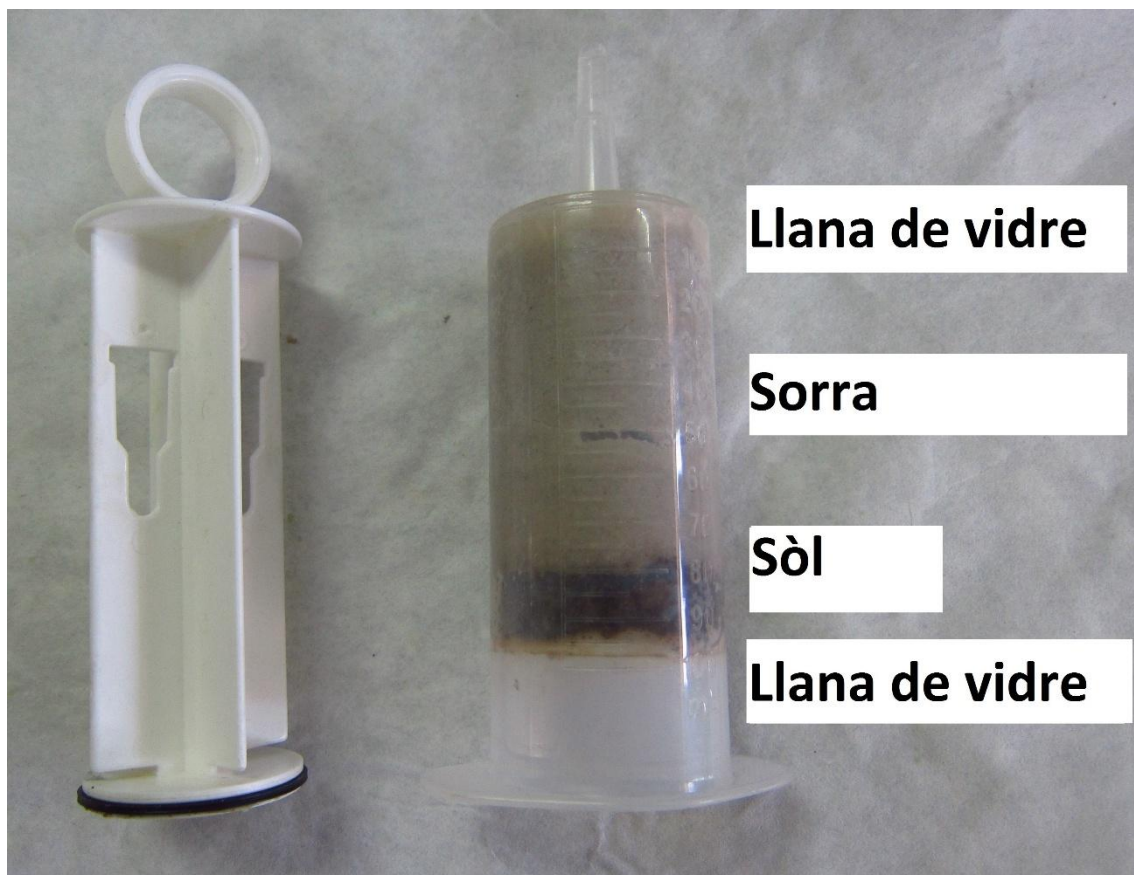


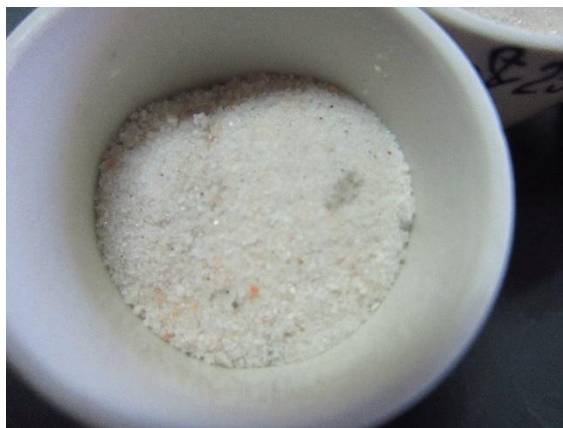
Figura 7.18 Esquema real de la columna



Sòl



Llana de vidre



Sorra



Xeringa

Figura 7.19 Materials emprats per la fabricació de la columna.

### 7.6.1.1. Dimensions i pes de la columna

Taula 7.1

Dimensions	mm	Pes	g
Diàmetre de la columna	35	Pes de la columna buida	25.087
Alçada total de la columna	100	Pes columna plena de sorra	159.510
Alçada de sorra	80	Pes columna plena de sorra i sòl	169.510
Alçada de sòl	10	Pes columna molla	210,031
Alçada de fibra superior	1		
Alçada de fibra inferior	1		



### 7.6.2. Muntatge per comprovar l'anoxicitat de la columna

Per analitzar la concentració d'oxigen dissolt a la dissolució de sortida de la columna i assegurar que el sistema és anòxic s'ha adaptat un vial roscat de poliestirè per poder introduir el sensor d'oxigen. Per realitzar el muntatge s'ha empleat un vial de plàstic de poliestirè amb un tap. El vial s'ha perforat dues vegades per habilitar un canal d'entrada de dissolució i un de sortida. Després de la perforació els tubs s'han assegurat amb cola. Al tap s'ha realitzat una incisió circular del diàmetre del sensor d'oxigen i s'ha segellat amb paper de Parafilm® per evitar que entri aire. El resultat final del disseny es pot observar a la figura 7.20.



Figura 7.20 Muntatge

### 7.6.3. Muntatge del sistema complet

Com hem vist anteriorment, la columna disposa de dos canals d'entrada per on passen dues dissolucions. Aquestes dissolucions son bombejades mitjançant dues bombes peristàltiques des de dues ampolles de color àmbar de 2.5L de capacitat. Les ampolles van ser adaptades per poder aportar dissolució a la columna sent l'entrada d'aire mínima. Això es va aconseguir adaptant els taps

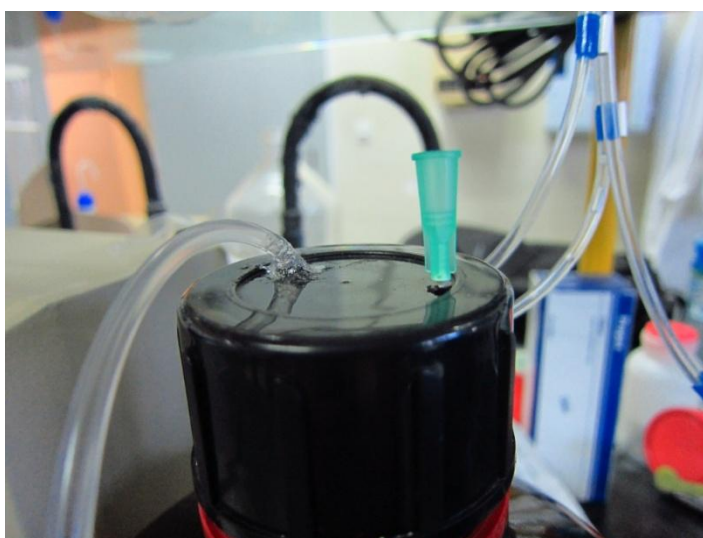


Figura 7.21 Tap de l'ampolla adaptat

amb els tubs segellats i amb una agulla de xeringa per l'entrada d'aire tal i com es veu a la figura 7.21.

La sortida de la columna va directament a un accessori que ens permet mesurar la concentració d'oxigen a la sortida de la columna. La dissolució al accessori és bombejada fins al col·lector de fraccions on es recullen una part de la dissolució. La resta sobrant és dipositada en un bidó de residus correctament etiquetat. El disseny es pot observar a la figura 7.22.



Figura 7.22 Muntatge

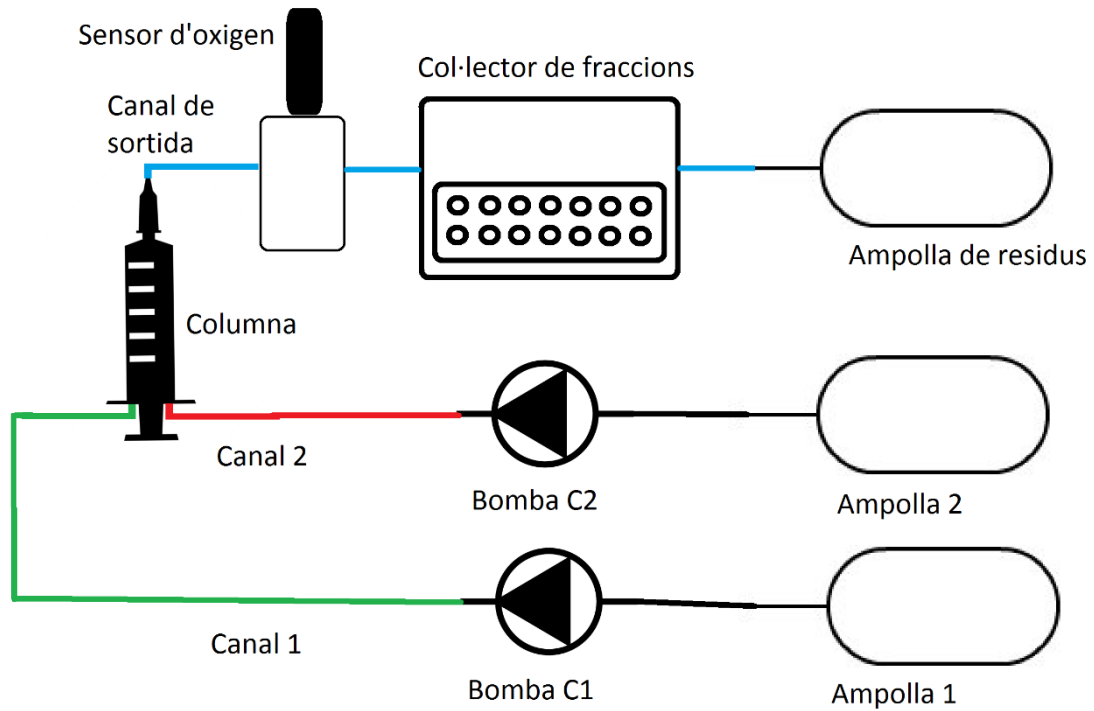


Figura 7.23. Esquema del muntatge complet.



Figura 7.24. Muntatge real.

#### 7.6.4. Muntatge del sistema de filtració

Un cop s'ha realitzat la lixiviació de la matèria orgànica procedent de la fulla de canya és necessari filtrar-ho. El disseny experimental que s'ha escollit és el següent; Com podem observar la dissolució primer es fa passar per un filtre de sorra Panreac construït per amb una xeringa de 100 ml amb llana de fibra al fons que filtra amb l'acció de la gravetat. La dissolució filtrada desemboca en un accessori de vidre on hi ha el filtre de membrana de cel·lulosa de  $0.45 \mu\text{m}$  utilitzat. Mitjançant una bomba de buit es crea una depressió en el recipient que obliga a la dissolució a passar pel filtre. Finalment la dissolució va acumulant-se un cop filtrada. Aquest muntatge es pot observar a la figura 7.25

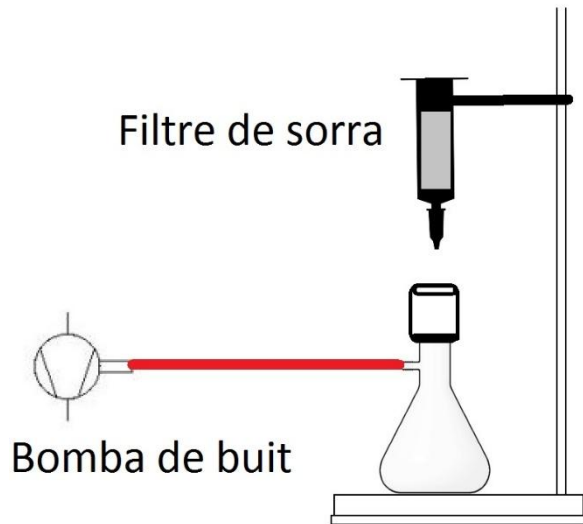


Figura 7.25 Esquema del sistema de filtració

com a disseny i a la figura 7.26 com a disseny real utilitzat en l'experiment.



Figura 7.26 Muntatge del sistema de filtració

## 7.7. Muntatge del microscopi digital

Per tal d'observar diverses mostres de sorra procedents de la columna s'ha fet servir un microscopi digital. Aquest microscopi funciona connectat al PC, d'on s'extreuen les imatges que capta la lent. Per assegurar un correcte funcionament i una nitidesa en les imatges s'ha fixat el microscopi amb un suport metàl·lic i una pinça tal i com es pot veure a la figura 7.26.

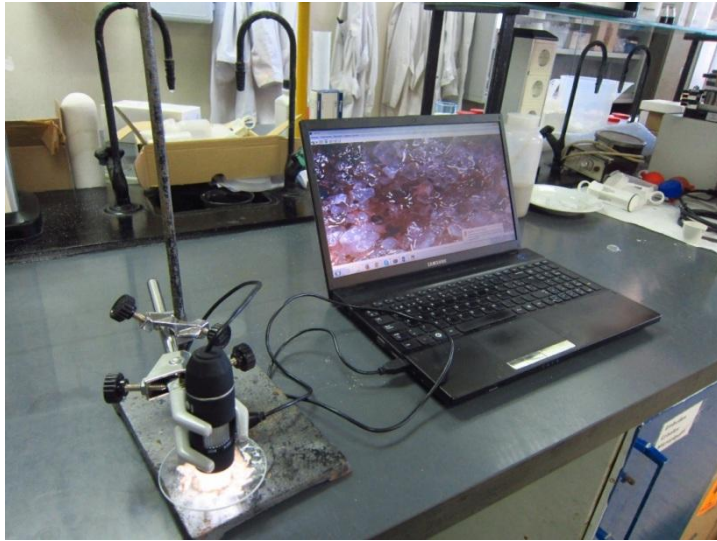


Figura 7.26 Muntatge del microscopi

Les mostres s'han col·locat en un vidre de rellotge tal i com es pot veure en la figura 7.27 i 7.28.



Figura 7.26.



Figura 7.27.

## 7.8. Descripció experimental

### 7.8.1. Caracterització de rebliment columna i sortides muntatge

Aquests experiments s'ha realitzat sense glucosa per tal de poder utilitzar el nitrat com a traçador.

#### 7.8.1.1. Caracterització de la humitat de sòl i la sorra

La mostra de sòl utilitzada en els experiments conté humitat. Aquesta humitat s'ha de tenir en compte a l'hora de fer la caracterització de la columna.

Per calcular la humitat del sòl s'han fet els següents experiments;

- 1) Primer s'ha fet una pesada del recipient contenidor del sòl, una capsula de porcellana amb una massa  $T$ .
- 2) Seguidament s'ha agafat una certa quantitat de sòl humit i s'ha pesat obtenint un valor de  $SH+T$ .
- 3) S'ha introduït la capsula de porcellana amb sòl humit dins d'una estufa a  $100^{\circ}C$  durant 24 hores.
- 4) A continuació s'ha fet una última pesada del recipient amb el sòl sec, obtenint un valor  $SS+T$ .
- 5) Finalment s'ha calculat la humitat del sòl amb la següent expressió;

$$H = \frac{(SH+T)-(SS+T)}{(SH+T)-T} * 100 \text{ (equació 1)}$$

#### 7.8.1.2. Caracterització de les fulles utilitzada

##### 7.8.1.2.1 Quantitat d'Humitat

La mostra de fulla de canya utilitzada en els experiments conté humitat. Aquesta humitat s'ha de tenir en compte a l'hora de tractar els resultats obtinguts.

Per calcular la humitat de la fulla de canya s'han fet els mateixos passos que per calcular la humitat de la sorra o el sòl.



Figura 7.28 canya seca

#### 7.8.1.2.2 Quantitat de cendres

La mostra de fulla de canya utilitzada en els experiments conté una certa quantitat de matèria inorgànica que s'anomena cendres. Aquesta quantitat de matèria inorgànica s'ha de tenir en compte a l'hora de tractar els resultats.



Figura 7.29 cendres

Per calcular-ho s'han fet els següents experiments;

- 1) Primer s'ha fet una pesada del recipient contenidor de la fulla de canya, una capsula de porcellana amb un pes  $T$ .
- 2) Seguidament s'ha agafat una certa quantitat de fulla de canya seca i s'ha pesat obtenint un valor de  $SS+T$ .
- 3) S'ha introduït la capsula de porcellana amb la fulla de canya seca dins d'un forn a  $500^{\circ}\text{C}$  durant 2 hores.
- 4) A continuació s'ha fet una última pesada del recipient amb les cendres, obtenint un valor  $CS+T$ .
- 5) Finalment s'ha calculat matèria inorgànica amb la següent expressió;

$$H = 100 - \frac{(CS+T)-T}{(SH+T)-T} * 100 \text{ (equació 2)}$$

#### 7.8.1.2.3 Absorbància obtinguda

Per caracteritzar la lixiviació de matèria orgànica s'ha mesurat la absorbància UV a 254 nm. L'objectiu d'aquesta acció ha estat fer-nos una idea de la quantitat de compostos aromàtics presents a les mostres lixiviadades. Per la realització de la mesura s'ha programat l'instrument a la longitud d'ona desitjada. S'ha fet servir una cubeta de quars per evitar que hi hagi absorbància en la cubeta. Primer s'ha passat un blanc d'aigua qualitat desionitzada i s'ha calibrat a 0 l'absorbància de l'instrument. Seguidament s'ha passat una mostra diluïda 5 cops i s'han anotat els valors obtinguts.

$$\text{Senyal assimilable a aromàtic per TOC} = \frac{5 \cdot ABS}{TOC} \text{ (equació 3)}$$

### 7.8.1.3. Caracterització de la sorra després de l'activitat microbiana

Per tal de comprovar l'existència de microorganismes en la sorra s'han realitzat diferents experiments entre altres s'han realitzat pesades de la sorra molla, seca i calcinada a diferents distàncies de la columna després d'haver dut a terme tots els experiments. Aquestes dades s'han comparat amb les obtingudes amb sorra inerta on no ha hagut colonització microbiana.



Figura 7.30 sorra a diferents alçades

Les alçades triades es mostren en la figura 7.31.

A més s'han contrastat les dades amb fotografies preses amb un microscopi digital que ens mostra les diferents tonalitats de la sorra avanç i després dels experiments de desnitrificació. També ens hem fixat en el canvi de tonalitat dels tubs que surten de la columna respecte dels que entren i s'han fotografiat.

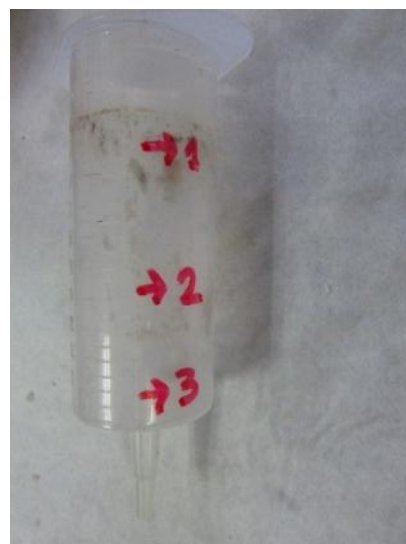


Figura 7.31 Alçades on s'ha mostrejat la sorra

### 7.8.2. Humitat dels sols mostrejats i la sorra utilitzada

Taula 7.2 Humitats

Material	Humitat
sòl mostrejat el 18/06/14 a Castellbell i el Vilar, Barcelona	$H_{s1} = 16.91\%$
sòl mostrejat el 10/03/15 a Castellbell i el Vilar, Barcelona	$H_{s2} = 18.31\%$
Sorra sintètica Panreac	$H_{sorra} = 2.21\%$



### 7.8.3. Experiment 1

En aquest experiment s'ha fixat com a objectiu la determinació dels paràmetres de transport de la columna construïda en aquest projecte. Aquest experiment s'ha realitzat utilitzant com a traçador una dissolució de  $\text{KNO}_3$ . S'han trobat dades com; el número de Peclet, el temps de residència, la velocitat de Darcy, la porositat de la columna, la velocitat intersticial, el coeficient de dispersió, i la dispersivitat de la columna.

#### 7.8.3.1. Obtenció de la corba de traçador

L'experiment consisteix en la introducció d'una dissolució traçador per la columna per analitzar com es comporta la columna front un pols d'una concentració coneguda durant un temps determinat. Aquest experiment no es va realitzar amb la columna activa i preparada per eliminar nitrats, son només proves hidràuliques. L'experiment s'ha realitzat amb el canal 1. Primer de tot s'ha passat aigua amb qualitat desionitzada durant 8h i s'han recollit 2 mostres. Seguidament s'ha fet passar una dissolució traçador d'una concentració de 100 mg/L de nitrat potàssic durant 4h i s'han recollit 30 mostres després de les 4 hores. Finalment s'ha tornat a introduir aigua amb qualitat desionitzada per la columna durant 4 hores i passat aquest temps s'han tornat a recol·lectar 48 mostres.

A la sortida de la columna s'ha connectat el col·lector de mostres que ens ha permès agafar mostres en intervals de temps programats de 6 minuts. El cabal mesurat per fer l'experiment ha estat 0,566 ml/min.

Un cop s'han recol·lectat els vials s'han analitzat al TN. Per realitzar l'anàlisi de cada vial s'ha realitzat una dilució per assegurar que el volum de la mostra era suficient per ser analitzada i que la concentració obtinguda estigués dins de la recta de calibració del instrument. Cada vial s'ha diluït en 25ml d'aigua desionitzada. Com que el volum recol·lectat no és constant cada vial s'ha realitzat el següent procediment;

Primerament s'ha pesat el vial ple.

Seguidament s'ha filtrat el contingut del vial i s'ha introduït la mostra en un vial adient per ser analitzada amb el TN. Amb una pipeta de 25 ml s'ha diluït cada mostra.

S'ha agafat el vial buit i s'ha tornat a pesar obtenint així el pes de la mostra. Amb el pes de la mostra s'ha calculat la concentració real de la mostra ja que el TN ens dona la concentració directe amb el factor de dilució.

El càlcul per obtenir la concentració real de la mostra és el següent;

$$C_{real} = \frac{C_{TN} \cdot (P_{mostra} \cdot \rho_{mostra} + V_{dilució})}{P_{mostra} \cdot \rho_{mostra}} \text{ (equació 5)}$$

### 7.8.3.2. Caracterització complementària de la columna

Per tal d'obtenir els valors de porositat, volum mort i temps de residència s'ha realitzat el següent procediment;

S'ha realitzat una pesada de la columna buida, després s'ha obtingut el pes de la columna plena de sorra i sol, finalment s'ha omplert la columna d'aigua i s'ha obtingut un altre valor de pesada.

A partir d'aquets valors s'han realitzat els càlculs adients per tractar les dades i obtenir paràmetres de porositat, volum mort i temps de residència.

$$M_{sorra} = \text{massa de sorra}$$

$$M_{sol} = \text{massa sol}$$

$$M_a = \text{massa d'aigua total}$$

$$H_{sorra} = \text{humitat de la sorra}$$

$$H_{s1} = \text{humitat de la mostra de sòl}$$

Seguidament podem calcular la massa d'aigua de la següent manera:

$$M_{sorra} = \text{pes columna plena de sorra} - \text{pes columna buida} = 134,423g$$

$$M_{sol} = \text{pes columna plena de sorra i sol} - \text{pes columna plena de sorra} = 10g$$

$$M_a = \text{columna molla} - \text{columna buida} - M_{sorra} - M_{sol} - M_{sorra} \cdot H_{sorra} - M_{sol} \cdot H_{s1}$$

$$M_a = 40.0521g$$

La porositat de la columna s'ha calculat amb la següent expressió:

Sent  $V_b$  el volum buit de la columna.

$$\Phi = \frac{M_a}{V_b} = \frac{40.0521g}{100 ml} = 0.40052 \text{ (equació 6)}$$



El temps de residència s'ha calculat amb la següent expressió:

$$\tau = \frac{Vm}{Q} = \frac{40.0521 \text{ ml}}{0.566 \text{ ml/min}} = 70.76 \text{ min (equació 7)}$$

#### 7.8.4. Experiment 2

L'objectiu de l'experiment ha estat trobar el factor de dilució aplicat a cada canal d'entrada de la columna. També s'ha volgut demostrar que no hi ha acumulació de fluid a la columna i que el cabal de sortida es manté constant en el temps. Per aquest motiu s'ha mesurat que el cabal sigui constant, aquest experiment s'ha realitzat amb un cabal de 0,5 ml/min. Per realitzar l'experiment s'ha fet passar una dissolució de  $\text{KNO}_3$  pels dos canals prèviament. Seguidament s'ha canviat un dels canals per aigua i a continuació s'han intercanviat les dissolucions dels canals. Amb aquest procediment s'ha aconseguit esbrinar el factor de dilució aplicat a cada canal per la realització de càlculs teòrics posteriors. Per calcular la concentració inicial esperable en els diferents experiments s'ha utilitzat la següent expressió:

$$Co = \frac{Q_{ci}}{Q_{ctot}} \cdot \text{Campoll (equació 8)}$$

*Co* = concentració inicial esperada

*Q<sub>ci</sub>* = cabal del canal on esta conectada la dissolucio a calcular

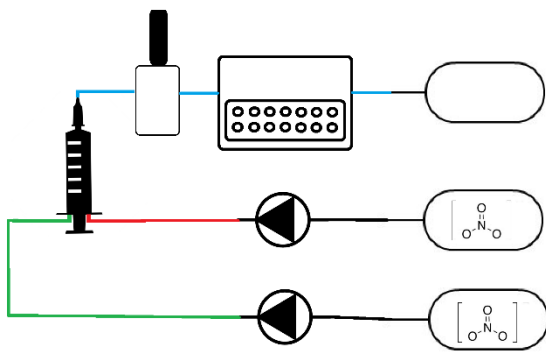
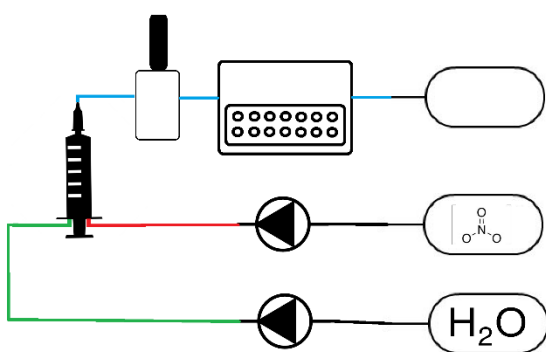
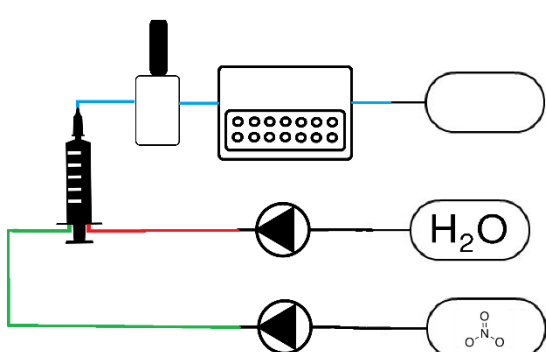
*Q<sub>ctot</sub>* = cabal total

*Campolla* = concentració a l'ampolla

El factor de dilució vindrà donat pels cabals.

L'experiment té com a objectiu calcular el factor de dilució que hi ha entre els dos canals. Per aconseguir-ho s'han planificat un experiment amb 3 etapes.

Taula 7.3 Etapes de l'experiment

Etapa	Descripció
<p data-bbox="240 304 341 331">Etapa 1</p> 	<p data-bbox="858 304 1356 633">S'ha fet passar una dissolució de 100.47 mg/L N pels dos canals. Aquesta etapa ha tingut una durada de 8h per assegurar que s'assoleix l'estat estacionari. Després d'assolir l'estat estacionari s'han recollit 3 mostres a la sortida de la columna.</p>
<p data-bbox="240 757 341 784">Etapa 2</p> 	<p data-bbox="858 757 1356 1037">S'ha desconnectat el canal 2 de la dissolució de 100.47 mg/L N i s'ha connectat a una font d'aigua milli-Q. Durant aquesta etapa s'han recollit 30 vials. Aquesta etapa ha tingut una duració de 180 min.</p>
<p data-bbox="240 1209 341 1236">Etapa 3</p> 	<p data-bbox="858 1209 1356 1641">S'ha desconnectat el canal 1 de la dissolució de 100.47 mg/L N i s'ha connectat a una font d'aigua milli-Q. El canal 2 s'ha desconnectat el canal 1 l'aigua milli-Q i s'ha connectat a la dissolució de 100.47 mg/L N. S'han tornat a recollir 30 mostres. Aquesta etapa ha tingut una duració de 180 min.</p>

Per la recollecció de les mostres s'ha agafat mostra durant 6 minuts amb un cabal de 0,566 ml/min.

Finalment s'han analitzat 3 mostres de cada etapa. Com que el volum recollit no és constant s'ha calculat la concentració real de la mostra mitjançant la pesada de la mostra analitzada.

## 7.9. Medi anòxic i desnitrificació amb glucosa

### 7.9.1. Experiment 3

Aquest experiment s'ha realitzat amb l'objectiu de demostrar que el sòl utilitzat conté microorganismes capaços de consumir matèria orgànica del medi i oxigen, creant així un ambient anòxic.



Figura 7.32

Per la realització de l'experiment s'ha adaptat el tap d'un vial de plàstic per poder introduir una sonda per mesurar l'oxigen dissolt a la dissolució 33. S'ha fet un forat del diàmetre de la sonda al centre del tap com podem veure a la figura 7.32.

Per mesurar la concentració d'oxigen dissolt en la dissolució estàtica s'ha emprat l'aparell Orion STAR A326 amb una sonda RDO.

La recollida de dades s'ha fet automàticament amb un ordinador per agafar les lectures de l'oxigen dissolt amb un temps programat. Per subjectar la sonda i el vial s'ha emprat un suport metàl·lic de laboratori amb dos pinces metàl·liques.

Seguidament s'ha introduït una quantitat de 3,2016g de sòl dins del vial i s'ha omplert amb 6.94ml de dissolució de glucosa com es veu a la figura 7.33. El criteri utilitzat per establir la quantitat de sòl i de dissolució ha estat el següent:

-S'ha decidit omplir el vial de sòl fins arribar al final de la forma cònica del fons per tal de que el sòl no toqui la sonda per mesurar RDO i es ratlli la membrana.

-Seguidament s'ha omplert completament el vial amb la dissolució de glucosa per que no hagi aire dins del vial i evitar així que es dissolgui oxigen procedent de l'aire acumulat a la dissolució.



Figura 7.33 Muntatge real

Després d'introduir el sòl i la dissolució, introduïm la sonda per mesurar l'oxigen dissolt i segellem la junta de la sonda amb el tap amb para film. El muntatge final ha quedat com es mostra a la figura 7.34.

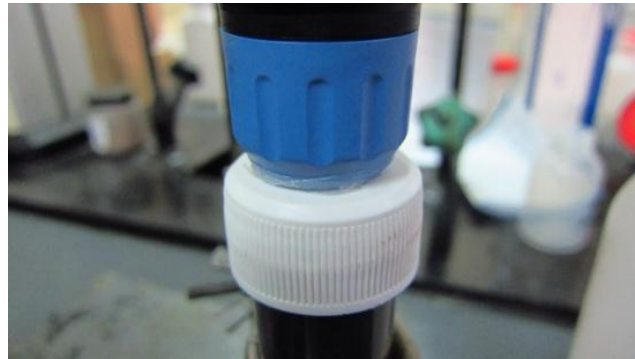


Figura 7.34

Prèviament s'ha realitzat un calibratge del instrument per obtenir valors fiables. El muntatge final es pot observar a la figura 7.35.



Figura 7.35 Muntatge real

Un cop s'ha introduït el sòl, la dissolució de glucosa i la sonda en el vial comença l'experiment. L'OrionStar A326 s'ha programat per recollir dades de concentració i temperatura cada 60 minuts. L'experiment acaba quan la concentració d'oxigen dissolt en la dissolució del vial arriba a 0mg/L. En aquest moment els microorganismes han consumit la totalitat de l'oxigen dissolt en la dissolució i s'ha arribat a condicions anòxiques. L'experiment s'ha fet tres cops amb la mateixa quantitat de sòl mostrejat i diferents concentracions de glucosa.

La concentracions de glucosa utilitzades han estat de 100 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L.

### 7.9.2. Experiments 4-5

El següents experiments te l'objectiu d'aconseguir una desnitrificació a la columna utilitzant una dissolució de 150 mg/L de  $\text{KNO}_3$  i 300 mg/L de glucosa. i 200 mg/L de glucosa.

A continuació podem observar a la taula les condicions dels experiments.

Taula 7.4 Condicions experimentals

Nom	Concentració de $\text{KNO}_3$ (mg/L)	TN (mg/L)	Concentració de glucosa (mg/L)	TOC (mg/L)	Q $\text{KNO}_3$ (ml/min)	Q glucosa (ml/min)	Data
Experiment 4	150	20,79	300	20	0,19	0,28	23-3-15
Experiment 5	150	20,79	200	13,33	0,19	0,28	13-4-15

### 7.9.3. Experiments de desnitrificació

#### 7.9.3.1. Anàlisi

Els experiments de desnitrificació es van dur a terme en diferents temps segons l'experiment. Per general, 7 dies va ser el temps de referència dels nostres experiments, ja que com es veurà més endavant, passat aquest temps els resultats són els mateixos. Aquests experiments es van realitzar en una columna i posteriorment es van determinar els diferents paràmetres amb els aparells citats anteriorment.

A continuació es descriuran els experiments de desnitrificacions.

L'objectiu d'aquest experiment és observar com els microorganismes son capaços de consumir l'oxigen dissolt en les dissolucions creant així un ambient anòxic. Quan s'arriba a aquest estat els microorganismes comencen a transformar el nitrat a nitrogen gas al mateix temps que consumeixen matèria orgànica.

Per realitzar aquests experiments s'ha utilitzat el muntatge complet de la columna amb els dos canals habilitats, el canal 1 s'ha utilitzat per la introducció de matèria orgànica i el canal 2 per la introducció d'una dissolució de  $\text{KNO}_3$ . En tots els experiments s'han mantingut constants els cabals de cada canal per assegurar un temps de residència a la columna semblant. Aquets valors es poden veure a la taula 7.4.

Taula 7.5 Cabals

Cabal canal 1	Cabal canal 2
0,28 ml/min	0,19 ml/min

En el transcurs de l'experiment s'han recollit les mostres procedents de la sortida de la columna amb el col·lector de fraccions. La relació de cabals obtinguda ens ha permès agafar una mostra cada 4 hores.

Generalment les desnitrificacions s'han fixat amb una durada màxima de 80 hores ja que amb aquest interval de temps s'ha comprovat que es pot veure la capacitat de desnitrificació de la columna.

També s'han mantingut constant la concentració de  $\text{KNO}_3$  de l'ampolla, s'ha triat un valor de 150 mg/L de  $\text{KNO}_3$  ja que és un valor que s'ajustava correctament a la recta de calibració del instrument ja que obteníem aproximadament 20 mg/L de TN.

En cada experiment s'ha alternat les fonts de matèria orgànica per estudiar l'eficiència obtinguda en les desnitrificacions. En els experiments de glucosa s'ha optat per utilitzar diferents concentracions a l'ampolla. En canvi, en els experiments que s'ha utilitzat matèria orgànica vegetal s'ha optat per variar la font de matèria orgànica i la quantitat utilitzada.

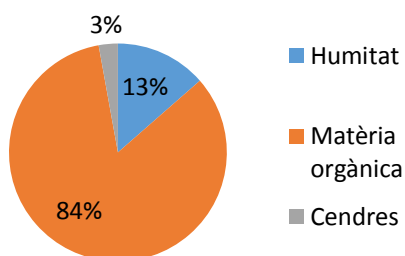
## 7.10. Desnitrificació amb lixiviats

### 7.10.1. Experiments 7-10

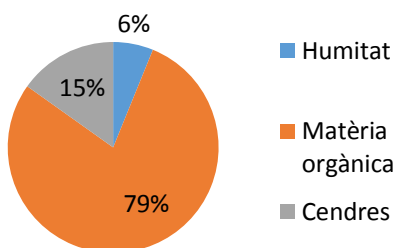
El següents experiments te l'objectiu d'aconseguir una desnitrificació a la columna utilitzant una dissolució de 150 mg/L de  $\text{KNO}_3$  un lixiviat de fulla de canya com a font de matèria orgànica. S'han triat fulles seques i verdes de dos emplaçaments diferents i de dos espècies diferents. Podem veure la seva composició a la figura 7.32.



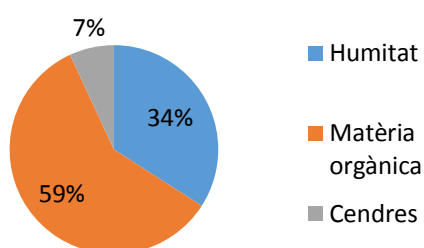
### Experiment 7 (CS)



### Experiment 8 (SS)



### Experiment 9 (SV)



### Experiment 10 (CV)

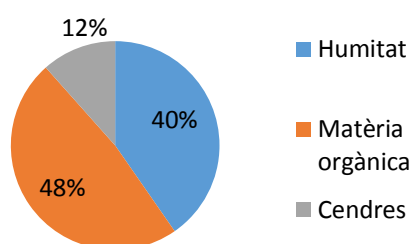


Figura 7.32 Composició de les fulles utilitzades en l'obtenció de lixiviats

La lixiviació s'ha realitzat tal i com s'explica a l'apartat "7.5.3. Preparació dels lixiviats".

A les taules 7.6 i 7.7 podem trobar les característiques i les condicions emprades en els experiments fets amb lixiviats.

Taula 7.6 Condicions experimentals lixiviats

Nom de l'experiment	Tipus de fulla	Quantitat de fulla (g)	TOC (mg/L)	TN (mg/L)	ABS	ABS/TOC (proporció d'aromatics)	Q matèria orgànica (ml/min)
Experiment 7	CS (seca)	45,854	126,1	14,27	3,55	0,028	0,28
Experiment 8	SS (seca)	36.447	108,6	13,39	3,25	0,029	0,28
Experiment 9	SV (verda)	206,313	144,6	20,65	5,65	0,039	0,28
Experiment 10	CV (verda)	198,325	132,7	20,55	5,32	0.028	0,28

Taula 7.7 Condicions experimentals TN

Nom	Concentració de KNO <sub>3</sub> (mg/L)	TN (mg/L)	Tipus de fulla	Q KNO <sub>3</sub> (ml/min)	Data
Experiment 7	150	20,79	CS	0,19	27-4-15
Experiment 8	150	20,79	SS	0,19	4-5-15
Experiment 9	150	20,79	SV	0,19	11-5-15
Experiment 10	150	20,79	CV	0,19	18-5-15

Com podem observar a la taula 7.7, la relació abs/TOC dóna una idea de la presència de compostos aromàtics que trobem en els lixiviats de les diverses fonts de matèria orgànica. Relacionant el senyal de UV (ABS) amb el TOC i gràcies a la bibliografia consultada, es pot comparar la correlació que relaciona aquesta relació dels dos paràmetres, mesurant la absorció UV a 254 nm.

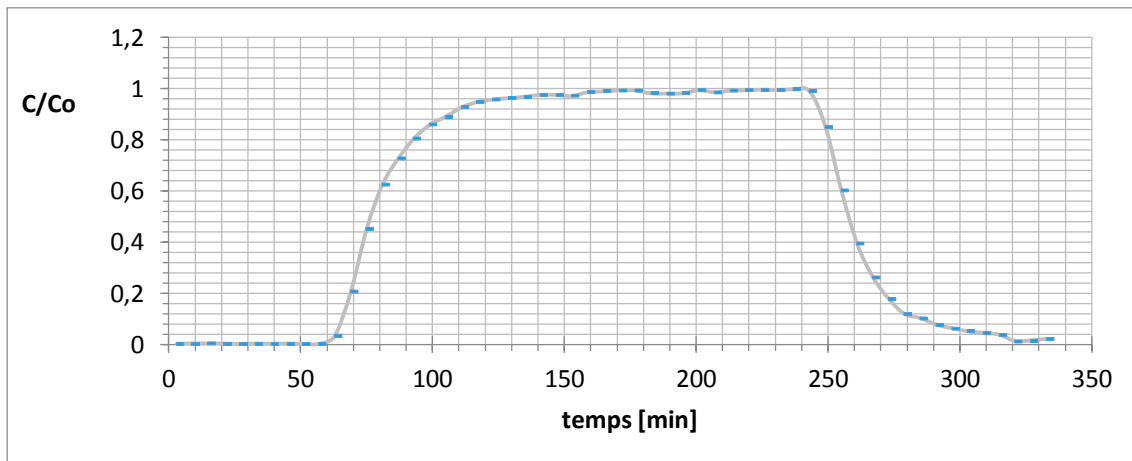
Per l'àcid fúlvic a nivell bibliogràfic, aquesta relació val 0,0477UA·l/mg C mentre que per un compost aromàtic com el biftalat (patró de TOC) val 0,0144. Dels valors obtinguts i d'aquests valors bibliogràfics s'extreu la relació dels compostos que contenen els lixiviats utilitzats. Agafant la mitjana obtinguda per la taula anterior de 0,04 ens dóna una idea de que probablement, les substàncies aromàtiques que contenen els lixiviats poden ser àcids fúlvics (Malley, 1998).

## 8. Resultats dels experiments i discussions

### 8.1. Experiment 1

#### 8.1.1. Obtenció de la corba

A continuació es presenten els resultats obtinguts a partir de la introducció d'un pols de concentració coneguda a la columna.

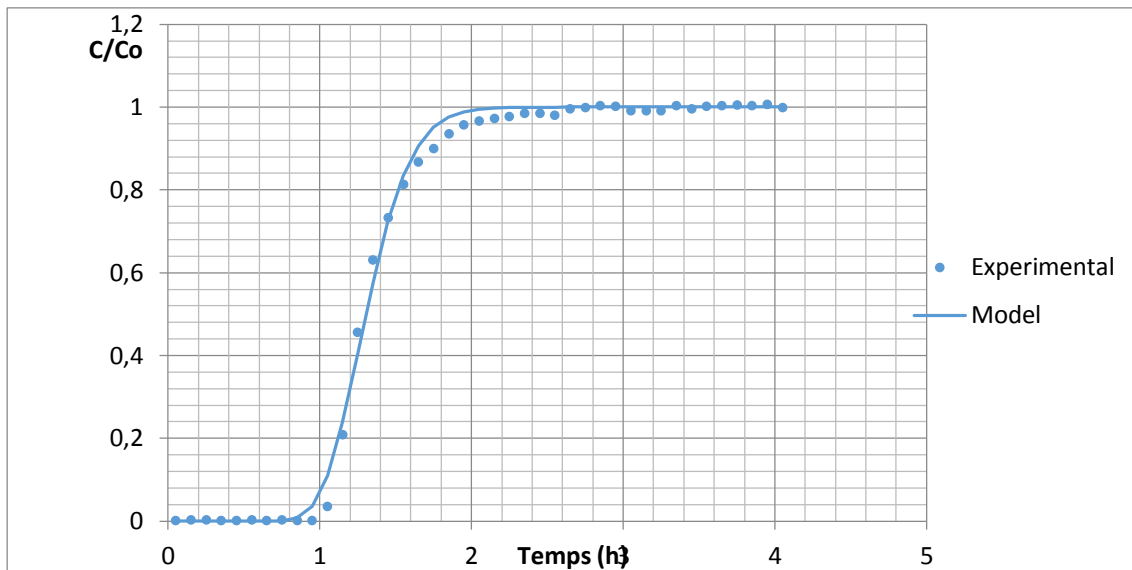


Gràfic 8.1 Corba de concentracions

Com que s'ha de recol·lectar una quantitat de mostra adient per poder analitzar-la amb el mètode TN no tenim dades puntuals de concentració, sinó que la concentració obtinguda és una mitjana de la concentració real d'una franja temporal concreta. Per aquest motiu al gràfic anterior podem observar com inicialment la concentració observada és nul·la, després de la introducció del traçador la concentració a la sortida de la columna arriba a valors constants i màxims. Finalment es desconnecta el traçador i s'introdueix de nou aigua desionitzada i com a conseqüència la concentració a la sortida de la columna descendeix.

Per obtenir les característiques de transport de la columna s'ha aproximat la corba de pujada de concentració a un model teòric i s'han tractat les dades amb el software AcuaIntrusionTransport.

El gràfic obtingut amb el model teòric i les dades experimentals és el següent:



Gràfic 8.2 Corba de concentracions tallada

A continuació es presenten les característiques de la columna:

Taula 8.2 Dades de sortida del programa AcuaIntrusionTRansport

AcuaIntrusionTRansport	
Pecletnumber	62,81
Residence time (h)	1,32
Darcy'svelocity (cm/h)	35,32
Porosity	0,46
Interstitialvelocity (cm/h)	75,43
Dispersion coefficient (cm <sup>2</sup> /h)	120,08
Dispersivity (m)	0,015

### 8.1.2. Caracterització complementària de la columna

Seguidament veiem una taula resum amb els resultats obtinguts:

Taula 8.3

Característica de la columna	Valor obtingut
Vb	100 ml
Vm	40.05 ml
porositat	40.05%
temps de residència	70.76 min

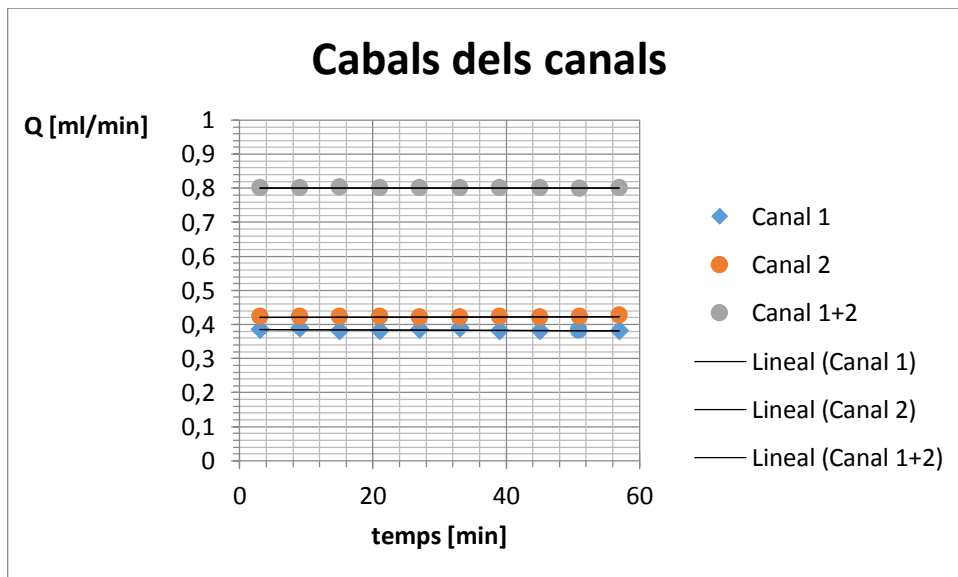
Podem observar que mitjançant el software obtenim una porositat de 0,46 aquest resultat es pot comparar amb el valor de porositat obtingut amb el mètode de pesada que ha estat de 0,4. La diferència es deu a que en el mètode per pesada s'ha tingut en compte el volum dels conductes i amb el software utilitzat no s'ha pogut entrar aquesta dada.

A més s'ha obtingut amb el software d'un temps de residència de 79.2h i mitjançant el Volum mort obtingut a partir de la porositat a partir del mètode citat anteriorment s'ha trobat un temps de residència de 8 minuts mes. Aquesta diferència es deu a que el volum mesurat en l'experiment per pesada és mes gran ja que inclou els conductes.

Podem arribar a la conclusió que els resultats obtinguts amb mètodes diferents son similars, per tant podem demostrar la validesa dels experiments realitzats.

## 8.2. Experiment 2

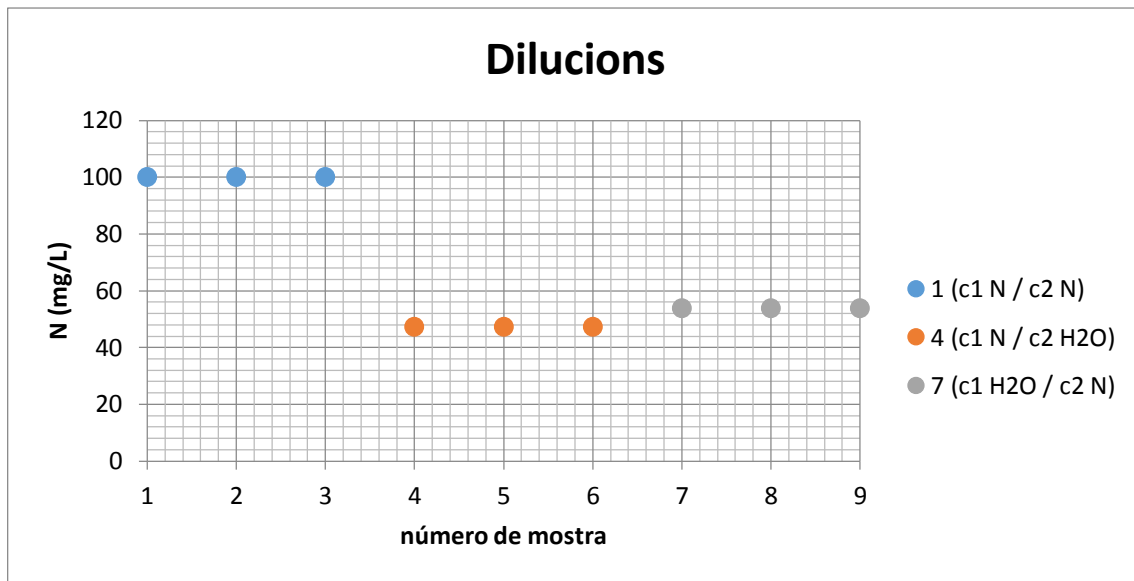
A continuació es pot observar el gràfic que ens mostra els cabals de cada canal per separat a la sortida de la columna i el cabal amb els dos canals funcionant.



Gràfic 8.3.

Amb aquest gràfic podem veure que el cabal a la sortida de la columna es manté constant en cada cas.

A continuació es mostra el gràfic on podem veure el factor de dilució obtingut en cada cas.

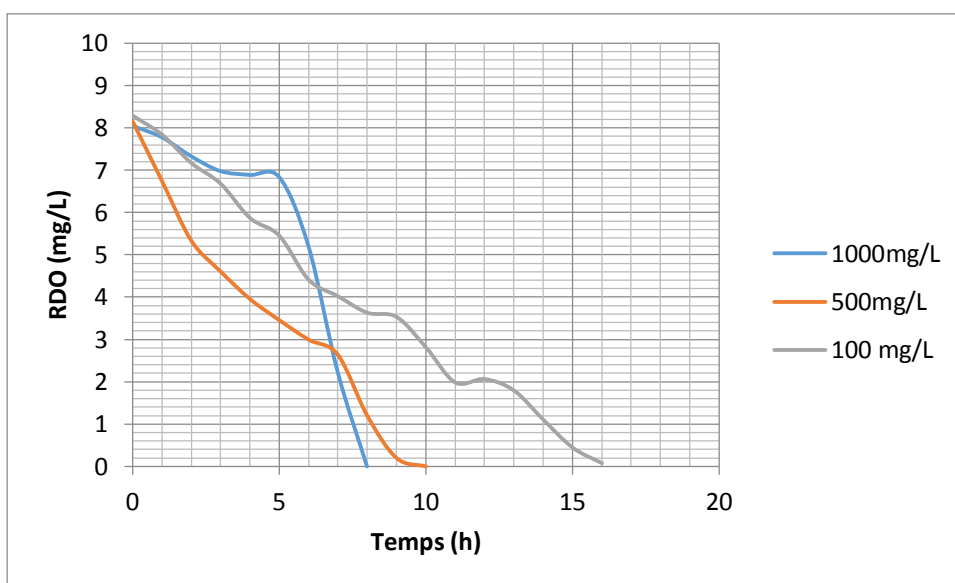


Gràfic 8.4.

A partir del gràfic 8.4 podem extreure que el factor de dilució del canal 1 és 0,47 i el del canal 2 0,53. Aquestes dades es poden veure també fent la relació de cabals del gràfic 8.3.

### 8.3. Experiment 3

En aquest experiment es pot observar com l'oxigen dissolt va disminuint amb el temps. Aquesta disminució es deu a que els microorganismes consumeixen oxigen al mateix ritme que consumeixen glucosa per realitzar activitats de creixement microbacteriana.



Gràfic 8.5. Transitori eliminació oxigen dissolt

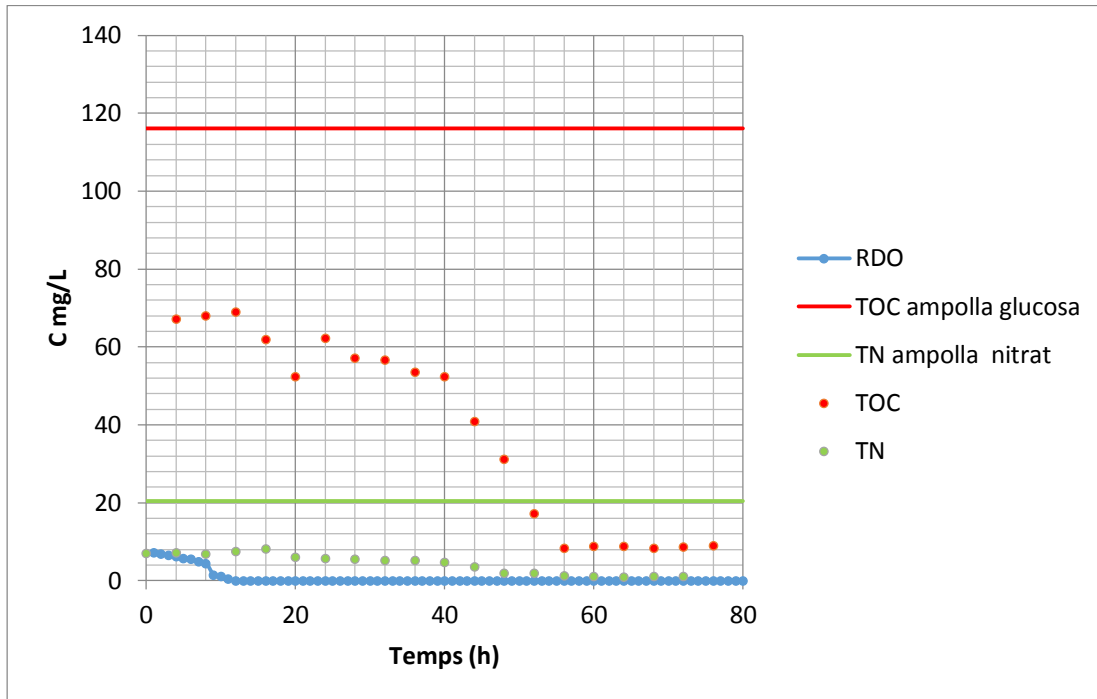
Podem observar que en un total de 17.4 hores els microorganismes han consumit la totalitat de l'oxigen dissolt a la mostra que contenia glucosa amb una concentració de 100 mg/L. Quan s'ha repetit l'experiment amb una concentració de glucosa de 500 mg/L s'ha arribat a condicions anòxiques en 10.3 hores. Amb una concentració de glucosa de 1000 mg/L s'ha disparat el creixement bacterià i el consum d'oxigen ha augmentat considerablement arribant a condicions anòxiques a les 8h. Podem concloure doncs que contra més concentrada sigui la dissolució de glucosa utilitzada més ràpid s'aconsegueixen condicions anòxiques.

#### **8.4. Desnitrificacions**

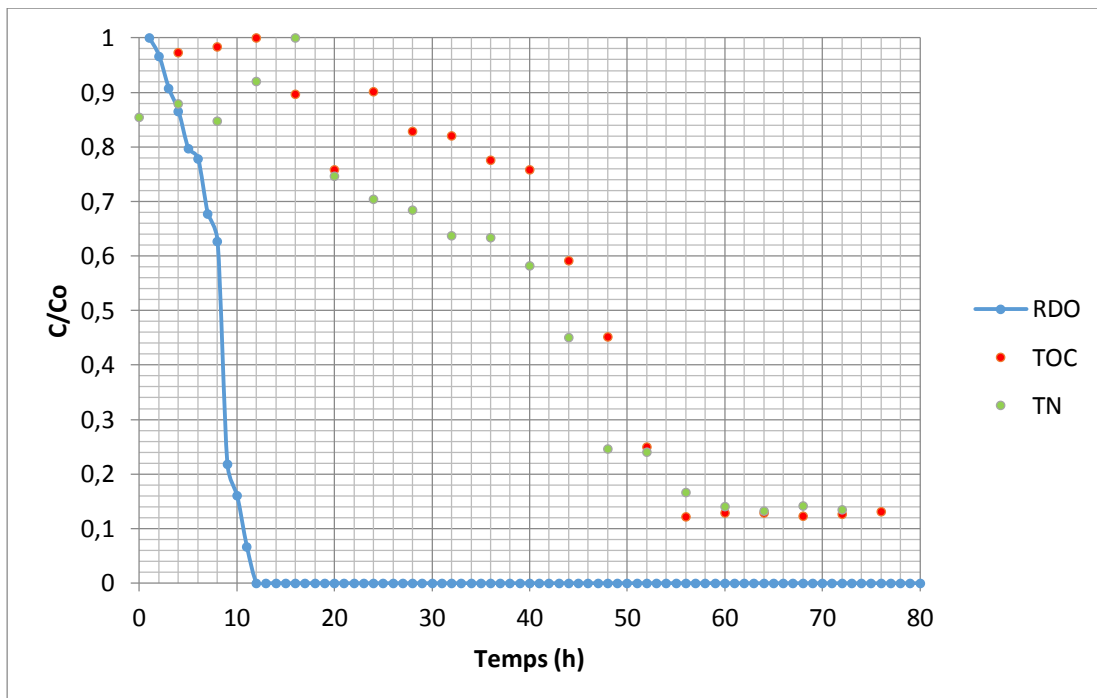
A continuació es mostren els resultats obtinguts amb els experiments de desnitrificació realitzats. Els resultats es poden veure en dos gràfics. El primer gràfic ens mostra l'evolució de les concentracions d'oxigen dissolt, TOC i TN en valors absoluts. També ens mostra mitjançant una asímtota horitzontal el valor de concentració que podem trobar a les ampolles. Els dos primers valors per a tots els gràfics corresponen a valors on no hi ha reacció i per tant es podem considerar com a inicials. Aquestes mostres s'han realitzat omplint directament els vials per cer analitzats recollint mostra a la sortida de les bombes, just a l'entrada de la columna. El segon gràfic ens mostra la informació de la concentració respecte concentració inicial. Com a concentració inicial s'ha agafat la concentració sense reacció. D'aquesta manera es pot observar com evoluciona durant la desnitrificació els paràmetres de carboni total i nitrogen total analitzats. Per lo general els experiments s'han realitzat amb un màxim de 80 hores i s'ha realitzat la recollida de mostres dins d'aquesta franja de temps.

### 8.4.1. Experiments amb glucosa

#### 8.4.1.1. Experiment 4



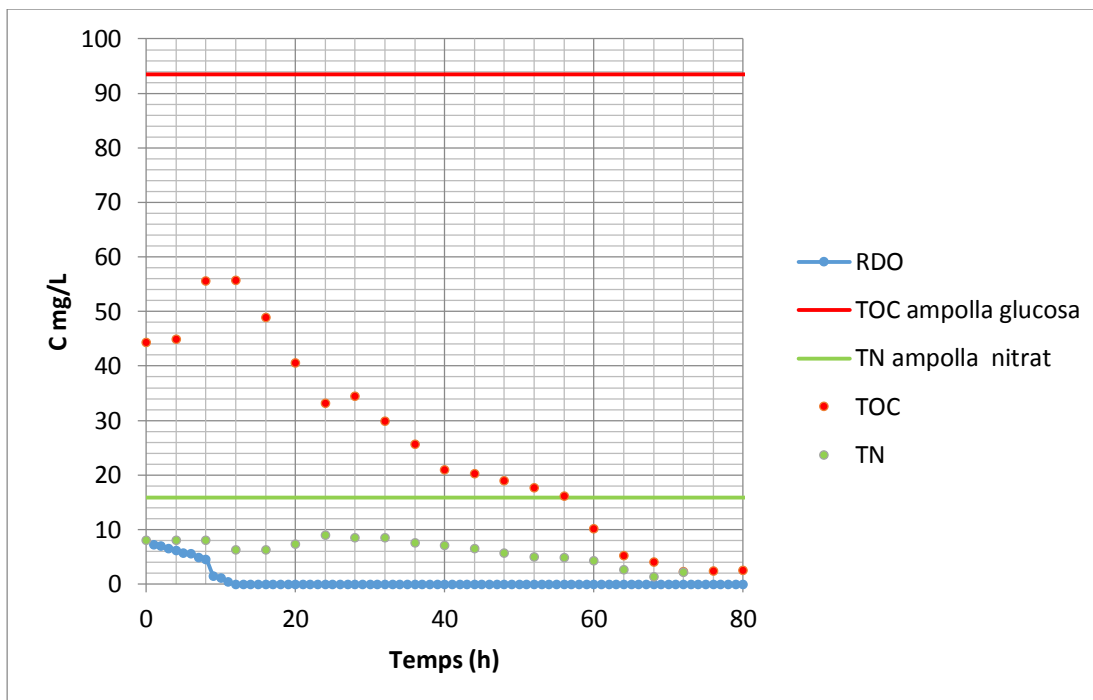
Gràfic 8.6



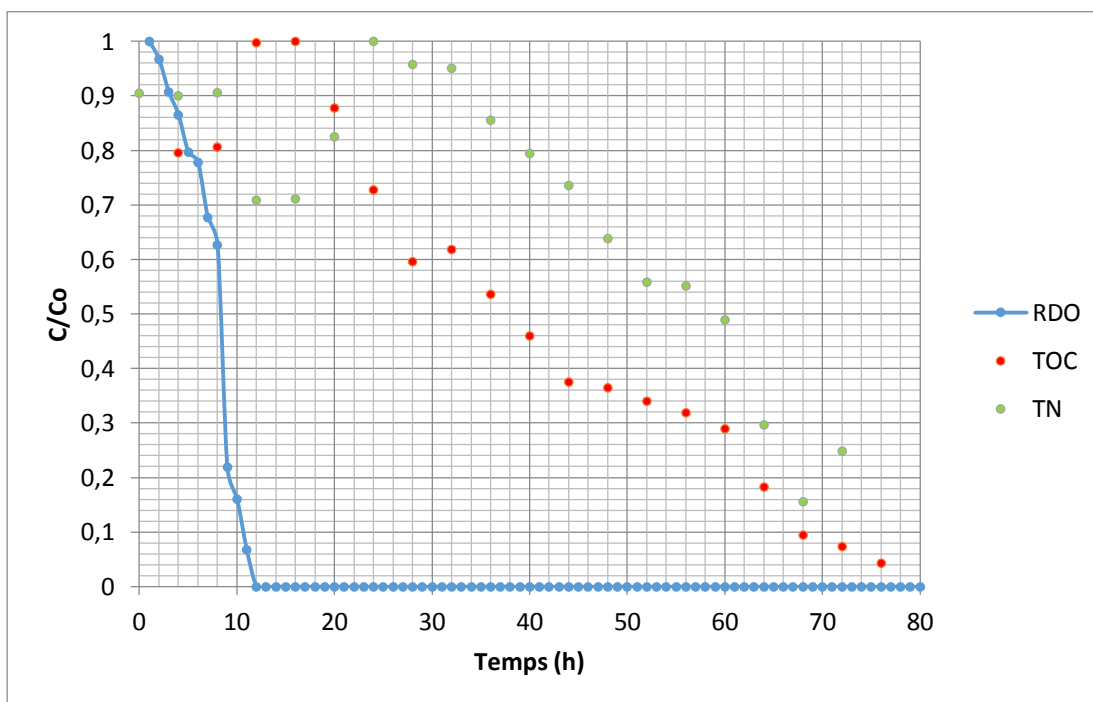
Gràfic 8.7



### 8.4.1.2. Experiment 5



Gràfic 8.8



Gràfic 8.9

### 8.4.2. Resultats obtinguts amb les desnitrificacions amb glucosa

Taula 8.4

Experiment	TN <sub>ini</sub>	TN <sub>fin</sub>	TOC <sub>ini</sub>	TOC <sub>fin</sub>	Relació TOC/TN	Ràtio de desnitrificació $\Delta\text{TOC}/\Delta\text{TN}^1$	% de desnitrificació
Experiment 4	8,27	1,10	68,06	9,11	8,22	8,21	86,70
Experiment 5	9,01	0,63	45,02	2,53	5,01	5,08	92,89

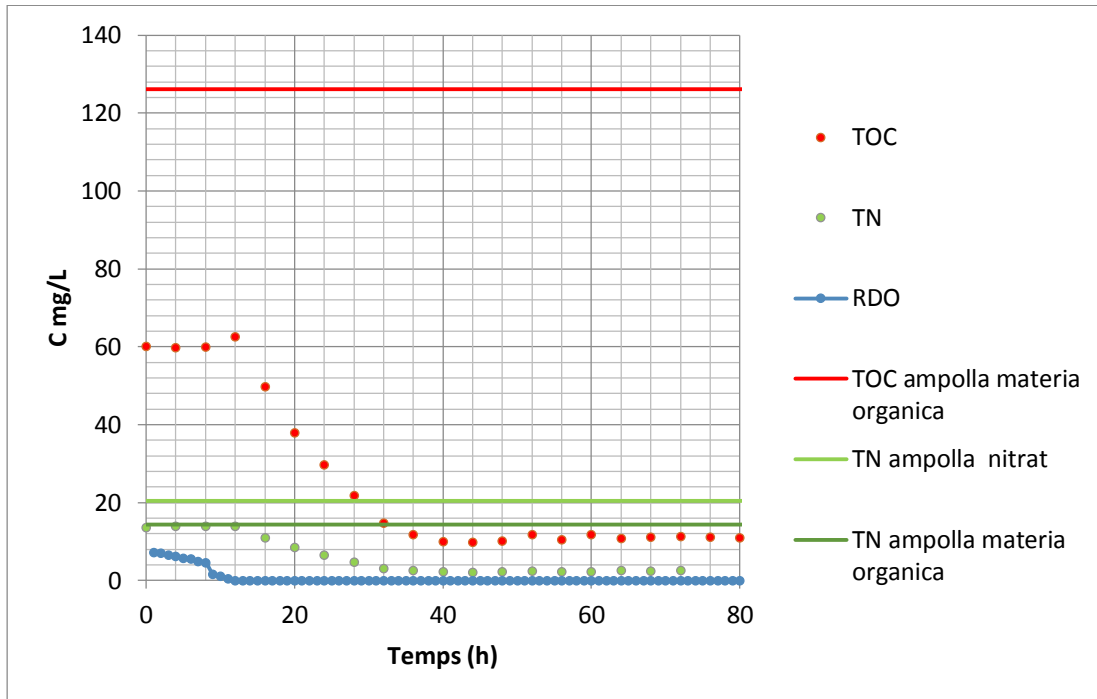
Comparant els resultats dels ràtios obtinguts amb el valor teòric per la glucosa en medi anaeròbic (2.32) s'observen valors més alts de consum de glucosa. Aquests valors son en part elevats ja que no vam poder assegurar l'absència d'oxigen a les ampolles de dissolucions. En haver oxigen hi ha un consum aeròbic superior al de la desnitrificació anaeròbica ja que part del consum de carboni es fa servir per exhaurir l'oxigen. A més el carboni s'utilitza per produir més microorganismes. Aquest excés de carboni s'observa en tots els experiments.

<sup>1</sup> Aquests ràtios es van calcular de la següent manera:

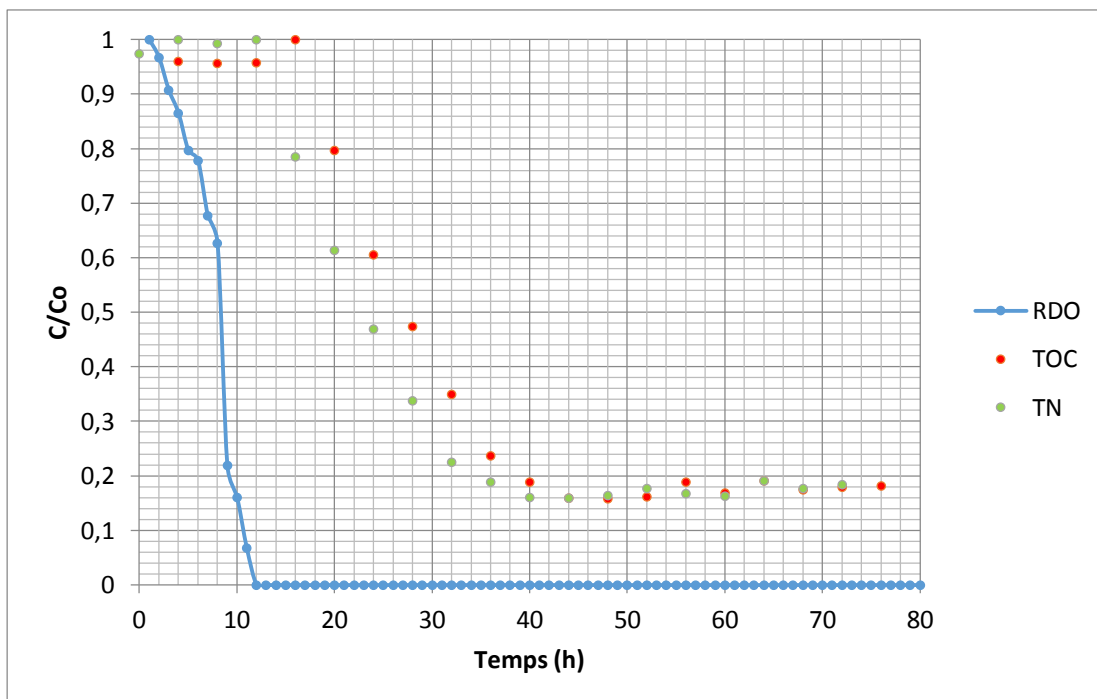
$$\Delta\text{TOC}/\Delta\text{TN} = \frac{\text{TOC}(0) - \text{TOC}(t)}{[\text{TN}](0) - [\text{TN}](t)}$$

### 8.4.3. Experiments amb fulla de canya

#### 8.4.3.1. Experiment 7

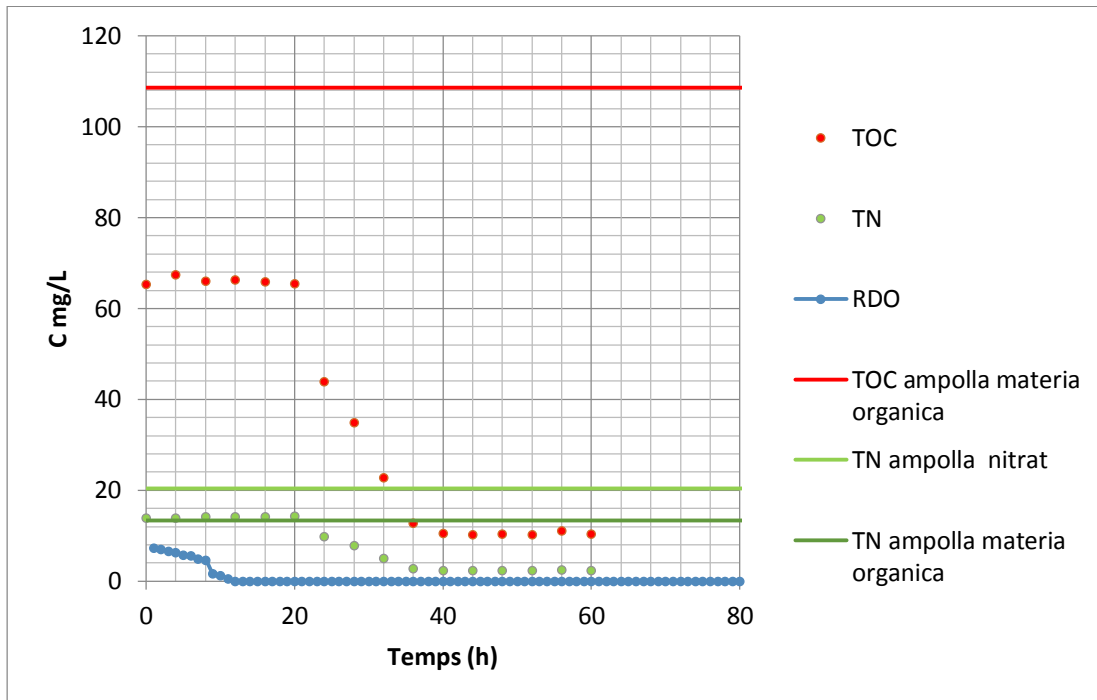


Gràfic 8.10

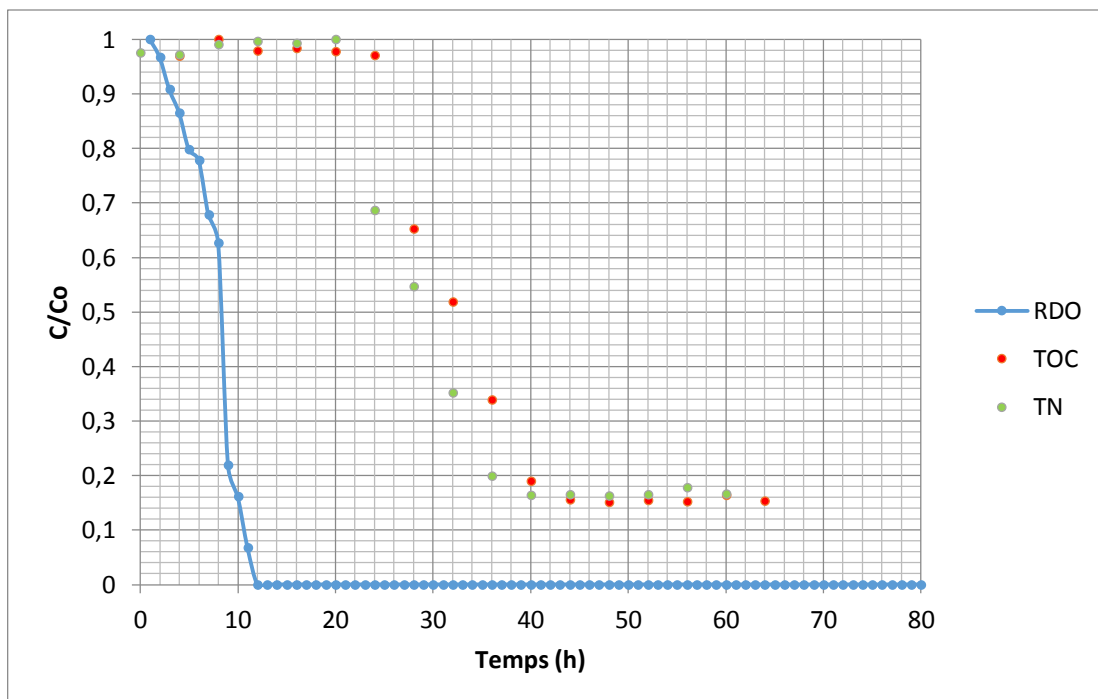


Gràfic 8.11

### 8.4.3.2. Experiment 8

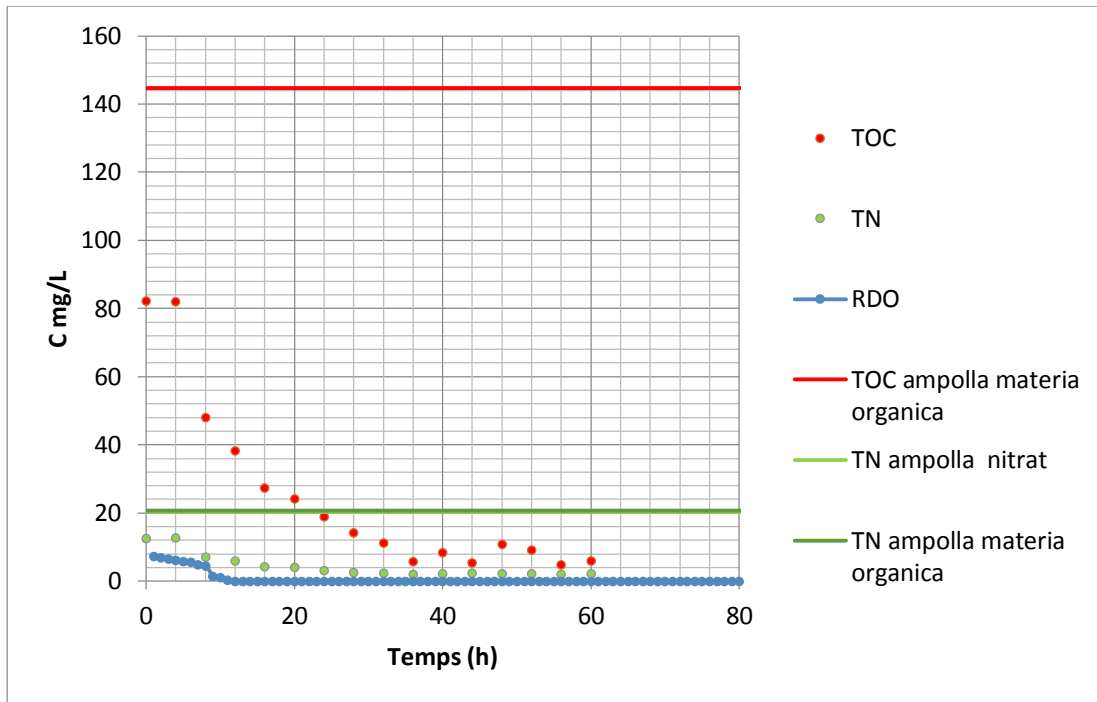


Gràfic 8.12

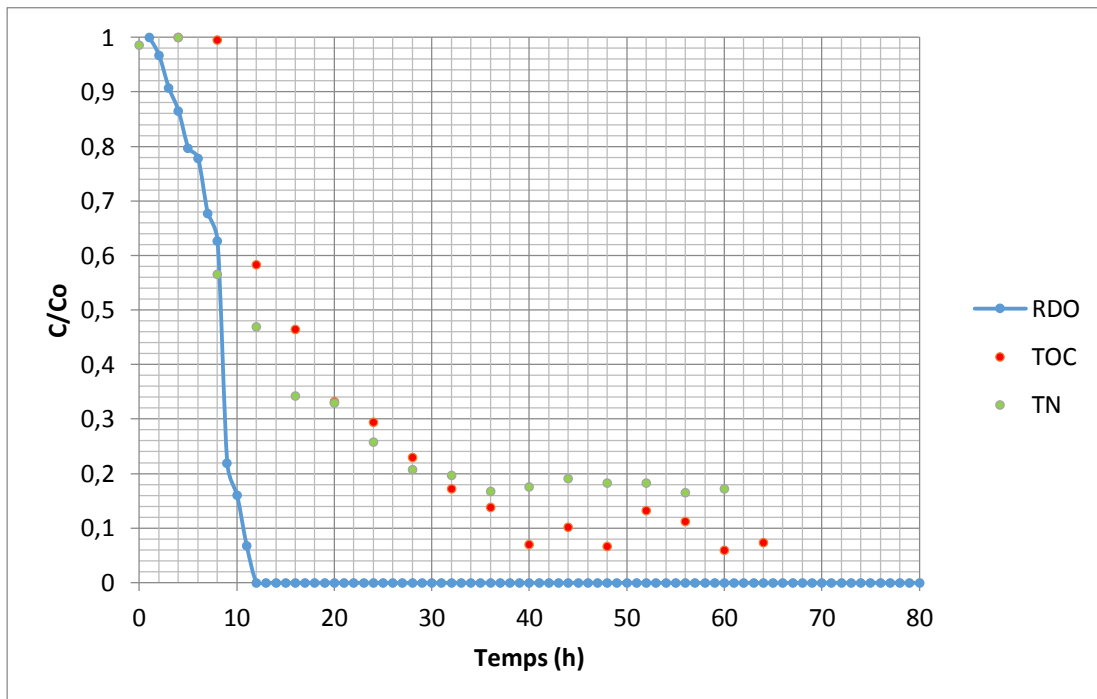


Gràfic 8.13

### 8.4.3.3. Experiment 9

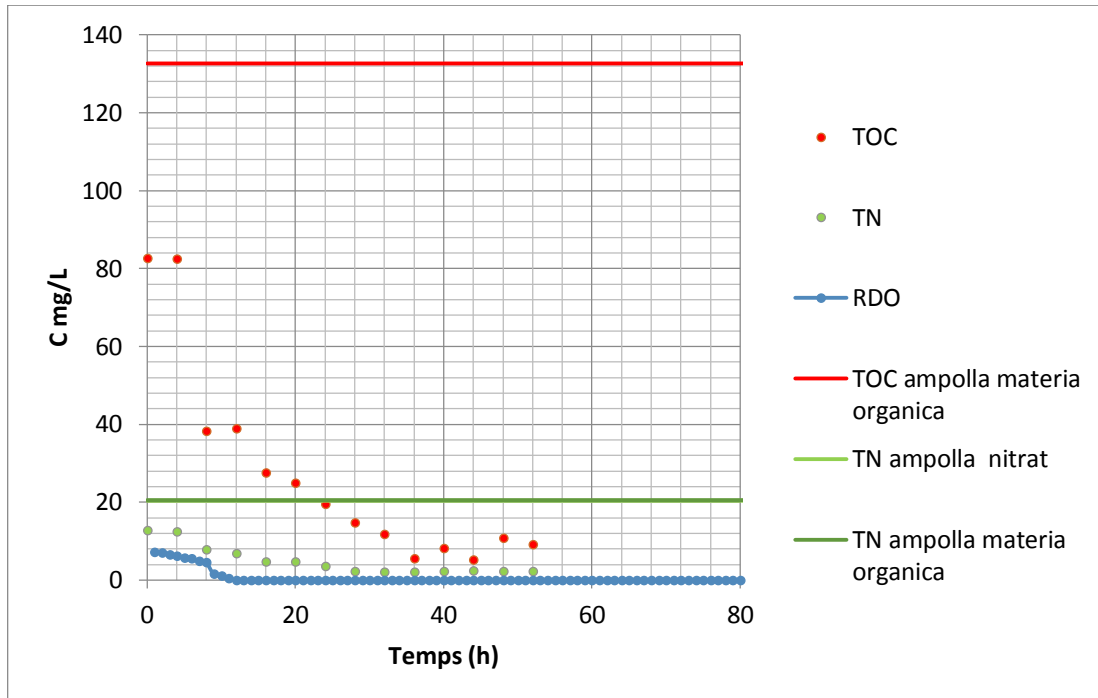


Gràfic 8.14

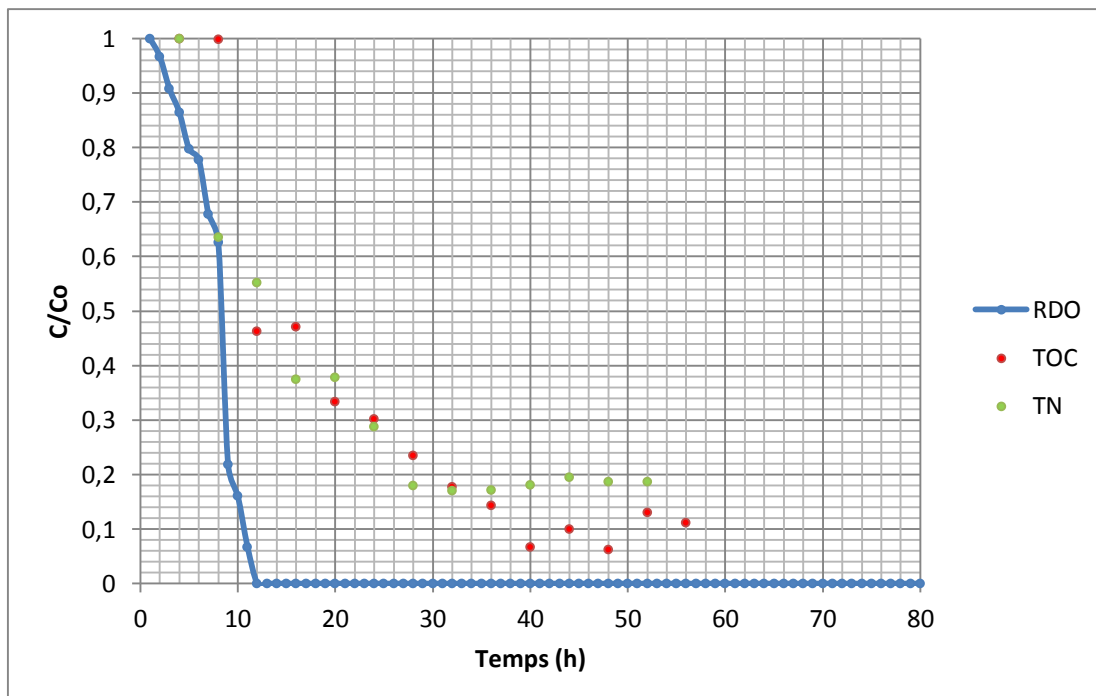


Gràfic 8.15

### 8.4.3.4. Experiment 10



Gràfic 8.16



Gràfic 8.17

#### 8.4.4. Resultats obtinguts amb les desnitrificacions amb fulla de canya

Taula 8.5

Experiment	TN <sub>ini</sub>	TN <sub>fin</sub>	TOC <sub>ini</sub>	TOC <sub>fin</sub>	Relació TOC/TN	Ràtio de desnitrificació $\Delta\text{TOC}/\Delta\text{TN}^2$	% de desnitrificació
Experiment 7 (CS)	14,05	2,23	62,59	11,08	4,45	4,36	84,06
Experiment 8 (SS)	14,27	2,31	67,47	11,07	4,72	4,71	83,75
Experiment 9 (CV)	12,80	2,11	82,08	10,88	6,41	6,66	83,49
Experiment 10 (SV)	12,82	2,12	82,70	11,89	6,45	6,62	83,40

Podem observar que el percentatge de desnitrificació en els experiments de glucosa és lleugerament superior a la desnitrificació aconseguida amb fulla de canya com a font de matèria orgànica. La menor desnitrificació de la matèria orgànica dels lixiviats es podria explicar pel fet de que es tracta d'una matèria orgànica que conté aromàtica i és més difícil d'utilitzar. Aquest tipus de matèria orgànica aromàtica és de difícil assimilació i això explicaria perquè no ha hagut una desnitrificació més eficient tot i que la quantitat de TOC obtingut era major que en els experiments de glucosa en la majoria dels casos. Respecte als experiments realitzats amb fulla de canya verda i seca podem observar que el rendiment és similar tot i a obtenir major TOC i TN amb els lixiviats de canya verda.

<sup>2</sup> Aquests ràtios es van calcular de la següent manera:

$$\frac{\Delta\text{TOC}}{\Delta\text{TN}} = \frac{\text{TOC}(0) - \text{TOC}(t)}{[\text{TN}](0) - [\text{TN}](t)}$$

#### 8.4.5. Caracterització de la sorra després dels experiments de desnitrificació

En la següent taula mostrem les diferents pesades i el percentatge d'humitat i matèria orgànica present en les mostres. Aquest experiment s'ha realitzat després de la desnitrificació per poder comprovar si hi ha agut activitat microbiana a la sorra.

Taula 8.6

Nom mostra	Tipus	% Humitat	% matèria orgànica
1	Sorra mostrejada a la part inferior de la columna	18,82	0,10
2	Sorra mostrejada a la meitat de la columna	18,84	0,08
3	Sorra mostrejada a la part superior de la columna	16,20	0,08
0	Sorra sense haver passat avanç per la columna	22,26	0,00

Com podem observar en les mostres tractades es pot observar l'existència de pèrdua de pes a 500C, probablement deguda a matèria orgànica en la sorra extreta de la columna, possiblement a causa de la filtració de matèria orgànica residual després de la introducció de lixiviats i/o per la colonització de microorganismes. Es pot observar com el percentatge de matèria orgànica a la sorra sintètica és inexistent.

A continuació es pot observar la diferència entre la sorra sintètica i la trobada a la columna després dels experiments, la diferència de tonalitats és clara. Possiblement el color de la sorra extreta després de fer els experiments es deu a les restes de matèria orgànica acumulada. No obstant també hi ha la possibilitat de que es degui a l'activitat microbiana. Aquesta teoria es basa en que a la sortida dels tubs de la columna trobem incrustacions de la mateixa tonalitat i just als tubs d'entrada els tubs que transporten matèria orgànica no tenen aquest color. Si realment el canvi de color es duu a terme només per l'acumulació de matèria orgànica es veuria en tots els tubs, entrada i sortida. En canvi aquest color s'observa únicament als tubs de sortida, fet que dona a suposar que part dels microorganismes han colonitzat els tubs i les incrustacions es deuen a la seva existència.





Figura 8.15 Després de l'activitat microbiana



Figura 8.1 Sorra neta

A continuació mostrem fotografies del color dels tubs d'entrada i els de sortida.

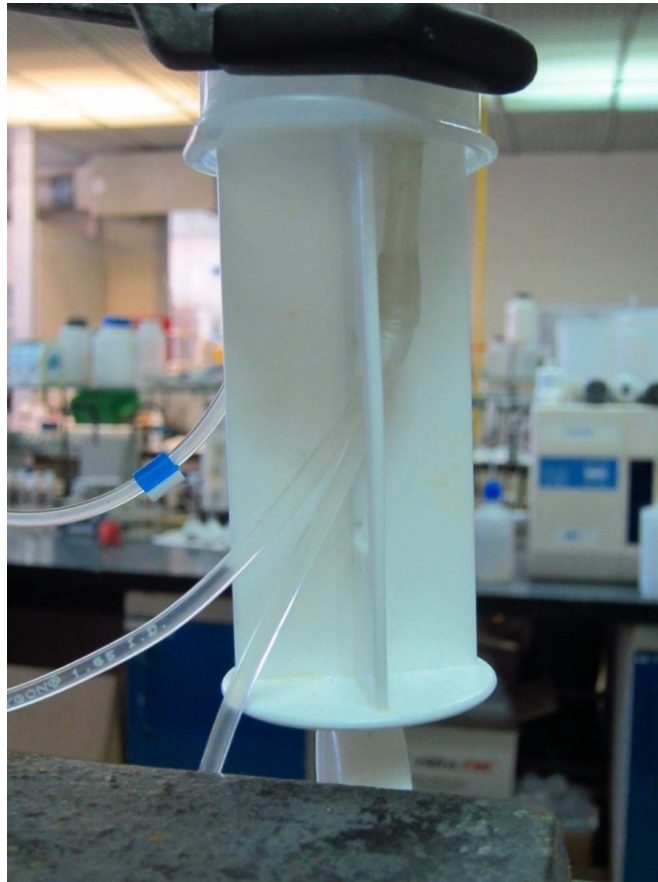


Figura 8.3 Tubs d'entrada



Figura 8.4 Tubs de sortida

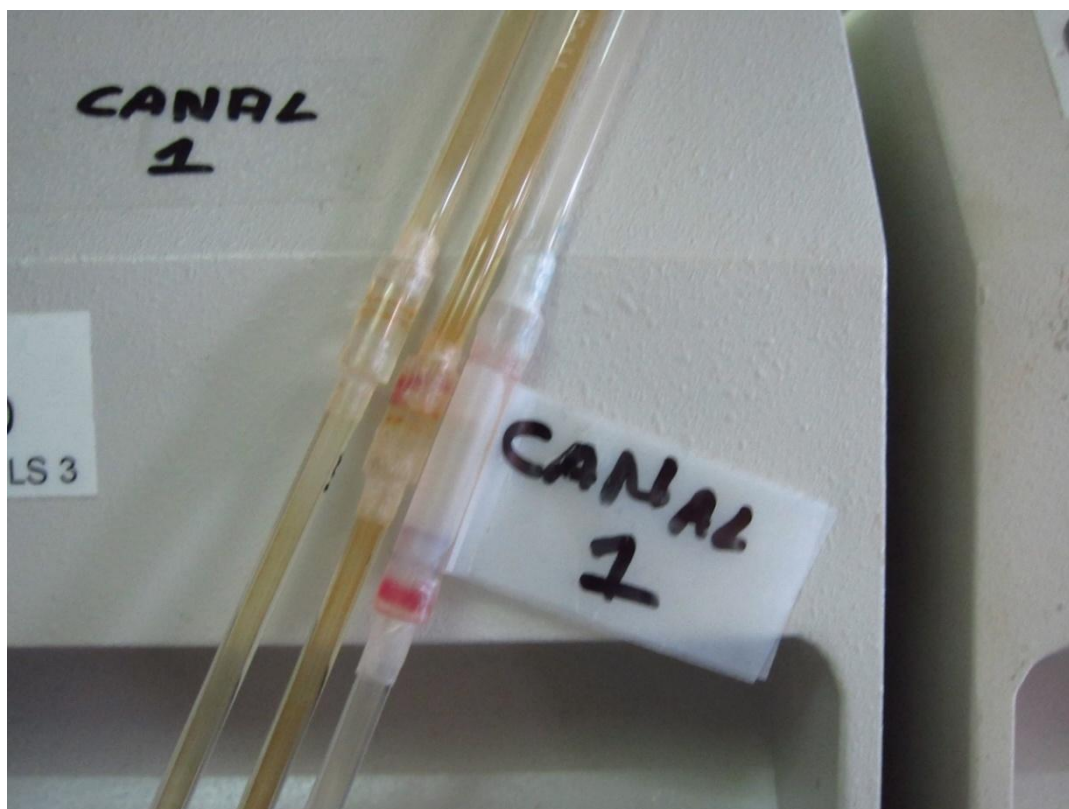


Figura 8.5 Dos tubs de sortida marrons i un tub d'entrada net

## 9. Estudi econòmic

En aquest apartat s'estudiarà el cost total de la realització d'aquest projecte. En aquests costos totals s'inclouran els costos de personal, material de laboratori, reactius i dels equips d'anàlisi de mostres.

A la figura 9.1 podem observar el diagrama de Gantt del projecte.

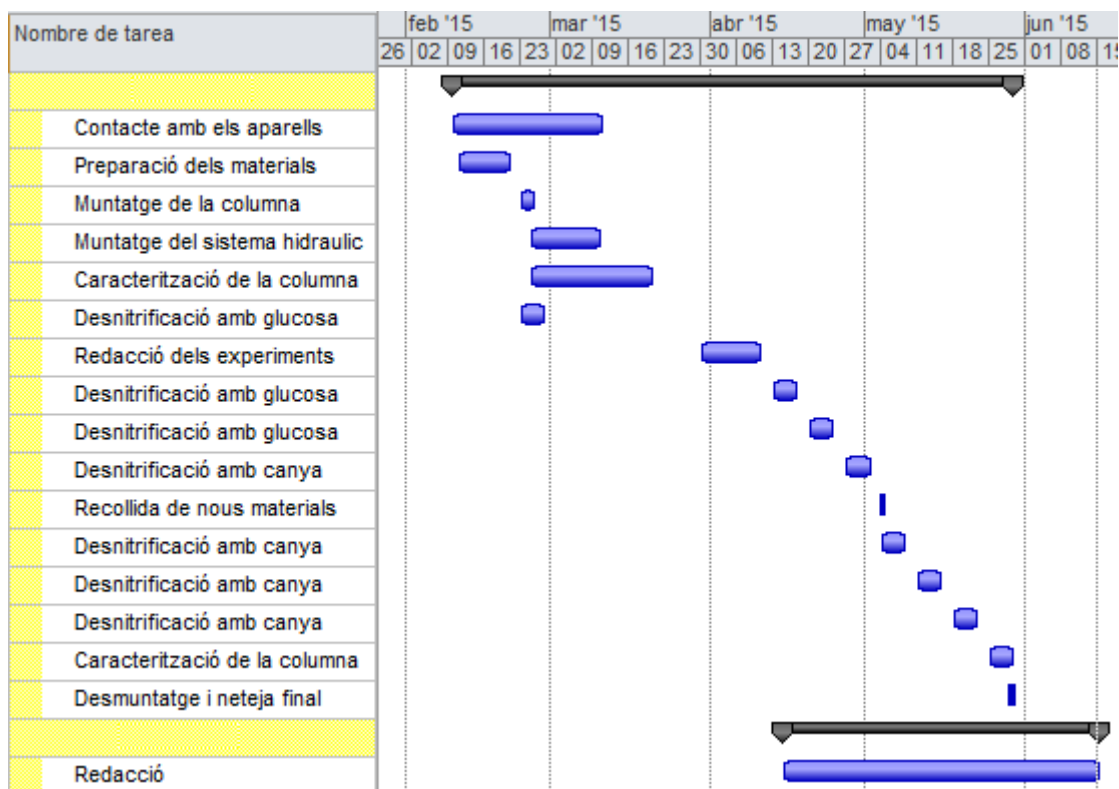


Figura 9.1 Diagrama de Gantt del projecte

A la taula 9.1 podem observar les durades de cada activitat i les dates en les que s'han dut a terme.

Taula 9.1 Dates

Nom de tarea	Duració	Comiençament	Fi
Contacte amb els aparells	21 días	mar 10/02/15	mar 10/03/15
Preparació dels materials	8 días	mié 11/02/15	vie 20/02/15
Muntatge de la columna	3 días	lun 23/02/15	mié 25/02/15
Muntatge del sistema hidràulic	10 días	mié 25/02/15	mar 10/03/15
Caracterització de la columna	18 días	mié 25/02/15	vie 20/03/15
Desnitricació amb glucosa	5 días	lun 23/02/15	vie 27/02/15
Redacció dels experiments	10 días	lun 30/03/15	vie 10/04/15
Desnitricació amb glucosa	5 días	lun 13/04/15	vie 17/04/15
Desnitricació amb glucosa	5 días	lun 20/04/15	vie 24/04/15
Desnitricació amb canya	5 días	lun 27/04/15	vie 01/05/15
Recollida de nous materials	1 día	lun 04/05/15	lun 04/05/15
Desnitricació amb canya	5 días	lun 04/05/15	vie 08/05/15
Desnitricació amb canya	5 días	lun 11/05/15	vie 15/05/15
Desnitricació amb canya	5 días	lun 18/05/15	vie 22/05/15
Caracterització de la columna	5 días	lun 25/05/15	vie 29/05/15
Desmuntatge i neteja final	1 día	vie 29/05/15	vie 29/05/15
Redacció	44 días	mié 15/04/15	lun 15/06/15

## 9.1. Material de laboratori

Taula 8.7

Material de laboratori	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
Matràs aforat 5 L	1	26,5	26,5
Matràs aforat 1 L	4	13,5	54
Matràs aforat 500 mL	4	7,5	30
Matràs aforat 250 mL	4	7,4	29,6
Matràs aforat 200 mL	2	7,4	14,8
Matràs aforat 100 mL	2	7,25	14,5
Matràs aforat 50 mL	2	7,15	14,3
pipeta 25 mL	1	6	6
pipeta 10 mL	1	5,5	5,5
pipeta 5 mL	1	5,25	5,25
Proveta 10 ml	1	4,6	4,6
Vials TOC/TN	68	2,5	170
Gots de precipitats 100 ml	4	2,5	10
Espàtula	2	2,2	4,4
Xeringa 100 mL	2	7,58	15,16
Xeringa 10 mL	20	3,58	71,6
Parafilm	1	10	10
Filtres 0,2µm per xeringues	350	1	350
Filtres 0,45µm circulars	20	1	20
Tubs bombes peristaltiques	10	0,5	5
Vial de plàstic 25 mL		2,3	0
Cola	1	4,5	4,5
Gresol	4	7,2	28,8
Tisores	1	2,35	2,35
Subtotal			870,36

## 9.2. Reactius

Taula 8.8

Material de laboratori	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
KNO <sub>3</sub> 500g	1	29,12	29,12
C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>4</sub> 250g	1	28,65	28,65
Glucosa 100g	1	22,60	22,60
Sorra Panreac 1000g	1	32,50	32,50
Subtotal			112,87

## 9.3. Personal

Taula 8.9

Personal	Nombre d'hores	Cost/hora (€/h)	Cost total (€)
Planificació del experiment	40	30	1200
Experimentació	350	30	10500
Anàlisi de dades	50	30	1500
Redacció memòria	160	30	4800
Subtotal	600		18000

## 9.4. Equips d'anàlisi

El càlcul de la amortització es va fer contant en què aquests aparells són i seran utilitzats per altres estudis i per això se'ls hi ha assignat una vida útil depenent del aparell (Gras, 2014).

$$Amortització(€) = \frac{Valor\ amortitzable(€)}{Vida\ útil(anys) \cdot \frac{365\ (dies)}{1\ (any)}} \cdot Període\ d'ús(dies)$$

Taula 8.10

Equip	Valor amortitzable (€)	Vida útil (anys)	Període d'ús (dies)	Amortització (€)
TOC- V <sub>CPH</sub> /TN	30000	10	60	493,15
Cromatògraf	28000	15	5	25,57
ORION	2000	10	126	69,04
Subtotal				587,76

## 9.5. Cost total del projecte

Taula 8.11

Concepte	Cost total (€)
Material de laboratori	870,36
Reactius	112,87
Personal	18000
Equips d'anàlisi	587,76
Cost total brut	19570,99
IVA 21%	4109,90
Cost total net	23680,89

El cost total del projecte realitzat tenint en compte tots els conceptes és de 23680,89 €.

## 10. Impacte ambiental

### 10.1. Contribució del projecte al medi ambient

En un projecte d'enginyeria l'impacte ambiental és l'estudi tècnic que es du a terme sobre el medi físic i socioeconòmic.

El propòsit del projecte és minimitzar l'impacte ambiental generat durant les activitats industrials i agràries.

Tal i com hem vist a la introducció de la memòria actualment existeixen diferents mètodes per aconseguir reduir la quantitat de nitrats en les aigües subterrànies. No obstant el mètode utilitzat en aquest projecte es caracteritza per ser una reducció de la quantitat de nitrat que es pot dur a terme a la natura amb un impacte ambiental mínim ja que utilitza reactius de lixiviats orgànics. Els mètodes de bescanvi iònic impliquen l'existència d'un altre ió per poder ser bescanviat pel nitrat, a més és un mètode costós i amb aplicacions reduïdes a la natura. Altres mètodes com la osmosi inversa necessiten d'un sistema de bombeig de l'aigua a més de ser un mètode car. Altre mètode pel eliminació de nitrats és la electrodiàlisi, no obstant és un mètode costós i amb la mateixa dificultat d'aplicació a la natura que la osmosi inversa. Per aquest motiu la desnitrificació mitjançant microorganismes i lixiviats de matèria orgànica és una alternativa factible que ja es duu a terme naturalment a les zones de ribera.

Mitjançant aquest projecte i altres treballs posteriors s'ha pogut observar el funcionament d'aquest sistema. Així com validar que amb lixiviats de matèria orgànica vegetal es pot aconseguir reduir la quantitat de nitrogen al medi. El conjunt d'estudis realitzats tenen com a objectiu trobar alternatives factibles a l'excés de nitrat que es troba en les aigües subterrànies, entre d'altres contaminants. Amb aquest projecte s'ha simulat la bioremediació natural en continu i s'ha verificat que es duu a terme la desnitrificació mitjançant lixiviats de material vegetal sota les condicions estimades. La desnitrificació té lloc sota condicions amb carència d'oxigen en ecosistemes naturals. Això es deu a que l'oxigen es troba en poca quantitat i la respiració dels bacteris han de fer servir nitrat com a substitut de l'oxigen en el paper d'acceptors d'electrons. Tenint en compte que concentració d'oxigen en l'atmosfera terrestre és gran la desnitrificació només ocorre en ambients on el consum d'oxigen n'excedeix la taxa de subministrament, tals com alguns sòls i aiguamolls. Per aquest motiu ens hem centrat en aquets tipus de localitzacions on aquest mètode per disminuir la quantitat de nitrat és factible amb els components que podem trobar en aquest tipus d'ecosistemes.



## 10.2. Generació de residus

Tota activitat al laboratori té implícita una generació de residus degut a la impossibilitat de aconseguir i la reutilització d'aquests residus. Per aquest motiu, és necessari tractar els residus per tal d'evitar possibles impactes en el medi ambient.

Els residus generats van ser els propis d'un laboratori d'anàlisi fisicoquímic, en el qual s'utilitzen recipients específics segons marca la normativa de la ETSEIB (UPC).

Aquests recipients son recollits pel responsable de laboratori pel seu posterior tractament tal i com s'especifica a continuació:

Taula 10.1

Residus	Actuació
Residus sòlids procedents de la lixiviació y del tractament amb els sòls	Emmagatzemar tots els residus en un recipient per posteriorment ser tractats per un gestor autoritzat
Residus líquids procedents dels anàlisis fets per TOC/TN i Cromatografia	Dipositar en el bidó corresponent segons el tipus de compost que porta, per ser posteriorment tractats per un gestor autoritzat.
Vidre de material de laboratori	Enviar als pertinents punts de recollida habilitats
Plàstic de material de laboratori	

Durant la etapa de redacció de la memòria també s'han generat residus, aquesta etapa comprèn tot el treball d'oficina on els residus resultats seran els usuals i seran tractats segons marca la normativa de la ETSEIB (UPC).

Taula 10.2

Residus	Actuació
Paper	Contenedor blau de reciclatge
Plàstic	Contenedor groc de reciclatge
Consumibles informàtics	Enviar als punts de recollida autoritzats

## 11. Mesures de seguretat, prevenció i salut al laboratori

Per tal d'evitar possibles riscos en el laboratori, s'ha de procurar treballar amb els equips de protecció individual bàsics com és la bata, els guants i les ulleres de seguretat.

S'ha de consultar les fitxes de seguretat química dels productes que es volen emprar. Si hi ha algun dubte de seguretat s'ha de revisar l'experiment amb el nostre superior o amb algú amb experiència. És recomanable cercar articles i llibres que descriguin feines similars tot consultant el servei de prevenció.

Un cop s'han identificat els possibles perills s'han d'aplicar les mesures de prevenció adients per cada risc. Aquests pot ser l'ús d'una vitrina de gasos, equips de protecció individual, procediment de neteja o descontaminació.

Abans de començar l'experiment ens hem de preparar per actuar en front d'emergències i accidents. Hem de preparar el material adequat per recollir vessaments i residus, localitzar dutxes, extintors o sortides.



## 12. Agraïments

M'agradaria donar les gràcies al professor Vicenç Martí, tutor d'aquesta investigació. Per la disposició en resoldre tots els dubtes sorgits durant la realització del projecte i el suport aportat durant les complicacions sorgides en l'etapa experimental. També vull agrair els seus consells i la seva implicació en el projecte, així com les visites conjuntes per obtenir materials dels aiguamolls tractats. A més de donar-me l'oportunitat de realitzar aquest treball i aprendre a tractar amb els aparells de laboratori utilitzats.

També m'agradaria donar les gràcies als companys de laboratori que m'han ajudat en tot moment a trobar la disposició del material i han fet les hores experimentals més amenes.

### 13. Bibliografia

#### 13.1. Referències bibliogràfiques

CONSELLERIA MEDI AMBIENT. (2009) “Estat de les masses d'aigua a Catalunya 2007-2009 Resultats del programa de seguiment i control de la generalitat de Catalunya.” Catalunya. Generalitat de Catalunya.

DIONEX.(2005) *ICS-1000 Ion chromatography system. USA. Operator's manual.*

DIRECTIVA 91/676/EEC de Desembre de 1991 “Relativa a la protecció d'aigües contra la contaminació causada per nitrats de fonts agrícoles.” Consell de la Unió Europea, revista oficial. L330, 31/12/1991 p.1-12.

Royo, N. Estudi de la eliminació de nitrats en aigües subterrànies mitjançant lixiviat de biomassa vegetal i sòls d'aiguamolls Projecte Final de Carrera d'Enginyeria Química. (2015) ETSEIB, Barcelona

GUZMÁN, A. (2010) “Estudio de la eliminación de nitratos en aguas subterráneas de zonas de ribera mediante el uso de material de un humedal”, Projecte de fi de Màster de Biotecnologia. ETSEIB, Barcelona

Kapoor, A. and Viraraghavan, T. (1997). “Nitrate Removal From Drinking Water—Review.” *J. Environ. Eng.*, 123(4), 371–380.

LESSARD, R; GIGNAC, L.D; ROCHETTE, P. (2005) *El ciclo del carbono: Midiendo el flujo de CO2 del suelo.* American Society of Agronomy. Madison,WI. 27, 87-98

MALLEY, J.P. (1998) A Fundamental Study of Dissolved Air Flotation for Treatment of Low Turbidity Waters Containing Natural Organic Matter. Tesi doctoral de la Universitat de Massachusetts, Amherst.

Pidwirny, M. (2006). *The Nitrogen Cycle. Fundamentals of Physical Geography, 2nd Edition.* University of British Columbia Okanagan.

SHIMDAZU CORPORATION. (2003) *PC-Controlled Total Organic Carbon Analyzer, TOC-VCPH/CPN & Control V Software User Manual.* Kyoto, Japan.

WOLFE, A.H.; PATZ, J.A. (2002) *Reactive nitrogen and human health: Acute and long-term implications.* *Ambio*, 31, 120-125.

Zwietering M H, Jongenburger I, Rombouts F M, van 'T Riet K (1990). «Modeling of the Bacterial Growth Curve. Wageningen University. *Nature Reviews Microbiology*,



### 13.2. Bibliografia complementària

- Sigma-Aldrich  
[<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/g8270?lang=es&region=ES>]  
Visitada en Maig de 2015.
  - Panreac [<http://www.ictsl.net/productos/productosquimicos/panreac/>] Visitada en Maig 2015.
  - Thermoscientific [<http://www.thermoscientific.com/en/product/orion-star-a326-ph-dissolved-oxygen-portable-multiparameter-meter.html>]
- ACUAINTRUSION TRANSPORT  
[<http://rua.ua.es/dspace/handle/10045/2691?mode=full>]



## 14. Conclusions

Podem concloure que els factors que intervenen a l'hora d'aconseguir una desnitrificació a escala de laboratori amb un sistema en continu són molt variats, si bé s'ha aconseguit aquest objectiu. En el nostre cas hem volgut estudiar com canviava el percentatge de nitrat eliminat amb les diferents fonts de matèria orgànica utilitzada. Veient els gràfics obtinguts en l'apartat d'experiments fets amb glucosa s'observa que els resultats són semblants per concentracions de glucosa diferents ja que sempre s'ha treballat amb una relació TOC/TN superior a la teòrica. En el cas dels lixiviats, encara que no hem aconseguit cap desnitrificació completa, l'eliminació és molt alta i supera la dels materials similars d'altres PFC (Royo, 2015). Possiblement amb menys nitrats a i temps de residència elevats milloraria conversió.

Si comparem els experiments realitzats amb glucosa amb els realitzats a partir de lixiviats de matèria orgànica podem concloure que el percentatge d'eliminació de nitrat en les reaccions realitzades amb lixiviats és lleugerament inferior tot i que s'acosta bastant. Aquest fenomen es pot atribuir a que els microorganismes tenen més dificultat per degradar la matèria orgànica de les molècules de les fulles de canya que en el cas de la glucosa. A més les fulles de canya fan una aportació addicional de nitrogen, que no sabem si realment estan en forma de nitrat. Per tant, no podem assegurar que el nitrogen aportat per la fulla de canya pugui ser eliminat mitjançant desnitrificació.

Podem observar que tots els experiments realitzats amb lixiviats segueixen la mateixa tendència i el percentatge d'eliminació és similar. Cal dir a més que la relació TOC/TN utilitzada en tots els experiments és superior a la teòrica per garantir que la desnitrificació fos possible.

En tots els experiments, l'increment de consum de TOC respecte el consum de nitrogen no s'acosta a les dades teòriques, aquest fet es pot atribuir al consum de matèria orgànica extra necessària per consumir l'oxigen que hi ha dissolt a les dissolucions per part dels microorganismes aeròbics.

Una observació important quan s'ha desmuntat la columna ha estat l'existència d'incrustacions als tubs de sortida de la columna així com un canvi en el color de la sorra. Aquest canvi de color es pot atribuir a la colonització microbiana que ha estat duta a terme en la columna a partir dels microorganismes que ha aportat el sòl. Es podria atribuir a la resta de material lixiviat que hagi quedat retingut a la columna, però aquestes

incrustacions no estaven presents en els tubs d'entrada de matèria orgànica sinó per tota la columna i als tubs de sortida.

Finalment, es podria dir que el tipus de matèria orgànica ideal per desnitrificar és la canya de fulla verda ja que és la que més TOC ens aporta. Per acabar, també es pot concloure que només s'ha mesurat el nitrogen i el carboni total. No tenim dades sobre la presència de ni nitrit ni amoni, si bé una disminució del N ja implica una transformació parcial del nitrat en producte gasós. Aquest projecte es podria complementar amb anàlisis més acurades dels ions presents a les dissolucions per observar l'evolució del cicle del nitrogen. A més hagués estat d'utilitat conèixer la naturalesa del nitrogen aportat per la matèria orgànica lixiviada per conèixer si es tractava de nitrats o altres formes de nitrogen que els microorganismes no han pogut degradar.



## 15. Annexes

### 15.1. Cálculs per la preparació de disolucions

#### 15.1.1. Experiment 1

La dissolució traçador s'ha realitzat amb KNO<sub>3</sub> de PANREAC. S'ha preparat una dissolució de 7.2214 g/L de KNO<sub>3</sub> per calibrar el TN. Aquesta dissolució s'ha aprofitat per realitzar la dissolució traçador. S'ha preparat la dissolució de 7.2214 g/L de KNO<sub>3</sub> pesant una quantitat de 3.6107 g de KNO<sub>3</sub>, diluint-la i finalment enrasant-la en un matràs aforat de 500 ml. Aquesta dissolució s'ha pipetejat amb una pipeta de 25 ml i s'ha diluït en un matràs aforat de 250 ml obtenint una dissolució 1:10. La concentració final de KNO<sub>3</sub> serà de 0.72214 g/L.

Com que el TN ens mesura nitrogen total, a continuació podem veure el càlcul de la concentració de nitrogen que contindrà la dissolució.

$$0.72214 \frac{g}{L} KNO_3 \cdot \frac{1 \text{ mol } KNO_3}{101.1032 \text{ g } KNO_3} \cdot \frac{1 \text{ mol } N}{1 \text{ mol } KNO_3} \cdot \frac{14.0067 \text{ g } N}{1 \text{ mol } N} \cdot \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 100.47 \frac{mg}{L} N \text{ (formula 1)}$$

Per analitzar la dissolució traçador en el TN per comprovar que el instrument funciona correctament s'ha realitzat una dilució 1:5 per obtenir una concentració teòrica de 20.09 mg/L de N i aconseguir que la mostra entri dins dels límits de la recta de calibració del instrument que va des de 2.26 mg/L de N fins a 22.58 mg/L de N. Aquesta dissolució s'ha realitzat diluint 10 ml de dissolució traçador de 100.47 mg/L en un matràs aforat de 50 ml. La concentració obtinguda al TN d'aquesta dissolució ha estat de 20.07 mg/L doncs podem dir que la dissolució preparada té una concentració correcta.



#### 15.1.1.1. Calibració del TOC/TN

Per la preparació dels patrons de TOC per calibrar l'instrument es van seguir els següents passos:

1. Es van pesar 2,125 grams de biftalat de potassi  $C_8H_5KO_4$  que va ser prèviament assecat en una estufa a  $100^{\circ}C$  durant una hora i posteriorment refredat en un dessecador durant 24 hores.
2. Es van introduir en un matraç de 1 litre i es va dissoldre amb aigua desionitzada. D'aquesta manera es va obtenir la dissolució mare de 1000 mg/l a partir de la qual es van fer els altres patrons.
3. Es van fer patrons amb una concentració de carboni total de 100 mg/l 80 mg/l 75 mg/l 50 mg/l 25 mg/l 10 mg/l 5 mg/l 2.5 mg/l.

El TN va donar bons resultats en valors absoluts amb la recta de calibració existent en l'aparell i no va ser necessari realitzar una nova calibració. Periòdicament es va comprovar amb dissolucions patró de nitrats.

## 15.2. Dades experimentals

### 15.2.1. Experiment 1

Taula 15. 1

	no m	temps acumulat (min)	pes vial ple (g)	pes vial (g)	pes disolució (g)	volum disolució (ml)	Concentracio TN [mg/L]	Dil·lució [ml]	Concentració mostra [mg/L]	C/Co
H2O	1	6	10,6513	7,2268	3,4245	3,4245	0,03328	25	0,276235176	0,00274861
N	2	12	9,0588	5,6644	3,3944	3,3944	0,04262	25	0,356519364	0,00354746
N	3	18	8,7465	5,3489	3,3976	3,3976	0,04892	25	0,408879972	0,00406846
N	4	24	10,6326	7,21	3,4226	3,4226	0,0399	25	0,3313451	0,00329697
N	5	30	9,9758	6,556	3,4198	3,4198	0,0224	25	0,186152266	0,00185226
N	6	36	8,7596	5,3311	3,4285	3,4285	0,04009	25	0,332419007	0,00330765
N	7	42	8,696	5,2844	3,4116	3,4116	0,03042	25	0,253335934	0,00252076
N	8	48	8,7014	5,3173	3,3841	3,3841	0,04204	25	0,352610019	0,00350856
N	9	54	8,6211	5,2067	3,4144	3,4144	0,02623	25	0,218284241	0,00217198
N	10	60	10,7493	7,3457	3,4036	3,4036	0,02772	25	0,231327945	0,00230177
N	11	66	8,685	5,263	3,422	3,422	0,4349	25	3,612135535	0,03594165
N	12	72	8,7946	5,3761	3,4185	3,4185	2,503	25	20,80781205	0,20704291
N	13	78	9,0559	5,7135	3,3424	3,3424	5,357	25	45,42551364	0,45199516
N	14	84	10,6067	7,1605	3,4462	3,4462	7,624	25	62,93129499	0,62618204
N	15	90	9,0234	5,7161	3,3073	3,3073	8,54	25	73,09416805	0,72730515
N	16	96	8,727	5,3668	3,3602	3,3602	9,6	25	81,02431998	0,80621214
N	17	102	8,7597	5,3121	3,4476	3,4476	10,47	25	86,39238079	0,85962568
N	18	108	8,8911	5,3658	3,5253	3,5253	11,07	25	89,57395711	0,89128316
N	19	114	8,7357	5,3223	3,4134	3,4134	11,2	25	93,22964786	0,92765819
N	20	120	8,7721	5,3336	3,4385	3,4385	11,53	25	95,3601585	0,9488573

N	21	126	10,5644	7,2141	3,3503	3,3503	11,38	25	96,29776856	0,95818675
N	22	132	8,6732	5,328	3,3452	3,3452	11,43	25	96,85090159	0,96369056
N	23	138	10,8143	7,3318	3,4825	3,4825	11,91	25	97,40892319	0,96924302
N	24	144	9,112	5,7586	3,3534	3,3534	11,61	25	98,16394525	0,97675567
N	25	150	10,6905	7,3083	3,3822	3,3822	11,69	25	98,09825498	0,97610204
N	26	156	8,6962	5,2983	3,3979	3,3979	11,69	25	97,69900556	0,97212941
N	27	162	8,7047	5,3201	3,3846	3,3846	11,83	25	99,211079	0,98717492
N	28	168	8,7575	5,3324	3,4251	3,4251	11,99	25	99,50569297	0,9901064
N	29	174	10,6369	7,2825	3,3544	3,3544	11,82	25	99,91325066	0,9941617
N	30	180	8,6298	5,156	3,4738	3,4738	12,18	25	99,83616904	0,99339472
H2O	31	186	8,5914	5,2359	3,3555	3,3555	11,68	25	98,7013083	0,98210257
H2O	32	192	8,8734	5,3785	3,4949	3,4949	12,1	25	98,65469398	0,98163875
H2O	33	198	10,6573	7,3007	3,3566	3,3566	11,69	25	98,75727045	0,98265941
H2O	34	204	8,8315	5,3332	3,4983	3,4983	12,27	25	99,95544722	0,99458156
H2O	35	210	9,1485	5,7383	3,4102	3,4102	11,9	25	99,13828514	0,9864506
H2O	36	216	8,6872	5,2626	3,4246	3,4246	12,02	25	99,76747416	0,99271119
H2O	37	222	9,1412	5,7367	3,4045	3,4045	11,98	25	99,95180203	0,99454529
H2O	38	228	8,5871	5,1712	3,4159	3,4159	12,04	25	100,1573336	0,99659038
H2O	39	234	8,8342	5,4544	3,3798	3,3798	11,91	25	100,0069288	0,99509382
H2O	40	240	10,742	7,3418	3,4002	3,4002	12,01	25	100,3136292	0,99814556
H2O	41	246	9,1417	5,5629	3,5788	3,5788	12,46	25	99,50034872	0,99005322
H2O	42	252	8,7342	5,3715	3,3627	3,3627	10,15	25	85,61019568	0,85184274
H2O	43	258	8,4335	5,2528	3,1807	3,1807	6,837	25	60,57517084	0,60273802
H2O	44	264	9,0872	5,7481	3,3391	3,3391	4,666	25	39,60056321	0,39403545
H2O	45	270	8,7142	5,34	3,3742	3,3742	3,138	25	26,38795555	0,26256672
H2O	46	276	10,6795	7,3291	3,3504	3,3504	2,113	25	17,87977412	0,1779082
H2O	47	282	8,7559	5,3808	3,3751	3,3751	1,42	25	11,93820687	0,11878813

H2O	48	288	10,6484	7,2697	3,3787	3,3787	1,234	25	10,36473075	0,10313165
H2O	49	294	9,0795	5,6984	3,3811	3,3811	0,9266	25	7,777920576	0,07739224
H2O	50	300	10,6946	7,342	3,3526	3,3526	0,7527	25	6,36550797	0,06333839
H2O	51	306	10,7051	7,2928	3,4123	3,4123	0,6204	25	5,165721338	0,05140021
H2O	52	312	8,8008	3,4133	5,3875	5,3875	0,8048	25	4,539370766	0,04516787
H2O	53	318	8,6903	5,3252	3,3651	3,3651	0,4493	25	3,787239437	0,03768397
H2O	54	324	10,0641	6,626	3,4381	3,4381	0,1595	25	1,319297563	0,01312734
H2O	55	330	8,7228	5,3412	3,3816	3,3816	0,1873	25	1,571999551	0,01564179
H2O	56	336	8,5194	5,3278	3,1916	3,1916	0,2516	25	2,222398346	0,02211342

### 15.2.2. Experiment 2

Taula 15. 2

Nom de la mostra	pes amb vial [g]	pes del vial [g]	pes mostra [g]	volum mostra [ml]	Concentració obtinguda [mg/L]	Dil·lució en [ml]	Concentració real de la mostra [mg/L]
1 (c1 N / c2 N)	10,401	7,283	3,118	3,118	11,09	25	100,009179
2 (c1 N / c2 N)	8,826	5,242	3,584	3,584	12,54	25	100,0120982
3 (c1 N / c2 N)	8,761	5,304	3,457	3,457	12,15	25	100,015201
4 (c1 N / c2 H2O)	9,717	7,221	2,496	2,496	4,298	25	47,34687821
5 (c1 N / c2 H2O)	11,984	7,302	4,682	4,682	7,467	25	47,33778172
6 (c1 N / c2 H2O)	10,858	7,219	3,639	3,639	6,015	25	47,3381657
7 (c1 H2O / c2 N)	9,5405	5,515	4,0255	4,0255	7,452	25	53,73196522
8 (c1 H2O / c2 N)	10,401	5,288	5,113	5,113	9,124	25	53,73577391
9 (c1 H2O / c2 N)	12,506	6,761	5,745	5,745	10,04	25	53,73016536

Taula 15.3

Canal 1						
masa vial ple [g]	masa vial [g]	masa aigua [g]	temps mitja mostra [min]	temps acumulat [min]	temps [min]	Cabal [ml/min]
7,588	5,283	2,305	3	6	6	0,384166667
7,957	5,629	2,328	9	12	6	0,388
7,649	5,357	2,292	15	18	6	0,382
8,831	6,538	2,293	21	24	6	0,382166667
7,619	5,312	2,307	27	30	6	0,3845
7,621	5,284	2,337	33	36	6	0,3895
7,57	5,279	2,291	39	42	6	0,381833333
7,491	5,201	2,29	45	48	6	0,381666667
7,552	5,258	2,294	51	54	6	0,382333333
7,583	5,298	2,285	57	60	6	0,380833333
					Cabal mitjà:	0,38225
Canal 2						
masa vial ple [g]	masa vial [g]	masa aigua [g]	temps mitja mostra [min]	temps acumulat [min]	temps [min]	Cabal [ml/min]
9,711	7,179	2,532	3	6	6	0,422
9,729	7,192	2,537	9	12	6	0,422833333

9,706	7,169	2,537	15	18	6	0,422833333
9,659	7,128	2,531	21	24	6	0,421833333
9,696	7,168	2,528	27	30	6	0,421333333
9,714	7,187	2,527	33	36	6	0,421166667
7,722	5,185	2,537	39	42	6	0,422833333
8,153	5,633	2,52	45	48	6	0,42
8,179	5,645	2,534	51	54	6	0,422333333
8,114	5,552	2,562	57	60	6	0,427
					Cabal mitjà:	0,422166667
Canal 1+2						
masa vial ple [g]	masa vial [g]	masa aigua [g]	temps mitja mostra [min]	temps acumulat [min]	temps [min]	Cabal [ml/min]
10,518	5,717	4,801	3	6	6	0,800166667
10,079	5,272	4,807	9	12	6	0,801166667
10,161	5,352	4,809	15	18	6	0,8015
10,188	5,385	4,803	21	24	6	0,8005
10,441	5,64	4,801	27	30	6	0,800166667
10,114	5,311	4,803	33	36	6	0,8005
10,167	5,361	4,806	39	42	6	0,801
10,151	5,351	4,8	45	48	6	0,8
10,201	5,404	4,797	51	54	6	0,7995
10,027	5,222	4,805	57	60	6	0,800833333
					Cabal mitjà:	0,8005

### 15.2.3. Experiment 3

Taula 15. 3

100mg/L		500mg/L		1000mg/L	
temps [h]	O2 [mg/L]	temps [h]	O2 [mg/L]	temps [h]	O2 [mg/L]
0	8,29	0	8,16	0	8,05
1	7,84	1	6,75	1	7,78
2	7,17	2	5,34	2	7,33
3	6,68	3	4,61	3	6,98
4	5,87	4	3,96	4	6,89
5	5,45	5	3,46	5	6,84
6	4,41	6	3	6	5,21
7	4,02	7	2,64	7	2,23
8	3,63	8	1,2	8	0
9	3,53	9	0,2		
10	2,81	10	0		
11	1,98				
12	2,06				
13	1,79				
14	1,1				
15	0,44				
16	0,07				



### 15.2.4. Experiment 4

Taula 15. 4

RDO			TOC			TN		
Temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co
0	7,26	1	0	67,3	0,97338733	0	7,075	0,855088228
1	7,02	0,966942149	4	68,06	0,98437952	4	7,274	0,879139473
2	6,59	0,907713499	8	69,14	1	8	7,018	0,848199178
3	6,28	0,865013774	12	62,03	0,89716517	12	7,621	0,921078076
4	5,79	0,797520661	16	52,48	0,75903963	16	8,274	1
5	5,65	0,778236915	20	62,36	0,9019381	20	6,183	0,747280638
6	4,92	0,67768595	24	57,29	0,82860862	24	5,829	0,704496012
7	4,55	0,626721763	28	56,79	0,82137692	28	5,668	0,685037467
8	1,59	0,219008264	32	53,68	0,77639572	32	5,28	0,638143582
9	1,17	0,161157025	36	52,41	0,75802719	36	5,243	0,633671743
10	0,49	0,067493113	40	40,9	0,59155337	40	4,824	0,583031182
11	0	0	44	31,25	0,45198149	44	3,729	0,450688905
12	0	0	48	17,31	0,25036159	48	2,038	0,246313754
13	0	0	52	8,479	0,12263523	52	1,988	0,240270728
14	0	0	56	8,902	0,12875325	56	1,38	0,166787527
15	0	0	60	8,939	0,1292884	60	1,171	0,141527677
16	0	0	64	8,503	0,12298235	64	1,1	0,13294658
17	0	0	68	8,791	0,12714782	68	1,172	0,141648538
18	0	0	72	9,118	0,13187735	72	1,118	0,135122069

### 15.2.5. Experiment 5

Taula 15. 5

RDO			TOC			TN		
Temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co
0	7,26	1	0	44,41	0,79573553	0	8,145	0,904899456
1	7,02	0,966942149	4	45,02	0,80666547	4	8,106	0,900566604
2	6,59	0,907713499	8	55,7	0,99802903	8	8,157	0,906232641
3	6,28	0,865013774	12	55,81	1	12	6,379	0,708699033
4	5,79	0,797520661	16	49,01	0,87815804	16	6,403	0,711365404
5	5,65	0,778236915	20	40,6	0,7274682	20	7,428	0,82524164
6	4,92	0,67768595	24	33,26	0,59595055	24	9,001	1
7	4,55	0,626721763	28	34,53	0,61870633	28	8,624	0,958115765
8	1,59	0,219008264	32	29,93	0,53628382	32	8,561	0,951116543
9	1,17	0,161157025	36	25,71	0,46067013	36	7,699	0,855349406
10	0,49	0,067493113	40	20,99	0,37609747	40	7,153	0,794689479
11	0	0	44	20,38	0,36516753	44	6,623	0,735807133
12	0	0	48	19	0,34044078	48	5,75	0,638817909
13	0	0	52	17,79	0,31876008	52	5,033	0,559160093
14	0	0	56	16,16	0,28955384	56	4,968	0,551938673
15	0	0	60	10,19	0,18258377	60	4,41	0,489945562
16	0	0	64	5,323	0,09537717	64	2,67	0,296633707
17	0	0	68	4,148	0,0743236	68	1,405	0,156093767
18	0	0	72	2,409	0,04316431	72	2,242	0,249083435
19	0	0	76	2,456	0,04400645	76	0,6668	0,074080658
20	0	0	80	2,537	0,0454578	80	0,6569	0,07298078
21	0	0	84	2,452	0,04393478	84	0,6855	0,076158205

### 15.2.6. Experiment 6

Taula 15. 6

RDO			TOC			TN		
Temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co
0	7,26	1	0	13,19	0,97559172	0	9,654	0,989139344
1	7,02	0,966942149	4	13,52	1	4	9,76	1
2	6,59	0,907713499	8	13,21	0,97707101	8	9,618	0,98545082
3	6,28	0,865013774	12	11,66	0,86242604	12	8,431	0,863831967
4	5,79	0,797520661	16	11,68	0,86390533	16	8,244	0,844672131
5	5,65	0,778236915	20	10,33	0,76405325	20	7,262	0,744057377
6	4,92	0,67768595	24	9,415	0,69637574	24	6,56	0,672131148
7	4,55	0,626721763	28	9,534	0,70517751	28	6,59	0,675204918
8	1,59	0,219008264	32	8,134	0,60162722	32	5,231	0,535963115
9	1,17	0,161157025	36	5,45	0,40310651	36	3,857	0,395184426
10	0,49	0,067493113	40	5,097	0,37699704	40	3,708	0,379918033
11	0	0	44	4,265	0,31545858	44	2,954	0,302663934
12	0	0	48	2,856	0,2112426	48	1,831	0,187602459
13	0	0	52	2,383	0,1762574	52	1,655	0,169569672
14	0	0	56	1,029	0,07610947	56	0,5828	0,059713115
15	0	0	60	0,9985	0,07385355	60	0,6768	0,069344262
16	0	0	64	0,9126	0,0675	64	0,4674	0,047889344
17	0	0	68	0,9969	0,07373521	68	0,5333	0,054641393
18	0	0	72	1,055	0,07803254	72	0,5563	0,056997951
19	0	0	76	2,169	0,16042899	76	0,7322	0,075020492
20	0	0	80	2,537	0,18764793	80	0,6569	0,067305328
21	0	0	84	2,452	0,18136095	84	0,6855	0,070235656

### 15.2.7. Experiment 7

Taula 15. 7

RDO			TOC			TN		
Temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co
0	7,26	1	0	60,12	0,96053683	0	13,69	0,974377224
1	7,02	0,966942149	4	59,91	0,95718166	4	14,05	1
2	6,59	0,907713499	8	59,97	0,95814028	8	13,96	0,993594306
3	6,28	0,865013774	12	62,59	1	12	14,05	1
4	5,79	0,797520661	16	49,9	0,79725196	16	11,04	0,785765125
5	5,65	0,778236915	20	37,94	0,60616712	20	8,621	0,613594306
6	4,92	0,67768595	24	29,72	0,47483624	24	6,605	0,470106762
7	4,55	0,626721763	28	21,91	0,35005592	28	4,747	0,337864769
8	1,59	0,219008264	32	14,87	0,23757789	32	3,162	0,225053381
9	1,17	0,161157025	36	11,81	0,18868829	36	2,655	0,188967972
10	0,49	0,067493113	40	10,01	0,1599297	40	2,251	0,160213523
11	0	0	44	9,913	0,15837993	44	2,239	0,159359431
12	0	0	48	10,15	0,16216648	48	2,308	0,164270463
13	0	0	52	11,81	0,18868829	52	2,497	0,17772242
14	0	0	56	10,6	0,16935613	56	2,352	0,167402135
15	0	0	60	11,94	0,1907653	60	2,299	0,163629893
16	0	0	64	10,94	0,1747883	64	2,685	0,191103203
17	0	0	68	11,24	0,1795814	68	2,486	0,176939502
18	0	0	72	11,36	0,18149864	72	2,588	0,184199288
19	0	0	76	11,27	0,18006071	76	5,549	0,394946619
20	0	0	80	11,08	0,17702508	80	2,557	0,181992883
21	0	0	84	11,42	0,18245726	84	2,598	0,184911032

### 15.2.8. Experiment 8

Taula 15. 8

RDO				TOC			TN		
Temps (h)	Concentracio mg/L		C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co
0	7,26		1	0	65,4	0,9693197	0	13,91	0,974
1	7,02		0,966942149	4	67,47	1	4	13,87	0,971
2	6,59		0,907713499	8	66,04	0,97880539	8	14,13	0,990
3	6,28		0,865013774	12	66,39	0,98399289	12	14,21	0,995
4	5,79		0,797520661	16	65,93	0,97717504	16	14,16	0,992
5	5,65		0,778236915	20	65,47	0,9703572	20	14,27	
6	4,92		0,67768595	24	43,98	0,65184526	24	9,802	0,686
7	4,55		0,626721763	28	34,96	0,51815622	28	7,804	0,54
8	1,59		0,219008264	32	22,85	0,33866904	32	5,014	0,351
9	1,17		0,161157025	36	12,78	0,18941752	36	2,838	0,198
10	0,49		0,067493113	40	10,49	0,15547651	40	2,339	0,163
11	0		0	44	10,19	0,15103009	44	2,347	0,164
12	0		0	48	10,41	0,1542908	48	2,318	0,162
13	0		0	52	10,24	0,15177116	52	2,357	0,165
14	0		0	56	11,07	0,16407292	56	2,536	0,177
15	0		0	60	10,33	0,15310508	60	2,37	0,166

### 15.2.9. Experiment 9

Taula 15. 9

RDO			TOC			TN		
Temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co
0	7,26	1	0	82,4	1	0	12,62	0,9859375
1	7,02	0,966942149	4	82,08	0,9961165	4	12,8	1
2	6,59	0,907713499	8	48,1	0,58373786	8	7,241	0,565703125
3	6,28	0,865013774	12	38,35	0,46541262	12	6,006	0,46921875
4	5,79	0,797520661	16	27,4	0,33252427	16	4,393	0,343203125
5	5,65	0,778236915	20	24,27	0,29453883	20	4,229	0,330390625
6	4,92	0,67768595	24	19	0,23058252	24	3,302	0,25796875
7	4,55	0,626721763	28	14,22	0,17257282	28	2,658	0,20765625
8	1,59	0,219008264	32	11,39	0,13822816	32	2,528	0,1975
9	1,17	0,161157025	36	5,785	0,07020631	36	2,147	0,167734375
10	0,49	0,067493113	40	8,401	0,10195388	40	2,26	0,1765625
11	0	0	44	5,498	0,0667233	44	2,444	0,1909375
12	0	0	48	10,88	0,13203883	48	2,339	0,182734375
13	0	0	52	9,233	0,11205097	52	2,341	0,182890625
14	0	0	56	4,956	0,06014563	56	2,113	0,165078125
15	0	0	60	6,09	0,07390777	60	2,202	0,17203125

### 15.2.10. Experiment 10

Taula 15. 10

RDO			TOC			TN		
Temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co	temps (h)	Concentracio mg/L	C/Co
0	7,26	1	0	82,7	1	0	12,82	1,0256
1	7,02	0,966942149	4	82,58	0,99854897	4	12,5	1
2	6,59	0,907713499	8	38,3	0,46311971	8	7,941	0,63528
3	6,28	0,865013774	12	38,95	0,47097944	12	6,906	0,55248
4	5,79	0,797520661	16	27,6	0,3337364	16	4,693	0,37544
5	5,65	0,778236915	20	24,97	0,3019347	20	4,729	0,37832
6	4,92	0,67768595	24	19,5	0,23579202	24	3,602	0,28816
7	4,55	0,626721763	28	14,72	0,17799274	28	2,258	0,18064
8	1,59	0,219008264	32	11,89	0,14377267	32	2,128	0,17024
9	1,17	0,161157025	36	5,585	0,06753325	36	2,147	0,17176
10	0,49	0,067493113	40	8,301	0,10037485	40	2,26	0,1808
11	0	0	44	5,198	0,06285369	44	2,444	0,19552
12	0	0	48	10,78	0,13035067	48	2,339	0,18712
13	0	0	52	9,233	0,1116445	52	2,341	0,18728

### 15.2.11. Resultats obtinguts amb les desnitrificacions

Taula 15. 11

experiment	Tnini	Tnfin	TOCini	TOCfin	TOC/TN	incTOC/incTN	%elim
4	8,274	1,1	68,06	9,118	8,22576746	8,216057987	86,705342
5	9,001	0,6391	45,02	2,537	5,00166648	5,080543896	92,8996778
7	14,05	2,239	62,59	11,08	4,45480427	4,361188722	84,0640569
8	14,27	2,318	67,47	11,07	4,72810091	4,718875502	83,7561317
9	12,8	2,113	82,08	10,88	6,4125	6,662299991	83,4921875
10	12,82	2,128	82,7	11,89	6,45085803	6,622708567	83,400936

### 15.2.12. Humitat de la sorra

Taula 15. 12

mostra	pes recipient	sorra molla +r	sorra seca +r	sorra calçinada+r	Humitat	%materia organica
1	20,4144	42,7593	38,5536	38,5351	18,8217446	0,101989062
2	21,1146	43,7177	39,4578	39,4428	18,8465299	0,081774172
3	20,7987	34,6651	32,4185	32,4082	16,2017539	0,088641801
0(sorra sintetica)	20,9435	50,793	44,1464	44,1462	22,2670396	0,000861961



### 15.2.13. Resultats fulles

Taula 15. 13

experiment 7		experiment 8		experiment 9		experiment 10	
fulla humida	29,5229	fulla humida	32,582	fulla humida	35,3625	fulla humida	34,4515
fulla seca	27,8301	fulla seca	32,426	fulla seca	33,3027	fulla seca	32,3027
recipient	16,5529	recipient	30,178	recipient	31,0038	recipient	31,0038
cendres	31,324	cendres	30,562	cendres	31,4208	cendres	31,6208
fulla seca	32,781	fulla seca	32,426	fulla seca	33,3027	fulla seca	33,4025
recipient	30,97	recipient	30,178	recipient	31,0038	recipient	31,0038
Humitat	0,13051658	Humitat	0,06489185	Humitat	0,4725721	Humitat	0,62325608
Matèria orgànica	0,80452789	Matèria orgànica	0,82918149	Matèria orgànica	0,8186089	Matèria orgànica	0,74277734
Matèria inorganica	0,19547211	Matèria inorganica	0,17081851	Matèria inorganica	0,1813911	Matèria inorganica	0,25722266