



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

TREBALL FI DE GRAU

**Grau en Enginyeria Química**

**DESENVOLUPAMENT DE MÈTODES ANALÍTICS PER LA  
MESURA DE CONCENTRACIÓ DE NANOPARTÍCULES EN  
AIGUA**



**Memòria i Annexos**

**Autor:** Silvia Tortajada Valle  
**Director:** Vicenç Martí Gregorio  
**Convocatòria:** Gener 2019



## Resum

En aquest projecte s'ha estudiat la capacitat d'un espectrofotòmetre, un turbidímetre i un aparell ICP-OES per realitzar mesures de mostres amb partícules de calcita com a analit.

En la primera etapa del treball, s'ha procedit a estudiar quina concentració de carboximetilcel·lulosa de sodi és necessària per poder produir mostres estables en el temps, i durant quant temps la mostra és el suficientment estable com per que les mesures siguin fiables.

En la segona etapa del projecte s'han comparat els tres aparells emprats mitjançant la validació de cadascun dels mètodes analítics. Entre aquests mètodes s'ha considerat el càlcul de l'interval de linealitat, límits de detecció i quantificació, les interferències que pot causar el fons de les dissolucions, la repetibilitat, la reproductibilitat i l'exactitud de les tècniques emprades.

En la tercera etapa s'ha realitzat un estudi comparatiu de mesures idèntiques entre els aparells emprats.

Per últim s'ha procedit a realitzar un estudi de com la mida de la partícula de la mateixa calcita emprada per realitzar les suspensions pot afectar a les mesures realitzades.

Els resultats obtinguts mostren que l'espectrofotòmetre presenta una gran precisió i exactitud quan es tracta de concentracions elevades, però no resulta la tècnica més adequada al tractar-se de concentracions més baixes. L'aparell que presenta millor precisió i exactitud sense que afecti la concentració estudiada és l'ICP-OES, mentre que el turbidímetre no presenta bona precisió ni exactitud per cap de les concentracions estudiades.

La mida de la partícula ha resultat ser un factor que influeix el resultat de les mesures, s'ha arribat a la conclusió que com més gran sigui la partícula estudiada més baixa és la senyal que s'obté amb l'aparell emprat.

## Resumen

En este proyecto se ha estudiado la capacidad de un espectrofotómetro, un turbidímetro y un dispositivo ICP-OES para realizar mediciones de muestras con partículas de calcita como analito.

En la primera etapa del trabajo, se ha procedido a estudiar que concentración de carboximetilcelulosa de sodio es necesaria para poder producir muestras estables en el tiempo, y durante cuanto tiempo la muestra es lo suficientemente estable como para que las mediciones sean fiables.

En la segunda etapa del trabajo se han comparado los tres aparatos utilizados mediante la validación de cada uno de los métodos analíticos. Entre estos métodos se ha considerado el cálculo del intervalo de linealidad, límites de detección y cuantificación, las interferencias que puede causar el fondo de las disoluciones, la repetitividad, la reproductibilidad y la exactitud de la técnicas empleadas.

En la tercera etapa se ha realizado un estudio comparativo de medidas idénticas entre los dispositivos utilizados.

Por último se ha procedido a realizar un estudio de como el tamaño de la partícula de la misma calcita utilizada para realizar las suspensiones puede afectar a las medidas realizadas.

Los resultados obtenidos muestran que el espectrofotómetro presenta una gran precisión y exactitud cuando se trata de concentraciones elevadas, pero no resulta la técnica mas adecuada al tratarse de concentraciones mas bajas. EL dispositivo que presenta mejor precisión y exactitud sense que se vea afectado por la concentración utilizada es el ICP-OES, en tanto que el turbidímetro no presenta buena precisión ni exactitud para ninguna de las concentraciones estudiadas.

El tamaño de la partícula ha resultado ser un factor que influencia el resultado de las mediadas, se ha llegado a la conclusión de que como mas grande sea la partícula estudiada mas baja es la señal que se obtiene con el aparato utilizado.

## **Abstract**

In this project it has been studied the capacity of a spectrophotometer, a turbidímetre and an ICP-OES device to perform measurements of samples with calcite particles as the analyte.

In the first stage of the project, it has been studied which concentration of carboxymethyl cellulose sodium is necessary to produce stable samples over time, and for how long the sample is sufficiently stable to ensure that the measurements are reliable.

In the second stage of the project, the three used devices have been compared by validating each of the analytical methods. Among these methods it has been considered the calculation of the linearity interval, limits of detection and quantification, interference that can be caused by the liquid part of the dissolutions, repeatability, reproductibility and accuracy of the techniques used.

In the third stage, a comparative study of identical measures between the used devices has been carried out.

Finally, a study has been made about the influence of particle size of the same calcite used on the measurements of the suspensions.

The results that have been obtained show that the spectrophotometer has a high precision and accuracy when it comes to solutions with high concentrations, but does not appear to be the most appropriate technique when it comes to lower concentrations. The device that has shown best precision and accuracy without being affected by the concentration that is studied is the ICP-OES, meanwhile the turbidímetre does not have neither good precision or accuracy for any of the concentrations studied.

The particle size has resulted to be a factor that influences the result of the measurements, it has come to the conclusion that the bigger the studied particle is the lower the signal obtained with the apparatus used.

## Agraïments

Vull agrair als meus pares els seus ànims i la seva paciència durant l'elaboració d'aquest projecte.

Al meu tutor Vicenç Martí i Gregorio per la seva guia durant tot el treball i per estar disposat sempre a contestar qualsevol dels meus dubtes.

Gràcies.

## Glossari

A:	Absorbància.
a:	Constant d'absortivitat.
B:	Camí òptic.
b:	Ordenada a l'origen.
C:	Concentració d'analit.
CMC:	Carboximetilcel·lulosa de sodi.
CV:	Coefficient de variació.
DEC:	Desembre.
DM:	Dissolució mare.
e:	Error.
E:	Exactitud.
FTU:	<i>Formazin Turbidity Units</i> . Unitat de turbidimetria.
I:	Intensitat que resta després de passar per la mostra.
$I_0$ :	Intensitat incident.
ICP-OES:	Espectroscòpia d'emissió atòmica amb font de plasma d'acoblament inductiu.
$I_s$ :	Intensitat de la llum dispersada.
k:	Constant de proporcionalitat en turbidimetria. Depèn de la mida i la forma de la partícula.
$k_s$ :	Constant del sistema determinada empíricament.
LoD:	Límit de detecció basat en regressió.
LoN:	Límit de detecció basat en soroll pic a pic.
LoQ:	Límit de quantificació basat en regressió.
m:	Pendent de la recta.
NPs:	Nanopartícules.
OCT:	Octubre.
ppm:	Part per mil·lió.
R:	Correlació.
S:	"Turbidància" deguda a la dispersió.
$s_j$ :	Desviació estàndard.
$S_{00}$ :	Soroll a partir de l'ordenada a l'origen.
$S_{pp}$ :	Soroll de pic a pic.
SET:	Setembre
SQR:	Suma dels quadrats dels residuals.
T:	Transmitància.
U.A.:	Unitats d'absorbància.
un:	Unitat.
UV-VIS:	Espectrofotometria ultravioleta-visible.
x:	Variable independent.
y:	Variable dependent.
$\lambda$ :	Longitud d'ona.





# Índex

<b>RESUM</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>IV</b>
<b>GLOSSARI</b>	<b>V</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ</b>	<b>1</b>
1.1. Objectius del treball .....	3
1.2. Abast del treball .....	3
<b>2. FONAMENT TEÒRIC</b>	<b>4</b>
2.1. Espectrofotometria .....	4
2.2. Turbidimetria i nefelometria .....	5
2.2.1. Turbidimetria .....	5
2.2.2. Nefelometria .....	6
2.3. Espectroscòpia d'emissió atòmica amb font de plasma d'acoblament inductiu ...	6
<b>3. VALIDACIÓ DE MÈTODES ANALÍTICS</b>	<b>8</b>
3.1. Interval de linealitat .....	8
3.2. Soroll .....	8
3.3. Límits de detecció i quantificació .....	9
3.3.1. Límit de detecció basat en regressió .....	9
3.3.2. Límit de quantificació basat en regressió .....	10
3.3.3. Límit de detecció basat en soroll pic a pic .....	10
3.4. Repetibilitat .....	10
3.5. Reproductibilitat .....	11
3.6. Exactitud .....	11
<b>4. MATERIALS I MÈTODES</b>	<b>12</b>
4.1. Reactius .....	12
4.1.1. Calcita .....	12
4.1.2. Altres Reactius .....	12
4.2. Aparells .....	12
4.2.1. Agitador .....	12

4.2.2.	Balança Analítica .....	13
4.2.3.	Bany d'ultrasons.....	13
4.2.4.	Centrifugadora .....	14
4.2.5.	Estufa.....	14
4.2.6.	Espectrofotòmetre UV-VIS .....	15
4.2.7.	Turbidímetre .....	16
4.2.8.	ICP-OES.....	17
4.2.9.	pH-metre .....	18
4.2.10.	Pipetes.....	18
4.3.	Procediment general de preparació de patrons de suspensions .....	18
4.3.1.	Fons de CMC .....	18
4.3.2.	Preparació suspensió mare de calcita .....	18
4.3.3.	Preparació de patrons a partir de dilució de la suspensió mare.....	19
4.3.4.	Blancs .....	19
4.3.5.	Mostres per ICP-OES.....	20
4.3.6.	Obtenció de calcita sonicada .....	20
<b>5.</b>	<b>PLA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>21</b>
5.1.	Estabilitat de les mostres.....	21
5.2.	Validació de mètodes .....	21
5.2.1.	Interval de linealitat .....	21
5.2.2.	Soroll .....	21
5.2.3.	Límit de detecció i quantificació .....	22
5.2.4.	Repetibilitat, reproductibilitat i exactitud .....	22
5.3.	Comparativa entre mètodes .....	22
5.4.	Influència de la mida de la partícula .....	23
<b>6.</b>	<b>RESULTATS I DISCUSSIÓ .....</b>	<b>24</b>
6.1.	Estabilitat de les mostres.....	24
6.2.	Intervals de linealitat .....	25
6.2.1.	Espectrofotòmetre.....	25
6.2.2.	Turbidímetre .....	25
6.2.3.	Intervals de linealitat .....	26
6.3.	Soroll .....	27
6.3.1.	Soroll pic a pic .....	27
6.3.2.	Soroll a partir de l'ordenada a l'origen .....	29
6.4.	Límit de detecció i quantificació.....	29
6.4.1.	Espectrofotòmetre.....	29

6.4.2.	Turbidímetre.....	30
6.4.3.	ICP-OES .....	30
6.4.4.	Límit de detecció a partir del soroll.....	31
6.5.	Repetibilitat .....	32
6.5.1.	Espectrofotòmetre .....	32
6.5.2.	Turbidímetre.....	33
6.5.3.	ICP-OES .....	34
6.6.	Reproductibilitat .....	34
6.6.1.	Espectrofotòmetre .....	34
6.6.2.	Turbidímetre.....	35
6.6.3.	ICP-OES .....	36
6.7.	Exactitud.....	36
6.7.1.	Espectrofotòmetre intradia.....	36
6.7.2.	Espectrofotòmetre interdia.....	37
6.7.3.	Turbidímetre intradia .....	38
6.7.4.	Turbidímetre interdia .....	38
6.7.5.	ICP-OES intradia .....	39
6.7.6.	ICP-OES interdia.....	39
6.8.	Comparació entre mètodes .....	40
6.8.1.	Espectrofotòmetre vs ICP-OES .....	40
6.8.2.	Turbidímetre vs ICP-OES.....	41
6.9.	Influència de la mida de la partícula .....	42
6.9.1.	Espectrofotòmetre .....	42
6.9.2.	Turbidímetre.....	44
6.9.3.	ICP-OES .....	44
<b>7.</b>	<b>ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL</b> .....	<b>45</b>
7.1.	Impacte del projecte en el medi ambient .....	45
7.2.	Impacte dels materials i reactius .....	45
7.2.1.	Partícules PM10.....	45
7.2.2.	CMC.....	45
7.2.3.	Dissolucions àcides .....	46
7.2.4.	Residus materials.....	46
7.3.	Impacte d'emissions .....	46
<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>49</b>	
<b>ANÀLISI ECONÒMICA</b> .....	<b>51</b>	

<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>56</b>
<b>ANNEX A</b>	<b>59</b>
A1. Calcita Slurry .....	59
A2. Calcita Micronitzada .....	61
A3. Calcita Sonicada .....	63
<b>ANNEX B</b>	<b>64</b>
A4. Nivell de dilució en ICP-OES.....	64
<b>ANNEX C</b>	<b>65</b>
A5. pH d'equilibri del sistema partícula-medi .....	65
<b>ANNEX D</b>	<b>66</b>
A6. Elecció de la longitud d'ona per espectrofotometria visible .....	66
<b>ANNEX E</b>	<b>67</b>
A7. Càlculs .....	67

## 1. Introducció

L'aigua subterrània és la font més abundant i disponible d'aigua dolça, seguida per llacs, embassaments, rius i zones humides. La contaminació del sòl i dels aqüífers està altament relacionada amb la disponibilitat de l'aigua subterrània com a recurs. Els episodis que afecten la contaminació del sòl indirectament afecten la qualitat de l'aigua subterrània i viceversa ([Mueller and Norwack, 2010](#)).

Els efectes de la contaminació de l'aigua subterrània són extensos. Les malalties en humans són un dels efectes més greus de la contaminació de l'aigua, especialment en països rurals encara en desenvolupament on el sanejament no hi és gaire present. Això pot causar milers de problemes de salut en l'àrea afectada. Una mitjana de set milions de persones als Estats Units emmalalteixen a causa de beure aigua contaminada cada any. La contaminació de l'aigua subterrània té com a resultats la manca de qualitat de l'aigua potable, pèrdua de subministraments d'aigua, degradament de sistemes d'aigua superficial, elevats costos de neteja, costos elevats per al subministrament alternatiu d'aigua i/o possibles problemes per la salut ([Pawari and Gawande, 2015](#)).

Les tecnologies de remediació convencionals de les aigües subterrànies i del sòl inclouen mètodes ex situ i mètodes in situ. El tractament de sòls i aigües subterrànies és generalment molt car, i els mètodes convencionals no sempre tenen èxit o cal un llarg període de temps perquè la remediació esdevingui efectiva ([Yao et al., 1971](#)).

En comparació amb les tècniques ex situ (on el sòl i/o l'aigua són extrets i transportats fora de l'emplaçament contaminat), les tècniques in situ tenen potencial per no només ser menys destructives amb el medi ambient, sinó també ser més econòmiques ([Karn et al., 2009](#)). Una d'aquestes tècniques in situ més recent involucra l'utilització de nanopartícules i micropartícules pel tractament del contaminant mitjançant una injecció just en la zona on es troba la contaminació. ([Tratnyek and Johnson, 2006](#)). Les nanopartícules suposen una manera més eficient d'eliminar els contaminants, però també un risc afegit, donat que les seves reduïdes dimensions poden alterar els nuclis de les cèl·lules dels teixits humans, vegetals i animals.

Actualment, les nanopartícules (NPs) també són utilitzades per diversos processos industrials i per la fabricació de molts productes comercials com, per exemple, additius alimentaris, protector solar, etc. ([Li et al., 2006](#)). Un cop utilitzats aquests productes amb NPs i partícules de superior grandària, un destí molt probable són les aigües residuals, que un cop depurades van a parar al medi amb una concentració de partícules encara important. La majoria de partícules que es troben en aigües, per tant una segona causa de l'aparició de micro i nanopartícules a l'aigua subterrània, és com a conseqüència no desitjada de l'alliberació al medi ambient de materials amb presència de nanopartícules com a contaminants.

Com a tercera via d'entrada de nanopartícules en l'aigua subterrània caldria considerar la presència de les micro i nanopartícules d'origen natural.

La calcita pot ser emprada, per exemple, com a agent precipitant de metalls, ja que en la seva presència els metalls poden precipitar en forma d'hidròxids i carbonats. Per ser un mineral es tractaria d'un material que pot provenir de les 3 vies anomenades, tot i que aquest projecte es centrarà en la part de tractament.

Per la utilització de NPs en la descontaminació d'aigües subterrànies, les NPs han de complir una sèrie de requisits: gran reactivitat, estabilitat alta i mobilitat fàcilment controlable.

En la introducció de partícules en el medi pel tractament d'aigües subterrànies, el procediment es pot separar en quatre fases:

- Estudis de caracterització del medi i les partícules previs a la injecció (reactivitat a escala de laboratori).
- Monitorització del moviment i la distribució de partícules durant la injecció. S'estudia si les partícules en suspensió arriben a la localització desitjada amb la concentració i l'estat requerits (reactivitat, estabilitat i mobilitat a escala de laboratori).
- Monitorització del transport per determinar si les partícules es mouen "bé" o són "renegades" al centre de l'àrea d'aplicació. Les concentracions baixes de NPs fa que augmentin els problemes per la detecció en la presència de col·loides (reactivitat, estabilitat i mobilitat a escala pilot).
- Comportament post injecció. Transformació i reactivitat de les partícules (escala real). Necessitat de reinjecció. ([Oughton et al., 2015](#))

Dins dels mètodes de laboratori es poden realitzar molts procediments. Com l'anàlisi d'aigua subterrània de mostres preses del lloc d'estudi i portades al laboratori. La mostra és analitzada amb mètodes de laboratori estàndards per conèixer la quantitat de contaminants i tests de reactivitat per conèixer quin tipus de NPs és necessari utilitzar per la descontaminació.

L'estabilitat de les suspensions de NPs és clau, com també ho és l'estudi de la sedimentació i la mesura de paràmetres com el potencial zeta. Com a resultat d'això pot ser necessària la incorporació d'additius dispersants per mantenir les NPs en suspensió. Les suspensions han de ser estudiades en termes de mobilitat com per exemple la realització de proves amb columnes de sorra.

Aquest projecte es pot encabir en la primera fase de les quatre esmentades anteriorment. L'interès ha estat l'estudi del transport i el destí de les partícules al trobar-se localitzades en aigües. Es proposa realitzar assatjos al laboratori analitzant suspensions creades a a partir de concentracions conegudes

de calcita per validar els mètodes d'anàlisi estudiats en la seva capacitat per la mesura de calcita present en suspensions aquoses.

## **1.1. Objectius del treball**

Els objectius d'aquest projecte es centren en l'obtenció de diversos paràmetres de qualitat com poden ser els límits de detecció i quantificació, l'interval de linealitat i la repetibilitat de les mesures entre altres per validar per la mesura de partícules en aigua els tres aparells que s'han emprat per l'elaboració del treball: espectrofotòmetre UV-visible, turbidímetre i ICP-OES. Així com un estudi comparant els aparells de mesura.

En el projecte s'ha intentat disminuir la grandària de les partícules emprades per passar de nivell micromètric a nivell submicromètric, el qual estaria proper al nivell nanomètric. Addicionalment, s'han realitzat proves per estudiar l'estabilitat de les suspensions creades i com la mida de la partícula pot afectar a les mesures de les mostres.

## **1.2. Abast del treball**

L'objectiu principal del projecte és el de validar que les tres tècniques són vàlides per la mesura de partícules suspeses en aigua. Per aquest motiu s'ha fet un estudi de validació de mètodes analítics que inclou la determinació del interval de linealitat amb cada aparell, el càlcul del límit de detecció de l'espectrofotòmetre utilitzant mesures del fons a més dels valors de límit de detecció i quantificació obtinguts per cada aparell a partir de mesures de suspensions de calcita amb concentracions baixes. S'ha volgut fer un anàlisi de la repetibilitat i la reproductibilitat de cada tècnica a més de l'exactitud d'aquestes.

Les suspensions estudiades han sigut creades al laboratori, per la qual cosa s'ha realitzat un estudi per determinar l'estabilitat dels patrons creats amb carboximetilcel·lulosa de sodi com a fons utilitzant l'espectrofotòmetre.

Els tres aparells emprats poden fer mesures molt diferents així que s'ha realitzat un estudi comparatiu entre ells.

Addicionalment, s'ha realitzat un estudi per determinar si el paràmetre de la grandària de la partícula pot afectar significativament a les mesures realitzades.

## 2. Fonament teòric

### 2.1. Espectrofotometria

L'espectrofotometria UV-visible ofereix la relació entre el poder de radiació i una longitud d'ona ( $\lambda$ ) espectral compresa entre els 190 nm i els 900 nm, mesurant la intensitat de la llum quan un feix lluminós passa a través de la mostra, de manera que aquesta absorbeix part de la radiació incident en aquest espectre i promou la transició dels electrons de valència cap a un estat excitat, transmetent un feix de menor energia radiant a la sortida. D'aquesta manera el detector mesurarà la transmitància ( $T$ ), que és la relació entre la intensitat incident ( $I_0$ ) i la que resta després de passar a través de la mostra ( $I$ ), equació 2.1. A partir de la transmitància es defineix l'absorbància ( $A$ ), equació 2.2. Aquesta es pot relacionar amb la constant d'absortivitat ( $a$ ), amb la distància que recorre la llum ( $B$ ) i la concentració de l'analit ( $C$ ) a partir de la llei de Lambert-Beer, equació 2.3.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (2.2)$$

$$A = aBC \quad (2.3)$$

Aquesta tècnica es basa en que cada mol·lècula de substància absorbeix o transmet llum sobre un cert rang de longituds d'ona, doncs l'energia ha de coincidir exactament amb l'energia necessària per la transició electrònica d'un nivell quàntic a un altre en l'espècie molecular considerada. És a dir, l'energia necessària per la transició electrònica és diferent per cada substància, el que farà que la longitud d'ona absorbida sigui diferent i característica. El fet de que la  $\lambda$  es trobi en el rang de l'UV-visible és el que fa que la substància tingui color depenent d'aquesta, doncs absorbeixen certes longituds d'ona de la llum blanca que incideix sobre elles deixant passar als nostres ulls les complementàries, és a dir, aquelles no absorbides. ([Willard et al., 1992](#))

L'espectrofotòmetre és un instrument que permet comparar la radiació absorbida o transmesa per una solució que conté una quantitat desconeguda de solut i una solució de referència.

En el cas d'aquest projecte, ni les mol·lècules de la dissolució ni les de les partícules de calcita utilitzades no absorbeixen radiació. Tot i configurar l'aparell com si es tractés d'una substància que absorbeix radiació, en realitat el que succeeix és que les partícules desvien i/o obturen la llum, ja que són sòlides, insolubles i opaques pel que fa que a més concentració de partícules menys llum arribi al detector.



## 2.2. Turbidimetria i nefelometria

La turbidimetria i la nefelometria són tècniques basades en la dispersió de la llum per partícules en suspensió en el si d'una dissolució. La diferència entre les dues tècniques és la manera de mesurar la llum dispersada. La turbidimetria mesura la disminució de la intensitat de la radiació emesa per la font després de travessar la dissolució de la mostra mentre que la nefelometria mesura la llum dispersada segons una direcció que forma un angle (generalment 90°) amb el raig incident. Aquesta diferència fa que la turbidimetria sigui més adequada per determinar concentracions relativament elevades de partícules en suspensió, mentre que per la mesura de concentracions molt baixes la nefelometria és l'opció més adequada, ja que fa capaç la diferenciació de petites quantitats de radiació davant d'un fons negre. (Skoog et al., 2008)

En termes generals, tot i que l'aparell de mesura s'anomena turbidímetre, es fa ús d'un nefelòmetre com indica la figura 2.1, extreta del manual d'instruccions de l'aparell.

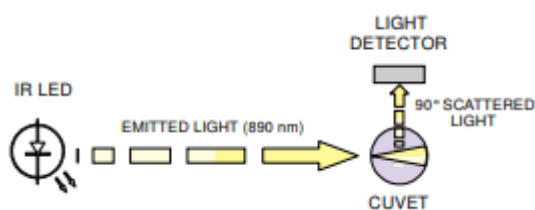


Figura 2.1. Disposició de la llum i el detector del nefelòmetre utilitzat. (Hanna Instruments, 1995)

L'aparell emprat per realitzar mesures de turbidimetria, en comptes de nefelometria, seria l'espectrofotòmetre en el rang de llum visible, ja que en aquest cas tant l'emissor de llum, la cubeta amb la mostra i el detector es troben en línia recta.

### 2.2.1. Turbidimetria

En turbidimetria es mesura la transmitància del feix de radiació primari relacionant el raig de llum incident en la mostra i la radiació després de travessar la cubeta tal i com es descriu en l'equació 2.1, ja que la relació és la mateixa que la utilitzada en espectrofotometria. La radiació transmesa es relaciona amb la concentració de la matèria en suspensió mitjançant una equació anàloga a la llei de Beer, equació 2.4. (Olsen, 1990)

$$S = \log \frac{I_0}{I} = kBC \quad (2.4)$$

On:

- S: "turbidància" deguda a la dispersió.
- $I_0$ : intensitat incident.
- I: intensitat que resta després de passar per la mostra.

- k: constant de proporcionalitat. Depèn de la mida i la forma de la partícula.
- B: camí òptic.
- C: concentració de la matèria en suspensió.

L'equació 3.4 només és vàlida quan es tracta de partícules petites.

### 2.2.2. Nefelometria

Tot i que a la turbidimetria és possible deduir una equació teòrica que relacioni la transmitància amb la concentració de les partícules en suspensió (equació 2.4), en nefelometria això no és possible degut a que la intensitat de la radiació dispersada depèn de les propietats de la suspensió i de l'angle i la geometria de l'instrument utilitzat. La relació entre la llum dispersada i la concentració de partícules en suspensió s'acostuma a establir empíricament i es pot representar de manera aproximada amb l'equació 2.5. Totes les mesures han de realitzar-se en condicions idèntiques. ([Olsen, 1990](#))

$$I_S = k_S I_0 C \quad (2.5)$$

On:

- $I_S$ : Intensitat de llum dispersada.
- $k_S$ : constant del sistema determinada empíricament.
- $I_0$ : intensitat incident.
- C: concentració de partícules en suspensió.

## 2.3. Espectroscòpia d'emissió atòmica amb font de plasma d'acoblament inductiu

L'espectroscòpia d'emissió atòmica amb font de plasma d'acoblament inductiu (ICP-OES) és una tècnica molt utilitzada actualment degut als múltiples avantatges que ofereix. El plasma és una mescla gasosa (argó) que condueix l'electricitat i conté un alt percentatge d'ions, que posseeixen càrrega neta zero.

Un dels avantatges de l'ICP-OES és que degut a les altes temperatures assolides pel plasma (~10000 K) genera un menor nombre d'interferències. Per altra banda, es poden obtenir espectres per la majoria d'elements utilitzant les mateixes condicions d'excitació, és a dir, es poden analitzar simultàniament els espectres de diversos elements. A més, aquesta tècnica proporciona nivells de detecció baixos, fins i tot traces i una senyal estable i reproducible.

La tècnica consisteix en l'excitació de les mostres fins al seu estat de plasma, de manera que els àtoms arribin a un estat excitat passant després al seu estat fonamental emetent l'energia absorbida.

Aquesta energia emesa és la que es detecta, doncs té una freqüència (longitud d'ona) característica de cada element, i la seva intensitat és proporcional a la concentració del mateix. La mostra es succiona amb ajuda d'una bomba peristàtica, que la porta fins al nebulitzador, allà la dissolució es transforma en fines gotes (*spray*) per afavorir a continuació la formació de plasma. Per la nebulització s'utilitza gas argó a alta pressió, el que fa que la mostra surti en forma d'*spray*.

La mostra nebulitzada és arrastrada fins la flama, en la qual es genera el plasma. Com la temperatura necessària és de l'ordre de 9000 K, l'energia requerida per formar-la s'aporta mitjançant una bobina conductora amb la que es generen radiofreqüències, que fan que l'argó passi a un estat de plasma, juntament amb els components de la mostra.

La detecció de la radiació emesa pels diferents elements es fa mitjançant un espectròmetre de xarxa d'escala. Consta d'un prisma de fluorur de calci que selecciona la radiació que arriba a la xarxa on les diferents radiacions són separades per cada element segons la longitud d'ona d'emissió.

Per la determinació analítica, s'ha d'escollir la longitud d'ona a la qual cada element emet més energia, però en funció dels elements que l'acompanyen en la mostra, per evitar interferències espectrals. La quantificació es fa en funció de la intensitat de les línies d'emissió de cada element. ([Lagos, 2016](#))

### 3. Validació de mètodes analítics

#### 3.1. Interval de linealitat

L'interval de linealitat es defineix com l'àmbit comprès entre la menor i major concentració d'analit en la mostra (incloent-les) per les quals s'ha demostrat que el procediment analític té el nivell adequat de precisió, exactitud i linealitat. En aquest interval els resultats són directament proporcionals a la concentració de la mostra.

En el projecte s'utilitza la regressió lineal per a mínims quadrats. Es busca un model amb el que predir el comportament de la variable dependent ( $\hat{y}_i$ ), en aquest cas l'absorbància, en funció de la independent ( $x_i$ ), que en aquest projecte és la concentració, com el descrit a l'equació 3.1.

$$\hat{y}_i = b + mx_i \quad (3.1)$$

L'error ( $e$ ) en la predicció ve donat per la diferència entre en valor predit i el valor calculat a partir de la recta, equació 3.2.

$$e_i = y_i - \hat{y}_i \quad (3.2)$$

Aquest error s'anomena error residual i es calcula fent la suma dels quadrats dels errors per als  $n$  punts de la recta obtenint així la suma dels quadrats dels residuals (SQR), equació 3.3.

$$SQR = \sum_{i=1}^n (e_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.3)$$

L'objectiu és trobar l'interval on aquest error sigui el menor possible, així que es busca el mínim SQR sense que aquest segueixi cap tendència

En cas de fer l'ajust amb una regressió, el coeficient a tenir en compte és el de correlació ( $R$ ), aquest determina la relació entre dues variables i es calcula com es mostra a l'equació 3.4. Es considerarà que es tracta d'un interval lineal quan  $R^2 > 0,99$ . El coeficient de correlació està comprès entre -1 i 1. ([Beltrán et al., 2000](#))

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (3.4)$$

#### 3.2. Soroll

El soroll està compost per informació aliena a l'analit i, per tant, no desitjada. En aquest projecte el soroll pot estar causat pel fons de la dissolució compost per aigua destil·lada i carboximetilcel·lulosa de sodi.

Per calcular el límit de detecció del soroll, una opció és calcular el soroll pic a pic com a diferència del senyal en un interval determinat com es mostra a l'equació 3.5.

$$S_{pp} = |\text{Valor màxim} - \text{Valor mínim}| \quad (3.5)$$

Una altra opció per calcular el soroll és definir-lo a partir de la desviació estàndard de l'ordenada a l'origen obtinguda per regressió, com es mostra a l'equació 3.6.

$$S_{00} = 3 \cdot s_b \quad (3.6)$$

On:

- $S_{pp}$ : Soroll de pic a pic.
- $S_{00}$ : Soroll a partir de l'ordenada a l'origen.
- $s_b$ : Desviació estàndard de l'ordenada a l'origen.

### 3.3. Límits de detecció i quantificació

#### 3.3.1. Límit de detecció basat en regressió

Segons la Unió Internacional de Química Pura i Aplicada (IUPAC, 1975) es defineix el Límit de Detecció com un número expressat en unitats de concentració (o quantitat) d'una substància que pot determinar-se com estadísticament diferent del blanc analític.

En aquest projecte s'ha calculat el límit de detecció a partir de la recta de calibratge.

Primer, s'ha de calcular  $y_c$  mitjançant la equació 3.7.

$$y_c = b + k_D s_b \quad (3.7)$$

On:

- $b$ : Ordenada a l'origen.
- $s_b$ : Desviació estàndard de l'ordenada a l'origen.
- $k_D$ : Coeficient que depèn del paràmetre  $\alpha$ , defineix la probabilitat d'error. S'utilitza un valor de  $\alpha=0,0014$ , pel qual  $k_D=3$ .

Un cop obtingut aquest valor es pot calcular el límit de detecció (LoD) amb l'equació 3.8, utilitzant  $S_{00}$ .

$$LoD = \frac{y_c - b}{m} = \frac{3s_b}{m} = \frac{S_{00}}{m} \quad (3.8)$$

On:

- $m$ : Pendent de la recta de calibratge.

### 3.3.2. Límit de quantificació basat en regressió

El límit de quantificació es defineix com un paràmetre de qualitat que indica la capacitat d'un procediment de mesura químic de quantificar adequadament la concentració d'analit.

S'utilitza el mateix mètode que per la determinació del límit de detecció, és a dir, el primer pas és també l'equació 3.7 amb l'única diferència que en aquest cas s'utilitza un valor de  $k_D=10$ .

Per la qual cosa, el límit de quantificació (LoQ) es calcula amb l'equació 3.9.

$$LoQ = \frac{y_C - b}{m} = \frac{10s_b}{m} \quad (3.9)$$

### 3.3.3. Límit de detecció basat en soroll pic a pic

Un cop calculat el soroll de pic a pic es procedeix a calcular el límit de detecció a partir del soroll (LoN) amb l'equació 3.10.

$$LoN = \frac{2S_{pp}}{m} \quad (3.10)$$

On:

- $S_{pp}$ : Soroll de pic a pic.
- $m$ : Pendent de la recta.

## 3.4. Repetibilitat

La repetibilitat és el grau de concordança que existeix entre els resultats obtinguts independentment utilitzant el mateix mètode, el mateix material i en les mateixes condicions. Significant això que les mesures les ha realitzat la mateixa persona, en el mateix aparell, al mateix laboratori i en el mateix dia.

El paràmetre emprat per quantificar la repetibilitat és el coeficient de variació dels factors de resposta (CV) obtinguts cada dia (intradia), calculat com es mostra a l'equació 3.11. Genèricament es fan mesures de 3 valors 3 dies diferents.

$$CV(\%) = \frac{s_y}{\bar{y}} \cdot 100 \quad (3.11)$$

On:

- $\bar{y}$ : Mitjana de les mesures
- $s_y$ : Desviació estàndard de les mesures.

### 3.5. Reproductibilitat

La reproductibilitat és el grau de concordança que existeix entre els resultats obtinguts independentment utilitzant el mateix mètode de presa de mostra amb condicions diferents. Significant això que les mesures les realitzen persones diferents, en aparells diferents, en diferents laboratoris i en dies diferents. El paràmetre emprat per quantificar la reproductibilitat és el coeficient de variació dels factors de resposta (CV) obtinguts, calculat com es mostra a l'equació 3.11.

Per les condicions en les que s'ha realitzat l'experiment, no ha sigut possible realitzar les mesures amb aparells diferents ni per persones diferents. La reproductibilitat en aquest projecte s'avaluarà com paràmetres de qualitat interdia amb el mateix aparell i analista.

### 3.6. Exactitud

L'exactitud es defineix com la diferència entre el valor obtingut i el valor real. En aquest estudi el valor real s'interpreta com la mitjana de les mesures obtingudes. L'exactitud es mesurarà intra dia (a partir de les mesures diàries) i interdia (a partir de les mesures de diferents dies). Aquest paràmetre es calcula amb l'equació 3.12.

$$E(\%) = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Valor real}}{\text{Valor real}} \cdot 100 \quad (3.12)$$

## 4. Materials i mètodes

En aquest apartat es mencionen tots els reactius, aparells i material de laboratori que han sigut necessaris en la realització d'aquest projecte.

### 4.1. Reactius

#### 4.1.1. Calcita

- Calcita micronitzada (CaCO<sub>3</sub>): La calcita utilitzada en la majoria del procediment experimental és la micronitzada de Reverté, la qual conté un 36,5% de calci. En analitzar-la també s'ha trobat un 0,17% de magnesi en la seva composició.
- Calcita Slurry (CaCO<sub>3</sub>): Per una experiència en el projecte en la qual s'ha estudiat la influència de la mida de la partícula en la mesura, s'ha emprat la calcita Slurry de Reverté de 48 µm de diàmetre.
- Calcita micronitzada (CaCO<sub>3</sub>): S'ha preparat a partir de la calcita micronitzada segons es descriu a l'apartat 4.3.6.

En l'Annex A es poden observar granulometries dels tres tipus de calcita emprats.

#### 4.1.2. Altres Reactius

- Carboximetilcel·lulosa de sodi (CMC): Aquest reactiu s'ha emprat com a dispersant en les dissolucions de calcita. La CMC utilitzada és de la marca Sigma-Aldrich.
- Àcid clorhídric (HCl): L'àcid és al 37% en massa de la marca Scharlau. Ha sigut utilitzat per dur a terme la digestió dels patrons de calcita.
- Patró de 1000 mg/l de calci: CaCO<sub>3</sub> en HNO<sub>3</sub> 2%. Marca Scharlau. Ha sigut utilitzat per analitzar les mostres en ICP-OES.
- Aigua desionitzada: Aigua tractada amb la màquina de la marca Merck Millipore model Helix 70.

## 4.2. Aparells

### 4.2.1. Agitador

Durant tot el projecte s'ha utilitzat un agitador de la marca IKA model Ultra Turrax T18 digital, el qual permet una agitació que vas des de les 3000 rpm fins a les 10000 rpm. S'ha emprat per mantenir en condicions d'estabilitat les suspensions i per proporcionar una bona interacció entre les fases sòlides i



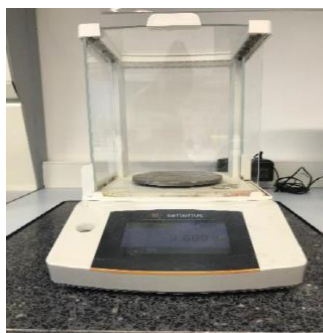
líquides de les dissolucions. A la Figura 4.1 s'aprecia el muntatge que es va realitzar amb un peu de suport per mantenir l'agitador fixe amb una plataforma regulable per portar les dissolucions a l'altura de l'agitador.



**Figura 4.1.** Agitador. IKA, Ultra Turrax T18.

#### **4.2.2. Balança Analítica**

Durant el projecte s'ha emprat una balança analítica de la marca Sartorius model Secura com la que es mostra a la Figura 4.2 que ofereix una resolució de 0,001 g i s'ha utilitzat al llarg del projecte per realitzar pesatges dels reactius sòlids que s'han usat.



**Figura 4.2.** Balança analítica. Sartorius, Secura.

#### **4.2.3. Bany d'ultrasons**

Per tal d'aconseguir calcita sonicada a partir de la micronitzada s'ha emprat un aparell d'ultrasons que es mostra a la Figura 4.3 de la marca ATU model ATM-1,5 LCD. També s'ha fet servir per sonicar dissolucions de calcita per estudiar la influència de la mida de partícula. Compta amb una freqüència d'uns 40 kHz.



**Figura 4.3.** Bany ultrasons. ATU, ATM-1,5 LCD.

#### 4.2.4. Centrifugadora

En el projecte s'ha emprat una centrifugadora de la marca J.P. Selecta model Centonic-BLT, que es representa a la Figura 4.4, per aconseguir separar fases sòlides i líquides. S'ha utilitzat un programa de 10 minuts a 4000 rpm per facilitar la sedimentació del sòlid.



**Figura 4.4.** Centrifugadora. J.P Selecta, Centonic-BLT.

#### 4.2.5. Estufa

Al projecte s'ha emprat una estufa de la marca Hoberal model Digitheat, que es mostra a la Figura 4.5, per assecar la calcita sonicada humida en l'obtenció de la calcita sonicada. En la utilització de l'estufa es va programar per una temperatura de 60°C durant 10 hores.



Figura 4.5. Estufa. Hobersal, Digitheat.

#### 4.2.6. Espectrofotòmetre UV-VIS

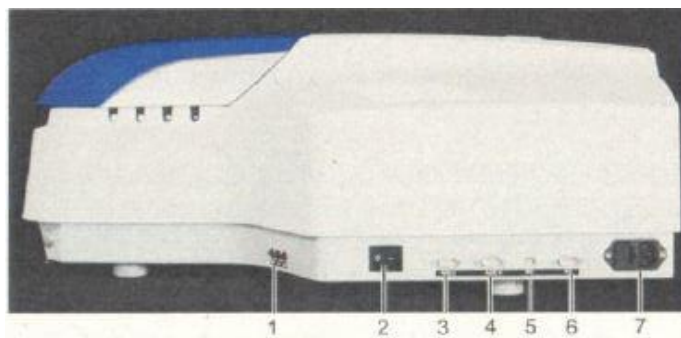
Durant la realització del projecte es van emprar dos espectrofotòmetres:

- Per realitzar estudis preliminars d'estabilitat es van realitzar proves amb un espectrofotòmetre UV-visible de la marca Shimadzu model UV-1603 com el que es mostra a la Figura 4.6. Aquest aparell consta de dos portacubetes, una per posar-hi la cubeta amb la referència i un altre per la cubeta amb la mostra a analitzar. Es va escollir no utilitzar aquest espectrofotòmetre perquè no era possible extreure-hi les dades obtingudes fàcilment.



Figura 4.6. Espectrofotòmetre UV-VIS. Shimadzu, UV-1603.

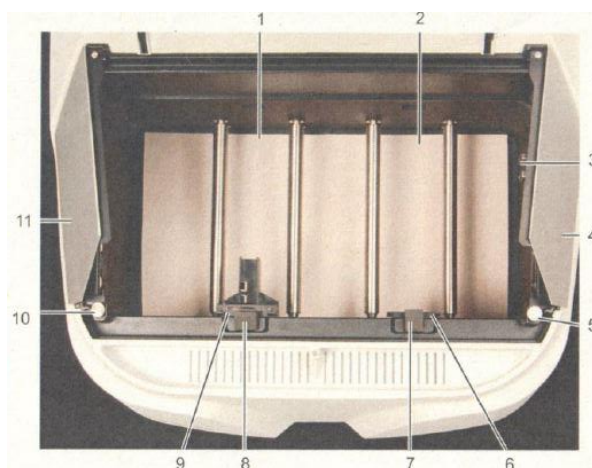
- En la majoria del projecte es va emprar un espectrofotòmetre de la marca Analytikjena model SPECORD 200 PLUS. S'ha utilitzat per analitzar mitjançant llum visible totes les suspensions amb calcita. A la Figura 4.7 s'hi mostren les parts exteriors més importants. La màquina permet mesures a diverses longituds d'ona, però durant el projecte totes les mesures s'han realitzat a 800 nm.



**Figura 4.7.** Exterior de l'espectrofotòmetre. Analytikjena, SPECORD 200 PLUS.

1. Llums indicadores d'estat. 2. Interruptor principal. 3. Connexió pel control del portacubetes termostatitzat. 4. Connexió pel control d'un segon portacubetes termostatitzat. 5. Connexió USB per l'ordinador. 6. Connexió RS 232. 7. Connector femella per la connexió amb la xarxa i portafusibles.

A la Figura 4.8 es poden apreciar les parts més rellevants de l'interior de l'espectrofotòmetre.

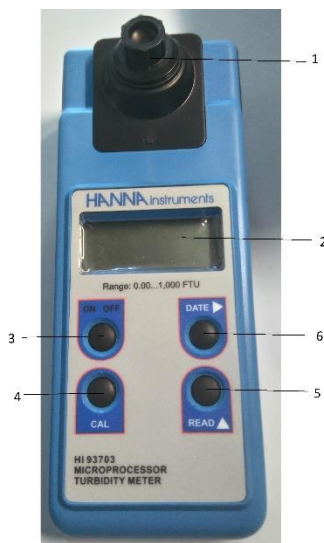


**Figura 4.8.** Interior de l'espectrofotòmetre. Analytikjena, SPECORD 200 PLUS.

1. Recorregut del feix de mesura. 2. Recorregut pel feix de referència. 3. Connexions per accessoris elèctrics. 4. i 11. Peces laterals desmuntables 5. i 10. Cargols de fixació per les peces laterals. 6. i 9. Plaques pel muntatge dels portacubetes. 7. i 8. Compartiments per les cubetes amb mostres difusores.

#### 4.2.7. Turbidímetre

Durant el projecte s'ha utilitzat un turbidímetre de la marca Hanna Instruments model HI 93703 com el que es mostra a la Figura 4.9.

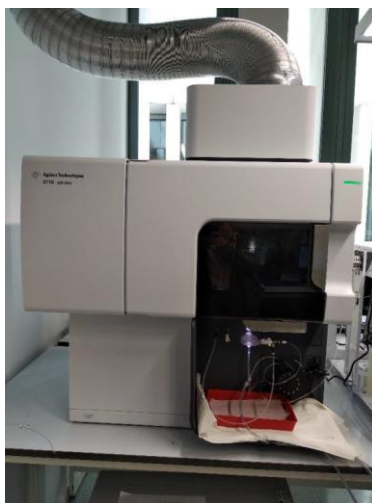


**Figura 4.9.** Turbidímetre. Hanna Instruments, HI 93703.

1. Orifici per la cubeta. 2. Pantalla LCD (Liquid Crystal Display). 3. Tecla ON/OFF. 4. Tecla CAL , per entrar en mode calibratge. 5. Tecla READ/ ↑, per realitzar la mesura i ajustar el dia (dia i mes) de l'última calibratge. 6. Tecla DATE/ ⇒, per visualitzar el dia de la calibratge i per confirmar el valor del dia i del mes de l'última calibratge.

#### 4.2.8. ICP-OES

Durant el projecte per analitzar patrons amb la tècnica d'ICP-OES s'ha emprat un aparell de la marca Agilent Technologies model 5110, com el que es mostra a la Figura 4.10. Aquest equipament es troba a les instal·lacions del Centre Multiescala de l'UPC i ha sigut manipulat per un tècnic especialitzat.



**Figura 4.10.** ICP-OES. Agilent Technologies, 5110.

#### 4.2.9. pH-metre

El pH-metre utilitzat durant el projecte per determinar el pH de les dissolucions de CMC i calcita és de la marca Crison model GLP-22, Figura 4.11.



Figura 4.11. pH-metre. Crison, GLP-22.

#### 4.2.10. Pipetes

Al llarg del projecte s'han utilitzat pipetes automàtiques de la marca Brand model Transferpette S. S'han emprat 3 pipetes amb capacitat diferent, de 5000, 1000 i 200  $\mu\text{l}$ . Es va decidir la utilització d'aquest tipus de pipetes envers les aforades perquè permeten pipetejar volums molt petits amb gran precisió i resolució.

### 4.3. Procediment general de preparació de patrons de suspensions

#### 4.3.1. Fons de CMC

Per preparar el fons es pesa la CMC directament. En el recipient que s'emprarà per preparar el fons s'hi aboca el volum d'aigua ionitzada desitjat i es manté en agitació constant entre 7000 i 8000 rpm perquè hi hagi celeritat suficient per homogeneïtzar el màxim possible la dissolució però controlant que el vòrtex no agafi massa aire. S'afegeix poc a poc la carboximetilcel·lulosa de sodi i es continua agitant durant aproximadament 30 minuts perquè quedi una mescla homogènia. Un cop feta la mescla es deixa reposar durant una hora sense agitació perquè augmenti l'estabilitat de les posteriors dispersions. Aquesta dissolució s'utilitza com a fons de tots els patrons.

#### 4.3.2. Preparació suspensió mare de calcita

Un cop reposada la dissolució de CMC es torna a posar en agitació constant a una velocitat similar amb la qual s'ha preparat el fons i s'afegeix la calcita, mesurada per pesada directa, deixant agitar durant mínim 15 minuts. Quan es prenen mostres de la dissolució, es fa sense deixar d'agitar.

### 4.3.3. Preparació de patrons a partir de dilució de la suspensió mare

Com a procediment general es preparen 500 ml de dissolucions mare, amb la excepció de mostres puntuals d'una concentració concreta en les quals es preparen 100 ml o 50 ml de la dissolució desitjada per no fer un ús innecessari dels reactius. En tots els patrons es preparen dilucions de 5 ml en un volum major del dissolvent.

Habitualment es preparen dissolucions concentrades que es dilueixen posteriorment per prendre mostres a concentracions més baixes sense haver de preparar dissolucions noves. A la Figura 4.12 es mostra un diagrama de flux del procediment a seguir per preparar els patrons.

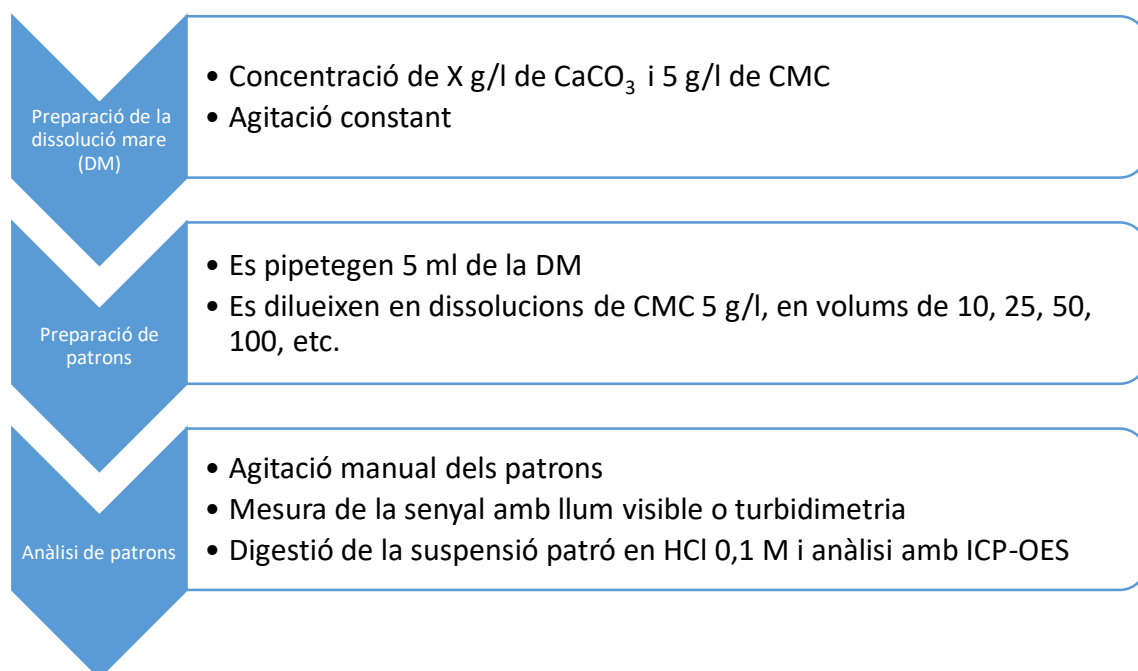


Figura 4.12. Procediment general de preparació de patrons.

### 4.3.4. Blancs

Es van utilitzar com a blanc aigua desionitzada i dissolucions de carboximetilcel·lulosa de sodi amb concentracions de 5 g/l, que és la concentració utilitzada per les dissolucions de carbonat de calci.

Els resultats no variaven significativament comparant els blancs de referència, per la qual cosa es va determinar la utilització d'aigua desionitzada al haver-hi una major disponibilitat i pel fet de que la preparació de diverses mostres de carboximetilcel·lulosa de sodi es pogués preparar en diferents dies no alterés les mesures.

#### 4.3.5. Mostres per ICP-OES

En el cas de que un patró s'hagi d'analitzar amb ICP-OES la mostra ha de ser sotmesa a uns passos previs abans de l'anàlisi.

Primer de tot, s'ha de preparar àcid clorhídric 0,1 M a partir de l'àcid clorhídric al 37% de Scharlau. Per això s'afegeixen 3,056 ml d'àcid en 1 l d'aigua desionitzada.

Es digereix la mostra a analitzar en l'àcid 0,1 M utilitzant un matràs de 25 ml volum, com s'explica a l'Annex B, el procediment habitual és pipetejar 5 ml del patró, excepte quan es vol analitzar una mostra prèviament analitzada per espectrofotometria o turbidimetria, ja que en aquest cas el volum de les cubetes d'aquests aparells condiona la quantitat de patró analitzat. Quan la mostra és analitzada per espectrofotometria el volum analitzat serà 4 ml i en el cas de la turbidimetria és de 10 ml. S'introdueix la mostra a analitzar en el matràs i s'enrasa amb àcid clorhídric 0,1 M.

Per no fer malbé la màquina és necessari filtrar la mostra abans d'analitzar-la, per això s'utilitzen filtres de 0,45 µm.

Els resultats de l'anàlisi s'expressen en ppm de calci, tenint en compte que la calcita emprada en el projecte compta amb un 36,5% de calci, el càlcul per expressar els resultats en grams de calcita és el següent:

$$\frac{X \text{ mg Ca}^{2+}}{L} \cdot \frac{100 \text{ mg CaCO}_3}{36,5 \text{ mg Ca}^{2+}} = \frac{2,74X \text{ mg CaCO}_3}{L}$$

#### 4.3.6. Obtenció de calcita sonicada

En l'estudi de la influència de la mida de la partícula s'ha emprat la calcita sonicada. La calcita sonicada va ser obtinguda a partir de la calcita micronitzada.

1. Es mesuren 5 g de calcita micronitzada per pesada directa.
2. Es dissol la calcita pesada en 200 ml d'aigua desionitzada.
3. Es sotmet la dissolució a ultrasons durant 30 minuts a una freqüència de 40 kHz.
4. S'aboca la dissolució en 4 tubs de 50 ml de volum i se sotmeten a centrifugació fins que tota la calcita quedi dipositada al fons dels tubs.
5. Amb una pipeta Pasteur s'elimina la majoria de l'aigua sobrant.
6. Utilitzant una espàtula es recull la calcita humida i es diposita en una càpsula de porcellana.
7. S'introdueix la càpsula en una estufa a 60°C durant 10 hores.
8. Un cop eliminada l'aigua, s'esmicola la calcita amb el morter d'àgata.



## 5. Pla experimental

### 5.1. Estabilitat de les mostres

Per determinar la concentració de carboximetilcel·lulosa de sodi requerida per preparar les mostres estables es van preparar diverses dissolucions de 100 ml amb la mateixa concentració de calcita, 1 g/l, i concentracions diverses de carboximetilcel·lulosa de sodi que anaven augmentant en 0,5 g/l respecte a l'anterior des de 0 g/l fins a 3 g/l i, finalment, amb una concentració de 5 g/l.

Es va establir la concentració màxima com a 5 g/l, ja que s'observaven problemes de solubilitat a concentracions més elevades.

El comportament respecte al pH de les suspensions apareix a l'Annex C, on els resultats mostren un valor de pH constant.

### 5.2. Validació de mètodes

#### 5.2.1. Interval de linealitat

En el cas de l'espectrofotometria visible i de la turbidimetria s'han realitzat mesures preparant dissolucions mare concentrades i diluint-les per prendre valors en concentracions diverses. En molts casos s'han pres mesures utilitzant petits volums de la mateixa suspensió mare.

En el cas de l'ICP-OES l'interval de linealitat va ser proporcionat per la persona encarregada de manipular l'aparell, la qual va establir que amb els patrons de referència utilitzats podien analitzar mostres amb concentracions d'entre 0,1 ppm i 200 ppm de calci però que per obtenir mesures el més acurades possibles les concentracions de les mostres havien de estar incloses entre 1 ppm i 100 ppm de calci o, el que és el mateix, entre 2,74 mg/l i 274 mg/l de calcita. Per poder fer mesures de mostres amb concentracions superiors es van realitzar dilucions amb aigua i amb àcid clorhídric.

#### 5.2.2. Soroll

Per la mesura del soroll només s'han dut a terme mesures amb l'espectrofotòmetre. En aquest estudi s'ha mesurat la senyal de diverses mostres amb diverses concentracions de CMC durant 900 segons. Aquestes mesures s'han realitzat en mostres sense presència de calcita, ja que la finalitat era la mesura de l'absorbància del fons de les dissolucions.

Les concentracions de CMC emprades són 0 g/L, 0,025 g/l, 0,05 g/l, 0,1 g/l, 0,2 g/l i 5 g/l.

### 5.2.3. Límit de detecció i quantificació

En el cas de l'espectrofotometria visible s'han mesurat diverses mostres de concentració baixa en calcita, per determinar la concentració mínima de calcita per la qual s'obté una relació lineal entre la concentració de la mostra i el senyal obtingut. Per determinar el límit de detecció i quantificació, s'han preparat diverses mostres de dissolucions de carbonat de calci amb una concentració màxima de 10 g/l.

Pel que respecta al turbidímetre, s'han fet diverses mesures amb concentracions baixes d'analit per determinar un límit de detecció i pel límit de quantificació s'han preparat mostres amb una concentració màxima de 0,5 g/l degut a la limitació de l'aparell.

En el cas de l'ICP-OES, el rang de mesura venia establert per rectes fetes amb anterioritat al projecte que marcaven marges de 1 ppm i 100 ppm de calci com a límits inferior i superior respectivament.

### 5.2.4. Repetibilitat, reproductibilitat i exactitud

En el cas de l'espectrofotometria visible s'han preparat tripletes, tres mostres cada dia en tres dies diferents, amb concentracions de 0,5 g/l i 0,05 g/l de calcita. S'han utilitzat les mesures d'aquestes 9 mostres per analitzar les variacions de senyal mesurades intradia i interdia.

En el cas del turbidímetre es van realitzar dos mesures intradia preparant suspensions de 0,5 g/l i 0,05 g/l de calcita per analitzar la repetibilitat de l'aparell. Per l'estudi de la reproductibilitat es van realitzar mesures de mostres en tres dies diferents amb les mateixes concentracions que per les dissolucions utilitzades per repetibilitat.

En el cas de l'ICP-OES, ja que no es tenia tanta accessibilitat a l'aparell, es van realitzar mostres intradia de 0,5 g/l i 0,05 g/l de calcita partint de patrons de la mateixa concentració i diluint-les en major o menor mesura ja que es van utilitzar les mateixes mostres per determinar diferents paràmetres, aquestes mostres només es van realitzar un dia. Es van realitzar mostres interdia, una mostra de cada concentració per dia, amb les mateixes concentracions que amb les mostres intradia.

En tots els casos, les mesures preses pel càlcul de la repetibilitat i la reproductibilitat van ser utilitzats posteriorment per calcular l'exactitud.

## 5.3. Comparativa entre mètodes

Amb la finalitat de conèixer la quantitat més exacta possible de calcita present en les dissolucions, s'han analitzat amb ICP-OES les mostres que prèviament s'han analitzat mitjançant espectrofotometria o turbidimetria. Es van realitzar dissolucions de 0,5 g/l i 0,05 g/l.

Amb la finalitat de que la comparativa fos el més acurada possible, les mostres analitzades amb ICP-OES són les mateixes que havien sigut estudiades amb l'espectrofotòmetre i amb el turbidímetre. En el cas de l'espectrofotòmetre, la cubeta té una capacitat de 4 ml els quals són posteriorment digerits amb 21 ml d'àcid clorhídric per l'anàlisi amb l'ICP-OES. En el cas del turbidímetre, la cubeta té una capacitat de 10 ml els quals van ser digerits amb 15 ml d'àcid clorhídric. En els dos casos el volum d'àcid va estar designat per la utilització de matrassos de 25 ml per realitzar les digestions.

#### **5.4. Influència de la mida de la partícula**

En aquest estudi s'han utilitzat partícules de tres mides diferents, la calcita micronitzada, que és la mida que s'ha utilitzat per tota la resta de proves, la calcita slurry, que presenta un diàmetre de partícula superior al de la micronitzada i, per últim, s'ha sotmès la calcita micronitzada a un tractament amb ultrasons amb la finalitat de reduir la mida de la partícula que s'explica al capítol 4.3.6.

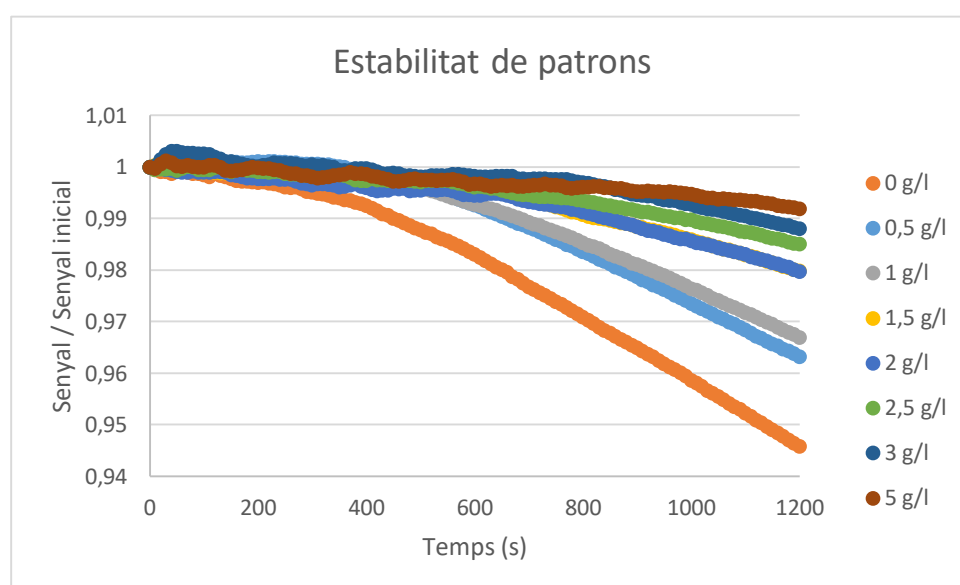
Tant la calcita micronitzada, la slurry i la sonicada, després del tractament, es van mesurar per pesada directa. Es van analitzar les suspensions mitjançant l'espectrofotòmetre i l'aparell d'ICP-OES, es va descartar l'ús del turbidímetre en aquest estudi degut a la poca precisió i exactitud de l'aparell observada durant la realització d'aquest projecte.

En l'estudi amb l'espectrofotòmetre es van estudiar concentracions de 0,1 g/l, 0,2 g/l, 0,5 g/l i 1 g/l. En el cas de l'ICP-OES, per la poca disponibilitat de l'aparell, es van analitzar només mostres amb una concentració de 0,5 g/l.

## 6. Resultats i discussió

### 6.1. Estabilitat de les mostres

A la Figura 6.1 es mostra com varia l'absorbància a 800 nm de mostres amb diferent concentració de CMC durant 20 minuts, s'observa que la tendència és que la senyal disminueixi en el temps. Aquesta prova es va realitzar amb espectrofotometria visible. A l'Annex D es mostra un espectre de la calcita per estudiar el comportament d'aquesta a diferents longituds d'ona, utilitzat per escollir el valor de 800 nm.



**Figura 6.1.** Senyal UV-VIS entre la senyal inicial de les diverses mostres durant 20 minuts.

A la Taula 6.1. es mostra la desviació estàndard de la senyal de les mostres. Es pot veure que tant a la desviació estàndard com en el cas de la desviació estàndard entre la mostra inicial ( $M_0$ ), en tots els casos estudiats el valor disminueix de manera inversament proporcional a la concentració de CMC. La mostra on s'observa una menor desviació estàndard és la de concentració 5 g/l, és a dir, la senyal al llarg del temps és més estable, així que es decideix utilitzar aquesta concentració de carboximetilcel·lulosa de sodi.

**Taula 6.1.** Desviació estàndard de mostres amb diferent concentració de carboximetil cel·lulosa de sodi.

Concentració	0 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l	2,5 g/l	3 g/l	5 g/l
Desviació estàndard (s)	2,20E-02	1,71E-02	1,38E-02	7,76E-03	7,04E-03	5,75E-03	5,10E-03	2,91E-03
s/ $M_0$	1,69E-02	1,22E-02	1,06E-02	5,98E-03	5,66E-03	4,37E-03	3,87E-03	2,25E-03

## 6.2. Intervalls de linealitat

### 6.2.1. Espectrofotòmetre

A una longitud d'ona de 800 nm s'han fet mesures de mostres amb concentracions de calcita que varien des de 0,005 g/l fins a 10 g/l. S'ha mesurat les mostres en el temps, obtenint dades de les dissolucions en el temps inicial i als 10, 20 i 30 minuts d'haver començat la mesura. A la Figura 6.2 es veuen representats els valors de les quatre mesures de cada dissolució versus la concentració. Es pot apreciar com la diferència entre les quatre mesures a diferent temps no és significativa a concentracions elevades però sí s'aprecia variabilitat en les mesures de les concentracions inferiors. Les majors diferències es noten entre els temps de 10 i 20 minuts, per la qual cosa s'estableix un temps de mesura de 15 minuts pels patrons, ja que tant als valors obtinguts en aquesta prova com als obtinguts a la mesura de 5 g/l de concentració de CMC que es representen a la Figura 6.1 s'observa que és aproximadament el temps quan comença a disminuir la senyal.

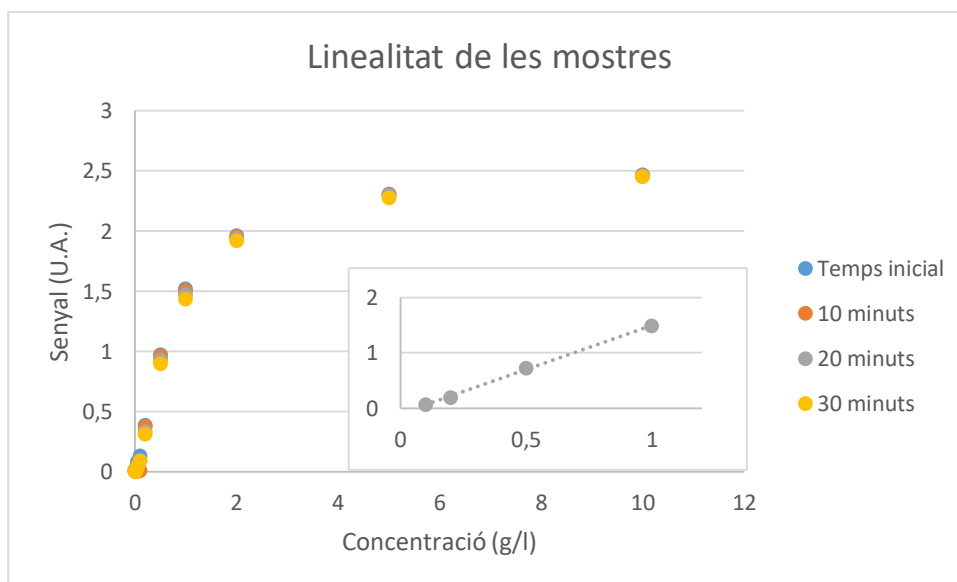


Figura 6.2. Senyals a diferent temps vs concentració de les mostres.

A primera vista ja es pot observar com la relació en tot l'interval no es lineal. Un cop analitzades les dades s'ha determinat que el límit inferior de l'interval de linealitat és 0,05 g/l i el límit superior és 1 g/l, el qual es representa a la miniatura de la Figura 6.2. La manca de linealitat a concentracions elevades pot ser deguda a aglomeració o interacció entre partícules que disminuiria la sensibilitat.

### 6.2.2. Turbidímetre

El turbidímetre té un rang de mesura d'entre 0 i 1000 FTU, la qual cosa restringeix l'interval de linealitat. La concentració màxima que s'ha pogut mesurar és 0,5 g/l, ja que qualsevol patró amb una

concentració superior excedia els 1000 FTU i, per tant, no és quantificable. La concentració mínima que es va mesurar va ser de 0,005 g/l. Com s'observa en la Figura 6.3, tot l'interval mesurat segueix una relació lineal, fent una regressió s'obté una  $R^2=0,9965$ . Per la qual cosa s'estableix que el límit inferior de l'interval de linealitat és 0,005 g/l i el superior és 0,5 g/l.

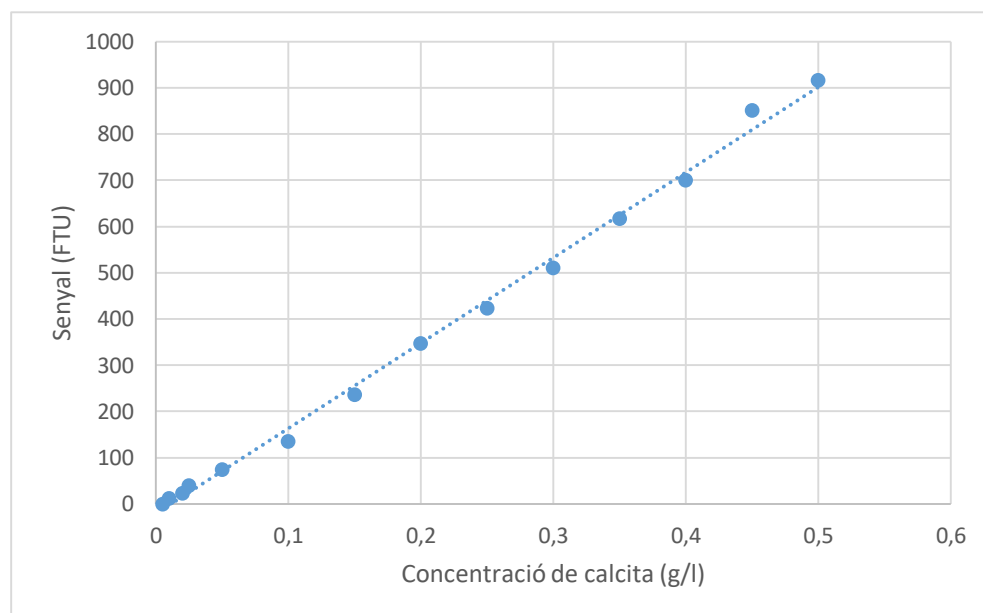


Figura 6.3. Senyal (FTU) vs concentració (g/l)

### 6.2.3. Intervals de linealitat

L'interval de linealitat per ICP-OES ha sigut donat per rectes fetes prèviament a l'experiència, que donen un interval de linealitat amb límit inferior d'1 ppm de calci i el superior a 100 ppm de calci. A la Taula 6.2, s'expliciten els límits dels intervals en els tres mètodes.

Taula 6.2. Intervals de linealitat en els tres mètodes.

Aparell	Límit inferior (g/l CaCO <sub>3</sub> )	Límit superior (g/l CaCO <sub>3</sub> )
Espectrofotòmetre	0,0500	1,0000
Turbidímetre	0,0050	0,5000
ICP-OES*	0,0027	0,2740

\* Cal destacar el cas de l'ICP-OES on es realitza una digestió en àcid clorhídric prèvia a la mesura, per la qual cosa amb aquest mètode es prenen mesures de patrons de concentracions superiors perquè han sigut diluïts en àcid. Les dilucions poden realitzar-se de fins a 1:1000, tenint en compte que la concentració no pot superar els 0,3 g/l de calcita. Comptant en què el procediment general és pipetejar 5 ml de la dissolució inicial es podrien analitzar mostres de fins a 60 g/l, la qual és una concentració

molt més elevada que les de l'estudi i es tracta d'un valor teòric. En l'estudi la concentració mínima mesurada va ser de 0,01 g/l i la màxima de 1 g/l, la qual va ser diluïda per no fer malbé l'aparell.

A la Taula 6.3 s'expressen exemples pel pendent de la recta (m), l'ordenada a l'origen (b) i el coeficient de correlació al quadrat ( $R^2$ ) per cada aparell. Cal destacar que aquests paràmetres poden variar en funció de quants punts s'utilitzin per fer la recta i l'interval que s'utilitzi.

**Taula 6.3.** Exemple d'equació i correlació dels intervals de linealitat.

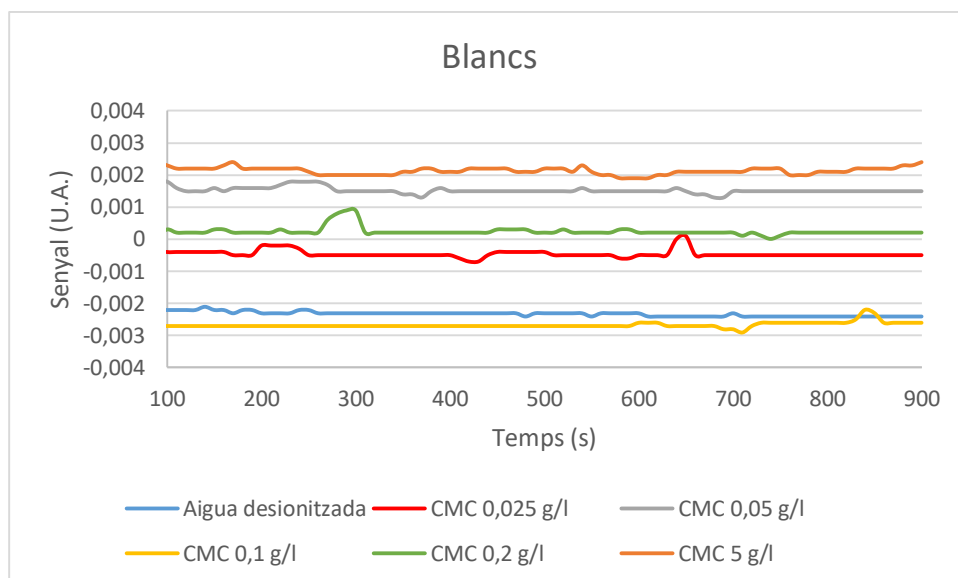
Aparell	Interval	Pendent de la recta (m)	Ordenada a l'origen (b)	$R^2$
Espectrofotòmetre	0,1 g/l – 1 g/l	1,59 U.A.	-0,01 U.A.	0,9990
Espectrofotòmetre	0,005 g/l – 0,5 g/l	1,94 U.A.	-0,03 U.A.	0,9931
Espectrofotòmetre	0,05 g/l – 0,5 g/l	2,05 U.A.	-0,07 U.A.	0,9972
Turbidímetre	0,005 g/l – 0,5 g/l	1848,20 FTU	-21,64 FTU	0,9965
Turbidímetre	0,02 g/l – 0,5 g/l	1868,9 FTU	-28,87 FTU	0,9961
ICP-OES	0,01 g/l – 1 g/l	1144,85 mg/l	15,47 mg/l	0,9975
ICP-OES	0,05 g/l – 1 g/l	1135,12 mg/l	22,41 mg/l	0,9972

## 6.3. Soroll

### 6.3.1. Soroll pic a pic

Es van analitzar amb espectrofotometria visible els blancs que s'han utilitzat durant les mesures dels patrons, aigua desionitzada i CMC de diverses concentracions.

A la Figura 6.4, es veu la senyal d'aquests blancs al llarg de 15 minuts, excepte els primers 100 segons que s'han suprimit perquè s'ha considerat que en aquest interval de temps la senyal s'estava estabilitzant.



**Figura 6.4.** Senyal de blancs mesurada amb espectroscopia visible.

A la Taula 6.4 es mostren els resultats de la diferència del soroll de pic a pic, és a dir, la diferència entre el màxim i el mínim de la senyal.

**Taula 6.4.** Soroll de pic a pic

Concentració de CMC (g/l)	Soroll de pic a pic (U.A.)
0	0,0003
0,025	0,0008
0,05	0,0005
0,1	0,0007
0,2	0,0009
5	0,0005

En el cas de l'estudi el fons de les dissolucions és de 5 g/l de CMC, així que per aquest projecte establirem que  $S_{pp}=0,0005$  U.A.



### 6.3.2. Soroll a partir de l'ordenada a l'origen

Per realitzar el càlcul del soroll a partir de l'ordenada a l'origen, es requereix la desviació estàndard d'aquesta calculada a partir de valors de la regressió, en aquest cas s'ha emprat el valor calculat a l'apartat 6.4.1.

$$S_{00} = 3 \cdot s_b = 3 \cdot 0,0212 = 0,0636 \text{ g/l}$$

Es determina, per tant, que el soroll a partir de l'ordenada a l'origen és  $S_{00} = 0,0636 \text{ g/l}$ .

## 6.4. Límit de detecció i quantificació

### 6.4.1. Espectrofotòmetre

Per calcular els paràmetres necessaris per calcular el límit de detecció (LoD) i límit de quantificació (LoQ) s'han escollit concentracions que van des de 0,005 g/l fins als 0,5 g/l, escollint així un rang de mostres amb una diferència de 100 ordres de magnitud amb les concentracions més baixes. Realitzant una regressió, s'han obtingut les següents dades:

- m: 1,9442
- $s_m$ : 0,0727
- b: -0,0281
- $s_b$ : 0,0151

$$LoD = \frac{3s_b}{m} = \frac{3 \cdot 0,0151}{1,9442} = 0,0233 \text{ g/L}$$

$$LoQ = \frac{10s_b}{m} = \frac{10 \cdot 0,0151}{1,9442} = 0,0777 \text{ g/L}$$

Vist els resultats, es torna a fer els càlculs amb un interval de concentracions entre 0,05 g/l i 0,5 g/l per tal que totes les concentracions estudiades estiguin per sobre del límit de detecció.

- m: 2,0469
- $s_m$ : 0,0772
- b: -0,0654
- $s_b$ : 0,0212

$$- LoD = \frac{3s_b}{m} = \frac{3 \cdot 0,0212}{2,0469} = 0,0311 \text{ g/L}$$

$$- LoQ = \frac{10s_b}{m} = \frac{10 \cdot 0,0212}{2,0469} = 0,1037 \text{ g/L}$$

Per tant, es determina que el límit de detecció de la tècnica d'espectrofotometria visible seria de 0,0331 g/L, i el límit de quantificació seria de 0,1037 g/L.

### 6.4.2. Turbidímetre

Per determinar els límits de detecció i quantificació s'han preparat dissolucions de concentracions que van des de 0,005 g/l fins als 0,5 g/l, ja que l'aparell de mesura tenia un límit de 1000 FTU i la concentració més elevada de la que s'ha pogut mesurar la senyal ha sigut de 0,5 g/l. Tant pel límit de detecció com pel de quantificació s'ha utilitzat tot el rang de mesures per realitzar la regressió, els resultats obtinguts són els següents:

- m: 1848,1926
- $s_m$ : 31,8175
- b: -21,6437
- $s_b$ : 8,3476

$$LoD = \frac{3s_b}{m} = \frac{3 \cdot 8,3476}{1848,19} = 0,0135 \text{ g/L}$$

$$LoQ = \frac{10s_b}{m} = \frac{10 \cdot 8,3476}{1848,19} = 0,0451 \text{ g/L}$$

Vist els resultats, es torna a fer els càlculs amb un interval de concentracions entre 0,02 g/l i 0,5 g/l per tal que totes les concentracions estudiades estiguin per sobre del límit de detecció.

- m: 1868,9180
- $s_m$ : 36,8064
- b: -28,8648
- $s_b$ : 10,4295

$$LoD = \frac{3s_b}{m} = \frac{3 \cdot 10,4295}{1868,92} = 0,0167 \text{ g/L}$$

$$LoQ = \frac{10s_b}{m} = \frac{10 \cdot 10,4295}{1868,92} = 0,0558 \text{ g/L}$$

Els resultats són que el límit de detecció és de 0,0167 g/L i el de quantificació de 0,0558 g/L per la tècnica de turbidimetria.

### 6.4.3. ICP-OES

En aquest estudi no es tenia plena disposició de l'aparell d'ICP-OES. En aquest projecte només s'ha treballat dins de l'interval de linealitat que va proporcionar l'encarregada de l'aparell, entre 1 ppm i 100 ppm de calci. Per determinar els límits de detecció i quantificació s'han preparat dissolucions de concentracions que van des de 0,01 g/L fins a 1 g/L. Tant pel límit de detecció com pel de quantificació s'ha utilitzat tot el rang de mesures per realitzar la regressió, els resultats obtinguts són els següents:

- m: 1144,85
- $s_m$ : 25,78
- b: 15,47
- $s_b$ : 11,12

$$LoD = \frac{3s_b}{m} = \frac{3 \cdot 11,12}{1144,85} = 0,0291 \text{ g/L}$$

$$LoQ = \frac{10s_b}{m} = \frac{10 \cdot 11,12}{1144,85} = 0,0972 \text{ g/L}$$

Vist els resultats, es torna a fer els càlculs amb un interval de concentracions entre 0,05 g/l i 1 g/l per tal que totes les concentracions estudiades estiguin per sobre del límit de detecció.

- m: 1135,12
- $s_m$ : 34,87
- b: 22,41
- $s_b$ : 17,80

$$LoD = \frac{3s_b}{m} = \frac{3 \cdot 17,80}{1135,12} = 0,0470 \text{ g/L}$$

$$LoQ = \frac{10s_b}{m} = \frac{10 \cdot 17,80}{1135,12} = 0,1568 \text{ g/L}$$

Els resultats són que el límit de detecció és de 0,0470 g/l (17,15 ppm de calci) i el de quantificació de 0,1568 g/l (57,23 ppm de calci) en el cas de l'ICP-OES.

#### 6.4.4. Límit de detecció a partir del soroll

El límit de detecció a partir del soroll està realitzat només per l'espectrofotòmetre, ja que era l'únic aparell que permetia la mesura del soroll. Per realitzar els càlculs que s'expressen a la Taula 6.5 són necessaris els resultats de la Taula 6.4. El pendent utilitzat per realitzar els càlculs és l'emprat a l'apartat 6.4.1.

Taula 6.5. Límit de detecció a partir del soroll.

Concentració de CMC (g/l)	LoN (g/l)
0	0,0003
0,025	0,0008
0,05	0,0005

0,1	0,0007
0,2	0,0009
5	0,0005

En el cas de l'estudi el fons de les dissolucions és de 5 g/l de CMC, així que per aquest projecte establirem que  $LoN=0,0005$  g/l. El valor de LoN és molt inferior a l'obtingut a LoD, això és degut a que el LoD presenta una desviació de l'ordenada a l'origen molt més gran deguda a la regressió.

## 6.5. Repetibilitat

### 6.5.1. Espectrofotòmetre

L'objectiu de les tripletes és veure la variabilitat de les mostres amb una concentració elevada i una baixa. S'ha fet una estadística descriptiva de les tripletes a la Taula 6.6 i la Taula 6.7. Es considerarà un bon indicador de repetibilitat les mesures intradia amb un  $CV < 5\%$ . En aquest apartat només es comparen entre elles les mostres preses el mateix dia.

**Taula 6.6.** Estadística descriptiva de les tripletes de 0,5 g/l.

0,5 g/l	Mesura (U.A.) 08-OCT	Mesura (U.A.) 09-OCT	Mesura (U.A.) 10-OCT
<b>Mostra 1</b>	0,6374	0,5477	0,4985
<b>Mostra 2</b>	0,6320	0,5292	0,4944
<b>Mostra 3</b>	0,6374	0,5247	0,4968
<b>Mitjana</b>	0,6356	0,5339	0,4966
<b>CV(%)</b>	0,49	2,28	0,41

**Taula 6.7.** Estadística descriptiva de les tripletes de 0,05 g/l.

0,05 g/l	Mesura (U.A.) 08-OCT	Mesura (U.A.) 09-OCT	Mesura (U.A.) 10-OCT
<b>Mostra 1</b>	0,0237	0,0180	0,0191
<b>Mostra 2</b>	0,0152	0,0155	0,0121

<b>Mostra 3</b>	0,0080	0,0187	0,0116
<b>Mitjana</b>	0,0157	0,0174	0,0142
<b>CV(%)</b>	50,19	9,67	29,44

Pel que respecta a les mesures amb concentració de 0,5 g/l, en tots els dies s'ha detectat una variació molt baixa, inferior al 5% en tots els casos.

En les mesures de concentració 0,05 g/l, les mesures de tots els dies presenten una variació més elevada que la del criteri establert.

Per tant, es determina que en concentracions molt baixes la repetibilitat no és possible, aquest fet pot ser degut a que la concentració analitzada és molt propera al límit de detecció. Mentre que amb concentracions de calcita més elevades la repetibilitat de les mesures sí seria possible amb valors  $CV < 5\%$ .

### 6.5.2. Turbidímetre

Un cop s'han realitzat diverses mesures amb el turbidímetre cal destacar la poca repetibilitat de les mesures, ja que en patrons amb la mateixa concentració realitzats en el mateix dia s'han obtingut valors molt diversos com els expressats en la Taula 6.8, juntament amb la variància. En els casos en els que s'expressa la concentració com a  $C > 1000$  és perquè la senyal era superior a la capacitat de l'aparell de mesura. Es va establir que un bon coeficient de variació estaria per sota del 5%.

**Taula 6.8.** Repetibilitat de mesures amb turbidimetria.

<b>Concentració (g/l)</b>	<b>0,05</b>	<b>0,5</b>
<b>Mostra 1 (FTU)</b>	92	>1000
<b>Mostra 2 (FTU)</b>	58	>1000
<b>Mitjana (FTU)</b>	75	-
<b>CV(%)</b>	32,06	-

Al detectar-se que els valors obtinguts eren tan dispers els uns del altres es va establir que quan s'hagués de realitzar una recta amb diferents mesures, tot s'hauria de dur a terme el mateix dia i a partir de la mateixa dissolució mare.

En el cas de les mostres amb concentració de 0,05 g/l el CV és superior al 5%. Per la concentració de 0,5 g/l no ha sigut possible el càlcul del coeficient de variació ja que en ambdós casos el valor superava

els 1000 FTU i, per tant, la capacitat de mesura de l'aparell. Es va determinar que la repetibilitat no seria possible empleant el turbidímetre.

### 6.5.3. ICP-OES

Per l'estudi de la repetibilitat s'han realitzat tres mesures de mostres amb concentracions de calcita de 0,5 g/l i 0,05 g/l. Aquestes mesures es van realitzar el mateix dia. Els resultats i el coeficient de variació s'expressen en la Taula 6.9. Es va establir que un bon coeficient de variació estaria per sota del 5%.

**Taula 6.9.** Mesures per l'estudi de repetibilitat amb ICP-OES.

Concentració	0,5 g/l	0,05 g/l
Mostra 1 (mg/l)	529,19	43,30
Mostra 2 (mg/l)	546,74	44,60
Mostra 3 (mg/l)	563,92	46,60
Mitjana (mg/l)	546,62	44,83
CV (%)	3,18	3,71

En ambdós casos, tant amb concentració baixa com amb elevada, el coeficient de variació obtingut és inferior al 5%. Un cop analitzats els resultats es conclou que amb la tècnica d'ICP-OES és possible la repetibilitat de les mesures.

## 6.6. Reproductibilitat

### 6.6.1. Espectrofotòmetre

L'objectiu de les tripletes és veure la variabilitat de les mostres amb una concentració elevada i una baixa entre dies diferents. Les mostres van ser preses en tres dies diferents i en aquest apartat de l'estudi només es comparen entre elles mesures preses en dies diferents, són els mateixos valors de l'apartat 6.5.1. Es considerarà un bon indicador de repetibilitat les mesures interdia amb un CV<15%. Amb la finalitat d'establir condicions diferents, ja que no es podia disposar d'un altre tècnic ni un altre aparell, es van realitzar els patrons el mateix dia i les mesures es van prendre deixant una mostra sense repòs, una amb un dia de repòs i una altra amb dos dies de repòs.

Per determinar el CV relatiu a la reproductibilitat en el cas de la concentració de 0,5 g/l, el càlcul es fa amb la mitjana i la desviació estàndard de totes les mesures, en aquest cas:

- Mitjana=0,5553

- Desv. estàndard= 0,0626

Tenint en consideració aquests valors, es calcula un CV=11,28%.

Per determinar el CV relatiu a la reproductibilitat en el cas de la concentració de 0,05 g/l, el càlcul es fa amb la mitjana i la desviació estàndard de totes les mesures, en aquest cas:

- Mitjana=0,0158
- Desv. estàndard= 0,0047

Tenint en consideració aquests valors, es calcula un CV=30,01%.

En el cas de les tripletes amb concentració de 0,5 g/l les mesures tenen un CV<15%. No obstant amb les mesures de concentració 0,05 g/l, el CV és molt superior. Això pot ser degut a que la concentració utilitzada per l'anàlisi és molt propera al límit de detecció i, en aquest cas, l'aparell pot tenir una variació major a l'hora de fer la mesura.

Es conclou que les mesures poden ser reproduïdes en concentracions molt superiors al límit de detecció, però amb concentracions molt properes pot comportar una gran variació a l'hora de fer la mesura.

## 6.6.2. Turbidímetre

Per estudiar la reproductibilitat de les mesures amb la tècnica de turbidimetria es van utilitzar mesures realitzades en diferents dies de mostres amb concentracions de 0,5 g/l i 0,05 g/l. Aquestes mesures s'expressen a la Taula 6.10. En el cas de la mesura del 26 de setembre amb concentració de 0,05 g/l, aquest valor és la mitjana de les dues mesures realitzades aquell dia. Es considerarà un bon indicador de repetibilitat les mesures interdia amb un CV<15%.

**Taula 6.10.** Reproductibilitat de mesures amb turbidimetria.

Concentració (g/l)	Mesura (FTU) 26-SET	Mesura (FTU) 24-OCT	Mesura (FTU) 03-DEC	Mitjana (FTU)	CV(%)
0,05	75	75	17,58	55,86	59,35
0,5	>1000	916	910	942	5,34

En el cas de les mostres amb concentració de 0,05 g/l el CV>15%. L'altre cas, en el que això no es compleix, és per una concentració per la qual una mesura excedia la capacitat de l'aparell i s'ha utilitzat el valor màxim de mesura del'aparell, per la qual cosa no és fiable. Per tant, es conclou que la reproductibilitat de mesures en aquest cas no és possible.

### 6.6.3. ICP-OES

Per l'estudi de la reproductibilitat s'han realitzat tres mesures de mostres amb concentracions de calcita de 500 mg/l i 50 mg/l. Els resultats i el coeficient de variància s'expressen en la Taula 6.11. Es va establir que un bon coeficient de variació estaria per sota del 15%.

**Taula 6.11.** Mesures per l'estudi de reproductibilitat amb ICP-OES.

Concentració	500 mg/l	50 mg/l
Mostra 1 (mg/l)	529,19	52,10
Mostra 2 (mg/l)	516,00	49,06
Mostra 3 (mg/l)	507,34	46,60
Mitjana (mg/l)	517,51	49,25
CV(%)	2,13	5,60

Un cop analitzats els resultats, s'ha obtingut un coeficient de variació inferior al 15%. Per tant, es possible la reproductibilitat en aquest cas.

## 6.7. Exactitud

### 6.7.1. Espectrofotòmetre intradia

L'objectiu d'aquest apartet és l'anàlisi de l'exactitud de la mesura de les mostres amb una concentració elevada i una baixa. S'ha fet una estadística descriptiva de les tripletes a la Taula 6.12 i la

Taula 6.13. Es va establir com a indicador que un bon nivell d'exactitud comportaria que  $E < 5\%$ .

**Taula 6.12.** Exactitud intradia de les tripletes de 0,5 g/l.

0,5 g/l	Mesura (U.A.) 08-OCT	E (%)	Mesura (U.A.) 09-OCT	E (%)	Mesura (U.A.) 10-OCT	E (%)
Mostra 1	0,6374	0,2835	0,5477	2,5907	0,4985	0,3864
Mostra 2	0,6320	0,5660	0,5292	0,8745	0,4944	0,4393
Mostra 3	0,6374	0,2835	0,5247	1,7174	0,4968	0,0440



<b>Mitjana</b>	0,6356	0,3776	0,5339	1,7274	0,4966	0,2909
----------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

**Taula 6.13.** Exactitud intradia de les tripletes de 0,05 g/l.

0,05 g/l	Mesura (U.A.) 08-OCT	E(%)	Mesura (U.A.) 09-OCT	E(%)	Mesura (U.A.) 10-OCT	E(%)
<b>Mostra 1</b>	0,0237	51,3538	0,0180	3,4221	0,0191	34,0882
<b>Mostra 2</b>	0,0152	2,9292	0,0155	10,9421	0,0121	15,0541
<b>Mostra 3</b>	0,0080	48,9101	0,0187	7,4440	0,0116	18,5642
<b>Mitjana</b>	0,0157	34,3994	0,0174	7,2797	0,0142	22,5857

Un cop realitzat el càlcul de les exactituds intradia, es pot apreciar com les mesures realitzades a les mostres de concentració 0,5 g/l tenen E inferior al 5%, mentre que les mostres de concentració 0,05 g/l presenten un valor més elevat en molts dels casos. Aquest fet pot ser degut a que la concentració més baixa és molt propera al límit de detecció i, per tant, les mesures no són tan exactes com les de la concentració més elevada.

### 6.7.2. Espectrofotòmetre interdia

L'objectiu d'aquest apartet és l'anàlisi de l'exactitud de la mesura de les mostres amb una concentració elevada i una baixa. Es va establir com a indicador que un bon nivell d'exactitud comportaria que  $E < 15\%$ .

Per calcular l'exactitud en el cas de la concentració de 0,5g/l, és necessari realitzar el promig dels errors expressats a la Taula 6.12. Per aquests valors s'ha obtingut un error promig de 0,0535, en aquest cas s'ha calculat un  $E=9,63\%$ .

Per calcular l'exactitud en el cas de la concentració de 0,05g/l, és necessari realitzar el promig dels errors expressats a la Taula 6.13. Per aquests valors s'ha obtingut un error promig de 0,0037, en aquest cas s'ha calculat un  $E=23,16\%$ .

Les exactituds interdia segueixen el mateix patró que les intradia, sent així que l'exactitud corresponent a la concentració de 0,5 g/l és inferior al 15% establert, mentre que l'exactitud de la concentració de 0,05 g/l és superior al valor establert.

### 6.7.3. Turbidímetre intradia

Un cop s'han realitzat diverses mesures amb el turbidímetre cal destacar la poca exactitud de les mesures, ja que en patrons amb la mateixa concentració realitzats el mateix dia s'han obtingut valors molt diversos com els expressats en la Taula 6.14, juntament amb l'exactitud. En els casos en els que s'expressa la concentració com a  $C > 1000$  és perquè la senyal era superior a la capacitat de l'aparell de mesura. A l'haver-hi només dues mesures només s'expressa un valor d'exactitud per cada concentració. Es va establir com a indicador que un bon nivell d'exactitud comportaria que  $E < 5\%$ .

**Taula 6.14.** Exactitud de mesures amb turbidimetria.

Concentració (g/l)	Mostra 1 (FTU)	Mostra 2 (FTU)	Mitjana (FTU)	E(%)
0,05	92	58	75	22,67
0,5	>1000	>1000	-	-

En el cas de les mostres amb concentració de 0,05 g/l el paràmetre E és superior al 5%, mentre que en el cas de la concentració de 0,5 g/l no s'ha pogut calcular ja que com les mesures superaven la capacitat de l'aparell no es tenen valors exactes.

### 6.7.4. Turbidímetre interdia

L'objectiu d'aquest apartet és l'anàlisi de l'exactitud de la mesura de les mostres amb una concentració elevada i una baixa. Es va establir com a indicador que un bon nivell d'exactitud comportaria que  $E < 15\%$ . Per calcular l'exactitud interdia és necessari realitzar el promig dels errors utilitzant els valors de les mesures expressats a la Taula 6.10.

En el cas de la concentració de 0,5 g/l s'ha obtingut un error promig de 38,67, en aquest cas s'ha calculat un  $E = 4,10\%$ .

En el cas de la concentració de 0,05 g/l s'ha obtingut un error promig de 25,52, en aquest cas s'ha calculat un  $E = 45,59\%$ .

L'exactitud corresponent a la concentració de 0,5 g/l és inferior al 15% establert, però no és un valor fiable ja que en una de les mesures la senyal excedia la capacitat de l'aparell de mesura i s'ha agafat el valor límit. L'exactitud de la concentració de 0,05 g/l és superior al valor establert.

### 6.7.5. ICP-OES intradia

Per l'estudi de la repetibilitat s'han realitzat tres mesures de mostres amb concentracions de calcita de 0,5 g/l i 0,05 g/l. Els resultats i el coeficient d'exactitud s'expressen en la Taula 6.15. Es va establir que un bon coeficient d'exactitud estaria per sota del 5%.

**Taula 6.15.** Mesures per l'estudi de l'exactitud amb ICP-OES.

	500 mg/l	E(%)	50 mg/l	E(%)
<b>Mostra 1 (mg/l)</b>	529,19	3,19	43,30	3,42
<b>Mostra 2 (mg/l)</b>	546,74	0,02	44,60	0,52
<b>Mostra 3 (mg/l)</b>	563,92	3,17	46,60	3,94
<b>Mitjana(mg/l)</b>	546,62	2,13	44,83	2,63

En ambdós casos, tant amb concentració baixa com amb elevada, el coeficient d'exactitud obtingut és inferior al 5%. Un cop analitzats els resultats es conclou que amb la tècnica d'ICP-OES compta amb una exactitud intradia molt elevada.

### 6.7.6. ICP-OES interdia

L'objectiu d'aquest apartet és l'anàlisi de l'exactitud de la mesura de les mostres amb una concentració elevada i una baixa. Es va establir com a indicador que un bon nivell d'exactitud comportaria que  $E < 15\%$ . Per calcular l'exactitud interdia és necessari realitzar el promig dels errors utilitzant els valors de les mesures expressats a la Taula 6.11.

En el cas de la concentració de 0,5 g/l s'ha obtingut un error promig de 7,79, en aquest cas s'ha calculat un  $E = 1,50\%$ .

En el cas de la concentració de 0,05 g/l s'ha obtingut un error promig de 1,90, en aquest cas s'ha calculat un  $E = 3,85\%$ .

En ambdós casos, tant amb concentració baixa com amb elevada, el coeficient d'exactitud obtingut és inferior al 15%. Un cop analitzats els resultats es conclou que amb la tècnica d'ICP-OES compta amb una exactitud interdia molt elevada.

## 6.8. Comparació entre mètodes

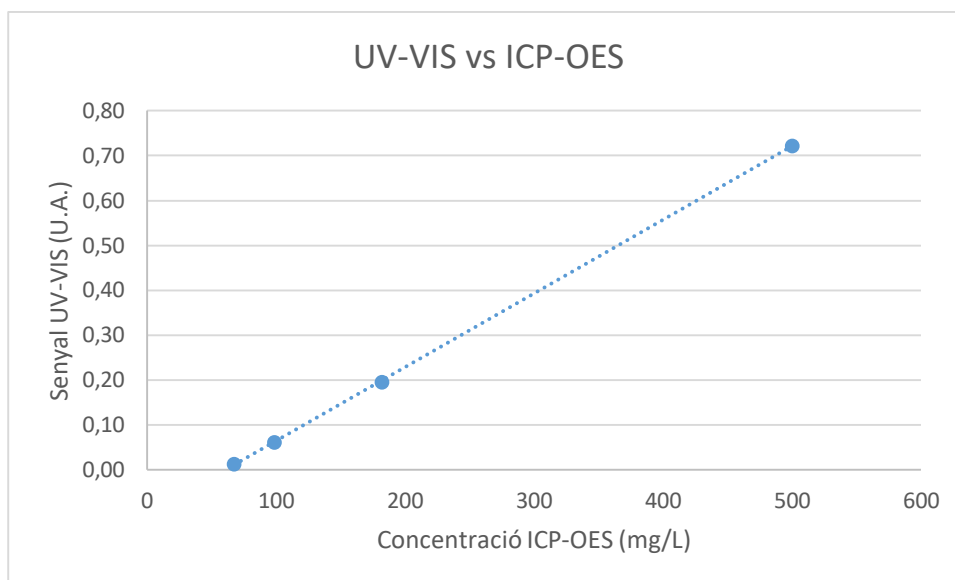
### 6.8.1. Espectrofotòmetre vs ICP-OES

Per realitzar una comparació entre el mètode d'espectrofotometria UV-VIS i el d'ICP-OES s'han analitzat mostres amb concentracions de 0,5 g/l, 0,2 g/l, 0,1 g/l i 0,05 g/l de calcita. De les dissolucions preparades s'ha extret una mostra de 4 ml, ja que és el volum que cap en la cubeta de l'espectrofotòmetre i després aquesta mostra s'ha digerit en àcid clorhídric fins arribar a un volum total de 25 ml per després analitzar-la amb l'ICP-OES. Les mesures s'expressen a la Taula 6.16.

**Taula 6.16.** Resultats de la comparació UV-VIS vs ICP-OES.

Concentració teòrica (mg/l)	Senyal UV-VIS (U.A.)	Concentració amb ICP-OES (mg/l)
500	0,72	500,14
200	0,20	181,95
100	0,06	98,92
50	0,01	67,48

En la Figura 6.5 es representen els resultats obtinguts en aquesta prova, utilitzant les concentracions de calcita mesurades amb l'ICP-OES a l'eix de les abscisses i la senyal de les mostres amb l'espectrofotòmetre a l'eix de les ordenades. S'observa una relació lineal entre les mostres amb una  $R^2=0,9999$ , la qual és superior a la de qualsevol altra recta realitzada on la concentració a l'eix de les abscisses és la teòrica. Així, es pot afirmar que la combinació dels dos mètodes aporta mesures més exactes. En aquest cas la recta creada presenta un pendent  $m=0,0016$  i una ordenada a l'origen  $b=-0,1009$ . A la mateixa gràfica es pot observar com quan la concentració per ICP-OES val uns 63 ppm de calci, no es mesuraria senyal en visible. Això pot ser degut a que la calcita en equilibri en la dissolució allibera una concentració de calci fixa, independentment de la concentració en forma de partícules, és a dir la calcita té una certa solubilitat que aportaria calci.



**Figura 6.5.** Comparació entre la senyal de l'UV-VIS i la concentració mesurada amb ICP-OES.

### 6.8.2. Turbidímetre vs ICP-OES

S'ha realitzat una comparativa entre els mètodes de turbidimetria i ICP-OES preparant dissolucions amb concentracions de 0,5 g/L, 0,2 g/L, 0,1 g/L i 0,05 g/L. De les dissolucions preparades s'ha extret una mostra de 10 mL, ja que és el volum que cap en la cubeta del turbidímetre i després aquesta mostra s'ha digerit en àcid clorhídric fins arribar a un volum total de 25 mL per després analitzar-la amb l'ICP-OES. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 6.17.

**Taula 6.17.** Resultats de la comparació UV-VIS vs ICP-OES.

Concentració teòrica (mg/L)	Senyal turbidímetre (FTU)	Concentració amb ICP-OES (mg/L)
500	910	507,34
200	234	193,91
100	69	106,76
50	17,58	57,60

En la Figura 6.6 es representen els resultats obtinguts en aquesta prova, utilitzant les concentracions de calcita mesurades amb l'ICP-OES a l'eix de les abscisses i la senyal de les mostres amb turbidimetria a l'eix de les ordenades. S'observa una relació lineal entre les mostres amb una  $R^2=0,9956$ , la qual és una correlació elevada al tractar-se de la prova de turbidimetria però no és la més elevada com es pot observar amb la correlació del capítol 6.2.3. Observant resultats anteriors, es dedueix que la font de

l'error és probablement la prova de turbidimetria, ja que és la tècnica que presenta menys exactitud. En aquest cas la recta creada presenta un pendent  $m=2,0356$  i una ordenada a l'origen  $b=-132,8500$ . A la gràfica es pot observar com quan la concentració per ICP-OES val uns 65 ppm de calci, no es mesuraria senyal en visible. Aquest valor es coincident amb l'espectrofotometria. Com s'ha comentat anteriorment aquest efecte es degut a l'aportació del calci degut a la calcita en equilibri en la dissolució. Aquest fet indica que l'ICP-OES sobreestima a nivells baixos la concentració de partícules de calcita.

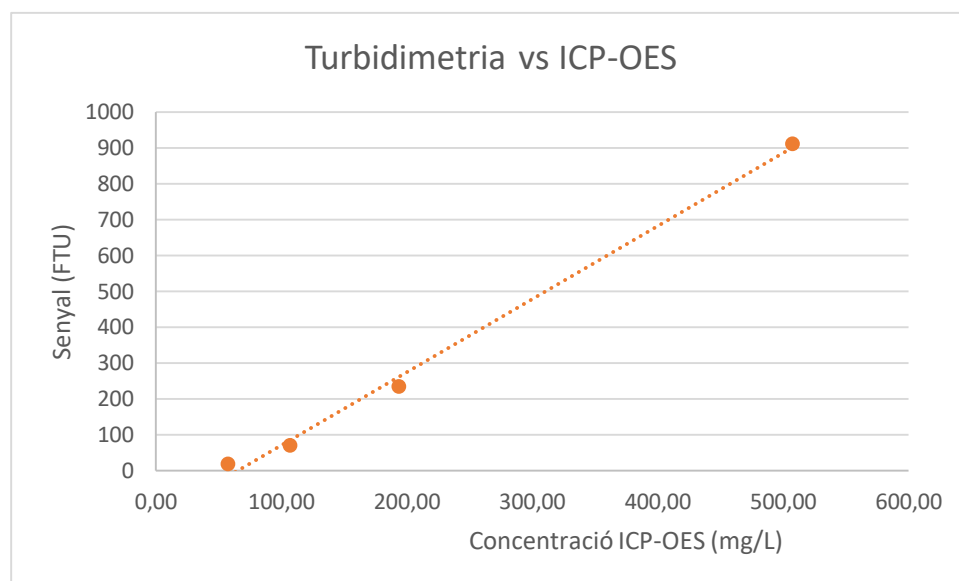


Figura 6.6. Comparació entre la senyal de turbidimetria i la concentració mesurada amb ICP-OES.

## 6.9. Influència de la mida de la partícula

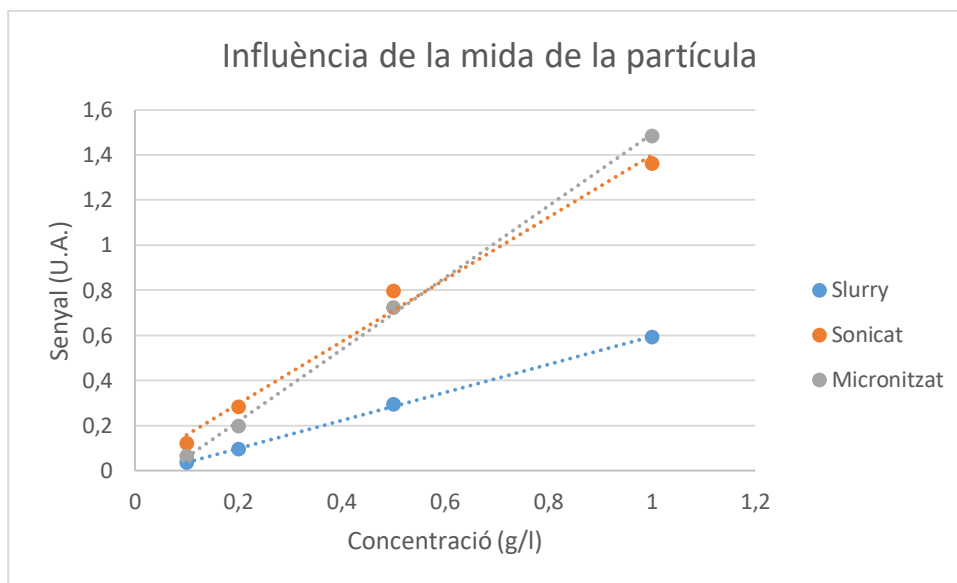
### 6.9.1. Espectrofotòmetre

Un cop analitzats els patrons amb espectroscòpia visible, s'han obtingut els resultats representats a la Figura 6.7, en aquesta es representa una mitjana dels valors que s'han pres durant 15 minuts a concentracions de 0,1 g/l, 0,2 g/l, 0,5 g/l i 1 g/l.

En els tres casos la relació és lineal, ja que en el cas de la calcita slurry  $R^2=0,9995$ , amb la calcita sonicada  $R^2=0,9885$  i en el cas de la calcita micronitzada  $R^2=0,9990$ . Els paràmetres de les rectes s'expressen a la Taula 6.18.

S'aprecia com si hi ha una diferència notable entre la calcita slurry i les altres dues, ja que en gairebé totes les concentracions la senyal és menys de la meitat que en les altres dos calcites.

Pel que respecta a la calcita sonicada i la micronitzada, la diferència no és significativa, ja que tot i que a les concentracions més baixes la senyal és superior a la calcita sonicada, en el cas de la concentració d'1 g/l la senyal de la calcita micronitzada és major. Un altre motiu pel qual no es considera rellevant és perquè hi ha variabilitat en les mesures amb aquest mètode i en altres patrons de les mateixes concentracions s'han obtingut senyals més elevades. Això pot ser degut pel fet que la diferència de mida de la partícula no sigui suficientment diferent entre les dues calcites. A la Taula 6.18 es mostren els paràmetres de les rectes que s'han obtingut de mesures les diferents calcites.



**Figura 6.7.** Diferents concentracions de calcita de diferents mides de partícula analitzades amb espectroscopia visible.

**Taula 6.18.** Paràmetres de les rectes de diferent calcita.

Tipus de calcita	Pendent de la recta (m) (U.A.)	Ordenada a l'origen (b) (U.A.)	Correlació (R <sup>2</sup> )
Slurry	0,6204	-0,0254	0,9995
Sonicat	1,3787	0,0189	0,9985
Micronitzat	1,5949	-0,1021	0,9990

L'efecte de que les partícules de grandària de micres absorbeixen més llum quan són menors per igual concentració ja ha estat reportat per ([Stewart, 1955](#)). Aquest efecte implica que els mètodes espectromètrics no són absoluts i només es poden aplicar a una grandària, forma i tipus de partícules conegudes. Aquest fenomen no impedeix que determinades partícules es puguin estudiar per aquests mètodes desenvolupats (ex.: estudis de mobilitat a través de medis porosos a escala de laboratori).

### 6.9.2. Turbidímetre

La poca precisió i exactitud present en mesures de turbidimetria quan es mesuren diferents dissolucions fa que els resultats que es puguin obtenir no siguin fiables. Aquests resultats podrien seguir una tendència només per casualitat o podrien no tenir cap tipus de correlació. Aquest mètode no presenta una suficient exactitud per que els resultats tinguin validesa, així que s'ha decidit prescindir d'aquest mètode per aquesta prova.

### 6.9.3. ICP-OES

Degut a la poca disponibilitat de la que es disposava de l'ICP només es va analitzar una mostra de cada una de les calcites, totes amb la concentració de 0,5 g/l. A la Taula 6.19 s'expressen els resultats en mg/l de calci i mg/l de calcita.

**Taula 6.19.** Diferents mides de partícula analitzades amb ICP-OES.

	<b>Slurry</b>	<b>Micronitzada</b>	<b>Ultrasonicada</b>
<b>[Ca] (mg/l)</b>	25,48	34,60	34,87
<b>[CaCO<sub>3</sub>] (mg/L)</b>	349,32	500,14	478,10

De la mateixa manera que amb la tècnica d'espectrofotometria, la senyal de la calcita slurry és significativament inferior a la de les altres dues calcites analitzades, mentre que la diferència entre la senyal de la calcita micronitzada és del 4,61% per la qual cosa no es pot afirmar que sigui una diferència significativa. En l'Annex A es pot observar la granulometria de les partícules i com el diàmetre de partícula de la calcita micronitzada i el de la sonicada varien molt poc entre ells. La diferència de la calcita slurry amb les altres dues és superior al 25%, per la qual cosa es pot afirmar que la diferència és significativa.



## 7. Anàlisi de l'impacte ambiental

En l'anàlisi de l'impacte ambiental es pretén identificar, avaluar i prevenir qualsevol acció que al llarg del projecte pugui causar una pertorbació al medi ambient, l'ecosistema o als éssers humans. A continuació, s'exposa l'impacte ambiental que pot causar el projecte tenint en compte els materials emprats, els residus obtinguts i el consum energètic.

### 7.1. Impacte del projecte en el medi ambient

El projecte està enfocat a la determinació de la concentració de nanopartícules per que, en un futur, sigui més senzilla i ràpida la descontaminació i recuperació d'aigües contaminades. L'estudi impacta positivament al medi ambient ja que intenta ajudar a la conservació del mateix.

### 7.2. Impacte dels materials i reactius

#### 7.2.1. Partícules PM10

El projecte està enfocat en la manipulació de material micromètric i nanomètric, aquestes partícules són conegudes com PM10 amb diàmetres de partícula compresos entre els 2,5 i els 10 µm. Aquestes partícules són inhalades i el sistema nasal no les rebutja, així que són incorporades a l'aparell respiratori. Les PM10 poden quedar retingudes en els alvèols causant greus efectes de salut respiratòria i cardíaca.

Per prevenir els efectes adversos que poden causar aquestes partícules és necessari que el lloc on es manipulin disposi d'un bon sistema de ventilació i també utilitzar sempre mascaretes de seguretat al treballar amb aquestes partícules. Val a dir que durant la major part de la realització del projecte les PM10 es trobaven en dissolució aquosa, el que fa que la perillositat d'aquestes disminueixi.

#### 7.2.2. CMC

Durant el projecte s'ha emprat la carboximetilcel·lulosa de sodi com a forma d'estabilitzar les partícules estudiades. Aquesta substància pot causar irritació aguda en pell i ulls en cas d'entrar en contacte amb aquestes parts del cos, també pot causar irritació si es inhalada. Aquests factors fan que sigui necessària la utilització de mesures de seguretat com guants, ulleres de protecció i mascaretes quan es manipuli aquesta substància.

En el que respecta al medi ambient, la CMC causa toxicitat aguda en organismes aquàtics i no és biodegradable per la qual cosa ha de ser recollida en els bidons corresponents pel seu posterior tractament evitant així la contaminació del medi ambient.

### 7.2.3. Dissolucions àcides

En tot moment qualsevol dissolució que consti amb la presència d'àcids ha de ser recollida al bidó corresponent. La gestió correcta dels residus és vital per evitar la contaminació i l'agreuament del medi ambient.

Per no exposar-se a riscos innecessaris és important la correcta manipulació dels reactius, així com la utilització de guants, ulleres i bata de laboratori.

### 7.2.4. Residus materials

Amb la finalitat d'evitar qualsevol possible contaminació el paper i els guants contaminats s'abocaran al contenidor adequat. El material de laboratori emprat s'haurà de netejar amb l'ajuda d'un vas de precipitats per després abocar l'aigua utilitzada per la neteja en el recipient corresponent i no a l'aixeta convencional.

Qualsevol tub i recipient d'un sol ús emprat en el projecte s'haurà de llençar al recipient corresponent per poder reciclar-lo amb la resta de residus sòlids.

## 7.3. Impacte d'emissions

El projecte no es caracteritza per la realització de processos que pugui generar emissions contaminants, no obstant, sí que es fa ús d'equipament que consumeix energia elèctrica, la qual cosa genera un efecte sobre el medi.

En el projecte destaca sobretot la utilització de l'agitador, l'espectrofotòmetre, l'estufa calefactora i el bany d'ultrasons. A la Taula 7.1 es detalla el consum de cada aparell segons la seva potència i el temps d'ús.

**Taula 7.1.** Consum de cada aparell segons la seva potència i el temps d'ús.

Aparell	Potència (kW)	Hores d'ús (h)	Consum elèctric (kWh)
Agitador	0,5	300	150,00
Estufa calefactora	0,12	12	1,44
Ultrasons	0,10	2	0,20
Espectrofotòmetre	0,35	200	70,00
<b>Total</b>			<b>221,64</b>

Un cop obtingut el consum total, es consulta el bolletí de 2017 de l'observatori de l'electricitat per poder calcular les emissions de CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub>. En el bolletí s'estableix que la mitja anual de l'any 2016 és de 0,174 kg/kW·h de CO<sub>2</sub>, 0,261 kg NO<sub>x</sub>/kW·h i 0,366 kg SO<sub>2</sub>/kW·h. Amb aquests valors és possible calcular l'impacte d'emissions que suposa el projecte.

- $221,64 \text{ kW}\cdot\text{h} \cdot 0,174 \text{ kgCO}_2/\text{kW}\cdot\text{h} = 38,57 \approx 39 \text{ kg de CO}_2$
- $221,64 \text{ kW}\cdot\text{h} \cdot 0,261 \text{ kg NO}_x/\text{kW}\cdot\text{h} = 57,85 \approx 58 \text{ kg NO}_x$
- $221,64 \text{ kW}\cdot\text{h} \cdot 0,366 \text{ kg SO}_2/\text{kW}\cdot\text{h} = 81,12 \approx 81 \text{ kg SO}_2$



## Conclusions

Un cop finalitzat el projecte i d'acord amb els objectius proposat a l'inici i resultats obtinguts, es pot resumir les conclusions en els següents punts:

- Les suspensions de calcita creades al laboratori es poden mantenir molt estables durant un període de, com a mínim 15 minuts. Aquest fet és gràcies a l'ús de carboximetilcel·lulosa de sodi en la dissolució. La concentració de CMC emprada és de 5 g/l, la màxima possible degut a problemes de solubilitat amb concentracions majors, ja que era la més estable de les estudiades.
- És possible obtenir rectes de calibratge amb bon ajust ( $R^2 > 0,99$ ) empleant qualsevol dels tres aparells.
- El soroll pic a pic del fons de la dissolució amb l'espectrofotòmetre és de 0,0005 U.A., per la qual cosa no es creu que el fons hagi afectat les mesures.
- Els límits de detecció en els aparells emprats són de 0,0311 g/l per l'espectrofotòmetre, 0,0167 g/l pel turbidímetre i 0,0470 g/l per l'ICP-OES. La qual cosa podria causar que en les suspensions menys concentrades les mesures no fossin acurades.
- Els límits de quantificació pels tres aparells emprats són de 0,1037 g/l per l'espectrofotòmetre, 0,0558 g/l pel turbidímetre i 0,1568 g/l per l'ICP-OES. Les concentracions calculades estan per sobre de 0,05 g/l, la qual és la concentració emprada com a valor baix pel càlcul d'altres paràmetres. Per la qual cosa és probable que algunes mesures s'hagin vist afectades pel fet que la concentració mesurada era inferior a la del límit de quantificació.
- Pel que respecta a la repetibilitat i la reproductibilitat de les mesures, s'ha determinat que l'espectrofotòmetre presenta una variació molt baixa en mesures de concentracions altes mentre que aquesta és més elevada en la mesura de concentracions baixes, possiblement degut a que es tractava d'una concentració inferior al límit de quantificació. En el cas del turbidímetre s'ha determinat que la repetibilitat i la reproductibilitat de mesures no és possible. Pel que fa a l'ICP-OES, la variació obtinguda en tots els casos ha sigut molt baixa pel que es determina que l'aparell és suficientment precís per realitzar la repetibilitat i reproductibilitat de mesures.
- Pel que respecta a l'exactitud, l'espectrofotòmetre ha provat poder fer mesures amb gran exactitud quan es tracta de concentracions elevades però no amb concentracions més baixes. En el cas del turbidímetre, les mesures han estat molt poc exactes en tots casos. Mentre que en l'ICP-OES les mesures han provat que l'aparell pot realitzar mesures exactes en concentracions tant elevades com baixes.
- Un cop realitzat l'estudi comparatori entre els aparells s'ha determinat que la combinació de dues de les tècniques pot ser la manera d'aconseguir mesures més acurades. També s'ha

deduït que una possible font d'error en les mesures durant el projecte és agafar la concentració teòrica com la real, ja que amb l'ús de les concentracions mesurades amb l'ICP-OES s'han aconseguit les regressions amb les correlacions ( $R^2$ ) més elevades.

- Pel que es dedueix de les mesures preses a les calcites de diferent mida de partícula i de les granulometries de l'Annex A, no s'ha aconseguit reduir la mida de calcita micronitzada fins a un nivell nanòmetric. És més, no s'ha aconseguit reduir la mida de la partícula el suficient com per que s'apreciïn diferències significatives en les granulometries prèviament esmentades.
- Un cop realitzades diverses mesures s'ha determinat que la mida de les partícules sí afecta les mesures, ja que en la calcita slurry, significativament superior en mida (Annex A), les mesures són molt inferiors. Pel que respecta a la diferència entre la calcita micronitzada i sonicada, la diferència de mida de partícula no és suficient com per que s'apreciïn diferències significatives en les mesures.

## Anàlisi Econòmica

En aquest apartat s'avaluen i quantifiquen els costos relacionats amb la realització del projecte. En l'estudi es tenen en compte el cost de material i instrumentació, reactius emprats, equipament del laboratori i mà d'obra.

### Cost de material i instrumentació

En aquest apartat es quantifiquen els costos del material i la instrumentació utilitzada durant el projecte. S'ha dividit en dos subcategories segons la vida útil i en el cas de que la instrumentació tingui més d'un sol ús es calcula també l'amortització.

#### Material d'un sol ús

Es tracta com a material de laboratori el que té una vida útil d'un sol ús.. Es calcula el cost a partir de l'equació E.1. El cost del material emprat es reflexa a la Taula E.1.

$$\text{Cost total (€)} = \text{Cost Unitari (€/un)} \cdot \text{Unitats (un)} \quad (\text{E.1})$$

Taula E.1. Cost del material d'un sol ús

Material	Quantitat (un)	Preu (€/un)	Total
Filtres xeringa	35	0,50	17,50 €
Guants	1	4,35	4,35 €
Màscara	1	8,40	8,40 €
Pipetes Pasteur	150	1,80	270,00 €
Puntes de pipeta	200	0,20	40,00 €
Tubs Batch reacció	100	0,20	20,00 €
Tubs de reserva mostres	150	0,20	30,00 €
Xeringues 12,5 mL	35	0,25	8,75 €
<b>Subtotal</b>			<b>399,00 €</b>

#### Instrumentació de laboratori

Es considera instrument de laboratori el material utilitzat al llarg del projecte la vida útil del qual és de més d'un sol ús. S'ha determinat que la vida útil de l'equipament de més d'un sol ús és de 5 anys per tal de calcular l'amortització.

Es fa el càlcul de l'amortització del cost tenint en compte la duració del projecte és de 4 mesos, és a dir, 0,33 anys. Aquest cost amortitzat es calcula mitjançant l'equació E.2. A la Taula E.2 es detalla el cost de la instrumentació del laboratori.

$$\text{Cost total amortitzat (€)} = \frac{\sum \text{cost total (€)}}{\text{Vida útil (anys)}} \cdot \text{Duració del projecte (anys)} \quad \text{(E.2)}$$

Taula E.2. Cost instrumentació de laboratori

Material	Quantitat (un)	Preu (€/un)	Total
Matràs aforat (1L)	1	8,50	8,50 €
Matràs aforat (500 mL)	2	6,60	13,20 €
Matràs aforat (250 mL)	2	4,45	8,90 €
Matràs aforat (100 mL)	3	3,57	10,71 €
Matràs aforat (50 mL)	3	3,09	9,27 €
Matràs aforat (25 mL)	3	2,86	8,58€
Matràs aforat (10 mL)	3	3,22	9,66 €
Vas de precipitats 500 mL	2	4,25	8,50 €
Vas de precipitats 100 mL	2	3,50	7,00 €
Vareta de vidre	1	2,00	2,00 €
Espàtula	1	0,50	0,50 €
Proveta 250 mL	1	4,50	4,50 €
Càpsula de porcellana	1	13,96	13,96 €
Morter d'àngata	1	60,00	60,00 €
Cubeta de vidre	4	20,25	81,00 €
Cubeta de quars	1	189,53	189,53 €
Micropipeta	3	75,00	225,00 €
<b>Subtotal</b>			<b>660,81 €</b>
<b>Subtotal amortitzat</b>			<b>43,61 €</b>

## Reactius

Es quantifica el cost dels reactius emprats durant el projecte, tot i no haver utilitzat tota la quantitat adquirida es comptabilitza el preu total dels reactius. Aquests costos es detallen a la Taula E.3.



Taula E.3. Cost dels reactius emprats.

Reactiu	Quantitat	Total
Calcita micronitzada	1 kg	60,00 €
Calcita Slurry	1 kg	15,00 €
Carboximetil cel·lulosa de sodi	1 kg	128,00 €
Àcid clorhídric 37%	1 L	35,39 €
Patró Ca 1g/L	100 mL	19,63 €
<b>Subtotal</b>		<b>258,02 €</b>

### Cost de l'equip del laboratori

En aquest apartat s'exposa el cost de tots els aparells de laboratori emprats durant la realització del projecte pels quals no és necessària la participació d'un tècnic. Per calcular l'amortització s'assumeix que la vida útil dels aparells és de 10 anys, mentre que la duració del projecte és de 0,33 anys. El cost amortitzat es calcula amb l'equació E.3. El cost dels aparells es detalla a la Taula E.4.

$$\text{Cost total amortitzat (€)} = \frac{\sum \text{cost total (€)}}{\text{Vida útil (anys)}} \cdot \text{Duració del projecte (anys)} \quad (\text{E.3})$$

Taula E.4. Cost de l'equip del laboratori.

Equip	Unitats	Preu unitari	Total
Turbidímetre portàtil	1	720,00 €	720,00 €
Espectrofotòmetre	1	8.595,00 €	8.595,00 €
Agitador Turrax	1	1.299,00 €	1.299,00 €
Bany ultrasons	1	458,90 €	458,90 €
pH-metre	1	444,00 €	444,00 €
Balança analítica	1	2.450,00 €	2.450,00 €
Campana extractora	1	9.499,99 €	9.499,99 €
Centrifugadora	1	4.338,66 €	4.338,66 €
Desionitzador d'aigua	1	6.600,00 €	6.600,00 €
Estufa calefactora	1	1.242,00 €	1.242,00 €
<b>Subtotal</b>			<b>35.647,55 €</b>
<b>Subtotal amortitzat</b>			<b>1.176,37 €</b>

## Recursos humans

En aquest apartat es detallen els costos dels recursos humans emprats durant el projecte.

### Diagrama de Gantt

En la figura E.1 es mostra el diagrama de Gantt del projecte.

**Figura E.1.** Diagrama de Gantt del projecte

Tasques	Setembre	Octubre	Novembre	Desembre	Gener	Febrer	Març	Abril
Recerca i bibliografia	25 h						5h	
Tècnic de laboratori	300 h							
Enginyer			270 h					

### Cost serveis externs

Es detalla el cost del servei del tècnic que ha realitzat les proves a les instal·lacions de l'UPC, la qual cosa es detalla a la Taula E.5. El cost d'aquest servei s'ha calculat amb l'equació E.4.

$$\text{Cost total equipament extern (€)} = \text{Cost servei (€/h)} \cdot \text{hores de tècnic (h)} \quad (\text{E.4})$$

**Taula E.5.** Cost dels serveis externs.

Equip	Quantitat (h)	Preu (€/h)	Total
ICP-OES	20	30,0	600,00 €
<b>Subtotal</b>			<b>600,00 €</b>

### Cost de personal

Es quantifica també el cost del personal humà requerit per l'elaboració del projecte, el qual s'ha calculat amb l'equació E.5, el cost total del personal humà es detalla a la Taula E.6.

$$\text{Cost recursos humans (€)} = \text{Cost personal (€/h)} \cdot \text{Hores de dedicació (h)} \quad (\text{E.5})$$

**Taula E.6.** Cost dels recursos humans necessaris per elaborar el projecte.

Recurs humà	Hores (h)	Cost (€/h)	Total
Hores de recerca i bibliografia	30	10	300,00 €
Hores de tècnic de laboratori	300	15	4.500,00 €
Hores d'enginyer	270	20	5.400,00 €
<b>Subtotal</b>			<b>10.200,00€</b>

## Cost total del projecte

Una vegada s'han considerat tots els aspectes de l'avaluació econòmica s'obté un subtotal en el qual no s'han tingut en compte els impostos, al qual cal afegir-hi un 20% que correspon als serveis. Per últim, s'aplica el 21% corresponent a l'impost sobre el valor afegit (IVA) per calcular el cost total del projecte. Aquests imports es detallen a la Taula E.7.

**Taula E.7.** Cost total del projecte.

<b>Element</b>	<b>Preu total</b>
Material laboratori	399,00 €
Instrumental Tècnic	43,61 €
Reactius	258,02 €
Equips laboratori	1.176,37 €
Serveis externs	600,00 €
Personal	10.200,00 €
Subtotal	12.677,00 €
Serveis (20%)	2.535,40 €
Impostos (IVA 21%)	2.662,17 €
<b>Total</b>	<b>17.874,57 €</b>

## Bibliografia

Asano, T. 2006. *Water reuse*. McGraw-Hill. New York. 375-389.

Beltrán, J., Bosch, E., Compañó, R., Izquierdo-Ridorsa, A. 2000. *Exercicis d'introducció a la quimiometria amb full de càlcul*. 1st ed. Edicions Universitat de Barcelona. Barcelona. 51-55.

Clesceri, L., Eaton, A. and Rice, E. 2017. *Standard methods for the examination of water & wastewater*. Washington, D.C. American Public Health Association.

Dong, T., Luo, H., Wang, Y., Hu, B. and Chen, H. 2010. *Stabilization of Fe-Pd bimetallic nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for catalytic reduction of para-nitrochlorobenzene in water*. Desalination 271. 11-19.

Eriksson, R., Merta, J. and Rosenholm, J. 2007. *The calcite/water interface I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte*. Journal of Colloid and Interface Science 313. 93, 184.

Geffroy, C., Persello, J., Foissy, A., Lixon, P., Tournilhac, F. and Cabane, B. 1999. *Molar mass selectivity in the adsorption of polyacrylates on calcite*. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 162. 107-121.

Karn, B., Kuiken, T. And Otto, M. 2009. *Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks*. Environ Health Prospect. 117, 1823-1831.

Li W-R, Xie X-B, Shi Q-S, Zeng H-Y, OU-Yang Y-Sh, Chen Y-B. 2010. *Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli*. Appl Microbiol Biotechnol. 85, 1115-1122.

Ministerio de salud de México. 2002. *Guía de Validación de métodos analíticos*. México D.F.

Mueller, N. C. and Nowack, B. 2010. *Nanoparticles for remediation: solving big problems with little particles*. Elements. vol.6, no.6. 395-400.

NanoRem Bulletin. 2017. *Development and Application of Analytical Methods for Monitoring Nanoparticles in Remediation*. CL:AIRE.

Olsen, E. 1990. *Modern Optical Methods of Analysis*. 1st ed. Editorial Reverté S.A. Barcelona. 481-490.

Oughton, D., Auffan, M., Bleyl, S., Bosch, J., Filip, J., Klaas, N., Lloyd, J. and Von der Kammer, F. 2015. *Feasibility and Application of Monitoring Methods*. Analytical Methods for In-situ Determination of Nanoparticles Fate. DL 6.1. NanoRem Report. Project nr. 309517.

Oughton, D., Kozin, P., Bleyl, S., Filip, J., Skácelová, P., Klaas, N., Von der Kammer, F. and Gondikas, A. 2017. *Analytical Toolbox for in situ and on-site Monitoring*. Analytical Methods for In-situ Determination of Nanoparticles Fate. NanoRem Report. Project nr. 309517.

Pawari, M. J. and Gawande, S. 2015. *Ground water pollution and its consequences*. International journal of engineering research and general science. vol. 3, no.4. 773-776.

Quino, I., Ramos, O. and Gisbert, E. 2007. *Determinación del límite de detección instrumental (LDI) y límite de cuantificación instrumental (LCI) en elementos traza de agua subterránea*. Revista Boliviana de Química. vol. 24, no.1. 53-57.

Skoog, D., Holler, F. and Crouch, S. 2008. *Principios de análisis instrumental*. 6th ed. Cengage Learning Editores S.A. de C.V. México D.F. 930-961.

Stewart, J.E. 1955. *Absorption of Radiant Energy by Solid Particles in Suspension*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 54, no.1. 2563.

Tratnyek, P. G. and Johnson, R.L. 2006. *Nanotechnologies for environmental cleanup*. Nano Today, vol. 1, no. 2. 44-48.

Willard, H.H., L.L. Merrit Jr., J.A. Dean, F.A. Settle. 1992. *Métodos Instrumentales de análisis*. Editorial Continental. México D.F. 47-78, 95.

Yao, K., Habibian, M., and O'Melia, C. 1971. *Water and wastewater filtration: concepts and applications*. Environmental Science and Technology. Vol.5, no.11. 1105-1112.

Agilent Technologies. 2016. *Agilent 5110 ICP-OES Specifications*.

Hanna Instruments. 1995. *Microprocesador portàtil Medidor de Turbidez HI 93703*.

Lagos, M. 2016. *Uso del nebulizador ultrasónico con el espectrómetro de emisión óptica por plasma inducido (ICP-OES) para mejorar los límites de detección en la cuantificación de metales en muestras de aguas y aguas residuales*. Tesis Doctoral. Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

Coloma, E. 2018. *Modelling of the mobility of nanoparticles in porous media applied to groundwater remediation*. Treball Final de Grau. Universitat Politècnica de Catalunya.

Granados, I. 2016. *Posada a punt d'un mètode d'anàlisi d'arsènic en lixiviats de minerals i sòls mitjançant fluorescència atòmica*. Treball Final de Grau. Universitat Politècnica de Catalunya.

Nogués, M. 2019. Treball Final de Grau. Universitat de Barcelona.

Serrano, F. 2016. *Fabricación de nanopartículas de carbonato cálcico mediante molienda mecánica*.  
Treball Final de Grau. Universitat Politècnica de Catalunya.

## Annex A

L'annex A conté imatges de la granulometria de les calcites utilitzades, tant la micronitzada com la slurry. Aquestes figures han sigut extretes del TFG de Ferran Serrano ([F. Serrano, 2016](#)) i del TFG de Martí Nogués ([M. Nogués, 2019](#))

### A1. Calcita Slurry

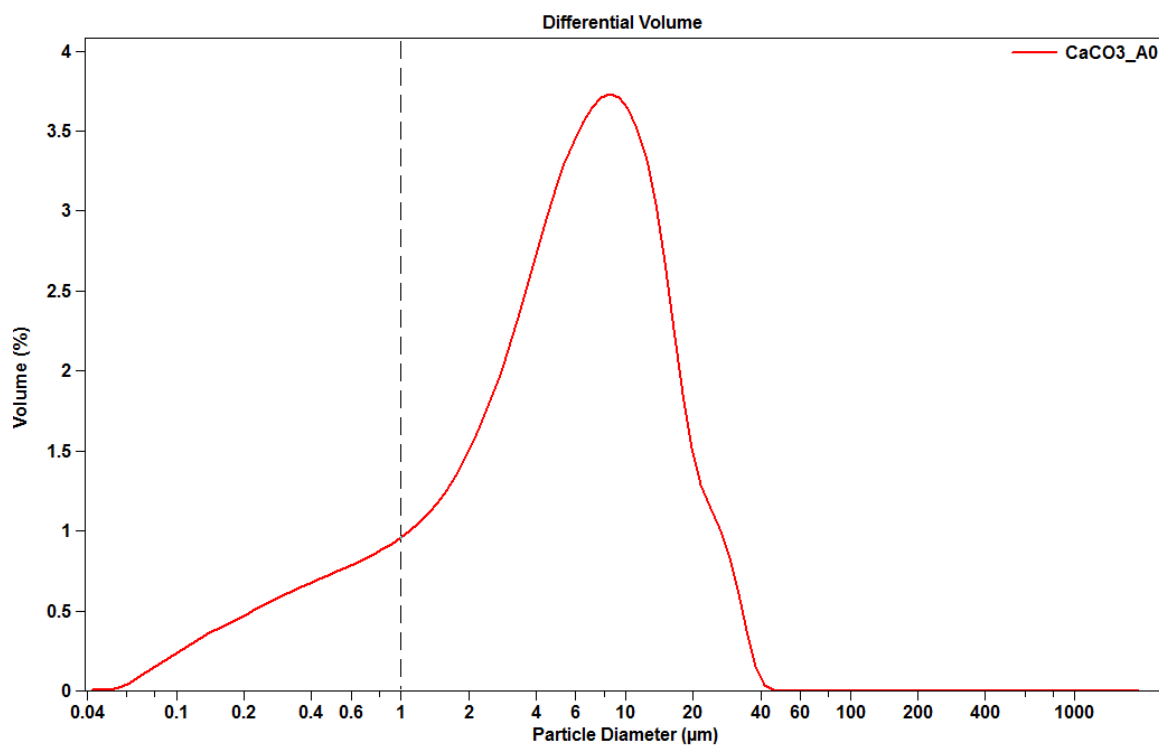


Figura A.1. Distribució de mides de partícula de calcita Slurry en percentatge en volum. (Serrano,2016)

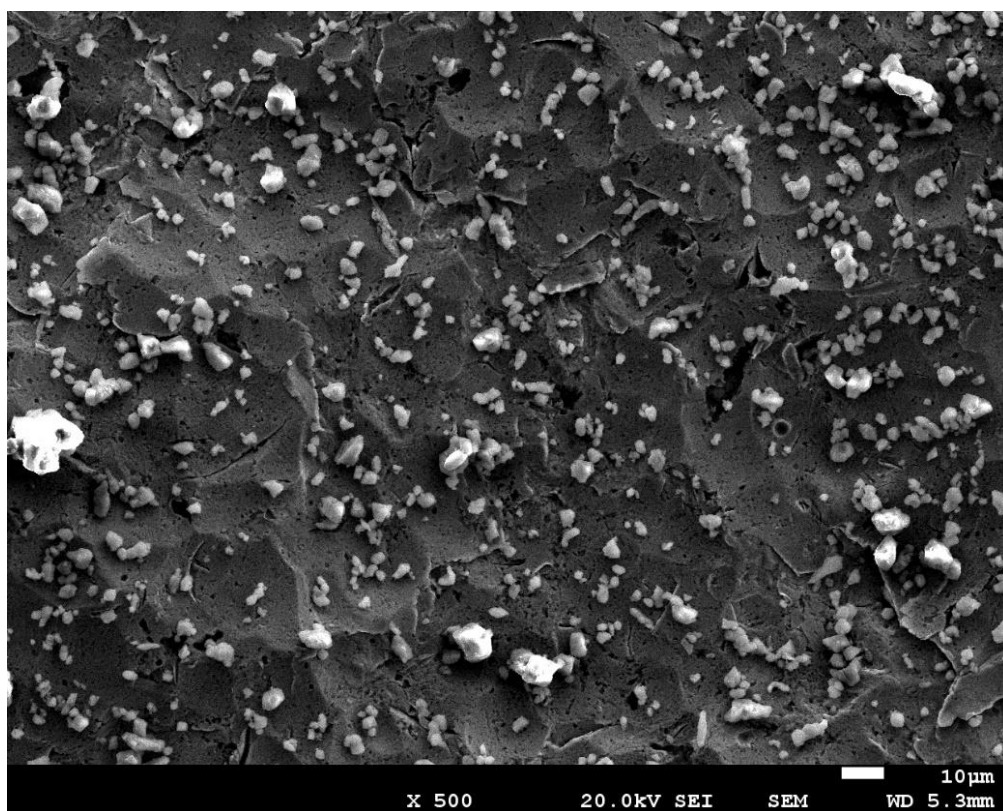


Figura A.2. Calcita slurry a 10 μm. (Serrano,2016)

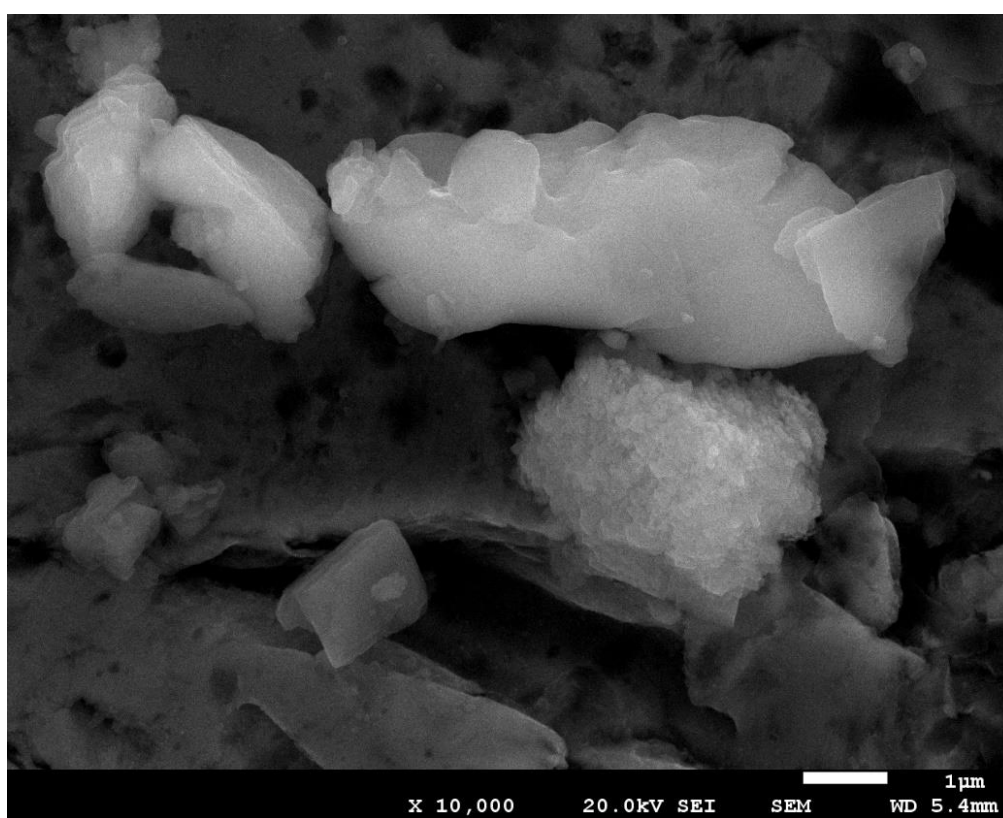


Figura A.3. Calcita slurry a 1 μm. (Serrano,2016)



## A2. Calcita Micronitzada

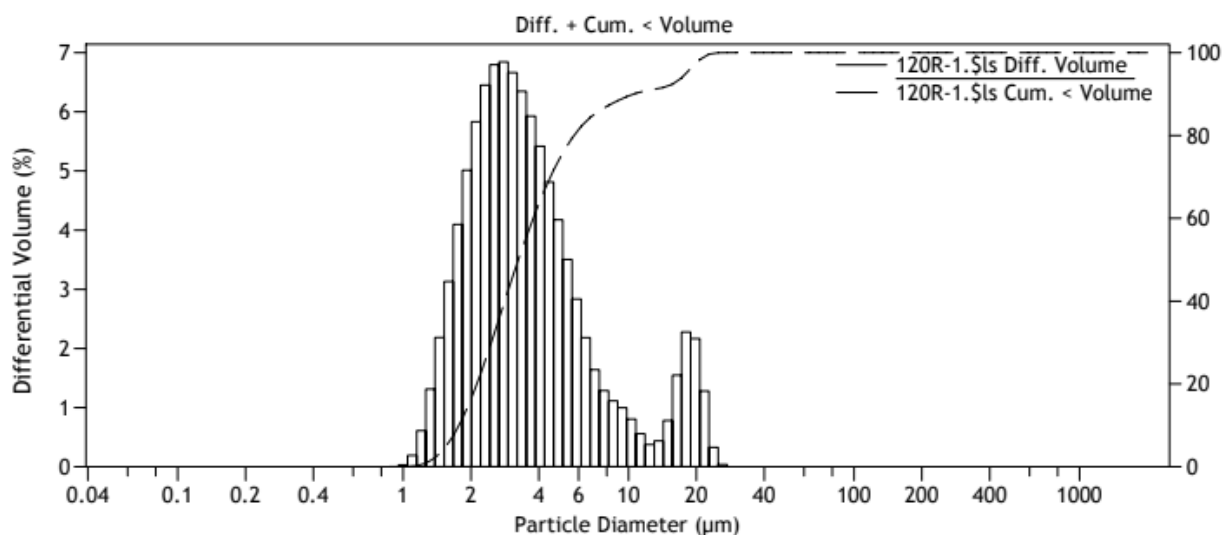


Figura A.4. Distribució de mides de partícula de calcita micronitzada en percentatge en volum. (Nogués,2019)

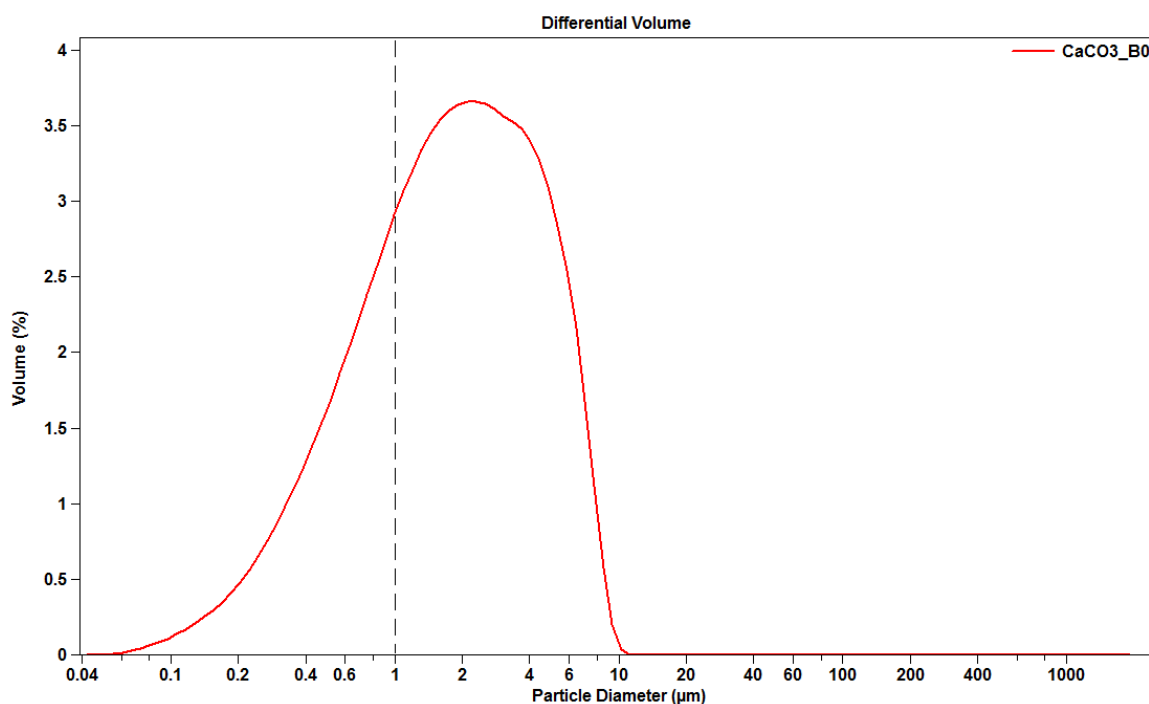


Figura A.5. Distribució de mides de partícula de calcita micronitzada en percentatge en volum. (Serrano,2016)

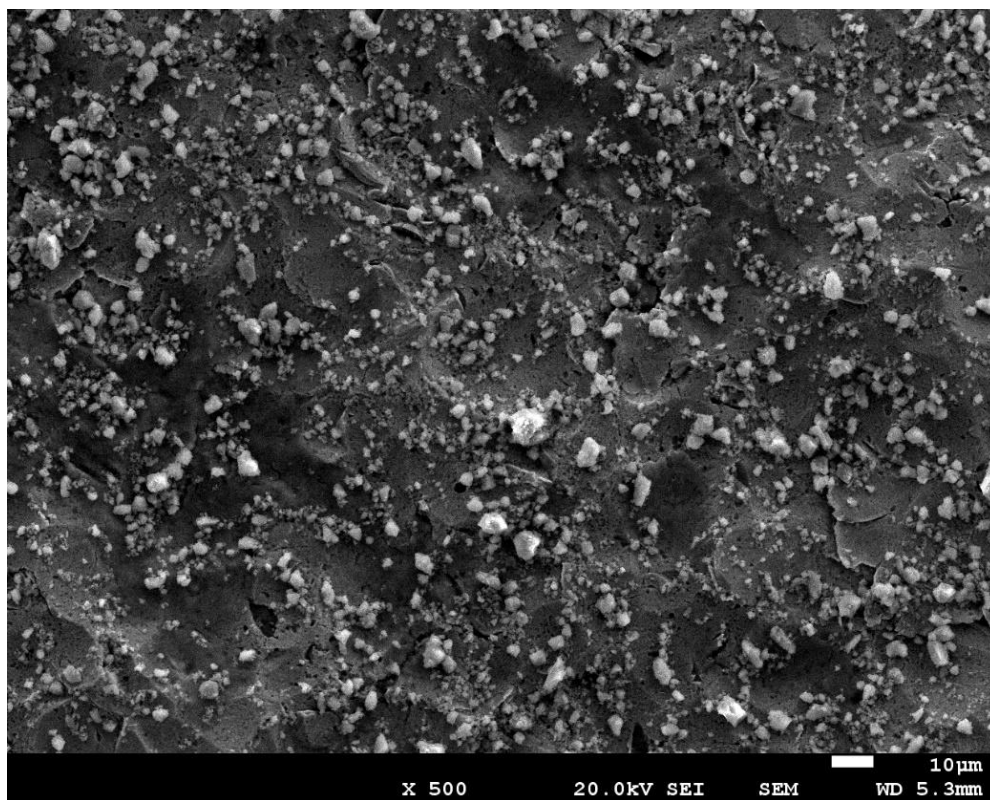


Figura A.6. Calcita micronitzada a 10 μm. (Serrano,2016)

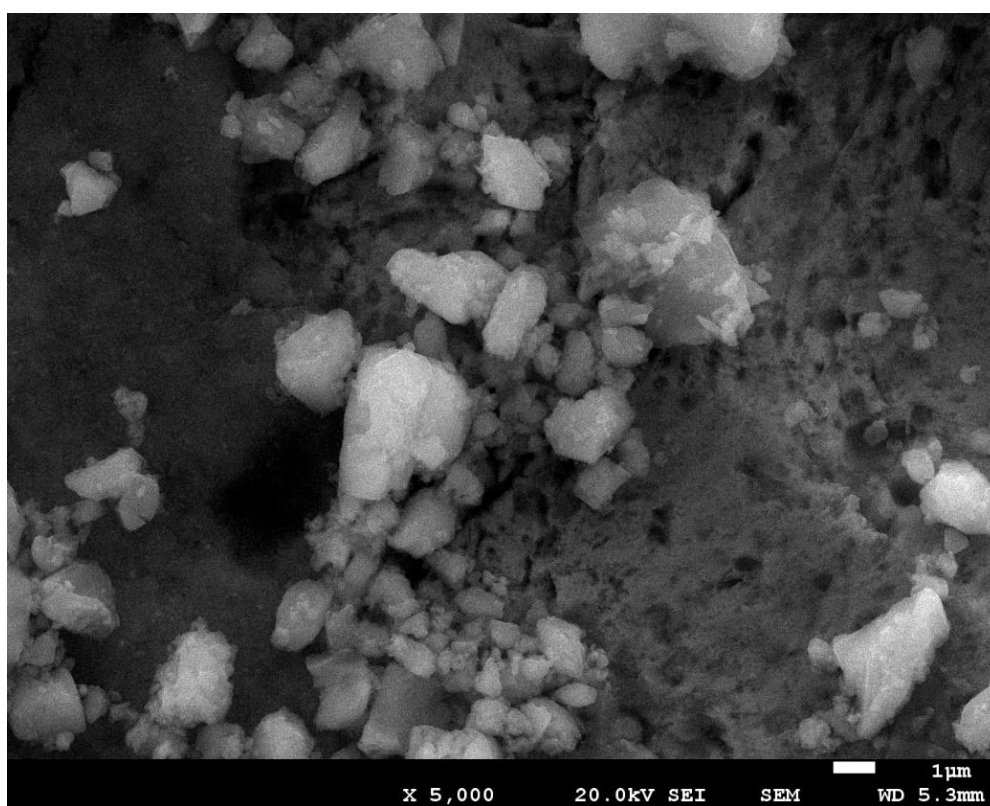


Figura A.7. Calcita micronitzada a 1 μm. (Serrano,2016)

### A3. Calcita Sonicada

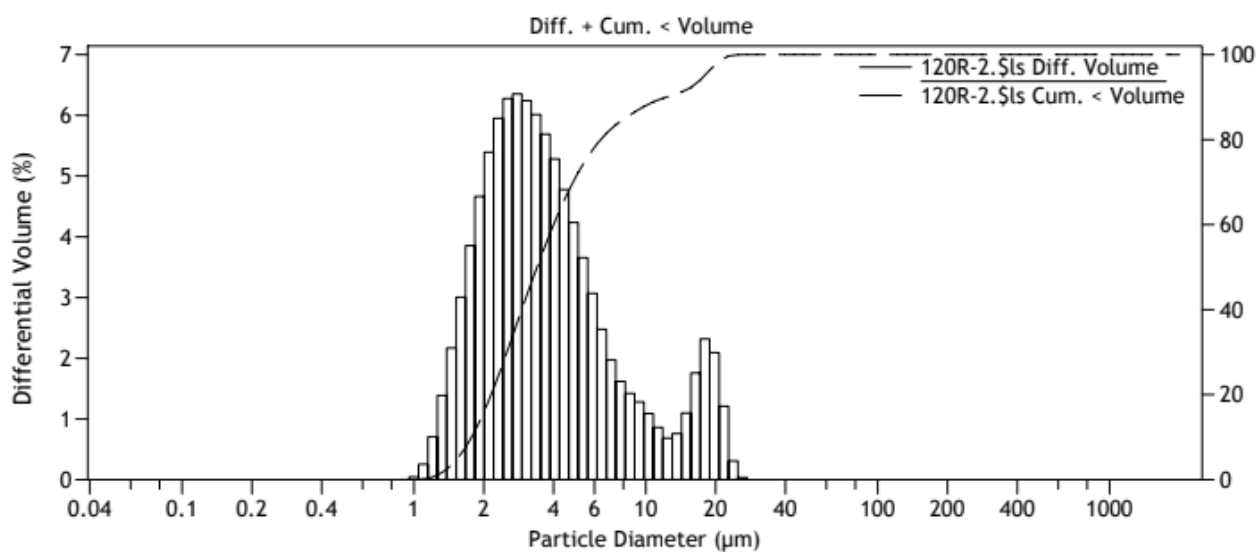


Figura A.8. Distribució de mides de partícula de calcita sonicada en percentatge en volum. (Nogués, 2019)

## Annex B

### A4. Nivell de dilució en ICP-OES

Per poder analitzar les mostres de calcita amb l'aparell de ICP-OES, aquestes s'han de digerir abans amb àcid clorhídric per no fer malbé la màquina. Aquest fet provoca que les mostres es dilueixin, el que pot ser un factor d'error. Amb la finalitat de disminuir al màxim aquest error es van realitzar mesures de mostres de concentracions de 0,05 g/l i 0,5 g/l de calcita. De cada mostra es va pipetejar 5 mL i es va introduir en matrassos amb volums de 10 mL, 25 mL, 50 mL i 100 mL, enrasant amb àcid clorhídric 0,1 M. Els resultats s'expressen a la Taula A.1, juntament amb l'exactitud de cada mesura, agafant com a valor real el teòric.

**Taula A.1.** Mesures i error per determinar el nivell de dilució en ICP-OES.

Volum del matràs	Mesura 0,05 g/l	E (%)	Mesura 0,5 g/l	E (%)
10 mL	49,06	1,88	583,7	16,74
25 mL	52,1	4,2	516	3,2
50 mL	53,4	6,8	525,9	5,18
100 mL	57,2	14,4	532,8	6,56

Es va determinar que es realitzarien les dilucions amb matrassos de 25 mL, ja que combinant les dues mesures realitzades amb aquest nivell de dilució era la mida que menys error acumulava.

## Annex C

### A5. pH d'equilibri del sistema partícula-medi

Amb la finalitat de caracteritzar la partícula, es van crear diverses dissolucions de calcita amb fons de CMC de concentració 5 g/l. Utilitzant la calcita micronitzada es van crear mostres de concentracions de 0,05 g/l, 0,1 g/l, 0,2 g/l, 0,5 g/l i 1 g/l. També es van crear dos mostres de 1 g/l utilitzant les calcites slurry i la ultrasonicada.

Un cop creades les dissolucions es va procedir a mesurar el pH de totes elles, els resultats s'expressen a la Taula A.2.

**Taula A.2.** pH de dissolucions de diferent concentració i diferent tipus de calcita.

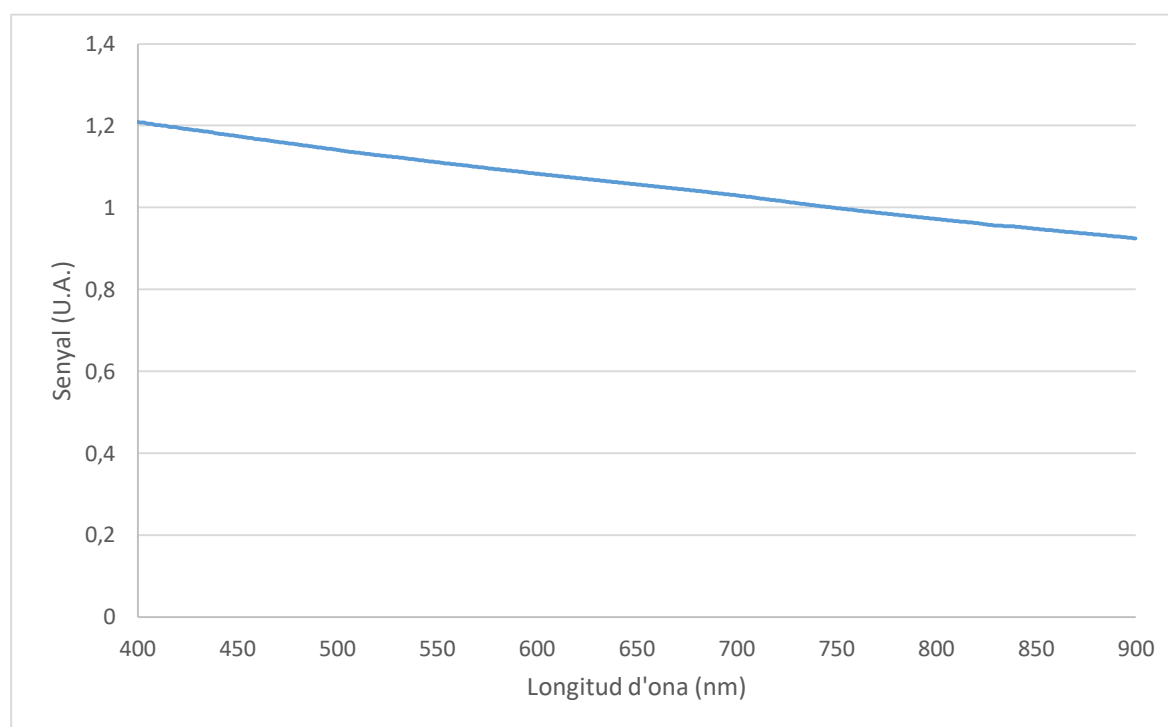
Tipus de calcita-Concentració (g/l)	pH
Micronitzada-0,05	9,72
Micronitzada-0,1	9,89
Micronitzada-0,2	9,95
Micronitzada-0,5	9,63
Micronitzada-1	9,68
Slurry-1	9,66
Ultrasonicada-1	9,88

Un cop analitzades totes les mostres es veu com el pH de totes es troba entre 9,5 i 10. Es tracta d'un pH bàsic que no es veu afectat per la concentració de la dissolució ni pel tipus de calcita emprat per la preparació de la mostra. Això és degut a l'equilibri que es produeix entre el carbonat de calci i l'aigua.

## Annex D

### A6. Elecció de la longitud d'ona per espectrofotometria visible

Per realitzar les mesures amb l'espectrofotòmetre, primer s'ha d'escollir a quina longitud d'ona es realitzaran les mesures. Per poder decidir la longitud d'ona es van realitzar espectres de suspensions de calcita amb diverses concentracions. Les partícules de calcita tenen color i són opaques per la qual cosa es va utilitzar longituds d'ona en el rang visible, entre 400 nm i 900 nm. A la Figura A.9 es mostra l'espectre de la dissolució de 0,5 g/l.



**Figura A.9.** Espectre a diferents longituds d'ona d'una suspensió de 0,5 g/l de calcita.

La senyal és molt inestable en les longituds d'ona més petites i com la senyal es torna més estable en les longituds d'ona més elevades. Es pot veure com la senyal disminueix notablement a mesura que augmenta la longitud d'ona. Sense arribar en cap moment a la estabilitat. Es decideix escollir la longitud d'ona de 800 nm per realitzar les mesures durant el projecte.

## Annex E

### A7. Càlculs

#### Espectrofotòmetre

Taula A.3. Mitjanes diàries i desviació estàndard de mostres de 0,5 g/l.

0,5 g/l	Mesura (U.A.) 08-OCT	Mesura (U.A.) 09-OCT	Mesura (U.A.) 10-OCT
Mitjana	0,6356	0,5339	0,4966
Desviació estàndard	0,0031	0,0122	0,0021

- Repetibilitat

$$CV_1 = \frac{\text{Desv. estàndard } 1}{\text{Mitjana } 1} \cdot 100 = \frac{0,0031}{0,6356} \cdot 100 = 0,49\%$$

$$CV_2 = \frac{\text{Desv. estàndard } 2}{\text{Mitjana } 2} \cdot 100 = \frac{0,0122}{0,5339} \cdot 100 = 2,28\%$$

$$CV_3 = \frac{\text{Desv. estàndard } 3}{\text{Mitjana } 3} \cdot 100 = \frac{0,0021}{0,4966} \cdot 100 = 0,41\%$$

- Reproductibilitat

- o Mitjana total=0,5553
- o Desviació estàndard total=0,0626

$$CV = \frac{\text{Desv. estàndard}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,0626}{0,5553} \cdot 100 = 11,28\%$$

- Exactitud intradia

$$E_{11} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,6374 - 0,6356}{0,6356} \cdot 100 = 0,28\%$$

$$E_{12} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,6320 - 0,6356}{0,6356} \cdot 100 = 0,57\%$$

$$E_{13} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,6374 - 0,6356}{0,6356} \cdot 100 = 0,28\%$$

$$E_{21} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,5477 - 0,5339}{0,5339} \cdot 100 = 2,59\%$$

$$E_{22} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,5292 - 0,5339}{0,5339} \cdot 100 = 0,87\%$$

$$E_{23} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,5247 - 0,5339}{0,5339} \cdot 100 = 1,71\%$$

$$E_{31} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,4985 - 0,4966}{0,4966} \cdot 100 = 0,37\%$$

$$E_{32} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,4944 - 0,4966}{0,4966} \cdot 100 = 0,44\%$$

$$E_{33} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,4968 - 0,4966}{0,4966} \cdot 100 = 0,04\%$$

- Exactitud interdia

- Error promig=0,0535
- Mitjana total=0,5553

$$E = \frac{\text{Error promig}}{\text{Mitjana total}} \cdot 100 = \frac{0,0535}{0,5553} \cdot 100 = 9,63\%$$

**Taula A.4.** Mitjanes diàries i desviació estàndard de mostres de 0,5 g/l.

0,05 g/l	Mesura (U.A.) 08-OCT	Mesura (U.A.) 09-OCT	Mesura (U.A.) 10-OCT
<b>Mitjana</b>	0,0157	0,0174	0,0142
<b>Desviació estàndard</b>	0,0079	0,0017	0,0042

- Repetibilitat

$$CV_1 = \frac{\text{Desv. estàndard 1}}{\text{Mitjana 1}} \cdot 100 = \frac{0,0079}{0,0157} \cdot 100 = 50,19\%$$

$$CV_2 = \frac{\text{Desv. estàndard 2}}{\text{Mitjana 2}} \cdot 100 = \frac{0,0017}{0,0174} \cdot 100 = 9,67\%$$

$$CV_3 = \frac{\text{Desv. estàndard 3}}{\text{Mitjana 3}} \cdot 100 = \frac{0,0042}{0,0142} \cdot 100 = 29,44\%$$

- Reproductibilitat

- Mitjana total=0,0158
- Desviació estàndard total=0,0047

$$CV = \frac{\text{Desv. estàndard total}}{\text{Mitjana total}} \cdot 100 = \frac{0,0047}{0,0158} \cdot 100 = 30,01\%$$

- Exactitud intradia

$$E_{11} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,0237 - 0,0157}{0,0157} \cdot 100 = 51,35\%$$

$$E_{12} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,0152 - 0,0157}{0,0157} \cdot 100 = 2,93\%$$

$$E_{13} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,0080 - 0,0157}{0,0157} \cdot 100 = 48,91\%$$

$$E_{21} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,0180 - 0,0174}{0,0174} \cdot 100 = 3,42\%$$

$$E_{22} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,0155 - 0,0174}{0,0174} \cdot 100 = 10,94\%$$

$$E_{23} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,0187 - 0,0174}{0,0174} \cdot 100 = 7,44\%$$



$$E_{31} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,0191 - 0,0142}{0,0142} \cdot 100 = 34,09\%$$

$$E_{32} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,0121 - 0,0142}{0,0142} \cdot 100 = 15,05\%$$

$$E_{33} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{0,0116 - 0,0142}{0,0142} \cdot 100 = 18,56\%$$

- Exactitud interdia
  - o Error promig=0,0037
  - o Mitjana total=0,0158

$$E = \frac{\text{Error promig}}{\text{Mitjana total}} \cdot 100 = \frac{0,0037}{0,0158} \cdot 100 = 23,16\%$$

## Turbidímetre

- Repetibilitat

Taula A.5. Mitjanes i desviació estàndard de mostres utilitzades per repetibilitat.

Concentració (g/l)	0,05	0,5
Mitjana (FTU)	75	-
Desviació estàndard	24,04	-

$$CV = \frac{\text{Desv. estàndard}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{24,04}{75} \cdot 100 = 32,06\%$$

- Reproductibilitat

Taula A.6. Mitjanes i desviació estàndard de mostres utilitzades per reproductibilitat.

Concentració (g/l)	0,05	0,5
Mitjana (FTU)	55,86	942
Desviació estàndard	33,15	50,32

$$CV_{0,05} = \frac{\text{Desv. estàndard}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{33,15}{55,86} \cdot 100 = 59,35\%$$

$$CV_{0,5} = \frac{\text{Desv. estàndard}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{50,32}{942} \cdot 100 = 5,34\%$$

- Exactitud intradia

$$E = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{92 - 75}{75} \cdot 100 = 22,67\%$$

- Exactitud interdia
  - o Error promig (0,05 g/l)=25,52

- Mitjana total (0,05 g/l)=55,86

$$E = \frac{\text{Error promig}}{\text{Mitjana total}} \cdot 100 = \frac{25,52}{55,86} \cdot 100 = 45,69\%$$

- Error promig (0,5 g/l)=38,67
- Mitjana total (0,5 g/l)=942

$$E = \frac{\text{Error promig}}{\text{Mitjana total}} \cdot 100 = \frac{38,67}{942} \cdot 100 = 4,10\%$$

## ICP-OES

- Repetibilitat

**Taula A.7.** Mitjanes i desviació estàndard de mostres utilitzades per repetibilitat.

Concentració (g/l)	0,5	0,05
Mitjana (mg/l)	546,62	44,83
Desviació estàndard	17,37	1,66

$$- CV_{0,05} = \frac{\text{Desv.estàndard}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{1,66}{44,83} \cdot 100 = 3,71\%$$

$$- CV_{0,5} = \frac{\text{Desv.estàndard}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{17,37}{546,62} \cdot 100 = 3,18\%$$

- Reproductibilitat

**Taula A.8.** Mitjanes i desviació estàndard de mostres utilitzades per reproductibilitat.

Concentració (g/l)	0,5	0,05
Mitjana (mg/l)	517,51	49,25
Desviació estàndard	11,00	2,76

$$CV_{0,05} = \frac{\text{Desv.estàndard}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{2,76}{49,25} \cdot 100 = 5,59\%$$

$$CV_{0,5} = \frac{\text{Desv.estàndard}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{11,00}{517,51} \cdot 100 = 2,13\%$$

- Exactitud intradia

$$E_{11} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{529,19 - 546,62}{546,62} \cdot 100 = 3,19\%$$

$$E_{12} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{546,74 - 546,62}{546,62} \cdot 100 = 0,02\%$$

$$E_{13} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{563,92 - 546,62}{546,62} \cdot 100 = 3,17\%$$

$$E_{21} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{43,30 - 44,83}{44,83} \cdot 100 = 3,42\%$$

$$E_{22} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{44,60 - 44,83}{44,83} \cdot 100 = 0,52\%$$

$$E_{23} = \frac{\text{Valor mostra} - \text{Mitjana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 = \frac{46,60 - 44,83}{44,83} \cdot 100 = 3,94\%$$

- Exactitud interdia

- Error promig (0,05 g/l)=1,90

- Mitjana total (0,05 g/l)=49,25

$$E = \frac{\text{Error promig}}{\text{Mitjana total}} \cdot 100 = \frac{1,90}{49,25} \cdot 100 = 3,85\%$$

- Error promig (0,5 g/l)=7,79

- Mitjana total (0,5 g/l)=517,51

$$E = \frac{\text{Error promig}}{\text{Mitjana total}} \cdot 100 = \frac{7,79}{517,51} \cdot 100 = 1,50\%$$