



Eliminación de nitrato en aguas subterráneas mediante la inyección de nanopartículas de Fe⁰ y materia orgánica

A pesar de los esfuerzos de la Unión Europea desde hace más de tres décadas desarrollando políticas medioambientales para proteger los recursos hídricos, el nitrato sigue siendo el principal responsable del mal estado químico de las masas de agua subterráneas europeas. El proyecto Life Nirvana, financiado por el programa Life de la Comisión Europea, está desarrollando una nueva metodología para reducir la concentración de nitrato disuelto en las aguas subterráneas mediante la inyección combinada de nanopartículas de hierro cerovalente (nZVI) y materia orgánica. El objetivo de este trabajo es presentar la metodología empleada, así como los resultados obtenidos. Se realizaron inyecciones de ambos reactivos en dos sondeos de inyección, cada uno conectado a un nivel acuífero distinto, separados a su vez por niveles arcillosos confinantes. Las cantidades, concentraciones, frecuencias y estrategia de inyección fueron variables y dependieron del funcionamiento y la respuesta del piloto en cada momento. Se llevó a cabo un control periódico tanto de los parámetros fisicoquímicos *in situ* como de los componentes mayoritarios del agua, incluidos los compuestos nitrogenados. Los resultados indican ratios de eliminación de nitrato de hasta el 99%. En la mayoría de los casos, sin embargo, las concentraciones de nitrato son variables en el tiempo, debido probablemente a las características intrínsecas del acuífero en la parcela experimental.

Palabras clave

Nitrato, aguas subterráneas, desnitrificación, nanopartículas de Fe⁰, materia orgánica.

NITRATE REMOVAL IN GROUNDWATER BY MEANS OF NANOPARTICLES OF Fe⁰ AND ORGANIC MATTER INJECTION

Despite the efforts of the European Union for more than three decades developing environmental policies to protect water resources, nitrate remains the main responsible for the bad chemical status of European groundwater bodies. The EU-funded Life Nirvana project is developing a new methodology to reduce the concentration of dissolved nitrate in groundwater through the combined injection of zerovalent iron nanoparticles (nZVI) and organic matter. The objective of this work is to present the methodology used as well as the results obtained. Both reagents were injected into two injection wells, each connected to a different aquifer level, separated by clay levels. The quantities, concentrations, frequencies and injection strategy were variable and depended on the pilot's performance and response to the treatment. Regular monitoring was carried out of both physico-chemical parameters and major components of water, including nitrogen compounds. The results indicate nitrate removal ratios of up to 99%. In most cases, however, nitrate concentrations were variable over time, probably due to the intrinsic characteristics of the aquifer at the pilot site.

Keywords

Nitrate, groundwater, denitrification, Fe⁰ nanoparticles, organic matter.

Damián Sánchez García
responsable de Proyecto
en Cetaqua Andalucía

Alberto Barrera García
hidrogeólogo

Eva Mena Gil
responsable de Innovación
de Aguas de Murcia

Isabel María Hurtado Melgar
responsable técnica de Aquatec

Pablo Cascales de Paz
responsable de Captación y
Tratamiento de Aguas de Murcia

Salvador Bueso Sánchez
responsable del Departamento
de Hidrogeología y Captaciones
Subterráneas de Aquatec



1. INTRODUCCIÓN

Los fertilizantes nitrogenados se usan habitualmente en la agricultura para aumentar la producción de los cultivos. Su uso intensivo, así como la gestión inadecuada de residuos procedentes de la ganadería, ha dado lugar a la contaminación por nitratos de muchas aguas naturales, en especial las subterráneas.

Este hecho produce la degradación de la calidad de las aguas de muchos acuíferos y la contaminación de pozos y manantiales tradicionalmente usados para la producción de agua potable, lo que puede incluso plantear riesgos para la salud humana. Este es especialmente el caso en las zonas con agricultura intensiva y ganadería de la zona mediterránea, que además sufren periodos cíclicos de escasez hídrica y sequía. La degradación de las masas de agua subterránea por nitratos en estos contextos empeora la situación de estrés hídrico, ya que inhabilita su uso para agua consumo humano, y puede incluso limitar el crecimiento y desarrollo económico y social.

Aunque la Unión Europea (UE) lleva 30 años desarrollando políticas medioambientales para proteger los recursos hídricos, la contaminación por nitratos sigue siendo la principal responsable del mal estado químico de las masas de agua subterráneas europeas (54% según el Informe sobre el estado y las presiones de las aguas europeas -EEA, 2018-). Por lo tanto, este enfoque preventivo establecido por la UE debe ir acompañado de otros correctivos, encaminados al tratamiento de las aguas subterráneas actualmente afectadas por una alta concentración de nitratos.

A este respecto, el proyecto Life Nirvana, financiado por el programa Life de la Comisión Europea y cuyo consorcio está constituido por Ceta-

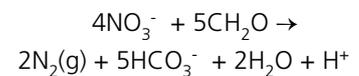
» Con la inyección de nZVI se busca establecer en el acuífero condiciones anaerobias apropiadas para potenciar la actividad de las bacterias desnitrificadoras, capaces de transformar el nitrato disuelto en el agua en $N_2(g)$, que es un gas inocuo

qua Andalucía, Aquatec y Aguas de Murcia, está evaluando, en condiciones reales, una nueva metodología destinada a reducir la concentración de nitrato disuelto en las aguas subterráneas mediante la inyección de nanopartículas de hierro cerovalente (en adelante nZVI por sus siglas en inglés *nanoparticles of zero-valent iron*). Estas nanopartículas (diámetro alrededor de 50 nm) se caracterizan por sus elevadas áreas reactivas (20-25 m^2/g) y alta capacidad reductora, y se estabilizan con un sustrato orgánico que podría estimular la actividad microbológica en el acuífero.

Las nZVI se han utilizado con éxito para la remediación *in situ* de aguas subterráneas contaminadas por compuestos orgánicos clorados, con más de 70 aplicaciones de campo en todo el mundo (Bardos *et al.*, 2015). Así mismo, son numerosos los experimentos de laboratorio que han demostrado un alto potencial y resultados prometedores para la desnitrificación biológica inducida por nZVI (Hwang *et al.*, 2011; Ryu *et al.*, 2011; Gibert *et al.*, 2022). Sin embargo, no existe hasta la fecha ningún estudio que lo haya demostrado en condiciones reales. La novedad del proyecto Life Nirvana es evaluar por primera vez en condiciones reales el potencial de la desnitrificación biológica *in situ* de aguas subterráneas mediante la combinación de nZVI y materia orgánica.

Con la inyección de nZVI se busca establecer en el acuífero condiciones anaerobias apropiadas para po-

tenciar la actividad de las bacterias desnitrificadoras, capaces de transformar el nitrato disuelto en el agua en $N_2(g)$, que es un gas inocuo, mediante la siguiente reacción:



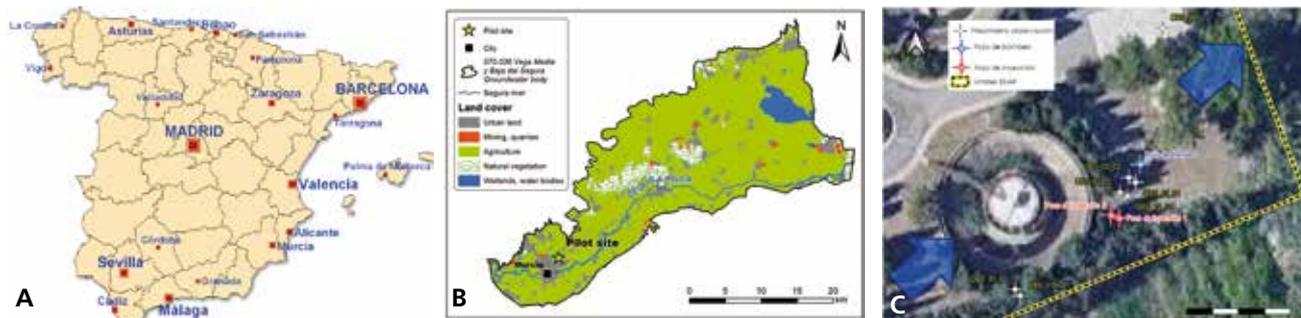
Dado que el subsuelo suele ser pobre en materia orgánica, promover *in situ* la anterior reacción en el agua de un acuífero requiere el aporte de materia orgánica, ya sea colocando un sustrato orgánico sólido en el acuífero (dando pie a las llamadas barreras permeables reactivas) o bien inyectando una disolución de un compuesto orgánico soluble desde la superficie.

El objetivo de la presente comunicación es presentar la metodología seguida en el estudio de la desnitrificación *in situ* de aguas subterráneas mediante la inyección de nZVI y materia orgánica, y presentar los primeros resultados obtenidos.

2. ZONA DE ESTUDIO

El piloto del proyecto en el que se ha llevado a cabo el estudio se encuentra en la masa de agua subterránea 070.036 Vega Media y Baja del Segura, en Murcia, España (**Figura 1a y b**). Se trata de un acuífero detrítico multicapa, confinado en algunos sectores, que presenta elevadas concentraciones de nitrato desde hace décadas, motivo por el cual sus aguas no son aptas para el consumo humano.

FIGURA 1. Ubicación del piloto del proyecto.



La parcela de experimentación se ubica en el interior de la antigua estación depuradora de aguas residuales de Zarandona, actualmente sin uso, ubicada muy cerca del casco urbano de la ciudad de Murcia. En su interior se encuentra un pozo de bombeo de Aguas de Murcia (uno de los socios del proyecto), actualmente usado para el riego de jardines urbanos de Murcia (Figura 1c).

El acuífero se encuentra confinado en la zona de estudio, lo que motivó que casi todos los meses de la operación del piloto los piezómetros de control fueran surgentes. El flujo natural de agua subterránea se desplaza desde el sudoeste al nordeste (flechas azules en Figura 1c), aunque en la zona del piloto el flujo está condicionado por el bombeo en el sondeo Zarandona (punto azul en la Figura 1c).

3. PREPARACIÓN DEL PILOTO DEL PROYECTO

La parcela experimental del proyecto consta de dos pozos de inyección, siete piezómetros de control y un pozo de bombeo. Todos ellos tuvieron que ser perforados y habilitados para la ejecución del proyecto excepto el pozo de bombeo, que ya existía (Figura 2). La distancia entre los pozos es de aproximadamente 5 m, excepto OBS_01_01, OBS_01_02 y OBS_04, que se encuentran a mayor distancia (25 m aproximadamente). Los dos pozos de inyección cuentan con cabezales presurizados para facilitar las inyecciones, en especial en los periodos en que son surgentes, así como para poder realizar labores de mantenimiento.

Durante la perforación de cada sondeo, se realizó una identificación litológica del material extraído con

una frecuencia de un metro para caracterizar los materiales atravesados y conocer la ubicación de los diferentes niveles acuíferos. Además, después de la perforación y antes de la entubación, se realizó una testificación geofísica (gamma natural) para confirmar la ubicación de los niveles de arcilla (impermeable) y arena-grava (permeable).

El piloto se ha equipado con sondas para el control continuo de la temperatura, conductividad eléctrica y profundidad del agua en cinco de los siete piezómetros de control (Figura 3a), que han sido especialmente útiles para la realización de ensayos de trazador con sal común. Estos resultados, no obstante, no se incluyen en este trabajo aunque pueden consultarse en Sánchez-García et al. (2022). La configuración final del piloto se muestra en la Figura 3b.

FIGURA 2. Maquinaria utilizada durante los trabajos de perforación (A), detalle de uno de los dos pozos de inyección (B) y detalle de uno de los piezómetros de control (C).

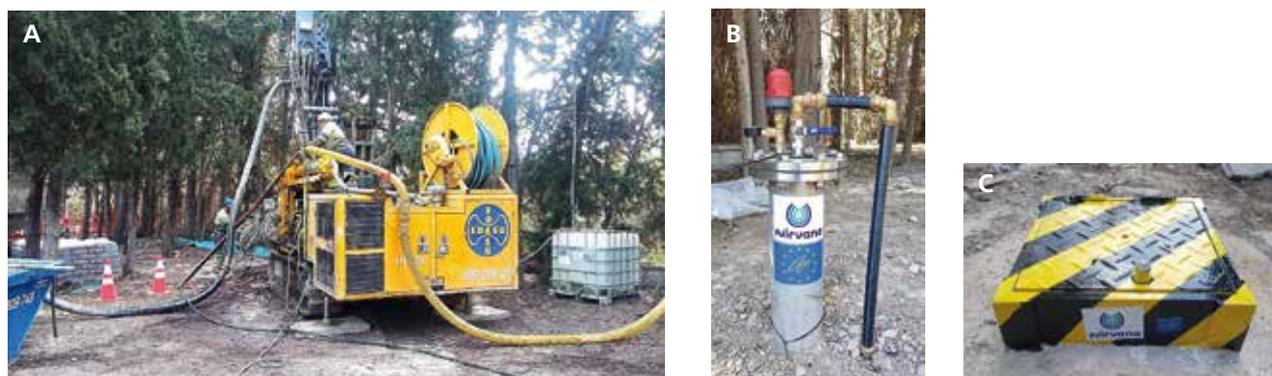
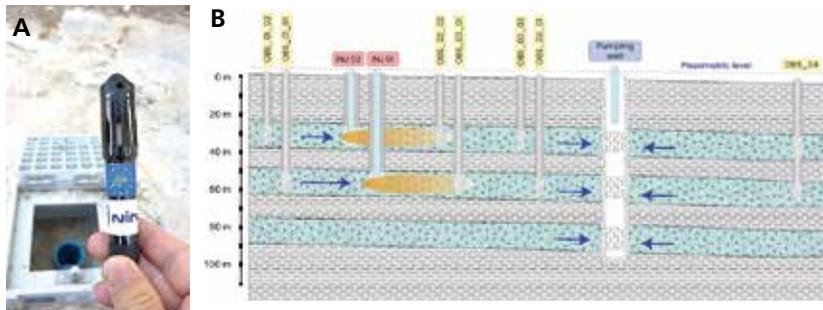




FIGURA 3. Sonda sumergible para el control en continuo de la conductividad eléctrica, temperatura y profundidad del agua (A), y configuración final del piloto del proyecto (B).



4. METODOLOGÍA

4.1. INYECCIONES

Se han realizado inyecciones de nZVI y acetato sódico en el acuífero por medio de los dos pozos de inyección, cada uno de los cuales alcanza un nivel acuífero diferente. El procedimiento de inyección constó de las siguientes fases: elección de la cantidad de nZVI para inyectar; dilución con agua procedente del pozo de bombeo en un bidón de 500 L de capacidad (Figuras 4a y c); mezcla con ayuda de un agitador mecánico (Figura 4b); y, finalmente, inyección en uno de los pozos con ayuda de una pequeña bomba.

El acetato de sodio también es un producto disponible comercialmente, apto para consumo humano. Se suministra en estado sólido, motivo por el cual fue mezclado y disuelto en agua del pozo de bombeo antes de su inyección en el acuífero. El procedimiento de inyección fue el mismo que el descrito previamente para las nZVI.

Tanto las cantidades, como las concentraciones y frecuencia de las inyecciones de nZVI y acetato realizadas durante la fase de operación del piloto han sido cambiantes. No obstante, no es posible dar detalles acerca de estas variables por el momento al encontrarse en estudio la

posible protección de la propiedad intelectual de los resultados del proyecto.

4.2. MUESTREOS

Se han realizado muestreos periódicos del agua de los 7 piezómetros de control y del pozo de bombeo. La frecuencia de los muestreos ha sido variable en función de la fase de operación del piloto y, en especial, de las fechas de las inyecciones. No obstante, puede considerarse una frecuencia media de 3 muestreos a la semana.

Las muestras fueron tomadas con muestreadores *bailer*, cuando los piezómetros no eran surgentes, y de

manera manual en los periodos en que sí lo fueron. En todos los casos, se realizó el purgado de los piezómetros antes de la recogida de la muestra para asegurar su representatividad.

Los parámetros medidos en campo fueron conductividad eléctrica, pH, temperatura y potencial redox, para lo cual se empleó un equipo multiparamétrico de la casa comercial Crison.

4.3. ANÁLISIS DE LABORATORIO

Los análisis de alcalinidad, componentes mayoritarios y compuestos nitrogenados fueron realizados en el laboratorio de Aguas de Murcia. El carbono orgánico total (COT) fue medido en un laboratorio externo.

5. RESULTADOS

La caracterización de la composición química del agua natural en el piloto, es decir, antes del tratamiento, se ha realizado a partir de las muestras recogidas en los puntos de control OBS_01_01 (nivel profundo) y OBS_01_02 (nivel somero) (Figura 1b). Los resultados muestran concentraciones elevadas de SO_4^{2-} y al-

FIGURA 4. Bidón de mezcla de 500 L de capacidad (A), agitador ubicado en el interior del bidón (B) y detalle de las nanopartículas de Fe⁰ durante el proceso de mezcla y dilución (C).



calinidad, comprendidas entre 600-750 mg/L para el primero, y 400-450 mg/L para el segundo (**Figuras 5 y 6**). Las concentraciones de nitrato no son elevadas, aunque sí bastante estables, sobre todo a partir de mayo de 2022, con valores en torno a 26-28 mg/L. La similitud hidroquímica entre el agua de los dos niveles permeables (somero y profundo), no solo respecto a los parámetros descritos sino también al resto de componentes mayoritarios, hace pensar que ambos niveles proceden de un mismo nivel acuífero que es separado en dos por un *lentejón* o paquete de arcillas en una zona más o menos próxima a la parcela experimental del piloto.

La concentración de nitritos es, o bien inferior al límite de detección del cromatógrafo, o bien son muy bajas.

Los valores de COT son en general bajos, inferiores a 1 mg/L. Los valores puntuales superiores a esta cifra, en especial los próximos o superiores a 5 mg/L, se atribuyen a errores de medida o contaminación en el piloto.

La evolución del porcentaje de eliminación de nitrato en el punto de control OBS_02_02 se muestra muy variable, con una forma típica en 'dientes de sierra': tasas de eliminación de prácticamente el 100% son seguidas de tasas mucho más bajas, y viceversa (**Figura 7**). Esto parece deberse a dos motivos: la elevada permeabilidad del acuífero (está constituido principalmente por gravas limpias); y al

FIGURA 5. Evolución temporal de nitrato, nitrito, sulfato, alcalinidad y COT en OBS_01_01.

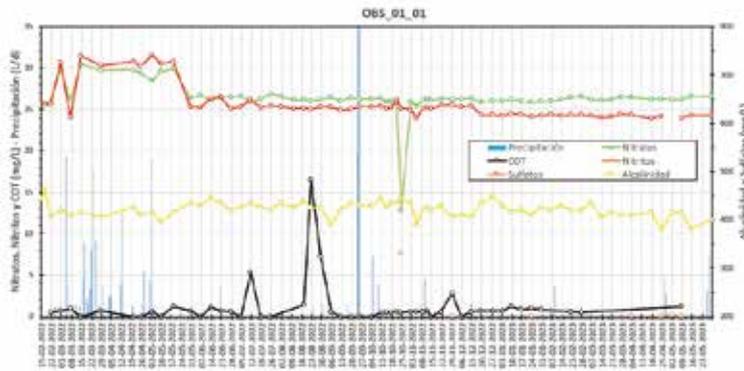
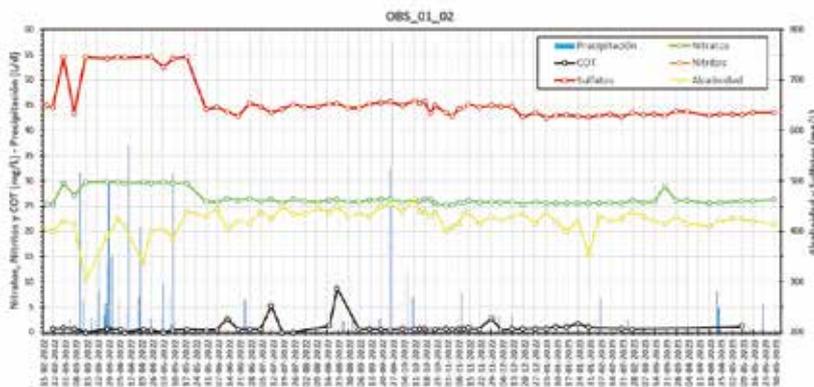


FIGURA 6. Evolución temporal de nitrato, nitrito, sulfato, alcalinidad y COT en OBS_01_02.



constante funcionamiento del pozo de bombeo. Ello genera la movilización de un volumen de agua significativo procedente no solamente en la dirección donde se encuentran los pozos de inyección, sino también de agua procedente de niveles permeables más profundos en el entorno del piloto (Sánchez-García *et al.*, 2022), que provocan a su vez grandes variaciones en la concentración de nitrato disuelto en el agua en función del momento (la hora) de recogida de la muestra.

Esto se hace patente, por ejemplo, en el muestreo intensivo de finales de noviembre de 2022 en el punto OBS_03_02. No obstante todo lo anterior, durante el periodo mostrado en la figura 8 se obtuvo una tasa de eliminación media de nitrato próxima al 50-60%.

Aunque el COT se mantuvo por lo general por debajo de los 2 mg/L, en algunas muestras se obtuvieron valores muy altos (28 mg/L) debido, de nuevo, a un aporte excesivo de materia orgánica.

» Los resultados obtenidos en el marco del proyecto Life Nirvana evidencian que la técnica de desnitrificación evaluada, consistente en la inyección controlada en el acuífero de pequeñas cantidades de nZVI y materia orgánica, permite obtener ratios de eliminación de nitrato superiores al 99%



FIGURA 7. Evolución temporal de porcentaje de eliminación de nitrato, nitrito y COT en OBS_02_02.

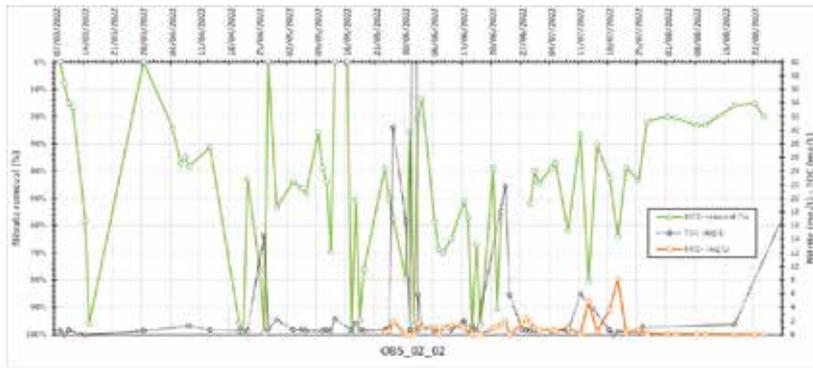
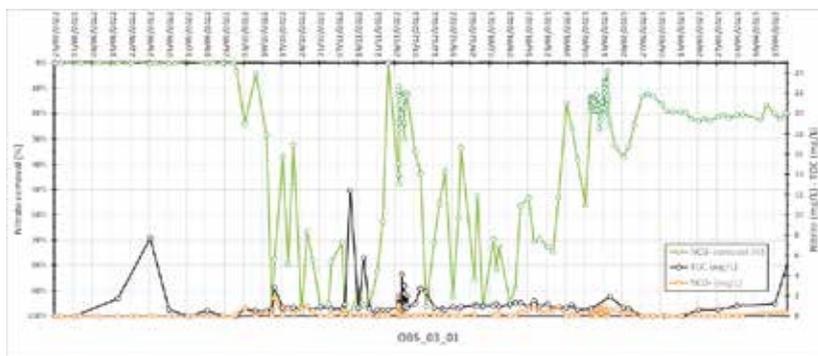


FIGURA 8. Evolución temporal de porcentaje de eliminación de nitrato, nitrito y COT en OBS_03_01.



El rango de eliminación de nitrato en OBS_03_01 está comprendido entre 0 y 99% (**Figura 8**). Al igual que en OBS_02_02, la evolución del nitrato muestra una forma en 'diente de sierra', con variaciones muy notables en breves espacios de tiempo. No obstante, entre octubre de 2022 y febrero de 2023 se obtuvo un porcentaje de eliminación medio superior al 50%. Además, en ninguna de las muestras se obtuvieron concentraciones elevadas de nitrito. El COT se mantuvo por lo general por debajo de 2 mg/L, con excepciones puntuales.

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el marco del proyecto Life Nirvana evidencian que la técnica de desnitrificación evaluada, consistente en la

inyección controlada en el acuífero de pequeñas cantidades de nZVI y materia orgánica, permite obtener ratios de eliminación de nitrato superiores al 99%. Estas eliminaciones, no obstante, suelen presentar una evolución bastante irregular en el tiempo y poco sostenida, seguramente motivada por la llamada de agua durante el bombeo con sentido diferente a la disposición de los pozos de inyección y de otros niveles permeables profundos no tratados, causada por el pozo de extracción. Por este motivo, en el pozo de bombeo no se han detectado disminuciones significativas de la concentración de nitrato debido a que el volumen de agua tratada representa una proporción muy pequeña respecto al total de agua extraída por la captación.

La existencia de desnitrificación heterotrófica puede deducirse no solo por la disminución del contenido en nitrato del agua del acuífero, sino también por la formación de nitrito en algunas muestras y valores contenidos de COT, que indicarían el consumo de gran parte de la materia orgánica añadida al medio por las bacterias desnitrificadoras. En este sentido, debe controlarse muy bien las cantidades de materia orgánica inyectadas puesto que pueden llegar a producir incrementos muy significativos del COT en el agua del acuífero.

7. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado parcialmente con fondos del programa Life de la Comisión Europea en el marco del proyecto Life Nirvana, LIFE18 ENV/ES/000335.

Bibliografía

- [1] Bardos, P.; Jones, S.; Bartke, S.; Limasset, E.; Bone, B. (2015). Taking nanotechnological remediation processes from lab scale to end user applications for the restoration of a clean environment. NanoRem, Project Nr: 309517. EU, 7th FP, NMP.2012.1.2.
- [2] EEA (2018). European waters. Assessment of status and pressures 2018. European Environment Agency Report No 7/2018.
- [3] Gibert, O.; Abenza, M.; Reig, M.; Vecino, X.; Sánchez, D.; Arnaldos, M.; Cortina, J.L. (2022). Removal of nitrate from groundwater by nano-scale zero-valent iron injection pulses in continuous-flow packed soil columns. Science of the Total Environment, 810, 152300.
- [4] Hwang, Y.H.; Kim, D.G.; Shi, H.S. (2011). Mechanism study of nitrate reduction by nano zero valent iron. Journal of Hazardous Materials, 185, 1.513-1.521.
- [5] Ryu, A.; Jeong, S.W.; Jang, A.; Choi, H. (2011). Reduction of highly concentrated nitrate using nanoscale zero-valent iron: Effects of aggregation and catalyst on reactivity. Applied Catalysis B: Environmental, 105, 128-135
- [6] Sánchez García, D.; Barrera García, A.; Mena Gil, E.; Hurtado Melgar, I.M.; Cascales de Paz, P. (2022). In situ nano-enhanced nitrate removal in groundwater using Fe⁰ nanoparticles: site characterization and first preliminary results. En: Proceedings of the 39th IAHR World Congress: From Snow To Sea. 19-24 June 2022, Granada, Spain, 5.257-5.263. Doi:10.3850/IAHR-39WC2521711920221786.