

CAPÍTOL 4: MATERIAL I MÈTODES

4.1 Descripció del Sistema de Tractament d'Aigües Residuals

Els aiguamolls de flux subsuperficial on s'ha dut a terme aquest estudi tracten les aigües residuals de la urbanització de Can Suquet del municipi de Les Franqueses del Vallès (Vallès Oriental, Barcelona). Aquesta zona presenta un clima mediterrani amb una temperatura mitja anual de 13.5 °C i una pluja acumulada de 460 mm (dades de l'any 2000 d'una estació meteorològica propera). La urbanització té 104 habitants permanents i una població no permanent d'aproximadament 210 persones.

La planta pilot consisteix en 8 aiguamolls de flux subsuperficial en paral·lel, construïts per excavació en el terreny, coberts per una làmina de polietilè d'alta densitat per evitar infiltració al subsòl i amb un pendent de la base aproximat de 0,5 %. La superfície dels 8 aiguamolls és similar (54-56 m²), però amb diferents ratios de llargada:amplada per parelles (7.5 m x 7.5 m, 8.7 m x 6.2 m, 10.3 m x 5.1 m, 11.6 m x 4.8 m, respectivament). Els aiguamolls anomenats A tenen un ratio d'aspecte (L:W) 1:1, els B de 1.5:1, els C de 2:1 i els D de 2.5:1. La mida de la grava granítica que hi ha a les lleres també és diferent entre una mateixa parella, els aiguamolls de tipus 1 contenen grava gruixuda (D₆₀ = 10 mm, C_u = 1.6) mentre que els tipus 2 contenen grava fina (D₆₀ = 3,5 mm, C_u = 1.7). La porositat del substrat és del 39% pels aiguamolls de grava gruixuda, i del 40 % pel de grava fina. El nivell de l'aigua es va ajustar a 5 cm per sota de la superfície amb una profunditat mitjana de l'aigua entre 0.47 i 0.51m per les lleres de tipus A, B, i C i de 0.27 m per les D. Els aiguamolls de tipus D (els més llargs) es van construir menys profunds per poder comprovar l'efecte de la profunditat de l'aigua en la depuració. Tenint en compte la superfície, la profunditat i la porositat, el volum nominal per les lleres A, B, i c és de 10.4 m³, i de 6,0 m³ pel tipus D. Cada llera té tres tubs de 0.1 m de diàmetre introduïts en la grava uniformement distribuïts al llarg de l'aiguamoll, això permet obtenir mostres intermèdies. La planta pilot va començar a operar el març de 2001, quan també va plantar-se el canyís comú (aproximadament 3 plantes / m²).

L'aigua residual en arribar a la planta passa per un pretractament que consisteix en una reixa de desbast de neteja manual d'obertura 2 cm. D'aquí flueix cap a un tanc Imhoff, on es realitza el tractament primari. El tanc està connectat amb un altre tanc en sèrie des d'on es bomba cap a una cambra de repartiment. Quan el cabal que arriba a la planta és superior a la capacitat de la bomba, l'excés d'aigua és desviat directament cap a la riera per un by-pass, també succeeix això quan la bomba està parada i el tanc està ple d'aigua. L'efluent primari que arriba a la cambra de repartiment es distribueix uniformement entre els 8 aiguamolls per mitjà de vuit tubs de 110 mm. Entre la bomba i la cambra de repartiment hi ha una vàlvula i un cabalímetre. El cabalímetre té un comptador que permet avaluar el volum total d'aigua bombejada entre campanyes de mostreig i comprovar que el cabal que s'ha mesurat és realment es que està entrant als aiguamolls. En la figura 4.1 es mostra esquemàticament la configuració de la planta.

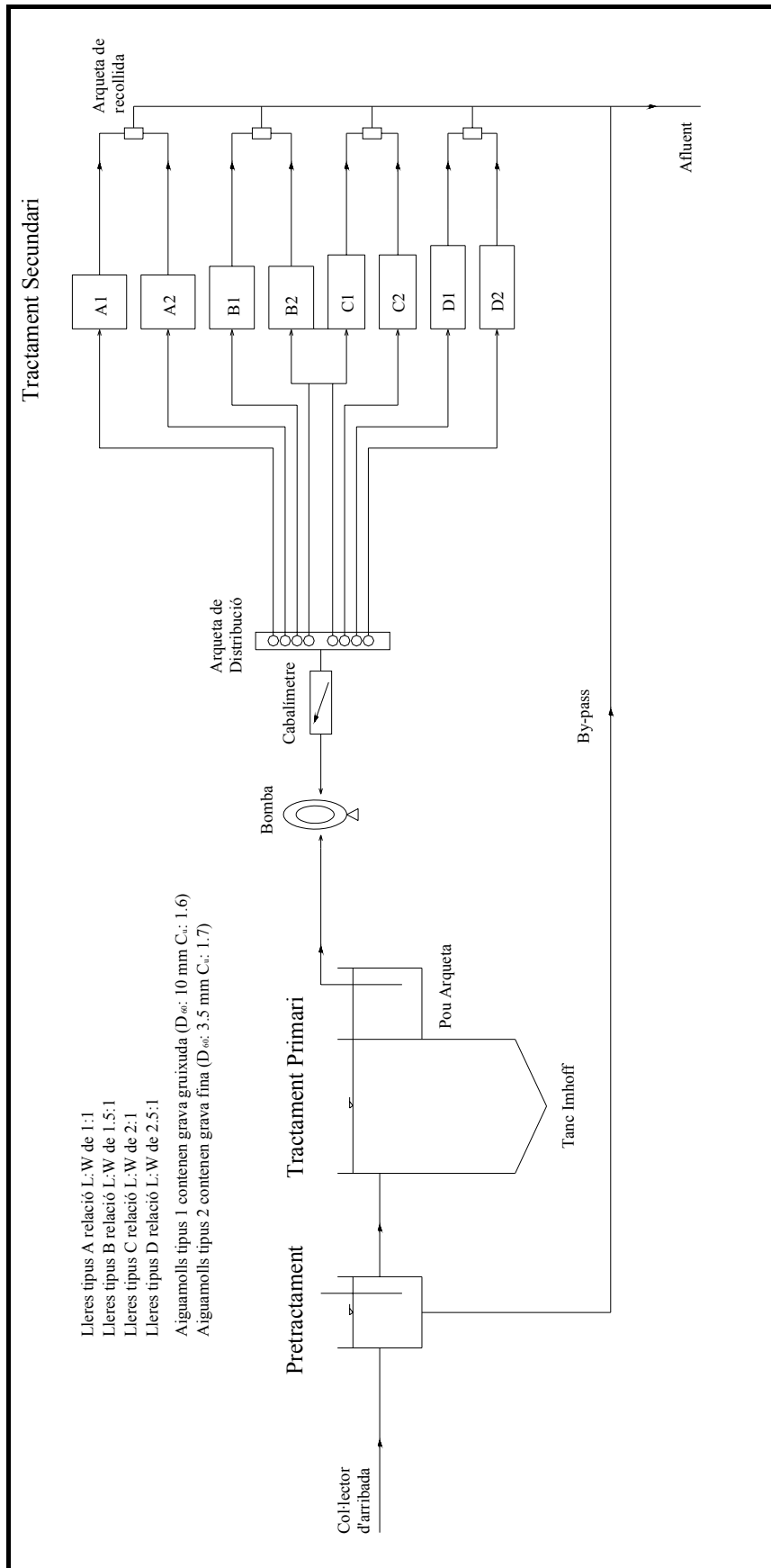


Figura 4.1 Diagrama esquemàtic del aigüamolls construïts a la urbanització de Can Suquet (Les Franqueses del Vallès, Barcelona).

Cadascun dels vuit tubs de distribució va a una aiguamoll diferent i l'aigua entra a la llera a través d'una zona inicial de grava de gran diàmetre, la qual cosa afavoreix una ràpida infiltració. Un cop infiltrada, l'aigua circula a través del medi granular gràcies al pendent que s'ha donat a cada aiguamoll.

La sortida de l'efluent és flexible, permetent els canvis necessaris per ajustar el gradient. És més fàcil corregir la sortida que tractar d'obtenir un pendent de la base de l'aiguamoll. En la figura 4.2 es pot observar la sortida del efluent, en aquest cas, del aiguamoll C2.



Figura 4.2 Sortida del efluent del aiguamoll C2

Per evitar períodes es que no arribi cabal als aiguamolls degut a les variacions instantànies de la producció d'aigua residual, l'afluent primari es bombeja majoritàriament a primeres hores del matí, al migdia, i a darreres hores de la tarda. Durant la nit, el cabal bombejat és aproximadament un 20% del cabal diari total. Aquesta estratègia també permet operar la planta pilot d'una manera més realista enlloc de bombejar cada hora un cabal constant.

El sistema ha estat dissenyat per assolir una quantitat d'aigua d'efluent secundari segons la Directiva Europea 91/271. Però la quantitat d'aigua efluent no arriba a ser prou bona per considerar un tractament secundari complet, la qual cosa és d'esperar ja que la planta està en fase experimental i encara falten aiguamolls per construir. Tot i així l'aigua s'aboca a la Riera de Cànoves en millors condicions de les que ho feia abans de tractar-les en aquesta planat pilot.

El sistema de depuració està en fase experimental amb l'objectiu de poder-ne estudiar la influència de diferents paràmetres, com per exemple la variació de la càrrega hidràulica. Durant les campanyes realitzades per aquest estudi el cabal entrant als aiguamolls va oscil·lar entre 12 i 16 m³/dia.

4.2 Condicions de Potencial Redox

Com ja s'ha explicat en el Capítol 3, Revisió Bibliogràfica, és important conèixer les condicions de pH i potencial redox per poder discutir posteriorment els resultats de l'activitat degradativa de la matèria orgànica.

Al llarg de les campanyes portades a terme en aquest tres anys de funcionament de la planta pilot, s'ha pogut observar que la concentració d'oxigen dissolt és molt baixa en gairebé tota la profunditat dels vuit aiguamolls construïts, només es pot considerar un fina capa en la superfície de l'aigua on hi ha una concentració d'O₂ lleugerament superior, que en cap dels casos supera els 0.4 mg O₂ / l (Huang et al., 2001). Per tant es pot parlar de condicions d'anòxia en els aiguamolls a partir d'una profunditat de 5 cm.

Per altra banda, s'ha determinat que el potencial redox en els aiguamolls és molt negatiu ja que els valors es mouen entre -350 mV i -400 mV, exceptuant el cas de l'últim aiguamoll (D2) en què el potencial redox oscil·la entre els -250 mV i els -315 mV. Com ja s'ha comentat en el Capítol anterior, en l'apartat referent al potencial redox, en les condicions esmentades es suposa trobar força activitat metanogènica, amb el que és d'esperar s'observi formació de gas metà, CH₄ i diòxid de carboni, CO₂. Cal recordar però, que a més del potencial redox també són determinants altres condicions com temperatura, pH i disponibilitat d'àcids grassos, per a que predomini més un procés o d'altres.

4.3 Condicions de pH i DQO al llarg dels aiguamolls

Els aiguamolls de flux superficial construïts a Les Franqueses del Vallès van començar a ser estudiats el 2001, anys de la seva construcció. Al llarg d'aquests tres anys s'han portat a terme nombroses campanyes i estudis.

En aquests estudi es vol fer un incís a les campanyes portades a terme al 2003 (10-14 juny, 7-11 juliol, 4-8 agost i 9-13 desembre) per l'estudi de diversos paràmetres relacionats amb la degradació de la matèria orgànica al llarg de la longitud dels aiguamolls. Els experiments es van portar a terme en dos aiguamolls: el C2, representatiu dels aiguamolls més profunds i el D2 de menys profunditat. En cada campanya es van prendre mostres durant cinc dies seguits. Les mostres es van recollir en l'efluent, en els tres piezòmetres així com en l'afluent. L'estratègia de prendre mostres durant cinc dies consecutius es va considerar adequada per evitar grans variacions en les condicions ambientals i en la composició de l'aigua residual de cada campanya.

De cada mostra es van analitzar els nitrats, els nitrits, l'amoni, els sulfats, la demanda orgànica de carboni (DQO), el pH i la temperatura. En aquest resum es centrarà l'atenció en els resultats obtinguts en l'aiguamoll C2, ja que és l'aiguamoll escollit per portar a terme la present Tesina. I més concretament en els resultats de pH i DQO, que ens indicaran un ordre de magnitud del procés de degradació de la matèria orgànica.

A continuació es mostren, en la Figura 4.3, els resultats del valors de pH obtinguts al llarg de l'aiguamoll C2, les darreres tres setmanes d'aquesta campanya d'assaigs.

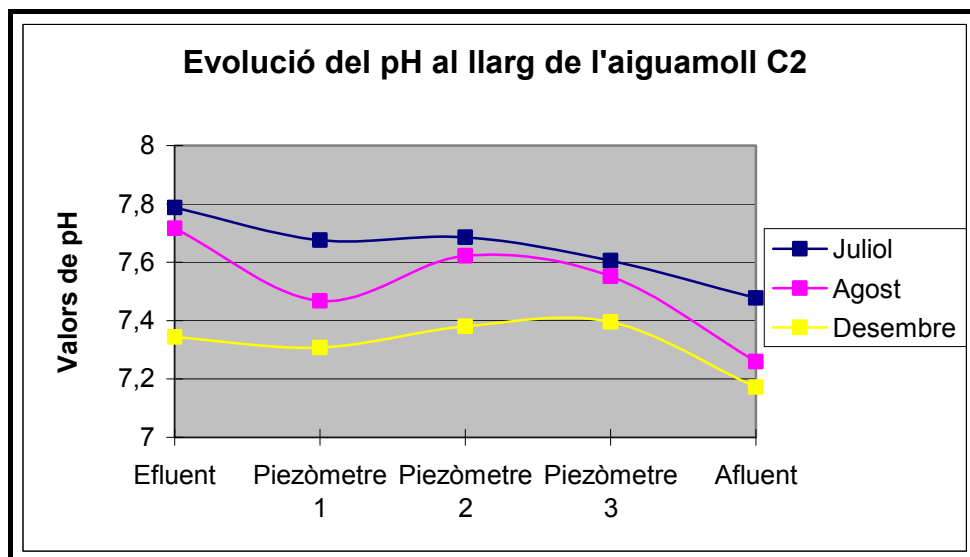


Figura 4.3 Valors de pH al llarg de l'aiguamoll C2.

Els valors habituals en aquests aiguamolls oscil·len entre 7.0 i 8.0, tal com s'ha comentat al Capítol 3 , Revisió Bibliogràfica. En general s'observa una tendència a la disminució del pH, es a dir, es tendeix a condicions més àcides. Clarament el mes de desembre presenta a la vegada condicions de pH més baixes, essent les del mes de juliol les més altes. Tot i així les variacions de pH no són molt significatives.

Un gran nombre d'estudis en aiguamolls de flux subsuperficial han demostrat que la degradació de la matèria orgànica té lloc principalment en la zona d'entrada de l'aiguamoll (Kadlec i Knight; 1996). Els resultats que es presenten a continuació, en quant als canvis de concentració del DQO al llarg de l'aiguamoll C2, estan d'acord amb el plantejament exposat. En general més del 50% de la disminució del DQO té lloc prop de l'entrada del efluent. En la figura 4.4 es mostren els resultats obtinguts en les quatre campanyes portades a terme.

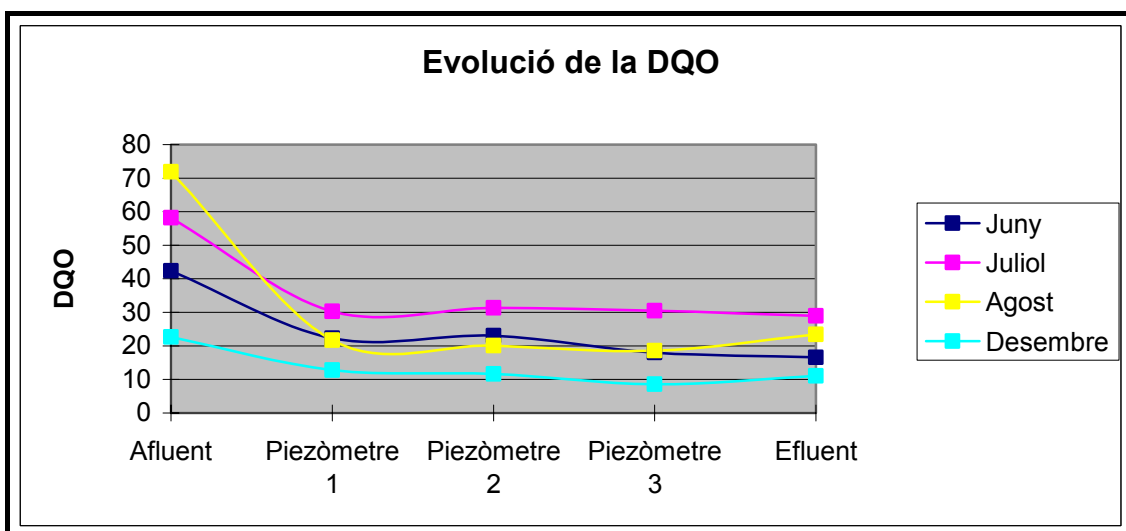


Figura 4.4 Valors del DQO al llarg de l'aiguamoll C2

La Figura 4.4 mostra clarament la ràpida reducció de la concentració de la DQO que té lloc en el primer terç. L'altre fet significatiu és que els últims dos terços de l'aiguamoll, la reducció de la DQO és molt poc significativa. Aquest fet indica la importància que tenen, en els primer metres de l'aiguamoll, els mecanismes físics que redueixen les partícules de matèria orgànica, com la sedimentació i la filtració.

L'eficiència en la reducció de la DQO des de l'efluent fins el piezòmetre 1 és del 52 ± 12 % en l'aiguamoll C2, mentre que del piezòmetre 1 fins a l'afluent és del $8,9 \pm 14$ %.

Per altra banda també s'observen diferències segons el mes en que s'ha portat a terme la campanya. Aquest fet, però, s'atribueix a la disminució de la carrega orgànica de l'aigua residual que entra a l'aiguamoll en els mesos d'hivern.

4.4 Vies de degradació de la matèria orgànica

La degradació de la matèria orgànica en els aiguamolls d'estudi involucra diverses reaccions bioquímiques: respiració aeròbica, desnitrificació, sulfato-reducció i fermentació. Ens estudis duts a terme per la Secció d'Enginyeria Ambiental del Departament d'Enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental de la UPC, es va mesurar la importància relativa d'aquests processos (García et al., 2001). Les hipòtesis per fer els càlculs van ser les següents:

- L'eliminació total de matèria orgànica es va estimar a partir de la diferència entre la Demanda Química d'Oxigen (DQO) de l'aigua afluent i l'efluent.
- L'eliminació de matèria orgànica per sulfato-reducció es va estimar per la diferència entre la concentració de sulfat de l'aigua afluent i efluent, tenint en compte la relació estequiomètrica entre la glucosa i el sulfat.
- L'eliminació de la matèria orgànica per desnitrificació es va quantificar partir de l'amoni entrant i sortint de les aigües de la planat, assumint que un 10% de l'amoniac s'eliminava per assimilació biològica i la resta era oxidada a nitrat; finalment, el nitrat es relaciona estequiomètricament amb la glucosa (cal destacar que la concentració de nitrats en l'afluent i l'efluent va ser sempre indetectable).
- La quantitat de matèria orgànica eliminada per respiració aeròbica es va avaluar emprant models de reaireació de dos superfícies, que permeten fer una estimació de l'oxigen dissolt en l'aigua de les lleres i relacionar-lo estequiomètricament amb la glucosa.
- L'eliminació de matèria orgànica per fermentació es va estimar per la diferència entre el total de matèria orgànica eliminada i la quantitat eliminada per les reaccions bioquímiques mencionades en els punts anteriors.

En l'estudi dut a terme per estimar el pes de les reaccions que degraden la matèria orgànica en els aiguamolls, la importància relativa de la fermentació es calcula mitjançant un mètode indirecte. Els resultats que es van obtenir en l'estudi dut a terme es poden apreciar en la Taula 4.1.

Taula 4.1 Importància relativa de les reaccions bioquímiques involucrades en la degradació de la matèria orgànica en lleres més o menys profundes a la planta pilot de Les Franqueses. Els valors representen el percentatge de matèria orgànica eliminada per cada reacció. Els valors s'han estimat amb les hipòtesis mencionades en el text i són només indicatius (García et al., 2002)

Tipus de Llera	Respiració Aeròbica	Desnitrificació	Sulfato Reducció	Fermentació
Profunda (A,B,C) 50 cm	9,9	56,9	33,2	0
Poc Profunda (D) 35 cm	5,7	0	89,4	4,9

Com mostra la Taula 4.1, la reacció més important per l'eliminació de la matèria orgànica és la sulfato reducció en les lleres més profundes, mentre que en les menys profundes és la desnitrificació. Segons els estudis duts a terme, es va observar que la respiració aeròbica és una reacció minoritària en ambdós tipus de lleres. Això és consistent amb altres estudis que indiquen que el rol dels macròfits en la difusió de l'oxigen a través de la rhizosfera no és tan actiu com es creia als anys '80 i principis dels '90 (Brix, 1990). De fet, la majoria dels estudis ja han demostrat que el transport d'oxigen a través de tiges i rhizomes s'empra principalment per la respiració de les arrels.

4.5 Estudi experimental realitzat

Aquest estudi pretén idear un mètode per valorar l'activitat de degradació de matèria orgànica que té lloc en la biopel·lícula adherida a la grava de l'aiguamoll C2, de flux subsuperficial, procedent de la planta pilot de Les Franqueses del Vallès.

En aquesta tesina s'han portat a terme cinc campanyes, totes elles amb característiques i objectius diferents. Per tal de facilitar l'anàlisi de cada una d'elles, s'exposaran a continuació els objectius, la metodologia i els resultats de cada una d'elles per separat.

El punt comú de tots els estudis que s'exposaran a continuació és l'origen de la grava estudiada. La grava s'ha pres des de dos zones de mostreig diferents en totes les campanyes realitzades. Per una part s'extraurà grava del primer terç del aiguamoll (tram inicial); l'altra zona de mostreig serà l'últim terç del aiguamoll (tram final).



Figura 4.5 Extracció de grava del l'aiguamoll C2.

L'aigua que introduïm en les mostres ha de complir uns certs requisits. El nostre objectiu és tenir una idea de la quantitat de matèria orgànica que queda adherida a la grava així com la viabilitat de la seva degradació en els aiguamolls. La quantitat de matèria orgànica serà molt petita, així com el nombre de bacteris que degradaran aquesta matèria. L'aigua no pot ser inoqua, ja que els bacteris no tindrien prou substrat com per sobreviure suficient temps per degradar la matèria orgànica existent en la superfície de la grava. Tampoc poden afegir-li aigua preparada amb molt nutrient, ja que els bacteris utilitzarien aquest substrat i no correspondria al cas real dels aiguamolls en que es troben en origen. Les condicions han de ser el més properes possibles al seu estat inicial dins del aiguamoll. Es per aquest motiu que s'emprarà aigua del afluent.

Un dels problemes amb que ens trobem és que la mostra de grava que prové dels aiguamolls està mullada amb l'aigua dels aiguamolls, i aquesta no està en les mateixes condicions que l'aigua del afluent. Per tal de evitar errors en els resultats, escorrirèiem la grava abans d'introduir-la en el tub vial, per tal de que tingui el menys aigua possible. Assecar la mostra de grava no és viable, ja s'inactivarien els bacteris adherits a la grava que seran les que portaran a terme les reaccions a estudiar.

4.5.1 Tractament estadístic dels resultats

Els resultats obtinguts de les campanyes han de sotmetre's a un pretractament i analitzar-se estadísticament, ja que donat el caràcter experimental de l'estudi, poden haver resultat amb errors associats a diferents factors:

Error humà: prendre la mostra de forma errònia, no tancar bé la vàlvula de la xeringa, no emprar adequadament el cromatògraf, etc.

Error instrumental: algun reactor o microvàlvula estava en males condicions a l'hora de prendre'n la mostra, la xeringa s'ha espatllat, el cromatògraf no ha funcionat correctament, etc.

Error del sistema: no s'ha bombejat aigua als aiguamolls, per la qual cosa els resultats obtinguts no tindrien validesa; hi ha hagut un abocament tòxic en l'aigua residual que fa que els resultats no siguin representatius, etc.

Aquesta és una primera anàlisi que cal fer a les dades que hem obtingut, per tal d'eliminar-ne aquelles que no siguin representatives. Les dades que resten després d'aquest test preliminar, s'empren per calcular la producció de gas metà en els aiguamolls.

El primer pas seria calcular la producció de gasos en cada interval, és a dir, dividir la diferència de concentracions entre un mostreig i l'anterior per l'interval de temps transcorregut entre ambdós i referir-ho a unitat d'àrea:

$$F_i = V_{capçalera} \cdot \frac{[Gas]_i - [Gas]_{i-1}}{\Delta t} \quad [F_i] = \frac{molGas}{dia}$$

Un cop ja tenim aquests valors, podríem trobar la mitjana d'ells i obtenir un valor promig de la producció de gas associat a un tram d'aiguamoll o a una quantitat de grava.

En compte d'això, s'ha optat per un altre mètode, emparant-nos en d'altres investigacions similars (veure Capítol 3, Revisió Bibliogràfica), on s'arriba a la conclusió que la producció de diòxid de carboni segueix un model logarítmic. Es fa la hipòtesis que en el cas que ens ocupa també hauríem d'obtenir un comportament logarítmic i es comprova que, efectivament, es així.

Per calcular la producció de diòxid de carboni segons aquesta premissa, es representen els resultats obtinguts en una taula respecte el temps, llavors, per mínims quadrats s'hi ajusta una corba logarítmica (amb un coeficient de correlació R^2 associat). El coeficient de correlació R^2 ens permet discernir sobre l'ajust logarítmic realitzat.

4.5.2 *Principi de la cromatografia de gasos*

Per cromatografia s'entén un mètode físic de separació en el que els components a separar es distribueixen en dues fases, una de les quals és fixa o estacionària i l'altra és mòbil.

La cromatografia de gasos pot subdividir-se a més, segons com es fa migrar a la mostra a través de la columna, en:

- Anàlisi Frontal
- Anàlisi per Desplaçament
- Anàlisi per Transport

El mètode del anàlisi frontal i el del anàlisi per desplaçament tenen només un interès teòric ja que la seva realització pràctica no permet obtenir resultats satisfactoris. Per tant el mètode d'anàlisi per transport és l'utilitzat en aquesta tesina.

Aquest mètode consisteix en passar contínuament una corrent de gas per una columna, normalment d'acer inoxidable, omplerta de material cromatogràfic.

Les mostres a analitzar s'introdueixen directament en la corrent del transportador en l'estat de vapor i inici d'aquesta manera el recorregut per la columna. Cada component de la mostra es distribueix de manera característica entre la fase mòbil gasosa i la fase estacionària, ja que, generalment, la força amb que la fase estacionària tendeix a retenir els components de la mostra és d'intensitat variable. Com a resultat els components de la mostra introduïda recorreran la columna en temps diferents i sortiran separatament.

Tant el diòxid de carboni, CO_2 , com el gas metà, CH_4 , s'han analitzat mitjançant cromatografia de gasos, amb el cromatògraf de la casa *Thermo Finnigan* model *Trace GC*, de la Secció d'Enginyeria Ambiental del Departament d'Enginyeria Hidràulica, Marítima i Ambiental de la UPC. L'assaig de cromatografia s'ha dut a terme utilitzant com a gas portador l'heli, amb un flux de 30 ml/min. La temperatura del forn ha estat de 32°C i la del injector de 120°C. S'ha emprat una columna PORAPACK.

Com s'ha comentat anteriorment, la tècnica de la cromatografia permet obtenir un espectre del gas injectat en l'aparell al llarg del temps, on s'observa la proporció de diferents gasos i es quantifica l'àrea de l'espectre associada a cada gas. En funció de la temperatura d'injecció i d'altres paràmetres tècnics, poden aparèixer uns gasos o d'altres. Per a una temperatura del forn de 32°C, s'observen clarament la proporció de nitrogen (N_2), metà (CH_4) i diòxid de carboni (CO_2), els quals apareixen durant els tres primers minuts del anàlisi.

Els pics del nitrogen i del metà apareixen seguits l'un del altre en els primers 30 segons. Això implica que una variació important de la temperatura del forn faria que els dos pics poguessin solapar-se i no seria possible observar-los com a dos pics independents. Aquesta proximitats entre els pics, pot donar problemes a l'hora d'interpretar els resultats.

El paràmetre típic que s'introdueix en l'aparell per detectar els pics dels diferents gasos de forma automàtica és el temps de detecció del mateix. A vegades aquests paràmetres no són suficientment acurats per poder detectar-los automàticament. En tal cas cal que l'operari analitzi l'espectre detalladament, ampliant les zones on hauria d'aparèixer el pic, i determini si en realitat hi ha o no el pic del gas en qüestió. Aquest procediment "manual" introdueix un cert error, que serà menor quan més experiència tingui l'operari. Tot i així, en moltes ocasions serà necessari efectuar aquest procés ja que es tracta de la posada en funcionament d'un nou mètode experimental, la qual cosa implica que es desconeix el rang de valors en què es mouran els resultats i per tant, l'ajust de la sensibilitat de l'aparell així com del patró a emprar, són paràmetres que caldrà definir a partir d'aquest estudi.

El mètode permet determinar la quantitat de gas en valor absolut mitjançant un patró que contingui aquests gasos. El procediment es basa en injectar el patró, obtenir-ne l'espectre amb el valor numèric de l'àrea associada a cada gas: nitrogen, metà o diòxid de carboni. A partir d'aquí, com que la composició del patró es coneix amb exactitud, s'obté una relació entre l'àrea espectral i la quantitat de mols que hi ha en la mostra, per a cada tipus de gas.

Aquest factor de relació s'ha calculat a partir de 15 injeccions de 1 ml a 1 atm d'un patró la composició en volum del qual és:

N ₂ :	4,98 % →	1,98877·10 ⁻⁶ mols	(en 1 ml de gas patró)
CH ₄ :	3,99 % →	1,59341·10 ⁻⁶ mols	(en 1 ml de gas patró)
CO ₂ :	4,98 % →	1,98887·10 ⁻⁶ mols	(en 1 ml de gas patró)

En l'annex 3 es detallen els diferents assaig realitzats per obtenir el factor de relació entre "µmols / àrea espectre" dels gasos anteriorment citats, per l'assaig de cromatografia a 32°C. En la Taula 4.2 es mostren els valors promig d'aquests factors.

Taula 4.2 Valors promig dels factors d'equivalència entre els µmols de gas presents a la mostra analitzada i l'àrea de l'espectre obtingut per cromatografia de gasos

Gas	Percentatge	Àrea Cromatògraf	Factor µmols / àrea
N ₂	4,98	10745329	1,5086E-07
CH ₄	3,99	2301146,5	5,7429E-07
CO ₂	4,98	4065936	4,01805E-07

4.5.3 Comprovació prèvia de la xeringa

Abans de realitzar una extracció cal comprovar que l'agulla i/o xeringa no presentin cap obstrucció. En cas de tenir-ne, la mostra no seria vàlida ja que, tot i que es pogués estirar el pistó de la xeringa, no s'arribaria a extreure el volum de gas que es desitja. Es fa referència a aquest error empíric perquè no és estrany que succeeixi, ja que, en punxar el sèptum del cromatògraf per introduir la mostra de gas, l'agulla fa un efecte punxó sobre el sèptum i n'arranca un tros, el qual molt sovint queda retingut a l'agulla. La manera de treure les restes que puguin obstruir la xeringa és a base de fer sortir aire a pressió: s'omple la xeringa d'aire xuclant-lo de l'exterior, es tanca la vàlvula d'estanqueïtat i es fa córrer el pistó fins que l'aire del interior està a una pressió elevada, llavors obrim la vàlvula. Si havia quedat alguna brossa o algun tros de sèptum en l'agulla, surt disparat per la pressió de l'aire expulsat. És important, doncs, realitzar aquesta comprovació abans d'extreure qualsevol mostra per evitar que quedi invalidada per aquesta raó.

Una altra comprovació que cal realitzar, és que no hi hagi líquid a la xeringa. L'existència de líquid es pot deure a dos motius. Pot ser que en alguna extracció, s'introdueixi massa l'agulla i s'extregui líquid del reactor per error. Un altre possible motiu és la condensació dels gasos dins de la xeringa. En aquests casos la mostra de gas extreta no seria significativa. En qualsevol cas, per a solucionar el problema es proposa introduir la xeringa uns minuts a l'estufa, per exemple a 100°C. S'ha de tenir en compte no deixar-la molt temps ja que els components plàstics de la xeringa es podrien

deformar i la xeringa quedaria inutilitzada. També s'ha d'anar en compte al treure la xeringa de l'estufa ja que, al ser aquesta de vidre, estarà molt calenta. Un cop s'ha retirat de l'estufa, s'esperarà uns minuts a que la xeringa estigui a temperatura ambient per a realitzar la següent extracció de gas.

4.5.4 Efecte buidat

Quan es vol extreure més d'una mostra de gas d'un recipient, cal tenir en compte l'efecte buidat que es produeix. L'efecte buidat ens diu que:

Si en un recipient estanc amb un volum V_T de gas a una pressió inicial P_0 es fa una extracció de V_{ext} , cal calcular de nou la pressió a què queda el gas dins d'aquest recipient un cop extreta la mostra, per així poder determinar els mols que hi haurà presents en les posteriors mostres que se'n puguin extreure. Quan més gran és la relació V_{ext}/V_T , més important és aquest efecte buidat.

Com s'explica a continuació, per a la realització d'aquesta Tesina, s'han utilitzat dos tipus de reactors. El primer d'ells amb un volum total de 45 ml, en el qual es preveu tenir un espai de capçalera d'uns 5 ml. L'altre tipus de reactor és d'un volum de 2 l i es preveu deixar un volum de capçalera de 350 ml.

En el cas de la utilització dels reactors de 45 ml de volum, s'ha tingut en compte l'efecte buidat. En l'annex 4 s'exposen els càlculs realitzats per a calcular el factor de correcció per efecte buidat, el qual haurà de multiplicar als resultats obtinguts en les segones punxades realitzades en un mateix reactor.

Quan s'utilitza el reactor de 2 l, es podria pensar que el fet d'extreure 1 ml de gas, altera la pressió del gas en l'interior i que, per tant, quan la següent vegada es vulgui extreure de nou 1 ml de gas, aquest no contindrà els mols que li correspondrien si estigués a la pressió inicial. Això és cert, però en aquest cas s'han tingut en compte els següents factors:

- El volum total de capçalera del reactor és de 350 ml, per la qual cosa, el fet d'extreure 1 ml té associat un factor corrector per efecte buidat que podem menysprear, ja que l'error que se'n deriva ha estat calculat i és inferior a la sensibilitat de l'aparell d'anàlisi de la concentració de gas.
- Per altra banda, en el cas que ens ocupa, el recipient d'on s'extreu el gas, és a dir, el reactor, no és estanc als gasos, ja que a mesura que passa el temps es va acumulant més gas, per tant, augmenta la pressió en l'interior. Com que no es coneix a priori quina és la velocitat de producció de gas, no es sap si aquest gas contraresta l'efecte buidat o fins i tot dona lloc a un augment progressiu de la pressió en el volum de capçalera.

Per tant, s'ha pres la decisió d'ignorar l'efecte buidat quan s'utilitzin els reactors de gran volum, ja que per una banda el factor teòric de correcció és menyspreable, i per l'altra, la producció de gas de l'aiguamoll contraresta l'efecte de buidat.