



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA  
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

**Grau en Enginyeria Química**

**ESTUDI DE LA MOBILITAT I REACTIVITAT DE MICRO I  
NANOPARTÍCULES DE CALCITA EN MEDIS POROSOS**



**Memòria i Annexos**

**Autor:** Albert Pujol Duran  
**Director:** Vicenç Martí Gregorio  
**Co-Director:** Antonio Florido Pérez  
**Convocatòria:** Juny 2019



## Resum

En aquest projecte s'ha estudiat el comportament de micropartícules de calcita en medis porosos, en concret la mobilitat d'aquestes partícules.

La primera part del treball conforma el muntatge del sistema i la preparació de les dissolucions d'estudi. S'han connectat les diferents parts el muntatge amb el material de laboratori disponible, prioritant que no hi hagin pèrdues de fluid en el sistema.

Durant la segona etapa del projecte es defineixen els paràmetres experimentals relacionats amb el muntatge, amb la finalitat d'aconseguir dominar el programari Ocean View.

La tercera fase correspon als assajos amb dos traçadors, amb l'objectiu de determinar d'entre els dos candidats quin s'emprarà per caracteritzar la columna de sorra. La metodologia aplicada correspondrà a la perfeccionada durant l'etapa anterior.

A l'estudi dels traçadors el segueix la quarta etapa: els experiments amb suspensions de calcita. Al llarg d'aquesta fase del projecte s'ha estudiat la calcita en funció de la mida de partícula (calcita micronitzada i calcita *slurry*) i en funció de la concentració en el cas de la calcita micronitzada ( 500 mg/l i 250 mg /l). A partir de les dades experimentals obtingudes es duu a terme l'últim apartat important del projecte, la modelització. Aquesta modelització es realitza mitjançant el programari de simulacions MNM 2018, amb l'objectiu d'establir un model de transport de partícules per a la calcita.

La concentració de la suspensió de la partícules i la mida d'aquestes juguen un paper molt important a l'hora d'obtenir valors d'absorbància. S'arriba a la conclusió que l'augment de la mida de la partícula disminueix el valor de la senyal, al contrari que la concentració.

D'altra banda, la concentració no afecta en la mobilitat de les partícules, sinó la seva naturalesa. La calcita micronitzada presenta comportaments similars representats en gràfics mentre que la *slurry* difereix presentant una interacció diferent amb el medi porós.

## Resumen

En este proyecto se ha estudiado el comportamiento de micropartículas de calcita en medios porosos, en concreto la movilidad de estas partículas.

La primera parte del trabajo conforma el montaje del sistema y la preparación de las disoluciones a estudiar. Se han conectado las diferentes partes del montaje con el material de laboratorio disponible, priorizando que no existan pérdidas de fluido en el sistema.

Durante la segunda etapa del proyecto se definen los parámetros experimentales relacionados con el montaje, con el fin de conseguir dominar el software Ocean View.

La tercera fase corresponde a los ensayos con dos *tracers*, con el objetivo de determinar de entre los dos candidatos cuál se empleará para caracterizar la columna de arena. A estas alturas del proyecto el proceso experimental ya está definido.

Una vez finalizado el estudio de los *tracers*, empieza la cuarta etapa del proyecto: los experimentos con suspensiones de calcita. A lo largo de esta fase del proyecto se ha estudiado la calcita en función de la medida de partícula (calcita micronizada y calcita slurry) y en función de la concentración en el caso de la calcita micronizada ( 500 mg/l y 250 mg /l). A partir de los datos experimentales obtenidos se lleva a cabo el último apartado importante del proyecto, la modelización. Esta modelización se realiza mediante el software de simulaciones MNM 2018, con el objetivo de establecer un modelo de transporte de partículas para la calcita.

La concentración de la suspensión de partículas y el tamaño de estas juegan un papel muy importante a la hora de obtener valores de absorbancia. Se llega a la conclusión que el aumento de la medida de la partícula disminuye el valor de la señal, al contrario que la concentración.

Por otro lado, la concentración no afecta en la movilidad de las partículas, sino su naturaleza. La calcita micronizada presenta comportamientos similares representados en gráficos mientras que la slurry difiere presentando una interacción diferente con el medio poroso.

## **Abstract**

This project has studied the behaviour of calcite micro particles in porous media, especially the mobility of these particles.

The first part of the work contains the assembly of the experimental scheme and the preparation of the dissolutions. The different parts of the scheme have been connected with the available laboratory material, prioritizing the fact that there would not be any fluid leaks in the system.

During project's the second phase, the experimental parameters related to the assembly are defined, in order to master the usage of the software Ocean View.

The third phase corresponds to the trials with two tracers, with the intention of determining between the two candidates which will be used to characterize the sand column. At this point, the experimental process is already defined and mastered.

Once the tracers study is finished, the fourth stage of the project begins: calcite suspensions experiments. Throughout this phase, calcite has been studied depending on the particle size (micronized calcite and slurry calcite). It is also considered to work with two different micronized calcite concentrations (500 mg/L and 250 mg/l). Using the experimental data obtained, it is possible to proceed with the last important section of the project: modelling. This modelling is done through the simulation software MNM 2018, In order to establish a particle transport model for calcite.

The concentration of particle suspension and its size play a significant role in obtaining absorbance values. It is concluded that the increase in particle's size decreases the value of the signal (absorbance), unlike the concentration, which happens to affect the other way.

On the other hand, the concentration does not affect the mobility of the particles, but their nature does. Micronized Calcite presents similar behaviours represented in experimental charts while the slurry differs by presenting a different interaction with the porous medium.



## **Agraïments**

Aquest estudi està finançat pel projecte “Estudio Simultáneo de los procesos de movilidad y reactividad de nanopartículas en medios porosos para la eliminación y recuperación de contaminantes en aguas” amb referència CGL2017-87216-C4-3-R.

Em plau agrair a la meva família el suport que m’han donat durant la realització d’aquest treball.

També m’agradaria agrair al meu tutor Vicenç Martí Gregorio per la paciència que ha tingut amb mi i sens dubte la predisposició a ajudar-me demostrada en tot el projecte.





# Índex.

<b>RESUM</b>	<b>I</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
<b>AGRAÏMENTS</b>	<b>V</b>
<b>INTRODUCCIÓ</b>	<b>1</b>
1.1.1. Objectius del treball .....	1
1.1.2. Abast del treball .....	2
<b>INTRODUCCIÓ DEL TREBALL</b>	<b>5</b>
1.1.3. Procediment Experimental .....	5
1.1.4. Variables de decisió.....	6
<b>FONAMENT TEÒRIC</b>	<b>8</b>
1.1.5. Anàlisi per injecció de Flux .....	8
1.1.6. Espectroscòpia Ultraviolada-Visible .....	8
1.1.7. Calcita .....	9
1.1.8. Traçador .....	9
1.1.9. Caracterització de la Columna: Càlculs de densitats, volums del sistema i porositat .....	10
1.1.10. Caracterització de la Columna: Assajos traçadors .....	12
1.1.11. Determinació <b>t<sub>50</sub></b> .....	12
1.1.12. Cabal mesurat volumètricament.....	13
1.1.13. Velocitat de porus.....	14
1.1.14. Tractament de dades.....	15
1.1.15. Model de transport de partícules .....	16
<b>MATERIALS I MÈTODES</b>	<b>20</b>
1.1.16. Calcita.....	20
1.1.17. Altres Reactius .....	20
1.1.18. Sorra .....	20
<b>APARELLS</b>	<b>22</b>
1.1.19. Balança Analítica.....	22
1.1.20. Bany d'ultrasons .....	22



1.1.21.	Espectrofotòmetre UV-VIS.....	23
1.1.22.	pH-metre .....	23
1.1.23.	Estufa .....	24
1.1.24.	Tamisadora electromagnètica .....	24
<b>MUNTATGE</b>		<b>25</b>
1.1.25.	La columna.....	27
1.1.26.	Agitador .....	28
1.1.27.	Bomba peristàtica.....	29
1.1.28.	Connexions .....	30
1.1.29.	FIA Series Microvolume Flow Cell .....	32
1.1.30.	Fibra òptica .....	32
1.1.31.	Equip UV-Vis Flame S.....	33
	33	
<b>NETEJA DE LA COLUMNA</b>		<b>35</b>
1.1.32.	Reactius de neteja .....	35
1.1.33.	Descripció del Procés de neteja .....	36
<b>VARIABLES DE DECISIÓ DEL MUNTATGE</b>		<b>37</b>
1.1.34.	Velocitat de la bomba peristàtica .....	37
1.1.35.	Temps d'injecció.....	39
1.1.36.	Instant inicial.....	40
1.1.37.	Model conceptual del muntatge.....	40
<b>VARIABLES DE DECISIÓ DEL PROGRAMARI</b>		<b>41</b>
1.1.38.	Variables Ocean View.....	41
1.1.39.	Variables modelització MNM 2018.....	42
<b>PLA EXPERIMENTAL</b>		<b>47</b>
1.1.40.	Preparació de patrons de suspensió.....	47
1.1.41.	Fons de Carboximetil Cel·lulosa .....	47
1.1.42.	Preparació suspensió mare .....	47
1.1.43.	Preparació de diferents nivells de suspensió.....	47
1.1.44.	Preparació dissolucions traçadors .....	48
1.1.45.	Digestió mostres de calcita per anàlisi ICP/OE .....	49
1.1.46.	Condicions de treball de la cel·la UV-visible .....	49

1.1.47.	La radiació .....	49
1.1.48.	Entrada d'aire .....	50
1.1.49.	Residus dins la cel·la .....	50
<b>RESULTATS I DISCUSSIÓ</b> .....		<b>52</b>
1.1.50.	Densitat aparent i densitat del material .....	52
1.1.51.	Porositat i Volum mort columna .....	52
1.1.52.	Elecció del traçador .....	53
1.1.53.	Velocitat de porus i Cabal experimental .....	54
1.1.54.	Digestió mostres de calcita.....	55
1.1.55.	Llegenda assajos experimentals .....	56
1.1.56.	Corbes experimentals.....	57
1.1.57.	Modelització de les corbes experimentals de Calcita .....	63
<b>IMPACTE AMBIENTAL</b> .....		<b>66</b>
1.1.58.	Impacte materials i reactius .....	66
1.1.59.	Impacte emissions .....	67
<b>ANÀLISI ECONÒMICA</b> .....		<b>69</b>
1.1.60.	Material i instrumentació.....	69
1.1.61.	Reactius.....	70
1.1.62.	Cost equip laboratori .....	71
1.1.63.	Cost Personal .....	72
1.1.64.	Resum Anàlisi Econòmica .....	73
<b>CONCLUSIONS</b> .....		<b>75</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....		<b>77</b>
<b>ANNEX</b> .....		<b>80</b>
	Determinació velocitat de la bomba .....	80
<b>OCEAN VIEW: ENREGISTRAMENT DADES EXPERIMENTALS</b> .....		<b>81</b>
	Calibratge de la mostra de referència .....	81
	Time mode .....	84
<b>PROGRAMARI MODELITZACIÓ : MNMS 2018</b> .....		<b>86</b>
	Project Set up: Estudi Traçadors.....	86
	Project Set up: Estudi Suspensions de Calcita.....	90

<b>ELECCIÓ LONGITUD D'ONA DE TREBALL</b>	<b>92</b>
<b>Error! Bookmark not defined.</b>	
Influència dels residus en la senyal .....	93



## Introducció

Les aigües subterrànies representen una part important de la massa d'aigua present en el planeta sota la superfície terrestre. El volum d'aigua subterrània abasteix a una tercera part de la població mundial, per davant d'aigües presents en llacs o glaceres. Malauradament les aigües subterrànies esdevenen molt sensibles a la contaminació, normalment generada per l'activitat humana. Aquestes aigües poden transportar contaminants perjudicials per el medi ambient, posant en risc la salut dels éssers vius. L'agricultura, la construcció, la indústria són algunes de les activitats que generen residus que acaben arribant a les aigües subterrànies, ja sigui per filtració al sòl o abocament directe en aigües superficials.

Per combatre la contaminació de l'aigua subterrània, existeixen tècniques in-situ i mètodes basats en la injecció de partícules. Les dos metodologies comparteixen tècniques de tractament similars, com pot ser el rentat de sòls, que consisteix en fer circular una dissolució que arrastri els contaminants, amb la injecció de partícules (1).

El muntatge experimental del projecte emula el sòl que separa la superfície de les aigües subterrànies i els medis porosos per els quals les aigües subterrànies poden circular.

La part experimental consisteix en la injecció de partícules en suspensió en una columna de sorra, amb l'objectiu d'imitar la injecció de determinades dissolucions en el sòl per tal de fer-les arribar a aigües subterrànies i tractar-les. En el projecte no es desenvoluparà el tractament de les aigües subterrànies, sinó la mobilitat de les partícules injectades i la interacció d'aquestes amb el medi porós per on circularan.

### 1.1.1. Objectius del treball

L'objectiu principal del projecte és l'estudi de la mobilitat de partícules en un medi porós. Aquest estudi serà dut a terme mitjançant suspensions de calcita de diferents mides de partícula i concentracions, per observar també, com afecten aquests dos paràmetres en el seu comportament.

Aquest comportament vindrà representat per el valor d'absorbància obtingut a partir de l'absorció de la llum de les partícules.

L'anàlisi de la mobilitat de les partícules es durà a terme mitjançant :

El muntatge de la columna: representa el sòl porós a on s'injectarien les partícules per procedir amb el tractament d'aigües subterrànies.

Caracterització columna a partir d'assajos amb traçadors: és necessari conèixer certs paràmetres del medi porós abans dels experiments amb suspensions de partícules, per a poder representar i analitzar gràficament el comportament de la calcita, i finalment, modelitzar les dades experimentals.

Modelització: té com a finalitat atribuir un model de transport de partícules per a comprendre la interacció de les partícules injectades amb el medi porós. D'aquesta manera serà possible detectar si existeix retenció de partícules en el medi, fet que provaria un endarreriment en l'arribada del reactiu a les aigües a tractar.

### **1.1.2. Abast del treball**

Es decideix treballar amb dos mides de partícula diferents per tal de conèixer el seu impacte en la mobilitat d'aquesta. Al llarg del projecte es treballa amb calcita micronitzada i calcita *slurry*. A més, es prepararan solucions de calcita micronitzada de dos concentracions diferents : 500 mg/l i 250 mg/l.

Al finalitzar l'etapa experimental, s'espera poder disposar de les dades suficients per discutir l'efecte dels paràmetres descrits.







## Introducció del treball

Un cop s'han descrit els objectius del projecte i l'abast d'aquest, és necessari detallar primer de tot el procediment a seguir. La finalitat d'aquest apartat és deixar clar les diferents etapes presents en el procés experimental, les consideracions i criteris aplicats així com les variables de decisió presents en el sistema, les quals tindran un impacte en els futurs resultats.

### 1.1.3. Procediment Experimental

El procés experimental del projecte adoptarà certes variacions en funció de la solució d'estudi. Tal i com s'ha esmentat anteriorment, els dos tipus de dissolucions a analitzar al llarg del treball són:

- Traçador
- Suspensió de Calcita

#### 1.1.3.1. Procés experimental amb la suspensió de calcita

1. S'injecta en el sistema el fons CMC
2. Un cop ha passat per la cel·la UV-vis es procedeix a la realització de l'auto zero en el programari encarregat d'enregistrar les dades experimentals: Ocean View.
3. Introducció del tub d'entrada en el recipient de la dissolució de calcita. L'agitador romandrà activat durant tot el temps d'injecció de la calcita. Augment de la senyal.
4. Una vegada finalitzat el temps d'injecció, es torna a fer passar el fons CMC fins que la senyal s'estabilitzi en el seu valor mínim.

#### 1.1.3.2. Procés experimental amb traçadors

1. Injecció d'aigua destil·lada que actuarà com a fons
2. Realització del blanc o auto zero un cop arribi a la cel·la UV-vis.
3. Filtració de la solució de traçador mitjançant filtres CA 0.45  $\mu\text{m}$ .
4. Injecció del traçador en el sistema, inici del cronòmetre. Aquest instant correspon al  $t_0$  de l'experiment.
5. Es torna a fer passar aigua quan es compleixi el temps d'injecció

Durant la reproducció dels diferents experiments serà necessari anotar els temps d'injecció de les solucions d'estudi i dels fons (CMC, aigua).

Paral·lelament a la realització de les experiències amb calcita es pipetejaran mostres del recipient en agitació, per a posteriorment realitzar una digestió amb cada mostra (Apartat 1.1.45).

Concepte	Traçador	Suspensió Calcita
<b>Temps injecció *</b>	Inferior a 10 minuts	Aproximadament 20 minuts
<b>Filtració pre-injecció</b>	Sí	No
<b>Agitació</b>	No	Sí
<b>Digestió de mostra</b>	No	Sí

Taula 0.1. Resum procés experimental del projecte.

\*justificació valor del temps d'injecció en l'apartat 1.1.35.

#### 1.1.4. Variables de decisió

Al llarg del procés experimental existeixen una sèrie de variables que guarden relació directe amb els resultats que s'esperen obtenir valor de les quals s'haurà de trobar, fixar i justificar.

Es decideix separar-les per una banda en paràmetres del muntatge i per una altra en paràmetres d'obtenció de dades. La Taula 0.2 recull i classifica aquests paràmetres esmentats :

Muntatge	Obtenció de dades
<b>Temps injecció</b>	<b>Longitud d'ona de lectura</b>

---

Velocitat bomba	Paràmetres Ocean View
$t_0$	Paràmetres MNMs

Taula 0.2. Variables de decisió presents en el projecte.

## Fonament teòric

### 1.1.5. Anàlisi per injecció de Flux

L'anàlisi per injecció de flux és una de les tècniques d'estudi de flux continu més desenvolupades. El principal avantatge que genera aquesta tècnica és la reducció del temps d'operació. No obstant, actualment s'empra aquest principi conjuntament amb altres tècniques com espectroscòpia o sistemes electroquímics.

La tècnica FIA consisteix en injectar un volum conegut, de l'ordre de mil·lilitres, amb partícules en suspensió amb la finalitat de fer arribar la solució a un detector. En el cas d'aquest projecte, el detector serà un espectrofotòmetre (2), que detectarà la obturació i dispersió de la llum per part de les partícules injectades. Quan la dissolució de partícules arriba al detector s'enregistra un pic de senyal, característica de cada reactiu.

La solució d'estudi és preparada a partir de la dilució d'un sòlid (partícules), en un fons líquid que actuarà com a portador de les partícules. Aquest portador és l'encarregat de generar la convecció que, juntament amb la difusió originada per la diferència de gradients de concentració entre la mostra i el fons portador, resultarà en el fenomen de la dispersió.

La dispersió es dona en eix axial i en eix radial, malgrat això, en aquest projecte es considerarà només l'eix axial en la modelització.

### 1.1.6. Espectroscòpia Ultraviolada-Visible

La interacció de matèria amb radiació visible, infraroja i ultraviolada dona lloc a les tècniques espectroscòpiques. La longitud d'ona i el tipus de partícula (mida, reactivitat) són característiques que descriuen aquesta interacció.

El fenomen d'absorció representa les variacions de la intensitat de la radiació per a valors de longituds d'ona quan una mostra és travessada per un feix de llum. Aquest feix de llum conté partícules energètiques (fotons) que es propaguen per l'espai.

Durant l'exposició de la mostra al feix de llum, alguns d'aquests fotons poden ser absorbits per la mostra, és aleshores quan l'energia dels fotons és transmesa als electrons. Els electrons s'exciten ascendint de nivell energètic.

Només si existeixen canvis en propietats electromagnètiques es podrà parlar del fenomen d'espectroscòpia; ha d'haver variacions en l'energia, la velocitat, la freqüència o l'amplitud.

### 1.1.7. Calcita

La calcita és la base del projecte, especialment la calcita micronitzada. La calcita és un mineral format per carbonat de calci,  $\text{CaCO}_3$ . És un reactiu emprat per neutralitzar aigües subterrànies àcides, o bé per fer precipitar metalls en forma de carbonats o hidròxids.

Es decideix treballar principalment amb calcita micronitzada ja que la mida de partícula afecta el valor de la senyal que proporciona l'espectrofotòmetre: les partícules de mida petita absorbeixen més llum en comparació amb altres amb valors de diàmetres superiors.

Les partícules de la calcita micronitzada absorbiran més llum en funció de la concentració que les de la calcita *slurry*, l'altre tipus de calcita també present en el treball (3).

### 1.1.8. Traçador

En aquest projecte el traçador assumirà la funció de caracteritzar la columna, és a dir, el medi porós. S'entén com a caracterització de la columna l'aportació d'un seguit de propietats que, com a conseqüència, ajudaran a comprendre el comportament de la calcita al passar a través de la columna.

Aquestes propietats són les següents (4):

- Velocitat de porus
- Cabal experimental
- Dispersió de les partícules
- Confirmació de la porositat de la columna

Els candidats proposats per part del professorat són el Nitrat i el Carbonat de calci. Inicialment es tracten com a candidats ja que un dels objectius d'aquesta part del treball és identificar quin dels dos actua com a un verdader traçador en el sistema de treball (columna i connexions).

Els criteris que es seguiran per tal d'acceptar un dels dos, o els dos candidats es basen en l'estudi de l'absorbència del traçador en funció del temps. En l'apartat *6.Resultats i discussió*, s'exposaran aquests criteris, amb les demostracions gràfiques i justificacions corresponents.

### 1.1.9. Caracterització de la Columna: Càlculs de densitats, volums del sistema i porositat

Un dels objectius del projecte és poder atribuir certs valors a característiques de la columna de vidre i del sistema de treball. Característiques les quals influiran en els resultats obtinguts al llarg de la part experimental realitzada al laboratori. Aquestes, van des de propietats físiques de la columna i la sorra del seu interior: porositat, densitat del material, llargada, radi de la columna, a variables del sistema com el cabal i la velocitat de porus.

La primera part reuneix el conjunt d'expressions i fórmules que permeten caracteritzar la columna mitjançant un model estàtic :

- Pesades de la columna buida, amb sorra, rosques i èmbols.
- Mesures de les dimensions de la columna

#### 1.1.9.1. Densitat aparent i densitat del material

Es calcula la densitat aparent de la sorra mitjançant la massa total de la columna i el volum d'aquesta, com es pot observar en la fórmula (3.1) :

$$\rho_{aparent} = \frac{m_{sorra}}{V} \quad (3.1)$$

On:

$m_{sorra}$  : massa de sorra a l'interior de la columna

$V$  : volum total de la columna

Per a trobar el valor la massa de sorra present a l'interior de la columna , es segueix el següent procediment: es pesa la columna buida i un cop anotat el seu valor es pesen els èmbols i cargols que formaran part de l'estructura final que conté la sorra. Tot seguit s'introdueix la sorra a la columna

juntament amb els èmbols i els cargols, i es pesa. D'aquesta manera, la massa de la sorra serà la diferència entre la massa de tot el conjunt i la de les peces per separat sense la sorra.

$$m_{conjunt} = m_{columna buida} + 2 \cdot m_{èmbol} + 2 \cdot m_{cargol} \quad (0)$$

$$m_{sorra} = m_{conjunt amb sorra} - m_{conjunt} \quad (01)$$

On:

$m_{èmbol}$ : correspon a la massa de cada èmbol.

$m_{cargol}$  : correspon a la massa de cada cargol del conjunt

### 1.1.9.2. Porositat

Aquesta densitat aparent també es pot calcular utilitzant la porositat i la densitat de la sorra com a material. D'aquesta manera, com que el valor de la densitat de la sorra és conegut, s'aïlla la porositat de la fórmula. Saber el valor de la porositat de la columna serà de gran importància, ja que posteriorment s'utilitzarà en càlculs de caracterització de la columna. Es conclou llavors, que la porositat juga un paper clar en el projecte.

$$\rho_{aparent} = \rho_{material} \cdot (1 - n) \quad (02)$$

On:

$\rho_{material}$  : equival a la densitat de la sorra

$n$  : porositat de la columna de sorra

De l'expressió anterior ( Soil Particle Density Protocol, GLOBE 2005), s'aïlla la porositat per a calcular el seu valor. La porositat sol tenir valors compresos entre 0,3 i 0,4 (5). En aquest cas el valor obtingut ha estat de 0,388.

### 1.1.9.3. Pore Volume

També anomenat volum mort de la columna, fa referència al producte entre el volum buit de la columna i la seva porositat. A l'igual que la porositat, el volum mort és clau per a càlculs de paràmetres que definiran la columna.

$$V_{mort} = V \cdot n \quad (0)$$

### 1.1.10. Caracterització de la Columna: Assajos traçadors

Els assajos dels traçadors formen part de la caracterització de la columna que es realitza de forma dinàmica. Contribuiran a obtenir una idea inicial de la dispersió, confirmar el valor de la porositat trobat en l'apartat anterior per mitjà de pesades, atribuir un valor del cabal del sistema i, finalment, permetre la comparació del seu comportament al llarg del sistema amb el de les suspensions de calcita.

Un dels paràmetres més importants del projecte és el cabal de solucions que passa pel sistema de la columna. Existeixen diferents expressions per a trobar el valor del cabal, unes que permeten calcular el cabal experimental i d'altres que proporcionen el cabal partir d'un fonament teòric.

El cabal experimental es calcula a partir de l'assaig amb el traçador, partint del volum total del muntatge. Aquest volum inclou tant la columna com les connexions de tubs per on circula el fluid. Per completar l'expressió (5.6) es necessita un paràmetre temporal que s'anomenarà en aquest treball  $t_{50}$ .

$$q_{exp} = \frac{V_{columna} + V_{connexions}}{t_{50}} \quad (0)$$

### 1.1.11. Determinació $t_{50}$

El valor d'aquest paràmetre temporal es troba gràficament, utilitzant la següent fórmula per a determinar la coordenada de la corba experimental, per a posteriorment poder obtenir un valor de temps.



$$Abs = \frac{Abs_{m\grave{a}x} + Abs_{m\grave{i}n}}{2} \quad (0)$$

$Abs_{m\grave{a}x}$   
representa

el valor més alt d'absorbència registrat al llarg de l'experiment, mentre que  $Abs_{m\grave{i}n}$  correspon al valor més baix del tram inicial de la corba. A la imatge 3.2 queda representat el procés gràfic per obtenir  $t_{50}$ .

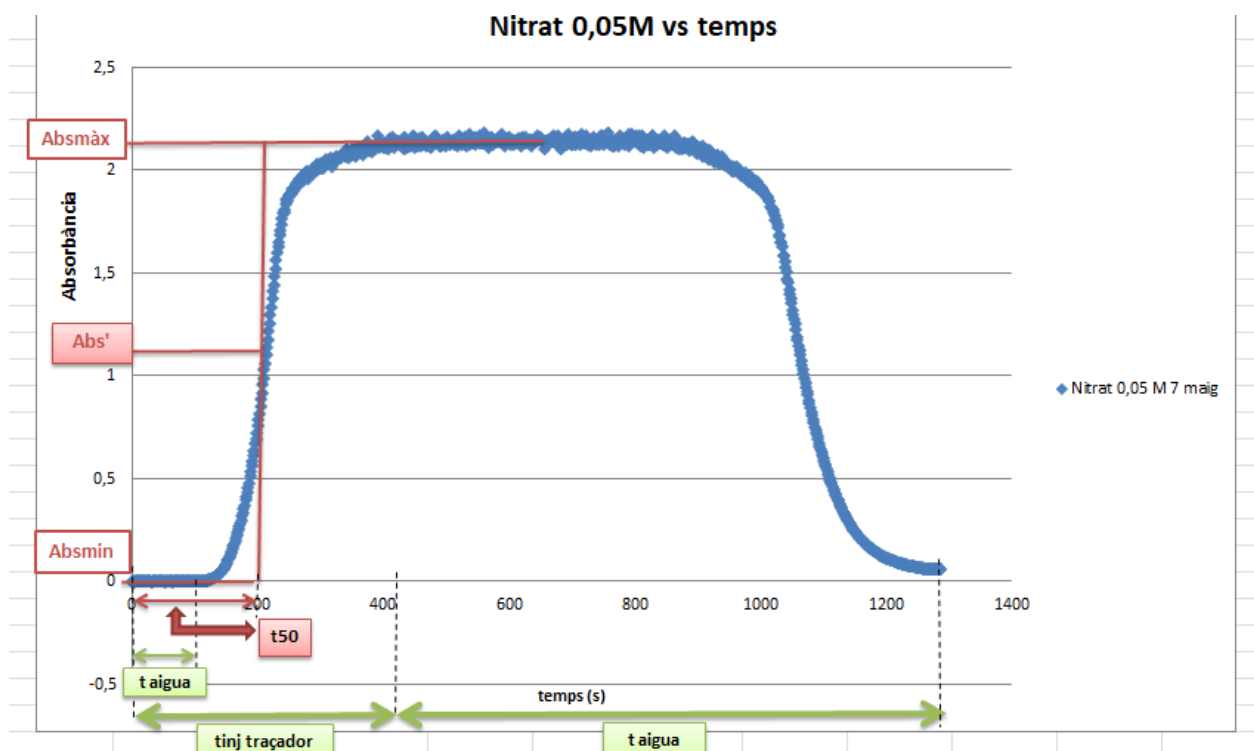


Figura 0.1. Diagrama Absorbència vs temps amb indicacions per calcular gràficament el  $t_{50}$ .

### 1.1.12. Cabal mesurat volumètricament

A diferència del cabal experimental, el cabal que es mesura al final de cada experiment esdevé un paràmetre de referència per al desenvolupament i tractament dels resultats del treball. Després de realitzar una sèrie d'experiments que serveixen per entendre el comportament de la calcita i els traçadors en funció del temps, es podrà fixar un valor de cabal esperat per a la resta d'experiments que es realitzaran al projecte. Els criteris que s'han seguit són els següents:

- Temps d'injecció total necessari per observar una pujada i una baixada estable de la corba.

- Temps d'injecció de la substància d'estudi suficient com per observar un plat estable.

El temps d'injecció dels traçadors no serà el mateix que el de la calcita, ja que aquesta tarda més en establir-se, necessitant un temps d'injecció superior al dels traçadors. Aquesta diferència de temps no afectarà al cabal perquè tal i com s'ha especificat a l'aparta d'Aparells, la bomba sempre treballarà a 2.5 rpm.

$$q_{mesurat} = \frac{V_{total}}{t_{total}} \quad (0)$$

$$V_{total} = V_{matriu aquosa} + V_{solució traçador} \quad (0)$$

$$t_{total} = t_{matriu aquosa} + t_{solució d'estudi} \quad (0)$$

El  $V_{total}$  representa el volum de solució recuperat després de cada experiència. El tub de sortida de la cel·la UV-visible és introduït en un vas de precipitats, on posteriorment s'hi duran a terme pipetejades per tal de mesurar el volum del seu interior en buretes de 10 ml per tal d'obtenir un valor de volum precís.

Finalment, els valors dels dos cabals obtinguts han de ser iguals o molt pròxims. És necessari que es compleixi aquesta igualtat (equació 3.11) per tal de validar la part experimental del projecte.

$$q_{exp} = q_{mesurat} \quad (0)$$

### 1.1.13. Velocitat de porus

La velocitat de porus és un dels paràmetres que contribueixen en la caracterització de la columna de sorra. L'expressió utilitzada per a calcular-la és:

$$v_p = \frac{q_{mesurat}}{n \cdot S} \quad (0)$$

Representa la velocitat en la que avança el fluid per el medi porós. Aquesta velocitat interessa que adopti valors pròxims al del *Flow rate* de les aigües a tractar, en aquest cas subterrànies.

### 1.1.14. Tractament de dades

Les dades experimentals recolliran els diferents valors d'absorbància de les dissolucions que passin per el sistema en funció del temps, proporcionant unes corbes corresponents al comportament de cada reactiu. Per facilitar la comparació entre corbes, es decideix canviar la variable de l'eix d'abscisses: en lloc del temps es passarà a treballar amb el que es coneix com PV .

$$PV = \frac{Q_{mesurat} \cdot t}{V_{mort\ de\ la\ columna}} \quad (0.33)$$

On el temps equival a cada instant en el que s'enregistra un valor d'absorbància.

En moments del projecte en què es desitgi comparar corbes de diferents experiments amb un temps d'injecció molt similar però de diferent senyal, s'optarà per l'opció de normalitzar l'eix corresponent a l'absorbància.

$$C' = \frac{c_i}{C_{max}} \quad (0.14)$$

$c_i$  és la senyal de cada instant de temps i  $C_{max}$  el valor més gran enregistrat al llarg de l'experiència.

Aquesta diferència de senyal haurà de ser considerable. Aquesta acció permetrà comparar amb més precisió la diferència de pendent de les corbes, o bé si existeix retenció en les injeccions de calcita.

## 1.1.15. Model de transport de partícules

Una de les finalitats del projecte és arribar a atribuir un model de transport de partícules a les corbes obtingudes experimentalment. D'entre els existents, es duren a terme les modelitzacions mitjançant el model *Straining* i el model *Blocking*. Es descarta el model lineal, ja que en les primeres sessions de modelització es comprova com el plat de la corba blava del model sempre tendeix a ser pla, no inclinat.

### 1.1.15.1. Straining

Aquest model descriu la presència d'una gran interacció entre partícules i medi quan no hi ha partícules adsorbides. Aleshores, el valor de la  $K_a$  és elevat. A mesura que es van adsorbint partícules que circulen per el medi el valor de la  $K_a$  decreix considerablement. La probabilitat de que actuï el model Straining depèn del factor :

$$\frac{dp_{10}}{dc_{90}}$$

On  $dp_{10}$  representa el diàmetre de la partícula percentil 10, i  $dc_{90}$  és la mida del diàmetre de partícula de columna, que es troba entorn a 1mm (1000  $\mu\text{m}$ ).

Quan el valor del quocient supera l'1-2% existeix molta probabilitat de que s'apliqui el model straining. Observant el gràfic de la Figura 0.2 es pot verificar com per la calcita micronitzada aquest valor podria estar al voltant dels 5  $\mu\text{m}$ . D'altra banda, la calcita slurry es trobaria entre 10 i 20  $\mu\text{m}$  (Figura 0.2).

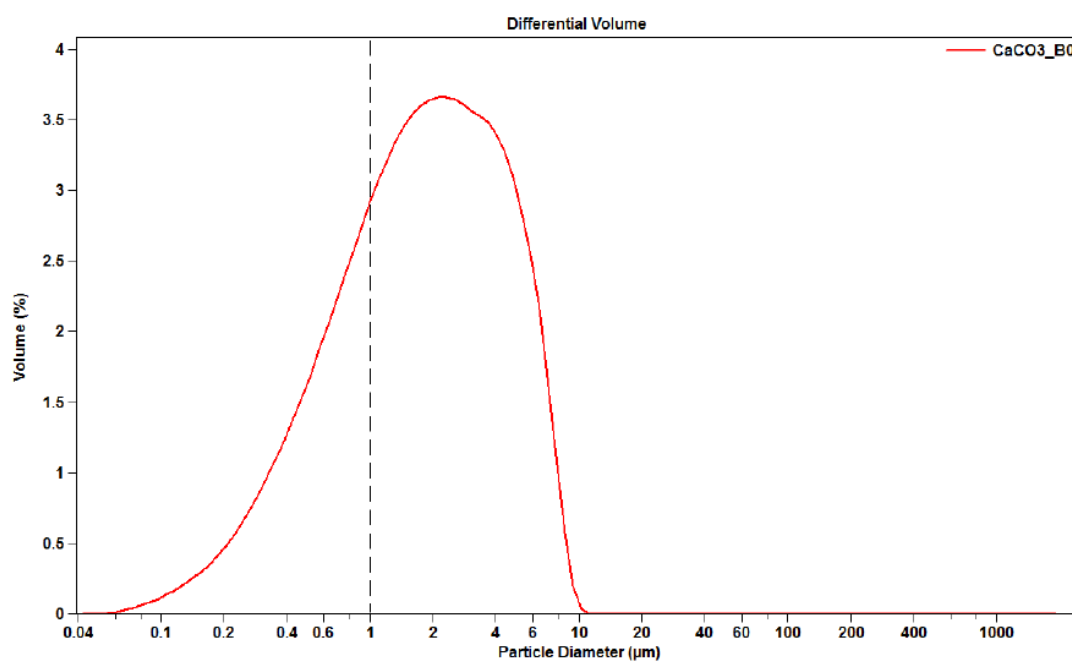


Figura 0.2. Distribució de mides de partícula de calcita micronitzada en % de volum. (Serrano, 2016).

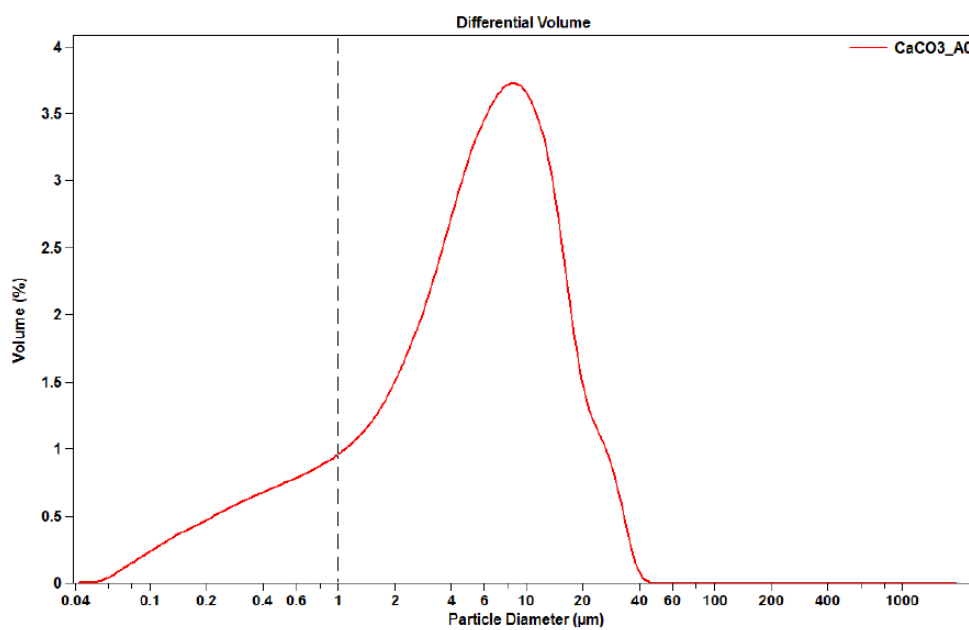


Figura 0.3. Distribució de mides de partícula de calcita slurry en % de volum. (Serrano, 2016).

Això fa que la relació anteriorment esmentada estigui per sota en el cas de la calcita micronitzada i just al límit de l'interval en el cas de la calcita slurry.

#### **1.1.15.2. Blocking**

En el cas del model *blockig*, es descriu que la raó de la deposició de partícules és independent a la quantitat de partícules ja adsorbides. Aquesta suposició només es compleix si les primeres partícules a dipositar-se ho fan sobre porus nets.

El concepte es basa en el fet que al disminuir la superfície disponible per a deposició, les partícules ja adsorbides bloquegen les noves partícules, evitant que es dipositin.

El concepte principal que recull aquest fenomen és el fet que la  $K_a$  passa de valors alts a decreixer en funció de la distància, degut a la presència de les partícules ja adsorbides que dificulten l'adsorció.



## 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.

### 1.1.16. Calcita

- **Calcita micronitzada ( $\text{CaCO}_3$ ):** La calcita utilitzada en la majoria del procediment experimental és la micronitzada de Reverté, la qual conté un 36,5% de calci. Els anàlisis realitzats en projectes anteriors demostren que existeix un 0,17% de magnesi en la seva composició.(3)
- **Calcita Slurry ( $\text{CaCO}_3$ ):** propietats idèntiques a la micronitzada, de mida partícula superior.

### 1.1.17. Altres Reactius

- **Carboximetil cel·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.
- **Nitrat de sodi:** Reactiu utilitzat com a traçador en la caracterització de la columna. Al llarg del projecte es troba en solucions 0,05 M
- **Carbonat de sodi :** Reactiu utilitzat com a traçador en la caracterització de la columna. Les seves concentracions són de 25mM.
- **Aigua desionitzada**

### 1.1.18. Sorra

Material emprat al projecte que juga un paper molt important. Es troba present a la columna per on es fan passar les diferents solucions, reactius i productes relacionats amb la neteja del muntatge. Les seves característiques i propietats físics influiran de manera directa en :

- La caracterització de la columna
- Porositat del medi
- Velocitat de porus
- Dispersió



### 1.1.18.1. Pre-tractament i propietats

Amb l'objectiu d'atribuir a la sorra les qualitats de treball desitjades, es va realitzar un *cindering* previ a l'inici dels experiments. La sorra (6) va ser rentada amb aigua i posteriorment es va deixar assecar. A continuació es va introduir al forn *Hobersal* per dur a terme la calcinació a 900°C.

En estudis realitzats amb columnes de sorra on es tracten principis que apareixen al llarg d'aquest projecte es treballa amb un diàmetre del gra de sorra comprès entre 0,3 i 0,83 mm (4). Per afinar el diàmetre de la sorra s'ha precisat d'un tamissatge complementari amb varis pisos, cada un amb reixes que impediran el pas dels grans de sorra de certs diàmetres. Al dipositar la sorra en el seu interior, duent a terme una operació de filtració d'un sòlid, es podrà observar a on tendeix el diàmetre majoritari de la sorra amb què es treballarà. Per acabar d'afinar el valor del diàmetre, es recorre a una tamisadora elèctrica. Una vegada utilitzada, la gran part de la sorra ha quedat atrapada en el pis corresponent a un diàmetre d'entre 1 i 1,2 mm. En resum, es pot afirmar que:

Concepte	Valor
$d_{50}$	1-1,2 mm
Densitat material	2,64 g/cm <sup>3</sup> (3)

**Taula 0.1.** Valors diàmetre i densitat material

## Aparells

### 1.1.19. Balança Analítica

La balança analítica de la marca Practum model Sartorius (**Error! Reference source not found.**2) ofereix una resolució de 0,001 g i s'ha emprat per satisfer la necessitat de pesar reactius sòlids i parts instrumentals com la columna i les seves peces amb precisió. Posseeix una capacitat de pesatge de 220 g (7).

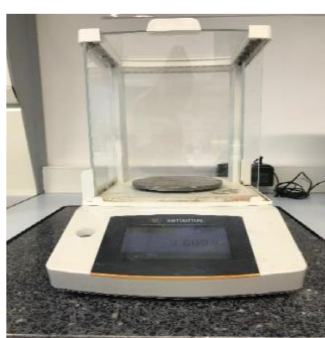


Figura 0.1. Balança analítica model Sartorius.

### 1.1.20. Bany d'ultrasons

Al llarg del projecte, els volums d'injecció en el sistema de la columna han estat sonicats per evitar la introducció d'aire en la columna, els tubs i la peça en forma de Z. Les extraccions de suspensions de diferents concentracions per a posteriorment mesurar la quantitat de calci també han estat sonicades amb el mateix fi. Per a tot això, s'ha emprat un aparell d'ultrasons, Figura 0.23, de la marca ATU model ATM-1,5 LCD. Compta amb una freqüència d'uns 40 kHz.



Figura 0.2. Bany ultrasons. ATU, ATM-1,5 LCD

### 1.1.21. Espectrofotòmetre UV-VIS

Durant la realització del projecte es va emprar l'espectrofotòmetre UV-visible de la marca Shimadzu model UV-1603 per a mesurar l'absorbància en funció de la longitud d'ona de les diferents solucions injectades. Entre aquestes solucions es troben les suspensions de calcita amb fons de CMC i els traçadors (nitrat i carbonat de sodi).

A la *Figura 0.3* es mostra l'espectrofotòmetre, el qual consta de dos porta cubetes, un per dipositar-hi la cubeta amb el blanc o referència i un altre per a la cubeta amb la solució a estudiar.



*Figura 0.3.* Espectrofotòmetre UV-VIS. Shimadzu, UV-1603.

### 1.1.22. pH-metre

El pH-metre utilitzat durant el projecte per determinar el pH de les dissolucions de calcita, traçadors i CMC és de la marca Crison model GLP-22, *Figura 0.4*.



*Figura 0.4.* pH-metre. Crison, GLP-22.

### 1.1.23. Estufa

Al projecte s'ha emprat una estufa de la marca Hobersal model Digitheat, que es mostra a la **Error! Reference source not found.**, 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 0.5.Forn Hobersal.

### 1.1.24. Tamisadora electromagnètica

Per assegurar un correcte tamisatge es fixe el tamís en la plataforma de la tamisadora elèctrica IRIS FTL-0400 de la marca Filtra. Pot admetre fins a 4 tamisos, treballa a una potència de 0,4 kW amb un moviment 3D (8).

Durant 15 minuts es deixa treballar amb l'objectiu de conservar en un mateix plat del tamís els grans de sorra amb el diàmetre d'interès, valor especificat en l'apartat 5.2.1.



Figura 0.6.Tamisadora electromagnètica elèctrica IRIS FTL-0400

## Muntatge

El sistema de treball del projecte dissenyat per a realitzar l'estudi de les nanopartícules ve representat a la Figura 5.8.

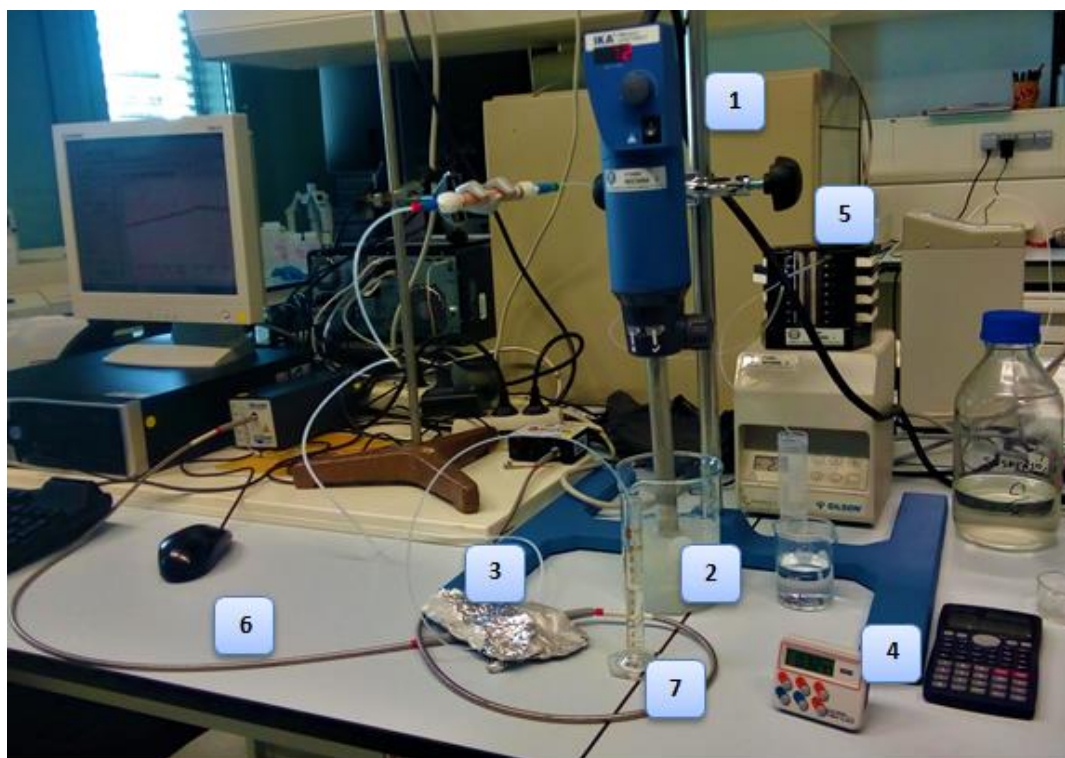
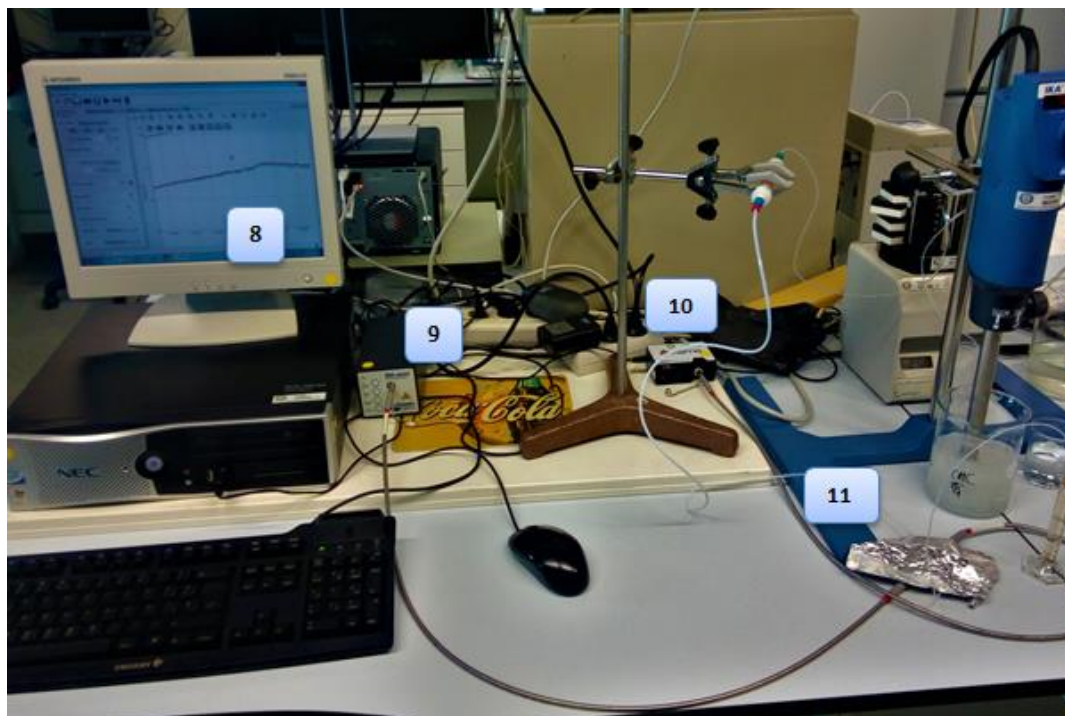


Figura 0.1. Muntatge experimental del projecte

Número	Objecte
1	Agitador
2	Suspensió de Calcita
3	Cel·la UV-visible (tapada)
4	Cronòmetre
5	Bomba peristàltica
6	Fibra òptica
7	Proveta recuperadora de solucions



Número	Objecte
8	Programari Ocean View
9	Font d'alimentació
10	Espectrofotòmetre Flame-S
11	Fibra Òptica

### 1.1.25. La columna

La columna emprada en aquest projecte és de vidre borosilicat, un tipus de vidre també conegut pels seus noms comercials : Pyrex, Kimax o Endural (9). Al tenir un coeficient de dilatació més petit que el del vidre comú, el fa un material més resistent a les altes temperatures, tot i que segueix sent vulnerable a increments bruscs.

Les seves propietats físiques venen recollides en la taula 5.2 :

Concepte	Mesura
Radi	0,5 cm
Llargada	6,5 cm
Volum	5,11 cm <sup>3</sup>
Pes buit	21,84 g

Taula 0.1. Propietats físiques de la columna de sorra

Nota : es considera que el volum buit de la columna és el mateix que el que ocupa la sorra. Tot i que la sorra no arriba a ocupar la totalitat d'aquest volum, al tractar-se d'una diferència molt petita s'escull obviar-les. Aquesta diferència de volum la es deu a que els èmbols han de poder penetrar mínimament en la columna per a procedir amb el muntatge del sistema.

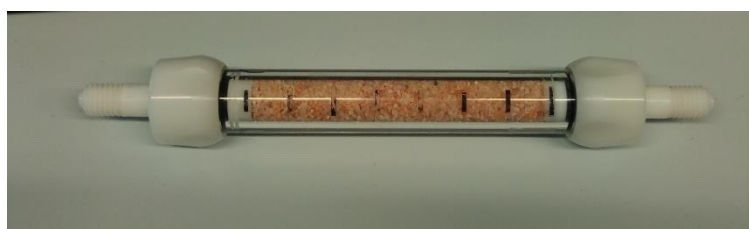


Figura 0.2. Columna de vidre borosilicat.

### 1.1.25.1. Rosques i èmbols

Per tal d'evitar l'obstrucció dels èmbols per culpa de la sorra i les partícules d'estudi, es va optar per extreure el tritat d'origen i introduir una reixa metàl·lica a la boca de l'èmbol de diàmetre  $< 1,2$  mm ( Figura 5.11 ).



Figura 0.3. Èmbol de la columna amb la reixa metàl·lica

D'altra banda, les dues rosques blanques que es poden observar a la figura 5.10 eviten que els èmbols es moguin, al mateix temps que fan de límit amb les peces que s'enrosquin en les parts posteriors dels èmbols.

### 1.1.26. Agitador

Amb la finalitat de dissoldre els diferents reactius esmentats i arribar a obtenir solucions i suspensions el més homogènies i estables possibles al llarg del projecte s'utilitza un agitador de la marca IKA model Ultra Turrax T18 digital, el qual permet agitar des de 3000 rpm fins a 10000 rpm. per proporcionar una bona interacció entre les fases sòlides i líquides de les dissolucions. Es pot observar a la Figura 0.41 el muntatge que es va seguir, 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 0.4. Agitador Ultra Turrax T18, IKA

### 1.1.27. Bomba peristàtica

Les solucions són injectades al sistema de la columna i als tubs gràcies a l'acció d'una bomba peristàtica Gilson MP3 SPEED module.

Disposa de dos botons per a configurar el sentit de bombeig, dos més per a regular la velocitat de la bomba en revolucions per minut i finalment disposa d'un botó per accelerar la bomba fixant-la a una velocitat molt elevada. Admet fins a 8 canals de bombeig.

Cabals que oscil·len entre 0.3  $\mu\text{L}/\text{min}$  i 30  $\text{mL}/\text{min}$ . La pressió màxima permesa és de 0.5 MPa. (10)

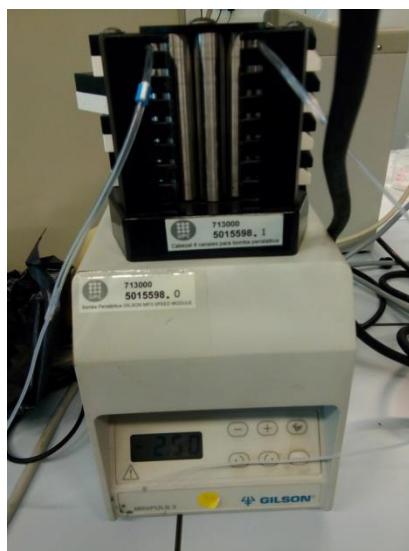


Figura 0.5. Bomba peristàtica Gilson MP3 SPEED

### 1.1.28. Connexions

Els tubs de bombeig assoleixen la funció de transportar les diferents solucions gràcies a l'acció de la bomba peristàltica, connectant les diferents parts del muntatge.

En un inici es va decidir d'utilitzar únicament tubs de diàmetre interior 0,4 mm, amb la finalitat de facilitar els càlculs del cabal i dels volums aparents (**Error! Reference source not found.**). Malauradament, una de les rosques encarregades d'unir la cel·la UV-visible amb el tub de plàstic que mostrava millor fixació tenia un diàmetre intern d'1,5 mm. Conseqüentment es va optar per utilitzar un tub d'aquest diàmetre, ja que es va prioritzar evitar les pèrdues de fluid. Aleshores, considerant que la columna només treballa amb tubs de com a mínim 1,65 mm de diàmetre intern, Figura 0.7, el muntatge queda definit per 5 trams de connexions, Figura 0.6.

Per a realitzar els càlculs corresponents al cabal, per exemple, és necessari tenir constància de la suma dels volums interns d'aquests tubs, ja que el cabal total de cada experiment no només passa per la columna de vidre i el temps total variarà en funció de la llargada dels tubs.

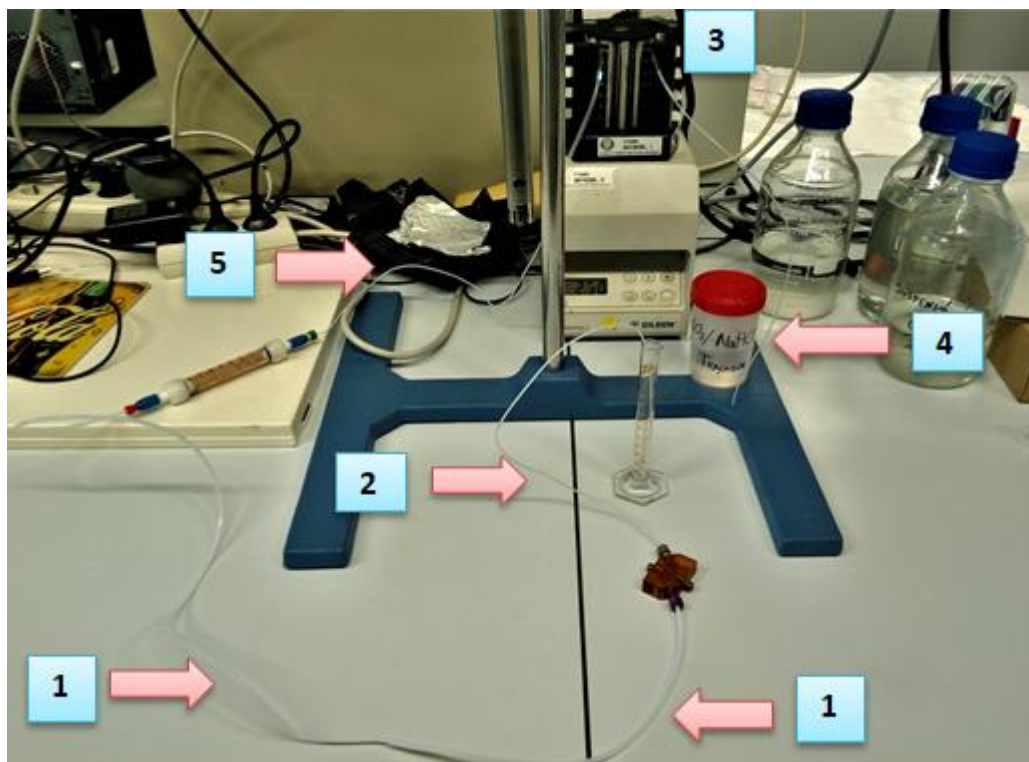


Figura 0.6. Muntatge experimental amb els trams de tubs de bombeig definits.

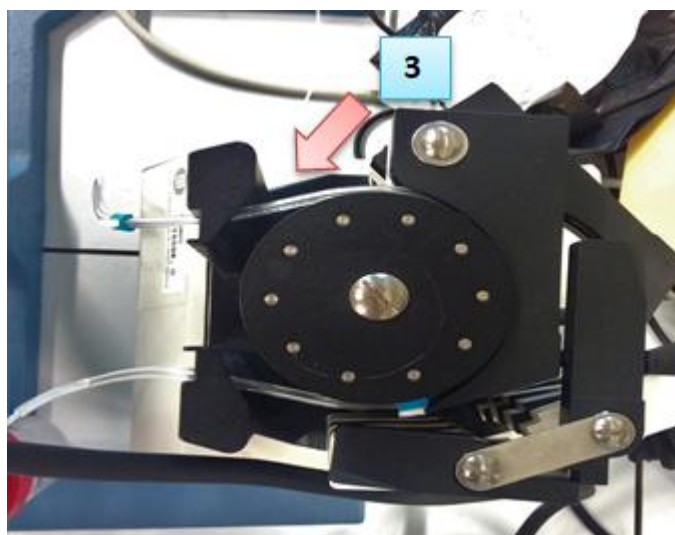


Figura 0.7. Tub de plàstic de la bomba peristàtica.

La Taula 0.2 recull els volums dels diferents trams que conformen el sistema de tubs de bombeig:

Tram	Llargada	Diàmetre	Volum
1	88 cm	1,5 mm	1,555 cm <sup>3</sup>
2	48 cm	0,4 mm	0,110 cm <sup>3</sup>
3	39 cm	1,65 mm	0,8333 cm <sup>3</sup>
4-5	76 cm	0,4 mm	0,0955 cm <sup>3</sup>
<b>Volum mort</b>			<b>2,5938 cm<sup>3</sup></b>

Taula 0.2. Mesures i volums dels tubs del muntatge.

### 1.1.29. FIA Series Microvolume Flow Cell

La cel·la està constituïda principalment per connexions de tefló amb un cos de polimetil metacrilat i Polieteretercetona. La finestra que deixa passar el feix de llum i limita el pas del fluid està feta de Òxid de silici VI .

Posseeix dos extrems tubulars d'acer inoxidable per on s' enrosca la fibra òptica encarregada de conduir el feix de llum que travessarà la mostra. El conducte en forma de z per on circula el fluid té un volum intern de 2 µl, a més a més d'un camí òptic d'1 cm , igual que les cubetes de l'espectrofotòmetre UV-vis fixe. La cel·la té una bona transparència UV, deixant passar la llum amb una longitud mínima d'ona de 210 nm (11).

És molt important comprovar que la peça sempre està neta, ja siguin de restes de calcita o altres reactius que es facin passar pel sistema. Del bon estat de la peça dependrà en gran part una lectura adient de la mostra.

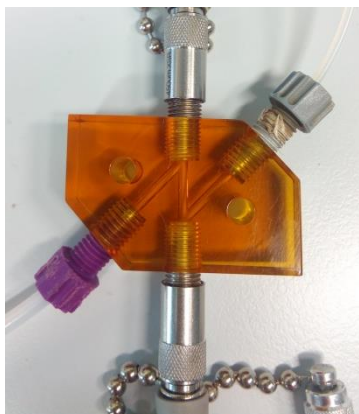


Figura 0.8. Cel·la transparent UV-visible

### 1.1.30. Fibra òptica

La llum és dirigida a través d'una de les fibres, travessa la mostra que circula per la cel·la, passa per la segona fibra que finalment fa arribar la llum a l'espectròmetre Flame-S.

Tenen un diàmetre extern de 12.7 mm i un camí òptic de 2 mm. El rang de longituds d'ona que poden passar a través d'aquestes fibres és 200-2500 nm.

### 1.1.31. Equip UV-Vis Flame S

#### 1.1.31.1. Font d'alimentació

La font d'alimentació UV-Visible and near-IR treballa amb longituds d'ona que van des dels 200 nm fins als 2500 nm (12). Disposa de quatre botons: llum de deuteri, llum d'halogen , el *shutter*, el qual no proporciona llum sinó que és un obturador, i finalment, el botó d'ajust manual de la font (Figura 5.13)



Figura 0.9. Font d'alimentació DH-mini.

### 1.1.31.2. Espectrofotòmetre

El detector és capaç d'enregistrar longituds d'ona de valors pròxims als 600nm (2). A través d'un cable USB el detector Flame-S envia la informació a l'ordinador, a on serà tractada amb el software adient.



Figura 0.13. Espectròmetre Flame S Ocean optics.

## Neteja de la columna

La columna precisarà d'un procés de neteja abans i després de ser utilitzada. Els reactius que participen en aquest apartat han estat escollits per a desenvolupar una funció concreta que afectarà a la naturalesa de la columna.

### 1.1.32. Reactius de neteja

- HCl 0,1 M : L'àcid clorhídric durà a terme dos funcions en la neteja de la columna. Per una part, l'àcid clorhídric és un dels dissolvents més efectius de la calcita. El seu pas per la columna resultarà en l'eliminació de partícules de calcita de pràctiques anteriors.  
En segon lloc, l'HCl proporcionarà una carga uniforme a la sorra al llarg de la columna. D'aquesta manera es busca evitar la diferència de càrrega entre el material i les partícules de la suspensió que passen a través de la columna. Aquesta diferència afectaria a la senyal de l'espectròmetre.  
En quant a la concentració de la dissolució àcida, en alguns estudis on es desitja netejar columnes de sorra per tal de controlar la carga del material (13) s'utilitzen concentracions properes a 10mM. Tot i això, per tal de complir amb les dos funcions descrites es decideix treballar amb una concentració superior (0,1 M) per tal de potenciar la solubilitat de la calcita en l'àcid, sense deixar de proporcionar una càrrega uniforme a la sorra .
- Aigua desionitzada : Tant l'aigua desionitzada, com l'aigua potable i l'hidròxid de sodi 0,1 M es passaran a través del muntatge per a remoure partícules residuals d'experiments anteriors. Si no s'apliqués Aquesta mesura, les partícules d'altres experiències restants a la columna podrien fer pensar que existeix retenció en el medi porós sense necessitat de ser veritat.
- NaOH 0,1 M : Aquest reactiu s'encarrega d'eliminar els contaminants que s'adsorbeixen a la sorra a pH elevats. En aquestes condicions de pH la càrrega de la sorra esdevé positiva atraient anions .

### 1.1.33. Descripció del Procés de neteja

Un cop es té tot el muntatge llest, s'injecta un volum d'àcid clorhídric 0,1 M durant 2 o 3 minuts. Existeix la possibilitat d'introduir el tub de sortida en el mateix recipient de l'HCl, optant per una recirculació.

Al finalitzar el temps d'injecció es passa aigua desionitzada, amb l'objectiu d'arrastrar possibles partícules no desitjades al llarg de la columna, així com acabar d'eliminar qualsevol resta d'HCl.

Al final de cada sessió es seguirà el següent procediment de neteja de la columna i els tubs:

Es passa un volum de 2 ml de NaOH i aigua desionitzada respectivament, que equivaldrà a un temps de passada total d'uns 8 minuts. En aquest cas no es planteja l'opció de recirculació ja que s'esperen trobar partícules de suspensions, el qual contaminaries el muntatge al ser re introduïdes.

A continuació, s'injecta àcid clorhídric durant 5 minuts amb la intenció de dissoldre calcita present als tubs i la columna que no ha pogut ser retirada amb els reactius anteriors. Per acabar, es torna a fer passar aigua desionitzada amb l'objectiu d'evitar que quedi solució àcida en la columna. Així doncs, es deixa el sistema llest per a poder tornar a ser utilitzat.



## Variables de decisió del Muntatge

Concepte introduït a l'apartat 2. *Introducció del treball*, serà imprescindible fixar els paràmetres de la Taula 0.2, relacionats amb el muntatge experimental per tal d'eliminar graus de llibertat i poder procedir amb els càlculs i les modelitzacions d'interès. Aquests valors no s'han establert de manera arbitrària, ans el contrari, a partir d'una sèrie d'experiments s'ha pogut analitzar i validar els valors dels paràmetres.

### 1.1.34. Velocitat de la bomba peristàtica

La velocitat de la bomba té un efecte directe en el cabal de dissolució de l'experiment, ja que augmenten proporcionalment. Al mateix temps, també té influència respecte el temps d'injecció.

Durant els primers dies de projecte es van realitzar repetides proves amb petits volums de suspensió de calcita. La intenció era calcular quant tardava la primera gota de fluid en recórrer tot el muntatge i arribar al matràs de sortida utilitzant com a referència els valors de la referència bibliogràfica i del professorat. Aquets valors de referència corresponent a la velocitat en la que avança el fluid pel sistema, també coneguda amb el nom de *Flow rate*, en m/s :

Font	Velocitat (m/s)
Bibliografia (14) (15) (16)	$1,55 \cdot 10^{-4}$ a $2,33 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-4}$ a $2 \cdot 10^{-3}$
Professorat	$1 \cdot 10^{-3}$

Taula 0.1. Referències bibliogràfiques del valor de la velocitat de la bomba peristàtica.

Però al realitzar les experiències recollides en la Taula 0.2, on es va mesurar el temps que tardava en circular un volum determinat de solució de calcita, es va poder comprovar que el temps era massa alt i es precisava reduir-lo, augmentant la velocitat de la bomba. Per mitjà del conjunt d'equacions (4.7.1), es pot passar de rpm a m/s, és a dir, per a cada velocitat de la bomba es té una velocitat del fluid que circula pel sistema .

Els augments es van efectuar de manera arbitrària, intentant que no fossin massa alts per evitar que la velocitat del fluid o *Flow rate* no s'allunyés dels valors de referència.

$$\frac{1 \text{ revolució}}{\text{minut}} \cdot \frac{2\pi \text{ rad}}{1 \text{ revolució}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 0,105 \frac{\text{rad}}{\text{s}} = w$$

$$v = w \cdot R = 0,105 \frac{\text{rad}}{\text{s}} \cdot 0,0325 \text{ m} = 3,4125 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (4.7.1)$$

On R = radi de la bomba

Finalment, intentant diferir el mínim possible dels valors de la Taula 0.1 es va optar per una velocitat de 2.5 rpm, amb una velocitat mitjana del fluid de 3,4125 m/s. A continuació es va procedir a quantificar quant tardava exactament la primera gota de fluid en recórrer tot el muntatge.

Prova	Temps primera gota
1	4 min 35 s
2	4 min 56 s
3	4 min 42 s
4	4 min 50 s
5	4min 52 s
<b>Temps mitjà primera gota</b>	<b>4 min 47 s</b>

Taula 0.2. Determinació del temps que tarda la primera gota de fluid en passar per el sistema

En conclusió, es va adoptar un valor de la velocitat de la bomba adaptat a les necessitats i recursos del projecte.

### 1.1.35. Temps d'injecció

A diferència dels experiments realitzats per establir un valor de la velocitat de la bomba, en els experiments amb traçadors i suspensions de calcita no es fixarà un volum d'injecció. Inicialment és poc probable establir un temps d'injecció que pugui proporcionar una estabilització del valor màxim d'absorbància de la substància d'estudi. És per això, que s'estudia l'evolució de l'absorbància dels traçadors i la calcita en funció dels temps, per acotar un temps òptim d'injecció. Aquest temps òptim haurà de complir dos punts :

- Donar l'estabilització de l'absorbància esmentada.
- No ser excessivament llarg, ja que es desitja agilitzar la realització d'experiments al llarg del projecte.

#### 1.1.35.1. Temps injecció traçadors

Les solucions de traçadors són homogènies, en altres paraules, el nitrat i el carbonat de sodi al tenir una bona solubilitat en aigua fan que la solució no presenti partícules en suspensió i d'aquesta manera la lectura de l'absorbància és constant.

Després de realitzar una sèries d'experiments s'aprova un valor del temps d'injecció d'entre 7 i 8 minuts. Aquest valor permet veure una bona representació gràfica del cicle de l'absorbància en funció del temps : una bona pujada, estabilització i finalment una caiguda visible(Figura 0.1).

#### 1.1.35.2. Temps d'injecció calcita

La calcita per contra, necessitarà un temps major, ja que les seves partícules en suspensió generen més irregularitats a l'hora de llegir el valor de l'absorbància.

L'interval de confiança del temps d'injecció escollit per la calcita ha estat el de 20-25 minuts. A diferència dels traçadors, en aquest cas l'estabilització no és tant evident. En la majoria de gràfics es pot observar com l'absorbància segueix augmentant de manera molt lenta dins d'aquests interval. La realització de nombroses experiències amb l'equipament i el software Ocean Optics han servit per concloure que per defecte del programari mai s'arribaria a estabilitzar el valor de l'absorbància. Inclús amb la bomba parada (no circula fluid per l'interior del muntatge), el programa registra variacions d'absorbància.

### 1.1.36. Instant inicial

Tal i com mostra l'equació **Error! Reference source not found.**, la quantitat de solució recollida i mesurada al final de cada experiència resulta de gran importància. És per això que l'instant en el qual s'iniciarà l'enregistrament de dades per part del programari Ocean View esdevé una variable de decisió. Aquest instant s'anomenarà  $t_0$ , i coincidirà amb el moment en que s'injecti la substància d'estudi, ja sigui el traçador i la suspensió de calcita.

Per a determinar el  $t_0$ , es tenen en comte les següents consideracions :

- El primer temps d'injecció de la matriu aquosa o la CMC ha de ser breu, per tal de tenir la pujada el més aviat possible i disminuir així el temps total de l'experiment.
- Es vol negligir el màxim de volum mort possible, amb la finalitat de que el volum de les connexions no sobrepassi el de la columna, per tal d'obtenir un càlcul del cabal experimental ( $q_{exp}$ ) més precís. Respectant la decisió inicial de no modificar en cap moment la llargada de les connexions, si l'inici de l'enregistrament de dades es produeix el més tard possible un cop injectada la solució d'estudi, el valor del cabal experimental serà més semblant al del mesurat volumètricament (equació **Error! Reference source not found.**).

Finalment, respectant els punts anteriors, es decideix fixar aquest  $t_0$  un cop la solució a estudiar a sortit de la columna de vidre. És per aquest motiu que, tal i com descriu la *Figura 0.1* que representa l'esquema de la part experimental, es reinicia el cronòmetre al passar 3 minuts de la injecció de la calcita o el traçador. Aquests 3 minuts fan referència al temps que necessita la substància per arribar i passar per la columna.

### 1.1.37. Model conceptual del muntatge

En aquest punt es descriurà breument el model conceptual que segueixen aquestes variables de decisió.

$\uparrow$  *Velocitat bomba*  $\rightarrow$   $\uparrow$  *Flow rate fluid*  $\rightarrow$   $\uparrow$  *Qmesurat volumètricament*

$\downarrow$  *temps injecció*  $\rightarrow$   $\downarrow$  *estabilitat absorbància*  $\rightarrow$   $\downarrow$  *Qmesurat volumètricament*

## Variables de decisió del programari

### 1.1.38. Variables Ocean View

L'*Ocean View* és el Software emprat per a enregistrar els valors d'absorbància en funció del temps de cada solució que passa per la columna

En aquest apartat s'especifica l'efecte dels principals paràmetres d'aquest programa , la forma de calcular-los i la seva justificació.

#### 1.1.38.1. Longitud d'ona

La longitud d'ona adopta un valor diferent en funció si s'estudia el comportament dels traçadors o bé de la calcita.

El nitrat i carbonat de sodi en dissolució aquosa es dissocien en ions inorgànics que només són visibles a l'espectre comprès entre els 200 i 300 nm de longitud d'ona. Amb la finalitat d'obtenir un valor de longitud d'ona de referència, la utilització de l'espectrofotòmetre UV-visible serà clau per mostrar quin és el pic d'absorbància entre 200 i 300 nm.

L'espectrofotòmetre Flame-S llegeix longituds d'ona a partir de 200 nm (17), això implica que les senyals properes a aquest valor presenten molt de soroll. Com a solució, s'agafen mesures valor del qual no presenta soroll.

En conclusió, els valors considerats per a l'estudi de traçadors són:

	Nitrat de sodi	Carbonat de sodi
Longitud d'ona	240 nm	217 nm

Pel que fa la calcita, en treballs anteriors es treballa amb una longitud d'ona equivalent a 850 nm, ja que es considera que és la que proporciona la millor senyal (3). En el moment d'aplicar-ho en la part experimental, es van obtenir senyals amb molt de soroll, d'aspecte semblant a les figures xx, que fan

referència a la influència de la brutícia de la cel·la en la senyal. El motiu de la presència de soroll es deu a que l'espectrofotòmetre Flame-S treballa fins a longituds de 850 nm (2).

Partint dels 500 nm, valor de referència que proposa en programari Ocean View, es van realitzar una sèrie de proves amb suspensions de calcita amb valors compresos de l'interval conformat per aquest valor de referència i 800 nm, longitud d'ona que ja no presentava soroll en la senyal.

Finalment, les senyals lliures de soroll amb un valor d'absorbància més elevat i s'obtenen amb una longitud d'ona equivalent a 500 nm.

### 1.1.38.2. Paràmetres programari

- **Scans to Average** : indica el número de lectures que farà l'espectròmetre abans de proporcionar una resposta. A major número de *Scans*, obtindrem una millor senyal en quan a al soroll de la mostra, és a dir, una major estabilitat de lectura. Al mateix temps, un nombre elevat de Scans suposa un menor temps de resposta.

Valor = 15

- **Integration time** : Aproximadament 100 ms, no és constant al llarg del projecte. Valor que s'ajusta automàticament amb l'opció *Automatic*. A mesura que augmentem el seu valor també ho farà el soroll de la senyal
- **Boxcar** : 1

### 1.1.39. Variables modelització MNM 2018

Per a la modelització dels resultats obtinguts en els experiments, es decideix recórrer al programa MNMs 2018.

Les dades recollides per Oceans View no poden ser directament importades a aquest programa de modelització. Primerament s'hauran de passar els valors a fulls de càlcul on només apareixeran dos columnes amb els valors de l'absorbància en funció del temps.

- **Paràmetres columna** : Valors de radi i altura de la columna obtinguts experimentalment i detallats en l'apartat 1.1.25. *La columna*.
- **Cabal**: El volum total que passa per el sistema de la columna dividit per el temps que tarda esdevindrà el cabal de l'experiment. Aquest volum a tenir en comte és la suma del de totes

les diferents solucions que s'injecten al llarg d'un experiment. És per aquesta raó que el fet d'anotar el valor de cada volum que es passa per la columna esdevé de gran importància.

- **Coefficient de retenció** : inicialment no es va considerar introduir cap valor de retenció a menys que la realització i tractament de dades dels experiments demostrassin el contrari.
- **Densitat material** : s'agafa com a referència el valor utilitzat a l'article (*Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media*, 2014) de  $2650 \text{ kg / m}^3$
- **Porositat** : Les expressions necessàries per a calcular la porositat venen recollides en l'apartat 6.1.2. *Porositat i Volum mort columna*, on també s'hi troba el seu valor, el qual és de 0,38.
- **Constant de cinètica d'adsorció ( $ka_1$ ) i constant de cinètica des adsorció ( $kd_1$ )**: Per tal d'afavorir a la cinètica del sistema ha d'existir una diferència mínima entre  $ka_1$  i  $kd_1$  de l'ordre de 10 unitats. Es suposa que les partícules interaccionen amb el medi porós durant un instant de temps i llavors es des absorbeixen. No existeix absorció total per tant  $kd_1$  no pot ser més gran que  $ka_1$ .

S'empraran els següents rangs de valors dels dos coeficients per als models de transport *straining i blocking*.

Constant de cinètica d'adsorció ( $s^{-1}$ )	$1 \cdot 10^{-4}$ a $1 \cdot 10^{-3}$
Constant de cinètica des adsorció ( $s^{-1}$ )	$1 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 10^{-6}$

Taula 0.1. Valors dels paràmetres d'interacció.

En el cas dels traçadors, el valor d'aquests dos coeficients és zero, ja que no existeix interacció entre les partícules i el medi porós, a causa del equilibri lineal que existeix entre el traçador i la columna.

### 1.1.39.1. Modelització

Una vegada introduïdes les variables anteriorment esmentades en el sistema, es pot procedir a la modelització. Amb el fi d'ajustar al màxim el model matemàtic a la corba experimental corresponent a cada experiment, esdevé clau la modificació dels valors de certes variables anteriorment esmentades.

- Dispersió

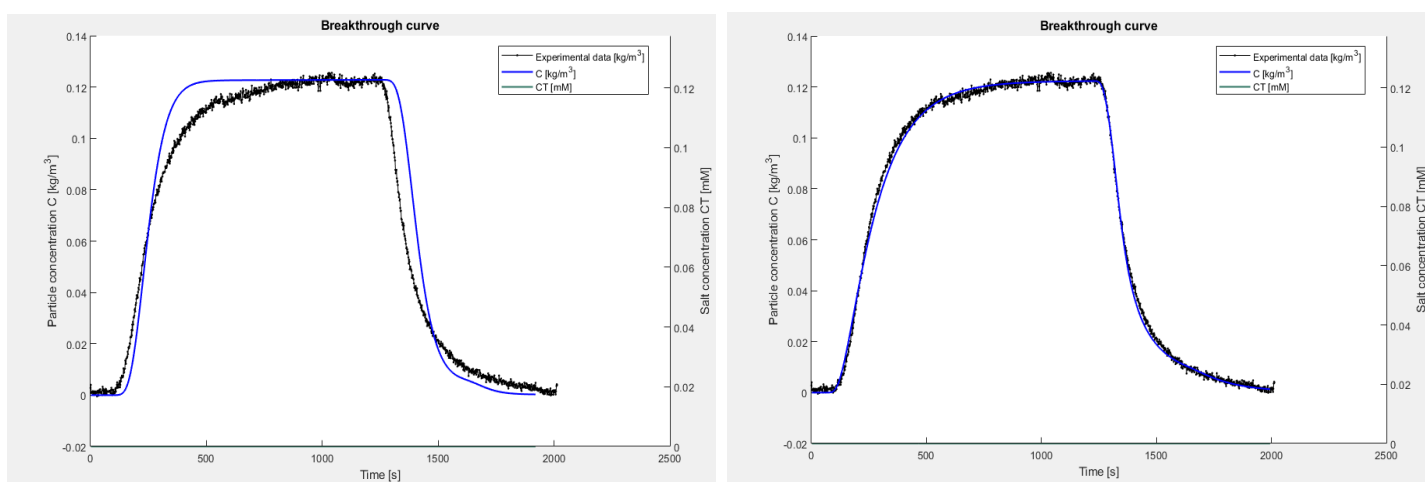


Figura 0.1. Comparativa dispersió.

La comparativa entre les dues imatges permet visualitzar l'efecte de la variació de la dispersió en l'aproximació del model al cas experimental. En la imatge de l'esquerra la dispersió té un valor de 0,065, mentre que a la dreta assoleix un valor de l'ordre de 0,165, el qual s'ajusta adequadament a la corba experimental.

$$\alpha_x = 0,1 \cdot x \quad (0.1)$$

La dispersió és un grau de llibertat del procés, inicialment no es coneix el seu valor, només és possible calcular un valor de dispersió de referència per començar la modelització mitjançant l'equació 5.13



- Constant d'absorció  $kd_1$ :

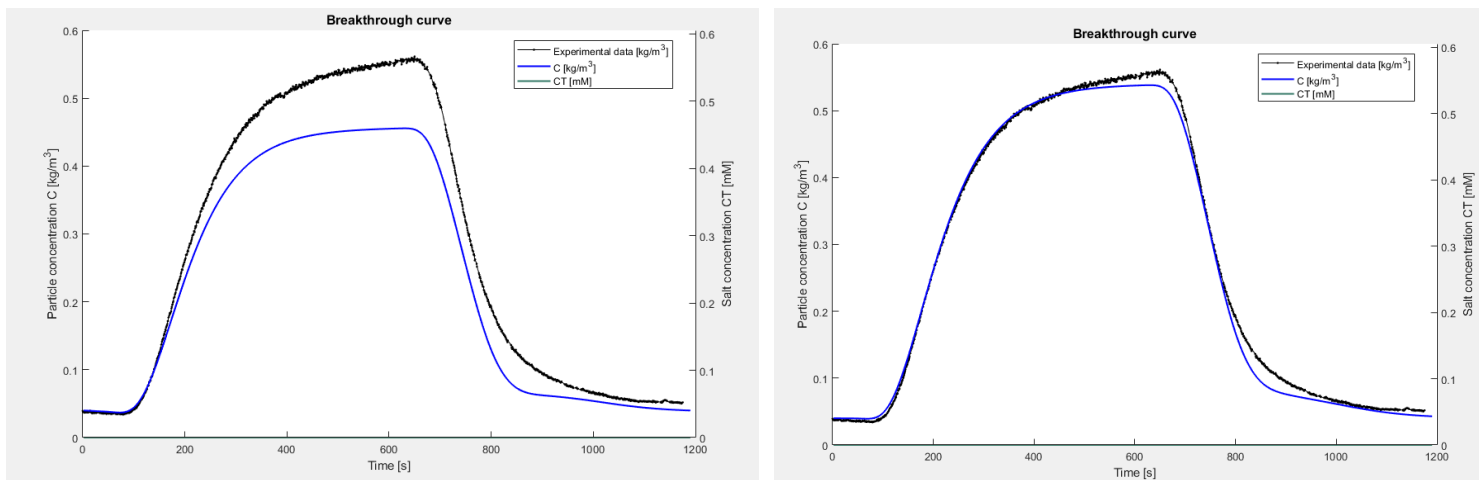


Figura 0.2. Efecte de la constant d'absorció en la modelització

Seguin els principis exposats en 1.1.15. *Model de transport de partícules*, si s'adjudica un valor a la constant de des adsorció superior al de l'adsorció, la corba del model passarà a obtenir una senyal superior a la de la corba experimental. Això es deu a que les partícules es des adsorbeixen d'una més ràpidament que no s'absorbeixen, deixant lliure superfície en la que interactuar.

Llavors la clau per ajustar el model recau en modificar els valors de les dos constants en base a la Taula 0.1, respectant el concepte del paràgraf anterior. En el cas de la Figura 4.8.1, el desajust present en la gràfica de l'esquerra es deu a una diferència massa elevada entre les dos constants.

ja que existeix una diferència d'absorbència entre la corba experimental (negre) i el model (blau).

- Porositat :

La porositat, un cop calculada (apartat 4.5.2) esdevé un dels paràmetres que s'introdueixen en *Propietats del sistema*, sent constant en cada experiment. Només s'ha donat un cas en què la modelització de l'estudi de la suspensió de calcita *SC1104\_N1E1* s'ajusta millor a les dades experimentals a partir d'una modificació de la porositat.

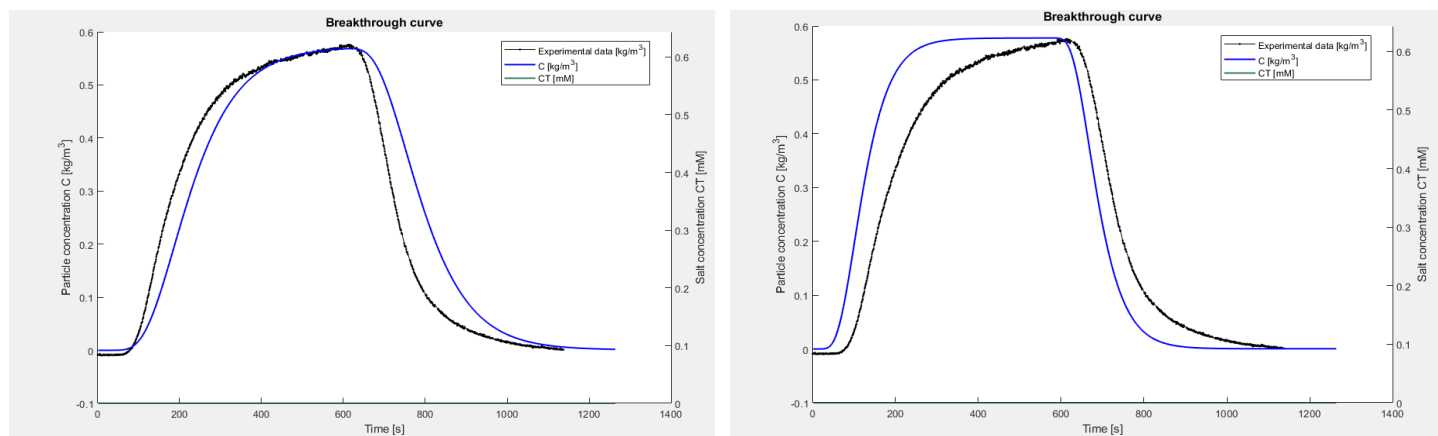


Figura 0.3. Efecte de la porositat en la modelització

## Pla experimental

### 1.1.40. Preparació de patrons de suspensió

### 1.1.41. Fons de Carboximetil Cel·lulosa

La concentració de CMC escollida és de 5 g/l ja que en treballs anteriors (3), s'ha demostrat que per a concentracions inferiors s'observaven problemes de sedimentació a partir de concentracions de partícules superiors. Amb aquesta concentració de CMC s'ha validat el mètode espectrofotomètric.

En quan a la preparació dels fons, inicialment pesem la massa desitjada de CMC, 5 g, a la balança analítica. Necessitarem un volum total d'aigua desionitzada d'1 l, el qual estarà en constant agitació, entre 7000 i 8000 rpm, per aconseguir una celeritat suficient per homogeneïtzar el màxim possible la dissolució al mateix temps que s'evita crear un vòrtex amb excés d'aire.

A continuació, s'afegeix poc a poc la carboximetil cel·lulosa de sodi i, un cop abocada totalment, es continua agitant durant 30 minuts perquè quedi una mescla homogènia. Un cop passada la mitja hora d'agitació, es deixa reposar durant una hora, per afavorir l'estabilitat de futures dispersions.

Aquesta dissolució constitueix el fons de tots els patrons en els assajos de calcita.

### 1.1.42. Preparació suspensió mare

Al finalitzar el període de repòs, es torna a posar en marxa l'agitador a una velocitat compresa en l'interval especificat anteriorment i s'afegeix la calcita. En aquest cas, la massa utilitzada és de 500mg, el que voldrà dir que es torna a precisar de l'ús de la balança analítica. La solució resultant es deixarà agitar durant 15 minuts més.

### 1.1.43. Preparació de diferents nivells de suspensió

Un dels objectius del treball és experimentar amb diferents concentracions de calcita. Per a poder obtenir concentracions inferiors sense necessitat de elaborar més suspensió mare, diluirem la solució inicial de calcita en fons de CMC.

S'agafa un recipient de la mateixa capacitat del qual conté la suspensió mare i s'aboca la meitat del volum d'aquest i, posteriorment, s'enrasa amb CMC fins assolir el mateix volum que la suspensió mare. D'aquesta forma, s'obté una dissolució el doble de diluïda, és a dir, amb la meitat de concentració de calcita. Per acabar, repetirem el procés però ara amb el recipient de la solució més

diluïda, amb l'objectiu d'acabar tenint una tercera solució mare amb una concentració 4 vegades inferior a la inicial.

### 1.1.44. Preparació dissolucions traçadors

- Carbonat de Sodi 50 mM:

$$100 \text{ ml } Na_2CO_3 \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,005 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{105,988 \text{ g}}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} = 0,05299 \text{ g } Na_2CO_3$$

Cal ajustar el pH de la solució resultant entre 10 i 11. Per tal de dur a terme aquesta tasca, s'utilitza el pH-metre per mesurar el valor del pH, mentre es van afegir gotes de HCl 0,1 M per baixar el seu valor fins arribar a l'interval d'interès. Finalment, el pH del traçador és de 10,5.

- Nitrat de sodi 0,1 M :

$$100 \text{ ml } NaNO_3 \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{84,99 \text{ g}}{1 \text{ mol } NaNO_3} = 0,8499 \text{ g } NaNO_3$$

Es repeteix el mateix procediment per a regular el pH de la solució  $NaNO_3$ , en aquest cas es pipetegen unes gotes de NaOH 1 M per arribar a un pH bàsic i, finalment, l'àcid clorhídric 0,1 M servirà per tornar a ajustar el pH dins del mateix interval. Per aquesta solució, el valor de pH final és de 10,75.

### 1.1.45. Digestió mostres de calcita per anàlisi ICP/OE

Durant la injecció de la suspensió de calcita, s'ha de mantenir l'agitador activant, a una velocitat compresa entre 7000 i 8000 rpm. Paral·lelament, s'agafa una mostra de 4 ml amb l'ajuda d'una pipeta Vitlab. Aquest volum es disposarà a l'interior d'una cubeta de plàstic transparent d'1 cm de camí òptic, per a posteriorment ser introduïda a l'espectròmetre UV-visible i calcular l'absorbància de la dissolució de calcita. Aquest valor d'absorbància obtingut s'emprarà com a referència enfront de la lectura que faci l'espectròmetre S-Flame UV-visible. D'aquesta manera es podrà comparar la variació de l'absorbància en funció del medi, només del temps. En altres paraules, l'absorbància de la suspensió de calcita no serà la mateixa abans de passar per la columna que un cop ho hagi fet degut a la variació de la concentració. En l'apartat de resultats es discutirà aquesta variació i es buscarà trobar un raonament.

Les mostres dels diferents nivells de suspensions han de seguir un procés de digestió específic:

Un cop mesurada l'absorbància de la mostra, aquesta és introduïda en un matràs de 10 ml de capacitat, i enrassada amb HCl 0,1 M. L'àcid clorhídric dissol la calcita, obtenint una solució homogènia d'aspecte transparent. Mitjançant un anàlisi amb ICP/OE es podrà trobar la quantitat de calci que conté cada mostra. Aquesta quantitat de calci ha de ser molt semblant al valor que es pot calcular mitjançant factors de conversió, sabent la concentració de la suspensió de calcita d'on s'ha agafat la mostra, el volum d'aquesta i el volum del matràs on s'ha enrassat amb HCl 0,1 M.

### 1.1.46. Condicions de treball de la cel·la UV-visible

La cel·la de connexions de tefló és un dels elements més importants de la part experimental. Representa la zona de lectura de les substàncies de treball que circulen pel muntatge. Per aquesta raó es dedica un apartat per descriure quines han de ser les condicions idònies de treball per a poder obtenir bones lectures, i com a conseqüència, arribar a uns resultats vàlids.

Es distingeixen tres aspectes a tenir en compte: la llum, l'entrada d'aire en la cel·la i la presència de residus en el seu interior.

### 1.1.47. La radiació

La llum visible està constituïda per longituds d'ona d'entre 380 i 780 nm respecte l'espectre electromagnètic. En altres paraules, la pròpia llum dels fluorescents del laboratori pot ser detectada

per l'espectrofotòmetre Flame-S, interferint a l'hora de recollir la informació d'interès que proporcionen les solucions de traçadors o calcita, per exemple.

Amb la realització de certs experiments amb la cel·la descoberta i d'altres amb aquesta coberta per un paper de plata, s'ha demostrat que efectivament la senyal obtinguda en el segon cas és molt més nítida. En l'Annex es recull el conjunt de gràfiques que mostren la distorsió de senyal el funció de si la llum del laboratori incideix directament sobre la peça de tefló.

### 1.1.48. Entrada d'aire

Les rosques que connecten els tubs de plàstic amb la cel·la estan dissenyades per encaixar el millor possible i evitar l'aparició de fugues durant l'experiment o bé l'entrada d'aire. Tot i això, amb el pas del temps aquestes rosques de plàstic es van desgastant, de manera que l'aire pot penetrar en els conductes de la cel·la.

Quan això passi, s'observaran petites bombolles a l'interior de la peça, normalment amb la part que fa frontera amb la fibra òptica, i per on entra el feix de llum. Aquestes bombolles d'aire són capaces de reflexionar la llum, ja que la llum passa per dos medis diferents abans i després d'entrar en contacte amb la solució a estudiar. Com a conseqüència, l'absorbància enregistrada per el software Ocean View augmenta de valor de manera sobtada, donant lloc a certs pics en els diagrames absorbància-temps. Aquests canvis de valor bruscs es donen quan:

- La solució d'estudi passa per primer cop per la cel·la.
- Al determinar el blanc es detecta massa soroll; la senyal no és nítida.

La *Figura A. 22* de l'annex mostren la influència de l'aire dins de la cel·la UV-vis en la senyal de la mostra.

### 1.1.49. Residus dins la cel·la

La insolubilitat de la calcita en carboximetil cel·lulosa provoca que en el conjunt del sistema : tubs, columna, rosques , cel·la UV-visible, quedin restes sòlides. Tal i com s'ha desenvolupat en l'apartat de neteja, aquesta és una de les raons per la qual es decideix passar àcid clorhídric 0,1 M.

Aquestes restes sòlides de calcita poden dificultar el pas de la llum a través de la cel·la, per aquesta raó és de gran importància mantenir sempre els seus conductes ben nets.

A l'annex , es pot observar a la *Figura A. 23* la qualitat de la senyal en funció de l'estat de la cel·la; s'obtenen valors incoherents d'absorbància, augments bruscs i aparició de soroll en la senyal.

## Resultats i discussió

### 1.1.50. Densitat aparent i densitat del material

Objecte	Massa
Cargol	4,12 g
Èmbol	4,55
Columna buida	21,84 g
Conjunt	39,18 g
Conjunt amb sorra	47,13g
$m_{sorra}$	8,25g

Taula 6.1. Massa de les diferents parts que conformen el conjunt de la columna.

$$\rho_{aparent} = \frac{8,25 \text{ g}}{5,11 \text{ cm}^3} = 1,62 \text{ g/cm}^3$$

### 1.1.51. Porositat i Volum mort columna

$$\text{Si } \rho_{material} = 2650 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (14)$$

A partir de la fórmula 5.5, aïllem la porositat per finalment obtenir l'expressió següent:

$$n = -\left(\frac{\rho_{aparent}}{\rho_{material}}\right) + 1 = 0,388$$

Finalment, s'utilitza la fórmula 5.5 per trobar el Volum mort de la columna :

$$V_{mort} = n \cdot V_{columna} = 0,388 \cdot 5,11 \text{ cm}^3 = 1,98 \text{ cm}^3$$



$$PV_{\text{volum mort connexions}} = \frac{V_{\text{mort connexions}}}{V_{\text{mort columna}}} = \frac{2,48 \text{ cm}^3}{1,98 \text{ cm}^3} = 1,25 \quad (6.1)$$

### 1.1.52. Elecció del traçador

La realització de nombrosos experiments amb el Nitrat i el Carbonat de calci ha proporcionat les dades experimentals suficients per escollir finalment quin dels dos reactius es comporta com un traçador (1.1.8. Traçador), de manera que en futurs treballs pugui ser utilitzar en un primer instant.

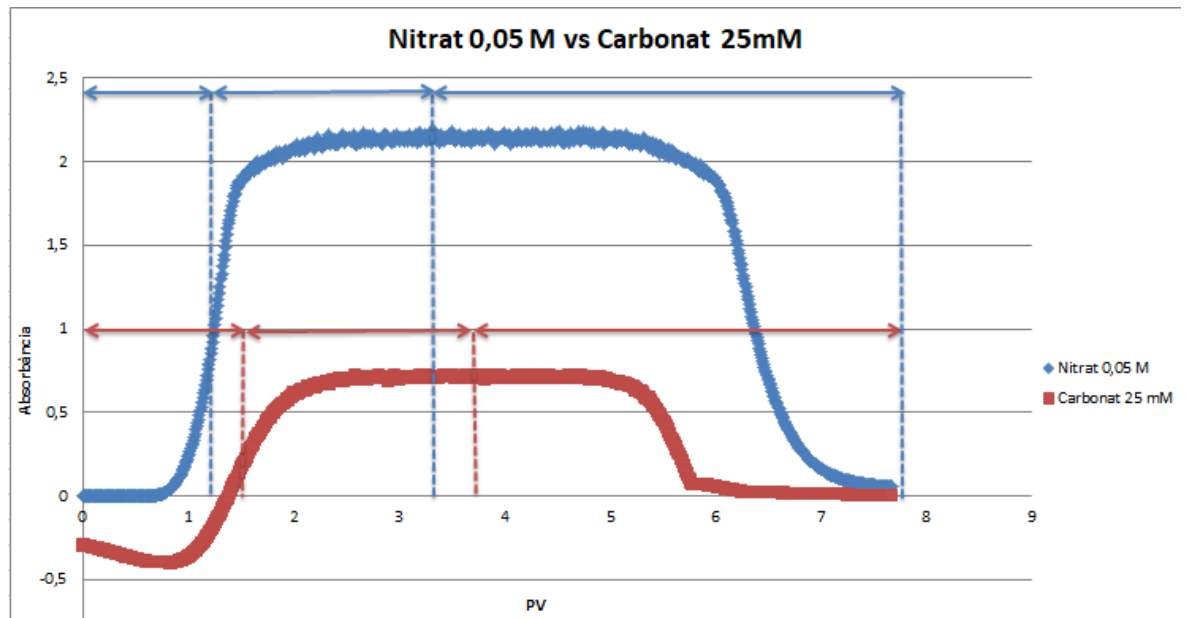


Figura 0.1. Comparativa Nitrat 0,05 M amb el carbonat 25mM.

Codi	Traçador	Qmes (ml/s)	t50 (s)	PV50	PV total
N3004E1	nitrat	0,011800	213	1,27	1,25
C0705E1	carbonat	0,011800	259	1,54	1,25

Figura 0.2. Tractament de dades experimentals per a la comparativa entre els dos traçadors.

Codi	Temps injecció traçador (s)	PV injecció traçador	PVinjecció blanc	Temps injecció blanc	PV total experiment
N3004E1	460	2,10	4,41	740	7,78
C0705E1	480	2,19	4,29	720	8,03

Figura 0.3. Temps d'injecció de cada reactiu.

Aplicant els criteris introduïts en 3.1.2 *Traçador*, el nitrat esdevé el traçador químic del projecte.

Inicialment, el carbonat presenta uns valors d'absorbància negatius en els primers instants de la prova, en canvi, el nitrat respon correctament a l'auto zero aplicat durant la injecció de la matriu aquosa, que actua com a blanc en aquests instants inicials.

La pujada del nitrat és més pronunciada que la del carbonat resultant en un t50 inferior per part del nitrat (**Error! Reference source not found.**). A diferència del carbonat, les partícules del nitrat absorbeixen la llum d'una manera més eficaç i immediata, ja que tarden menys temps en assolir el valor màxim d'absorbància.

El nitrat presenta un plat més estable i visual, i tot i tenir un PV d'injecció del traçador inferior, la seva caiguda és més estable, demostrant que no hi retenció ni interacció per part de les partícules amb la columna.

En definitiva, el nitrat 0,05M és el reactiu el qual caracteritzarà la columna de sorra: aportant valors de cabals (experimental i mesurat) vàlids per a la realització de càlculs posteriors, reafirmant el valor de la porositat i demostrant gràficament el comportament d'una solució amb partícules que no interaccionen amb el medi porós (18).

### 1.1.53. Velocitat de porus i Cabal experimental

El càlcul de la velocitat de porus permet aproximar el plantejament experimental del projecte a la realitat. S'estima que les velocitats de porus o *Flow rate* d'aigües subterrànies o en aqüífers prenen valors entre  $1 \cdot 10^{-4}$  i  $2 \cdot 10^{-3}$  m/s (14).

La Taula 0.1 mostra alguns dels assajos amb el traçador ( Nitrat de Sodi 0,05M) de diferents dies per veure l'evolució dels resultats d'una manera resumida. Els primers experiments tenen velocitats de porus molt per sota dels valors esperats, però, a mesura que avança el projecte el valor de la velocitat de porus del traçador s'aproxima cada cop més a l'interval desitjat.

Finalment, els últims 5 assajos de la Taula 0.1 sobrepassen la velocitat de  $1 \cdot 10^{-4}$  m/s, donant per vàlid en aquest aspecte el traçador.

	t50	Qexp (ml/s)	Qmes (ml/s)	Vp (cm/s)
<b>N2103E1</b>	353,00 s	0,012636956	0,011895476	0,005876779
<b>N2103E2</b>	365,00 s	0,012221495	0,011794072	0,005826682
<b>N1104E1</b>	409,00 s	0,010906713	0,0109375	0,005388295
<b>N1104E2</b>	428,00 s	0,010422537	0,010851064	0,005149095
<b>N2204E1</b>	348,00 s	0,012818522	0,010396825	0,006332796
<b>N0605E1</b>	212,00 s	0,021041725	0,010333333	0,010395344
<b>N3004E1</b>	213,00 s	0,020942937	0,010079365	0,010346539
<b>N3004E2</b>	189,00 s	0,023602358	0,01015873	0,011660385
<b>N3004E3</b>	243,00 s	0,018357389	0,010119048	0,009069189

Taula 0.1. Resultats experiments Nitrat 0,05M recollits en fulles de càlcul Excel.

Al plantejar els assajos amb traçadors en un inici es buscava el compliment de l'expressió (4.6.6), que assegura que el cabal mesurat al final de cada experiment i el calculat teòricament mitjançant les equacions descrites en **Error! Reference source not found.**

Però els resultats de la Taula 0.1 mostren com existeixen diferències entre els dos columnes. El valor utilitzat per al càlcul PV 3.1.3. *Tractament de dades* en el tractament de dades i les posteriors modelitzacions en MNM 2018 serà el del cabal mesurat, ja que la mesura experimental del cabal es considera més fiable que la teòrica.

#### 1.1.54. Digestió mostres de calcita

Els resultats proporcionats per ICP-OES (ppm de  $\text{Ca}^{2+}$ ) contribuiran en el càlcul de la quantitat de Calci que presenta una solució de calcita injectada en el sistema de treball. D'aquesta manera serà possible establir una comparació entre la quantitat de calci esperada i els resultats de les digestions amb àcid clorhídric 0,1M. Aquesta comparativa serà útil per a futurs treballs que analitzin la quantitat de calci recuperada després de cada experiment, per demostrar el concepte de retenció de partícules en la columna.

La fórmula (6.2) permet passar de mg/l de  $\text{Ca}^{2+}$  a mg/L de Calcita tenint en compte el factor de dilució  $4:10$  (volum mostra en ml) : (volum total en ml).

$$\frac{X \text{ mg Ca}^{2+}}{L} \cdot \frac{100 \text{ mg calcita}}{36,5 \text{ mg Ca}^{2+}} \cdot \frac{10}{4} = \frac{2,74 \cdot X \text{ mg CaCO}_3}{L} \quad (0.1)$$

Codi Experiment	Concentració Calcita (mg/l)	Calci ICP-OES (ppm)	Calcita (CaCO <sub>3</sub> ) ICP-OES (ppm)
SC3004_N2E1	250	31,23	213,92
SC3004_N2E2	250	29,36	201,10
SC0605_N2E1	250	26,05	178,43
SC0605_N2E2	250	20,11	137,75

Taula 0.2. Concentració de calci mostres de suspensions de calcita..

Observant la Taula 0.1 es s'observa com la calcita present en la suspensió de partícules no és l'esperada.

### 1.1.55. Llegenda assajos experimentals

Cada assaig realitzat durant l'execució del projecte se li ha assignat un codi, amb el fi d'agilitzar les referències quan es duguin a terme explicacions o comparacions entre experiments.

Els criteris de nomenclatura són els següents:

#### 1.1.55.1. En el cas dels traçadors

### C2404E1

- La primera lletra fa referència al tipus de reactiu : C per Carbonat i N per nitrat.
- Les quatre xifres subsegüents corresponen a la data de la realització de l'assaig : DD/MM
- Finalment, els dos últims caràcters signifiquen el número de prova realitzada aquell dia, és a dir, si en un dia s'ha realitzat més d'un experiment, hauran d'estar numerats.

### 1.1.55.2. En el cas de la suspensió de calcita:

## SC3004\_N2E2

- Les dos primeres lletres signifiquen suspensió de calcita.
- Com en el cas dels traçadors, les quatre xifres equivalen a la data en què es va dur a terme l'assaig.
- La 'N' significa nivell (concentració); 1 per a 500 mg/l i 2 per a 250 mg/l.
- Per acabar, els dos últims caràcters atribueixen el número de la prova.

### 1.1.56. Corbes experimentals

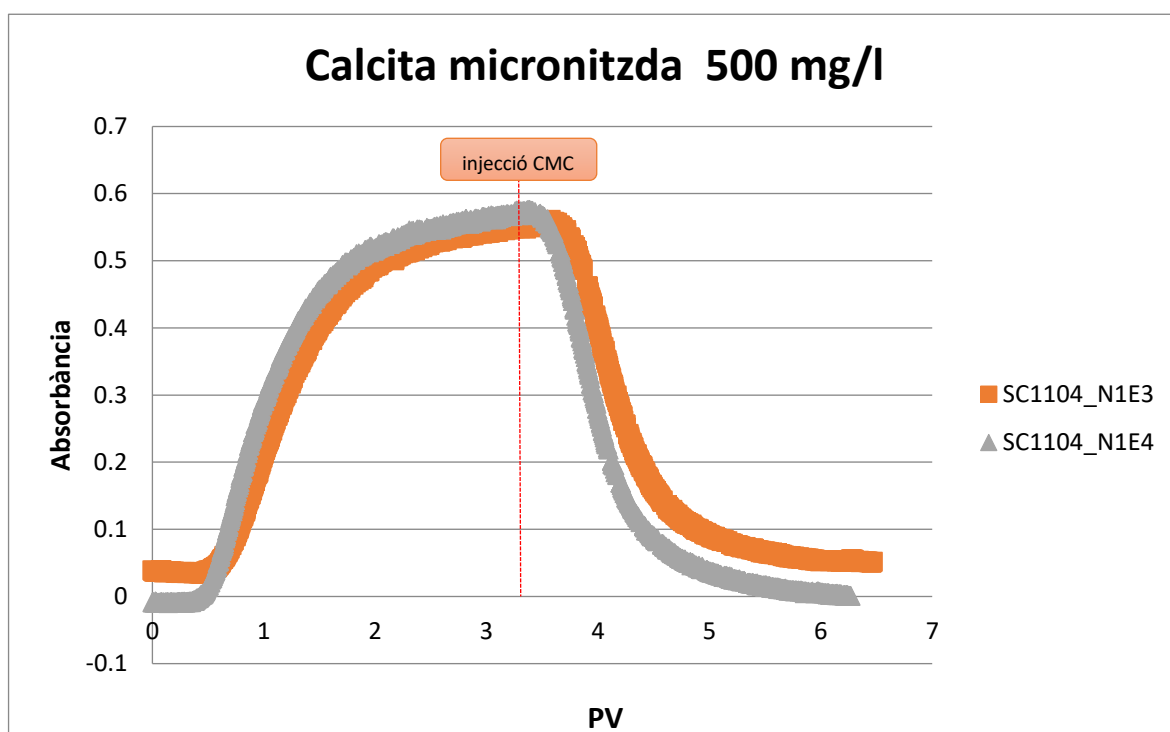


Figura 0.4. Estudi de l'absorbància calcita micronitzada 500 mg/l.

Es decideix comparar el comportament de la calcita 500 mg/l entre dos assajos realitzats en dies diferents, amb la finalitat d'aportar una primera impressió de l'aspecte de la corba experimental corresponent a aquesta concentració, a més d'identificar certs trets característics de la representació gràfica.

Taula 0.3. Comparativa experimental calcita micronitzada 500 mg/l

Codi	Concentració (mg/l)	Q mesurat (ml/s)	Temps injecció SC(s)	PVinjecció SC	PVinjecció CMC	Temps injecció CMC
SC1104_N1E3	500	0,0109	600	3,30	6,5	1181
SC1104_N1E4	500	0,010913	600	3,30	6,2	1125

\*SC significa suspensió de calcita.

El temps d'injecció de la calcita en els dos experiments és el mateix, tot i això, es pot observar a la Figura 0.4 que la pujada no de cada corba no és igual. La diferència principal és el valor de la senyal en els instants inicials, el qual hauria de ser zero en els dos casos. Això pot correspondre a una neteja insuficient de la columna, la qual no ha eliminat totes les partícules de l'experiment anterior proporcionant una variació en la senyal inicial.

El següent punt a destacar és el fet de que tot i tenir el mateix temps d'injecció, les dues corbes no cauen en el mateix instant ni de la mateixa forma. La corba corresponent a l'assaig que no presenta cap irregularitat inicial assoleix el valor més alt d'absorbància en el seu plat i decreix amb un pendent més pronunciat. En altres paraules, les partícules han absorbit de llum d'una manera més eficaç i, al injectar el fons CMC la caiguda és controlada, constant i més ràpida que en l'altre cas, arribant a establir-se en el seu valor inicial i esperat, el 0.

#### 1.1.56.1. Calcita micronitzada 250 mg/l

La calcita micronitzada de concentració reduïda a la meitat, 250 mg/l, presenta una esperada disminució de la seva senyal.

La seva corba adquireix un aspecte més rectangular a causa de la disminució de la senyal.

Codi	Concentració (mg/l)	Q mesurat (ml/s)	Temps injecció SC (s)	PV injecció SC	PV injecció CMC	Temps injecció CMC (s)
SC1204_N2E1	250	0,0104	1200	6,3	4,73	900
SC3004_N2E1	250	0,0104	1200	6,3	4,73	900
SC3004_N2E2	250	0,0104	1170	6,15	4,25	810

Taula 0.4. Comparativa dades experimentals Calcita micronitzada 250 mg/l.

Les dos primeres proves, SC1204\_N2E1 (taronja) i SC3004\_N2E1 (gris), tenen el mateix temps d'injecció, resultant en uns instants de pujada i baixada idèntics: es confirma doncs la no retenció. D'altra banda, la pujada de la corba gris té un pendent inferior al de la corba taronja, com si les partícules no absorbissin del tot la llum.

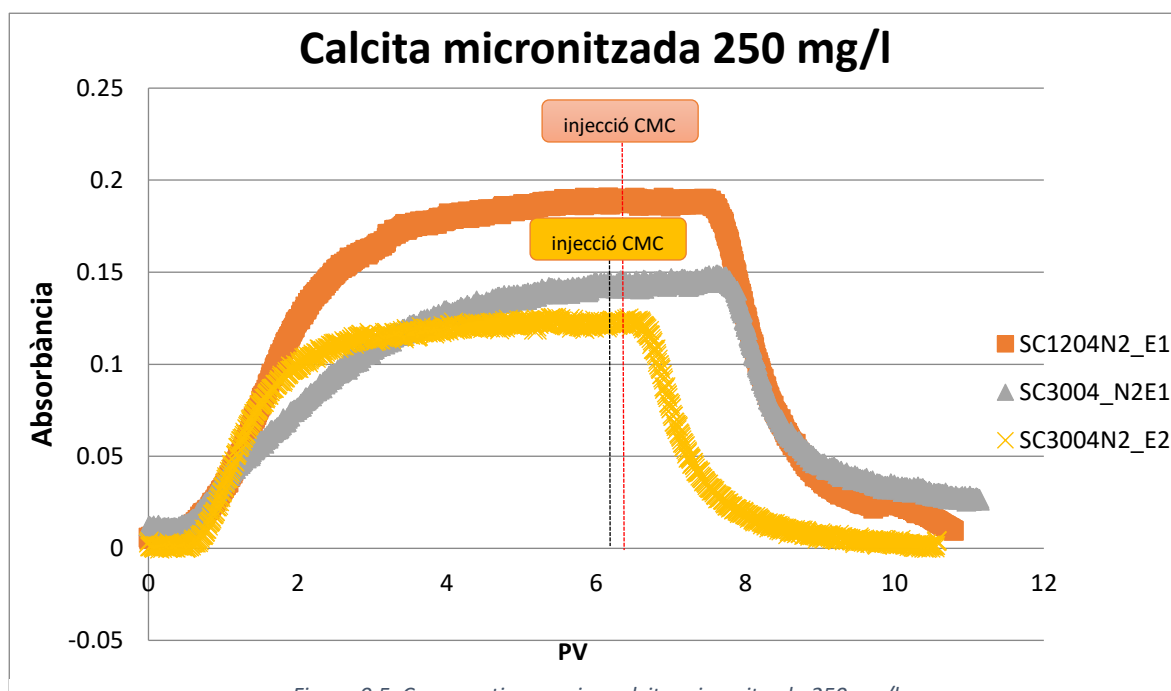


Figura 0.5. Comparativa assajos calcita micronitzada 250 mg/l

La *Figura 0.1* mostra una tercera corba, de temps d'injecció inferior, però amb un aspecte molt semblant al del cas *SC1204\_N2E1*. Inclús mostra una millor estabilització durant la caiguda del valor de l'absorbància. Les tres corbes posseeixen un pendent de caiguda més prominent que el de pujada, en altres paraules, no existeix retenció en el sistema. La re injecció del fons CMC i posterior arribada a la cel·la UV-visible no presenta cap comportament anormal en quan a valors d'absorbància, la caiguda és progressiva fins arribar al valor inicial.

#### 1.1.56.2. Calcita Slurry 500 mg/l

La calcita *slurry* presenta un diàmetre de partícula superior al de la micronitzada. Experimentalment això es tradueix en una absorbància inferior en comparació amb la micronitzada, degut a que les partícules de major mida presenten més dificultat a l'hora absorbir la llum (3).

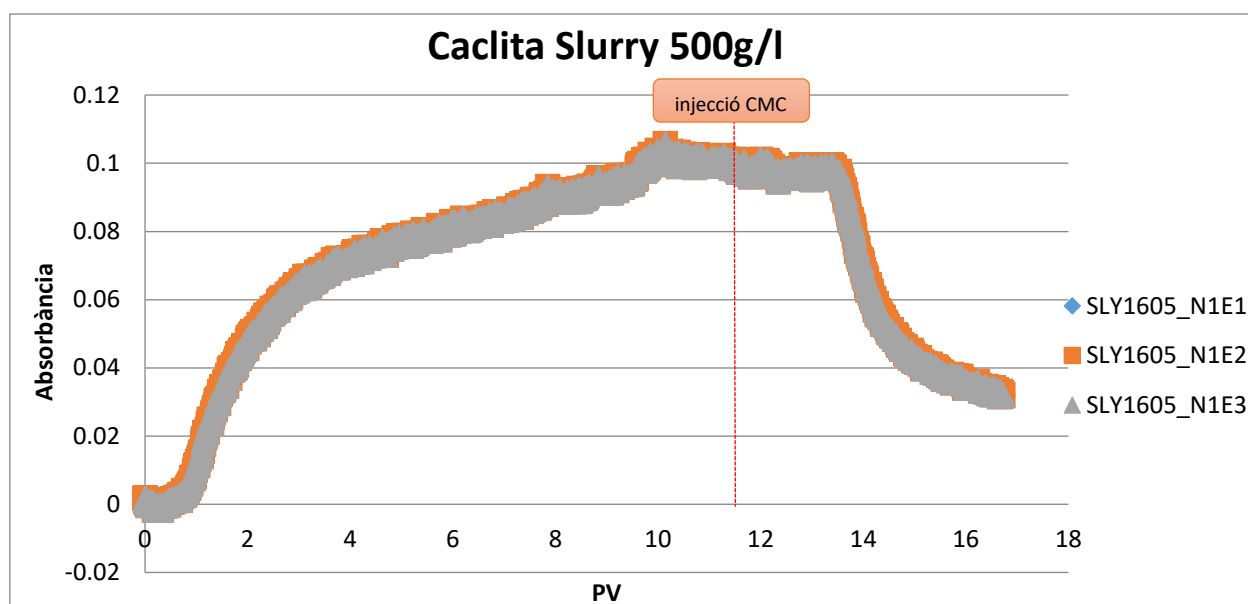


Figura 0.6. Corbes experimentals calcita Slurry.

La Figura 6.6. Corbes experimentals calcita Slurry. correspon al gràfic de l'estudi de la calcita *slurry*, on hi ha tres corbes superposades a causa del seu comportament idèntic. Aquest comportament es deu a que comparteixen temps d'injecció, tant de calcita com de fons CMC i cabal mesurat (taula XX).

Codi	Concentració (mg/l)	Q mesurat (ml/s)	Temps injecció SC (s)	PV injecció SC	PV injecció CMC	Temps injecció CMC (s)
SLY1605_N1E1	500	0,0130	1800	11,81	5,12	780
SLY1605_N1E1	500	0,0130	1800	11,81	5,12	780
SLY1605_N1E1	500	0,0130	1800	11,81	5,12	780

Taula 0.5. Paràmetres de l'estudi de la calcita Slurry.

### 1.1.56.3. Comparació Calcita micronitzada 500 mg/l vs 250 mg/l

A causa de la diferència considerable entre els valors màxims d'absorbància de cada corba experimenta, es decideix normalitzar l'eix d'ordenades per facilitar l'anàlisi de de les pujades, baixades i la influència dels temps d'injecció. Es seguirà el procediment descrit en 1.1.14. *Tractament de dades*.

La Figura 6.11 mostra el resultat d'aplicar aquesta normalització.



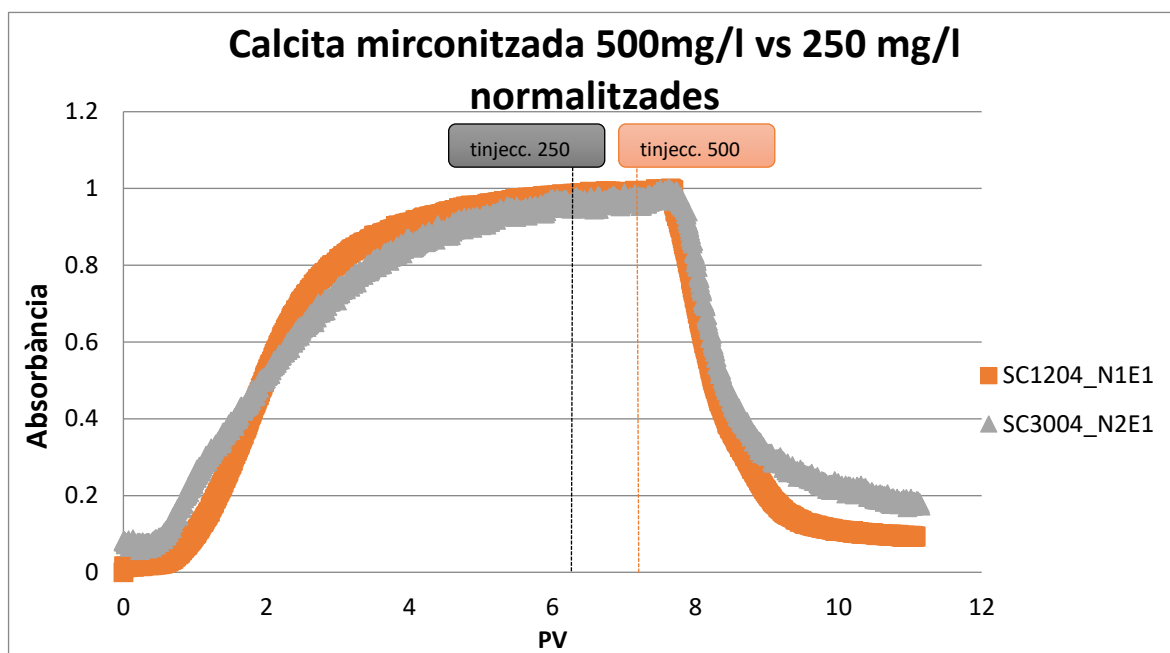


Figura 0.7. Comparativa Calcita micronitzada diferents nivells.

La corba corresponent a la calcita de major concentració presenta un comportament més adient en base als criteris aplicats al llarg de la discussió dels resultats. Posseeix un pendent inicial superior al de la calcita 250 mg/l i en a PV's superiors a 8 el seu valor s'estabilitza, mentre que la corba SC3004\_N2E1 segueix decreixent en el mateix interval de temps.

El fet de que la corba SC1204\_N1E1 no arribi a valors d'absorbància pròxims a 0 es pot atribuir a un error instrumental, ja sigui del lector de la senyal o el programari Ocean View. La caiguda demostra que no existeix retenció, per tant, s'hauria d'assolir el valor que proporciona el fons CMC.

Codi	Concentració (mg/l)	Qmes (ml/s)	tinjecc SC (s)	PVinjecc. SC	PVinjec CMC	tinjecc. CMC (s)
SC1204_N1E1	500	0,01161	1230	7,21	4,69	800
SC3004_N2E1	250	0,01040	1200	6,30	4,72	900

Taula 0.6. Dades experimentals comparativa Calcita micronitzada de diferents concentracions.

Les desigualtats entre cabals mesurats i temps d'injecció provoquen el desplaçament del PVinjecció de SC1204\_N1E1. Si aquests paràmetres coincidissin, esdevindria més fàcil comprovar que tot i trobar-se en concentracions diferents, la calcita presenta el mateix comportament.

#### 1.1.56.4. Calcita micronitzada i calcita slurry

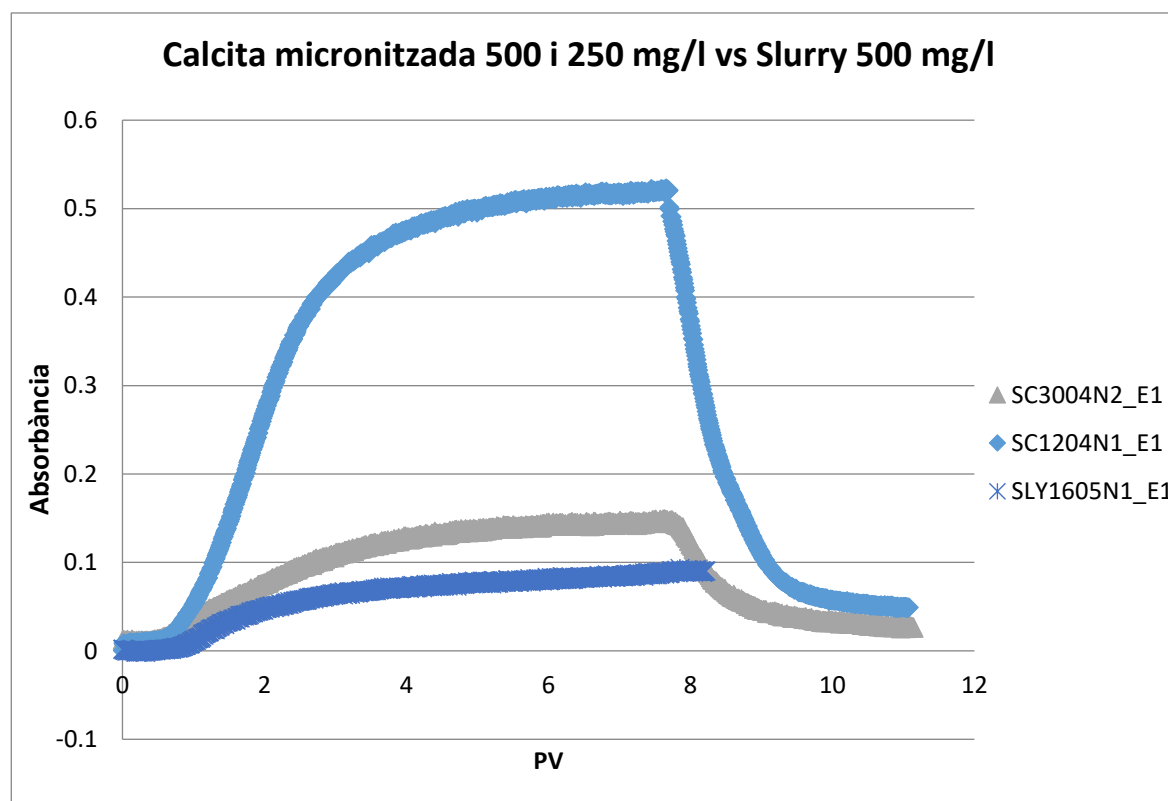


Figura 0.8. Gràfic que recull les tres corbes experimentals per argumentar l'efecte de la concentració i la mida de partícula en la senyal.

Finalment, s'incorpora una darrera gràfica (Figura 0.8) per demostrar l'efecte de la concentració i de la mida de partícula en el valor de l'absorbància. Com ja s'ha esmentat en el treball, les partícules de major diàmetre absorbiran la llum amb més dificultats. D'altra banda, a major concentració, major valor d'absorbància enregistrat, ja que la solució que travessa el feix de llum presenta més partícules en suspensió, les quals absorbiran la llum.

### 1.1.57. Modelització de les corbes experimentals de Calcita

S'exposen els casos de modelització de tres experiències diferents: calcita micronitzada 500 mg/l i 250 mg/l i calcita *slurry*. A partir dels gràfics obtinguts en MNMs 2018 s'argumentarà quin dels dos models de transport s'ajusta millor a cada cas experimental.

#### 1.1.57.1. Determinació del Model de transport de partícules: Calcita Micronitzada 500 mg/l

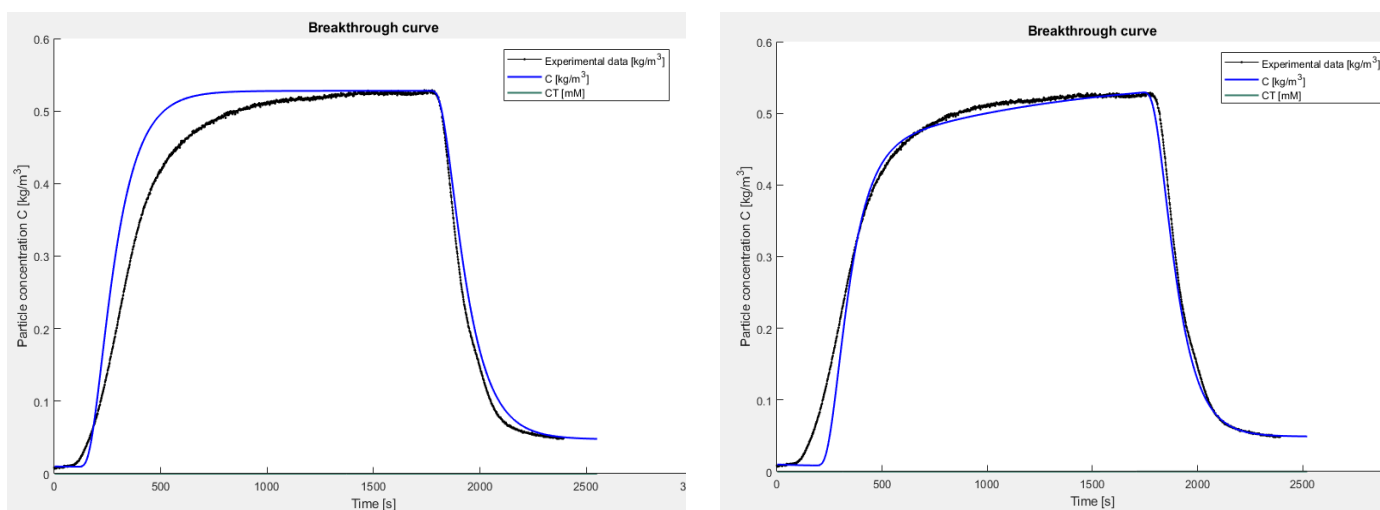


Figura 0.9. Comparació entre model Blocking i Straining prova SC1204\_N1E1

A l'esquerra el model Straining aconsegueix ajustar millor la pujada de la senyal però el seu plat és pla. En canvi, el gràfic de la dreta, regit per el model blocking, mostra un ajust quasi perfecte amb la corba experimental. Els dos casos s'han simulat amb els mateixos paràmetres d'interacció.

#### 1.1.57.2. Determinació del Model de transport de partícules: Calcita Micronitzada 250 mg/l

L'únic dels tres casos en què els dos models s'ajusten considerablement a la corba experimental. Amb aquests resultats es conclou que en assajos amb solucions de baixa concentració temps d'injecció reduïts el fenomen blocking pot adaptar-se millor: el plat no arriba a presentar un pendent suficientment pronunciat com perquè el model distingeixi de les dades experimentals.

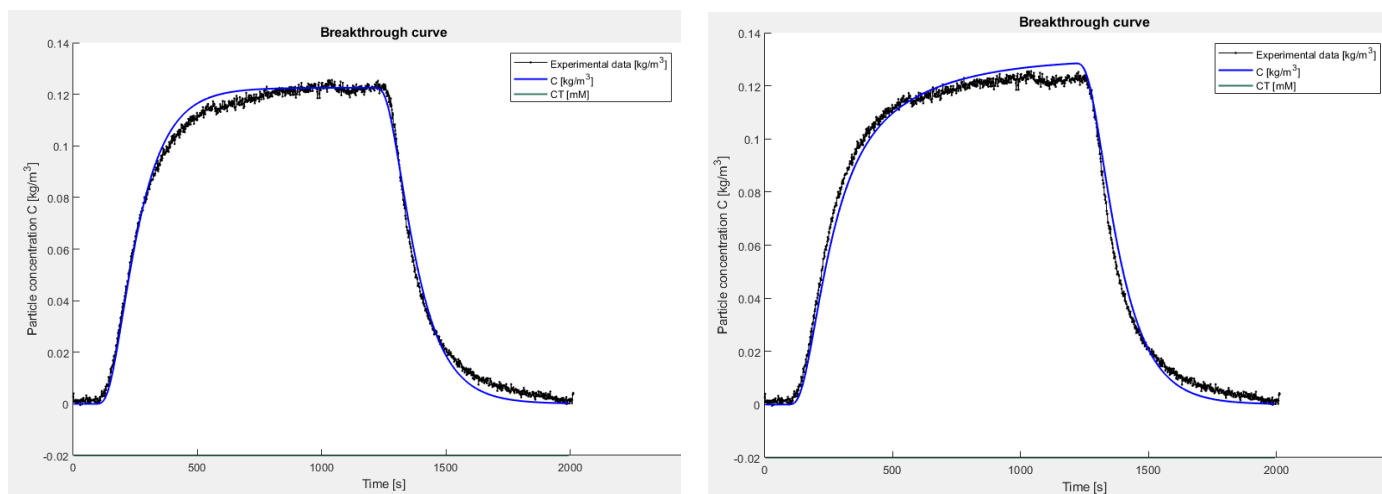


Figura 0.11. Comparació entre model Blocking i Straining prova SC3004\_N2E1

Pel que fa a la calcita *slurry*, el model *blocking* torna a ajustar-se de forma més adient que el model *straining*. Tant la pujada com la baixada de la senyal encaixen gairebé a la perfecció, mentre que en el *straining* la caiguda de l'absorbància assoleix valors bastant per sota dels experimentals.

El model *straining* mostra un comportament més pròxim al d'un traçador, ja que és representat per corbes més rectangulars, absorbint llum més ràpidament.

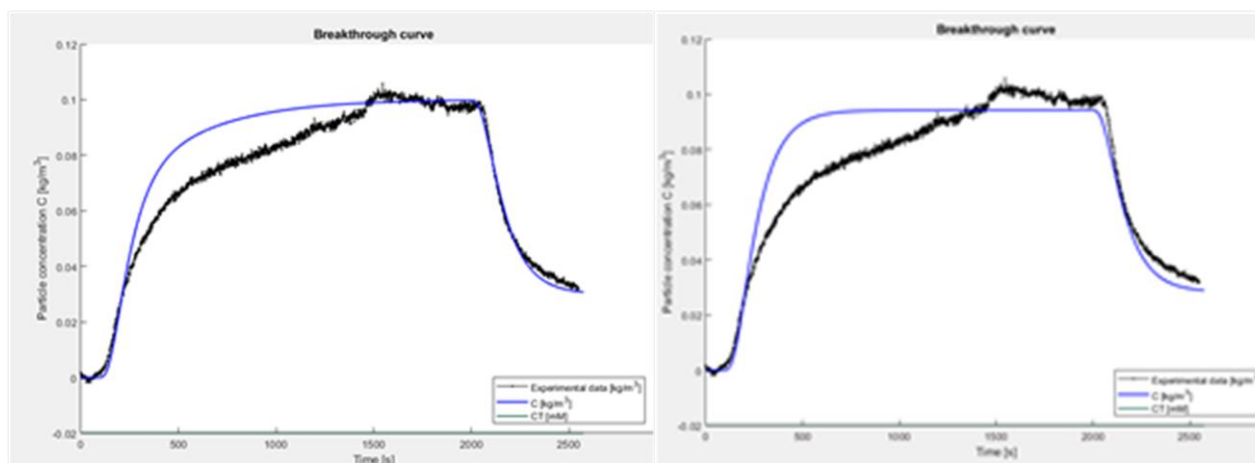


Figura 0.12. Comparació entre model Blocking i Straining prova SLY1605\_N1E1

#### 1.1.57.4. Paràmetres de modelització

Finalment, es recullen en una taula els diferents paràmetres obtinguts per modelització, amb els objectius de definir per complet el sistema del projecte i de contribuir en la realització de posteriors treballs del mateix camp que precisin d'aquesta informació.

	SC1204_N1E1	SC3004_N2E1	SLY1605_N1E1
<b>Dispersió (m)</b>	0,0100	0,0120	0,0120
<b>Senyal Màxima</b>	0,55	0,13	0,20
<b>Ka1 (s<sup>-1</sup>)</b>	10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>-3</sup>
<b>Kd1 (s<sup>-1</sup>)</b>	5·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-6</sup>	5·10 <sup>-6</sup>

Taula 0.7. Paràmetres finals modelització corbes experimentals calcita.

## Impacte ambiental

L'apartat dedicat a l'impacte ambiental té la finalitat d'analitzar l'efecte que suposa la utilització dels diferents reactius del projecte en el medi ambient. Això permet anticipar-se i actuar degudament enfront a possibles característiques a tenir en comte en funció de la seva perillositat tant per l'usuari com pel medi ambient.

També es recullen les emissions relacionades amb el consum elèctric dels diferents aparells emprats per dur a terme les tasques del projecte.

### 1.1.58. Impacte materials i reactius

#### 1.1.58.1. Suspensió de calcita

En el projecte es treballa amb partícules de calcita que es troben en dissolucions d'un fons de carboximetilcel·lulosa. La calcita no esdevé una substància nociva per el medi ambient ni en estat sòlid, mineral carbonat, ni en dissolucions. La calcita està present per exemple en la formació d'estalactites en coves i aqüífers, en altres paraules, al catió del calci  $\text{Ca}^{2+}$  que prové de l'anió carbonat  $\text{CO}_3^{2-}$  es troba present en l'aigua.

#### 1.1.58.2. CMC

D'acord amb el reglament (CE) n ° 1272/2008 no es tracta d'una substància perillosa. Això no significa que a la hora de manipular-la no es prenguin les mesures adients en el laboratori :

- Guants de làtex resistents
- Ulleres de seguretat
- Màscara respiratòria homologada, necessària en presència de pols

En cas d'inhalació es sortirà a l'exterior en busca d'aire fresc, si contacte amb la pell o els ulls és necessari netejar amb molta aigua. Si es dona el cas d'ingestió de CMC es recomana beure molta aigua i avisar al metge si s'allarga el malestar. (19)

#### 1.1.58.3. Dissolucions àcides

A l'hora de treballar amb solucions que continguin àcids, es segueixen les mateixes normes de seguretat explicades en la manipulació de la CMC.

En aquest projecte, trobem dissolucions àcides en els apartats següents:

- Un cop realitzat el procés de neteja de la columna
- Elaboració de les solucions tampó dels traçadors
- Digestió de les mostres de suspensió de calcita

Una vegada utilitzada la dissolució àcida en qüestió, aquesta serà dipositada en el bidó corresponent. Per a lluitar contra la contaminació del medi ambient és de vital importància gestionar bé els residus generats en el laboratori.

### 1.1.59. Impacte emissions

L'ús dels diferents aparells i equips esmentats al llarg del projecte suposa un consum d'energia elèctrica que provoca un impacte negatiu en el medi ambient. Es farà una aproximació del consum elèctric generat durant la realització del treball, per tal de quantificar i avaluar l'impacte generat.

La Taula 0.1 recull els consums dels principals aparells emprats, el qual han estat calculats mitjançant el producte entre la potència de cada aparell i les hores d'ús aproximades.

Aparell	Potència (kW)	Hores d'ús (h)	Consum elèctric (kWh)
Agitador (20)	0,5	30	15,00
Ultrasons (21)	0,10	2	0,20
Espectrofotòmetre	0,35	50	70,00
Bomba peristàtica (10)	0,06	30	1,8
Espectrofotòmetre S flame (17)	1,25e-3	32	0,04
Font DH-mini (22)	0,015	32	0,48
Tamisadora electromagnètica	0,4	0,5	0,2
<b>Total</b>			<b>87,72</b>

Taula 0.1. Emissions del consum elèctric generades per els diferents aparells presents en la realització del projecte

Per a poder quantificar les emissions de  $CO_2$ ,  $SO_2$  i  $NO_x$  generades en la realització del treball es recórrer al bolletí de maig de 2016 de l'observatori de l'electricitat WWF (23) . S'utilitzen el que s'anomenen factors d'emissions i es multipliquen per el consum representat a la taula anterior.

Tot seguit es recullen les expressions que mostren l'impacte del consum energètic generat durant el projecte a l'atmosfera

- $87,72 \text{ kW} \cdot h \cdot 0,076 \text{ kgCO}_2/\text{kW} \cdot h = 6,667 \approx 7 \text{ kg de CO}_2$
- $87,72 \text{ kW} \cdot h \cdot 0,104 \text{ kg NO}_x/\text{kW} \cdot h = 9,122 \approx 10 \text{ kg NO}_x$
- $87,72 \text{ kW} \cdot h \cdot 0,132 \text{ kg SO}_2/\text{kW} \cdot h = 11,57 \approx 12 \text{ kg SO}_2$



## Anàlisi Econòmica

### 1.1.60. Material i instrumentació

En aquest apartat es distingirà del material emprat al laboratori que només té un sol ús dels instruments que es van utilitzant al llarg del projecte de forma repetida. En aquest últim cas es tindrà en comte l'amortització d'aquests instruments així com la duració del projecte, que equivaldria a la vida útil.

#### 1.1.60.1. Material d'un sol ús

Tal i com s'ha explicat en el paràgraf anterior, el cost d'aquests objectes només dependrà del preu de d'adquisició i el nombre d'unitats. En cap moment es tindrà en comte l'amortització.

$$\text{Cost total (€)} = \text{Cost Unitari (€/un)} \cdot \text{Unitats (un)} \quad (9.1)$$

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

Taula 0.1. Taula cost total material d'un sol ús

### 1.1.60.2. Instrumentació laboratori

Per aquest projecte, s'ha establert la vida útil de la instrumentació de laboratori en 5 anys. En quan a la duració del treball, el temps total dedicat ha estat de 4 mesos ( de Febrer a Juny del 2019). Passant la duració a anys, s'obté un valor final de 0,33 anys.

L'equació ( 0.1) permet calcular el cost amortitzat.

$$Cost\ total\ amortitzat\ (\text{€}) = \frac{\sum\ cost\ total\ (\text{€})}{Vida\ útil\ (\text{anys})} \cdot Duració\ del\ projecte\ (\text{anys}) \quad (9.2)$$

Material	Quantitat (un)	Preu (€/un)	Total
Matràs aforat (10 mL)	6	3,22	19,32 €
Vas de precipitats 500 mL	2	4,25	8,50 €
Vas de precipitats 100 mL	2	3,50	7,00 €
Espàtula	1	0,50	0,50 €
Proveta 250 mL	1	4,50	4,50 €
Càpsula de porcellana	1	13,96	13,96 €
Cubeta de vidre	4	20,25	81,00 €
Micropipeta (10 mL)	1	75,00	75,00 €
Micropipeta (5 mL)	1	75,00	75,00 €
Ampolles de vidre (1L)	3	12,7	38,1 €
<b>Subtotal</b>			<b>322,88 €</b>
<b>Subtotal amortitzat</b>			<b>21,31 €</b>

Taula 0.2.Taula Cost i amortització intrumentació laboratori

### 1.1.61. Reactius

Per calcular el cost que suposa la utilització dels reactius durant el projecte, es comptabilitza el preu total de cada reactiu, tot i no haver utilitzat tota la quantitat disponible. Aquests costos es troben a la Taula 0.3.

Reactiu	Quantitat	Total
Calcita micronitzada	-	-
Calcita Slurry	-	-
CMC*(24)	1 kg	20,00 €
Àcid clorhídric 37%	1 L	35,39 €
Patró Ca 1g/L	100 mL	19,63 €
Sorra de sílex (6)	25 kg	7,20 €
Carbonat de Sodi (25)	1 kg	6,90 €
Nitrat de Sodi (25)	1 kg	8,20 €
Subtotal		183,02 €

Taula 0.3. Taula Cost reactius utilitzats en el projecte

\*Carboximetil Cel·lulosa de Sodi

### 1.1.62. Cost equip laboratori

Tot seguit es detalla el cost de tots els aparells emprats durant la realització del treball, sense la presència d'un tècnic. Per a determinar l'amortització es considera que en aquest cas la vida útil dels aparells és equivalent a 10 anys, mentre que la duració del projecte és la mateixa que s'ha establert en els apartats anteriors. Gràcies a l'equació (0.1), es pot dur a terme el càlcul de l'amortització.

$$\text{Cost total amortitzat (€)} = \frac{\sum \text{cost total (€)}}{\text{Vida útil (anys)}} \cdot \text{Duració del projecte (anys)} \quad (9.3)$$

Equip	Unitats	Preu unitari	Total
Espectrofotòmetre	1	8.595,00 €	8.595,00 €
Agitador T18 digital (20)	1	1.299,00 €	1.299,00 €
Bany ultrasons (21)	1	16000 €	1.600,00 €
Espect. S-Flame (17)	1	3.310,91 €	3.310,91 €
Font Alimentació	1	2.086,94 €	2.086,94 €
Fibra Òptica (26)	2	182 €	364,00 €
Bomba peristàltica (10)	1	3.600,00 €	3.600,00 €

pH-metre	1	444,00 €	<b>444,00 €</b>
Balança analítica (7)	1	2.450,00 €	<b>2.450,00 €</b>
Campana extractora	1	9.499,99 €	<b>9.499,99 €</b>
Desionitzador d'aigua	1	6.600,00 €	<b>6.600,00 €</b>
Estufa calefactora	1	1.242,00 €	<b>1.242,00 €</b>
<b>Subtotal</b>			<b>41.081,84 €</b>
<b>Subtotal amortitzat</b>			<b>1.255,70 €</b>

Taula 0.4. Cost equip de laboratori.

### 1.1.63. Cost Personal

Finalment, l'anàlisi econòmica es conclou amb el càlcul del cost que suposaria contractar a l'enginyer encarregat de dur a terme el projecte i al seu superior (*project manager*), persona que el tutelarà al llarg del treball.

La *Taula 0.5* recull les hores invertides per a realitzar les diferents tasques, representades gràficament en *La Figura 8.1. Diagrama de Gant del projecte.*, la qual correspon al diagrama de Gant del projecte. Es multiplica el temps total de cada acció per el cost mig de contractació de cada empleat.

Taula 0.5. Tasques principals del projecte amb el cost corresponent (27).

Concepte	Hores invertides	Cost per hora (€/h)	Cost final (€)
Recerca bibliogràfica	15	9,2	138
Experiments sense columna	25	9,2	230
Assaig traçadors	120	9,2	1104
Experiments calcita	175	9,2	1610
Tractament de dades	42	9,2	386,4
Discussió de resultats	50	9,2	460
Estudi econòmic	10	9,2	92

Reunions amb <i>project manager</i>	20	12	240
<b>Cost total</b>	<b>4260,4€</b>		

### 1.1.63.1. Diagrama de Gant

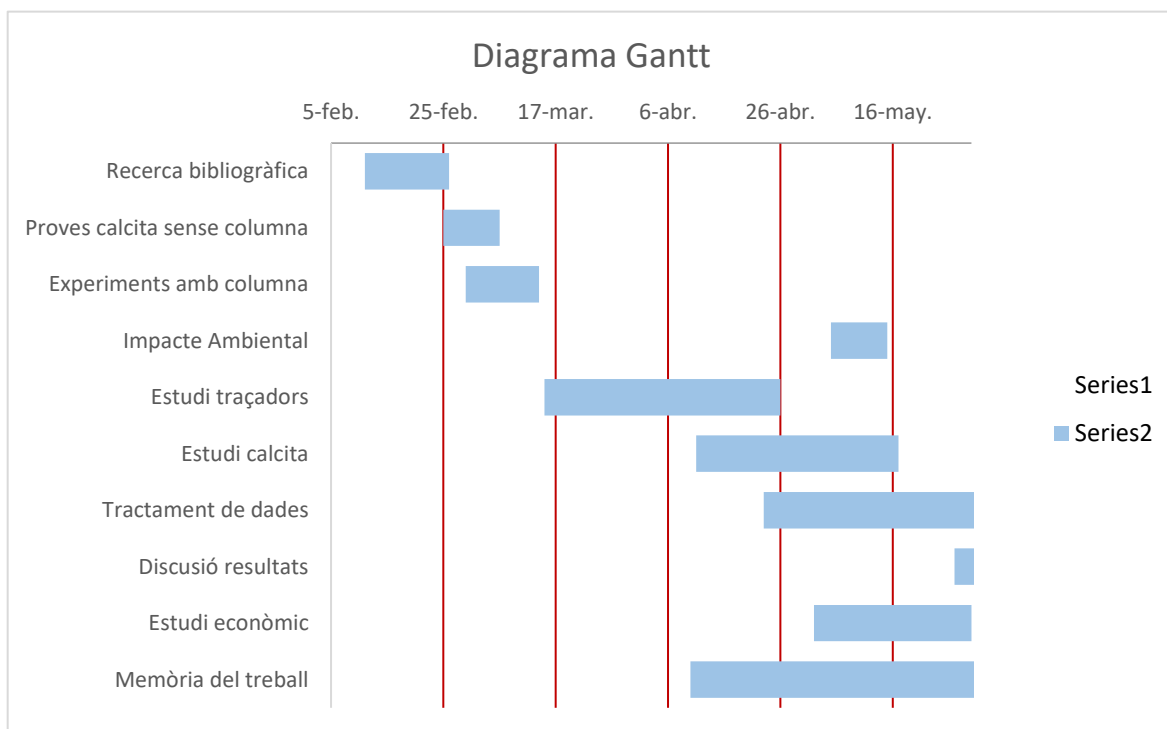


Figura 0.1. Diagrama de Gant del projecte.

### 1.1.64. Resum Anàlisi Econòmica

Tipus de cost	Valor (€)
Material d'un sol ús	399,00
Cost reactius	21,31
Cost instrumentació laboratori	183,02
Cost equip laboratori	1.255,70
Cost personal	4260,4
<b>COST TOTAL PROJECTE</b>	<b>6119,43</b>

Figura 0.2. Cost total del projecte.

## Conclusions

Amb el projecte finalitzat, es procedeix al desenvolupament de les conclusions en base als objectius inicials del projecte i els resultats obtinguts:

- Existeixen nombroses variables de decisió en el treball, les quals s'han de determinar durant la realització del projecte, resultant en un procés complexe.

Començant per les longituds d'ona de treball, els temps d'injecció de cada dissolució, el temps necessari per dur a terme una satisfactòria neteja de la columna, el volum mort màxim permès de les connexions, la velocitat de la bomba peristàtica, l'instant en què iniciar l'enregistrament de dades ( $t_0$ ) i per acabar els paràmetres de modelització.

- Per a dur a terme una comparació vàlida entre corbes experimentals s'ha de treballar amb els mateixos temps d'injecció de les diferents dissolucions d'estudi presents en el projecte. Tot i semblar una afirmació òbvia, en aquest treball no s'ha fixat aquest valor de temps ja que s'ha prioritzat que la corba experimental assolís el seu valor màxim d'absorbància.
- Els valors de porositat i velocitat de porus obtinguts en el desenvolupament del projecte es consideren vàlids per a la seva aplicació en altres treballs. Es troben dins dels rangs d'acceptació de les referència bibliogràfiques utilitzades en aquest projecte. La distinció entre el cabal mesurat i el cabal experimental es deu al valor del  $PV_{mort}$ , que al superar la unitat provoca una desviació en el càlcul del cabal experimental i conseqüentment l'incompliment estricte de l'expressió **Error! Reference source not found..**
- El Nitrat de Sodi 0,05 M és la opció escollida com a traçador. Recuperant el concepte descrit en el guió anterior, de cares a propers projectes és necessari treballar amb temps d'injecció de la calcita i del traçador idèntics, amb la finalitat de poder superposar corbes i analitzar amb més precisió el comportament de la suspensió de partícules.
- Mitjançant la modelització de les corbes experimentals, s'obté un valor de la dispersivitat entorn al 0,01 m. Per a poder confirmar aquest valor, és necessari reproduir més vegades els assajos realitzats en el projecte. De totes maneres, aquest valor es pot emprar com a KPI per altres estudis, indicant l'eficàcia del procés en qüestió.
- La modelització dóna per vàlid el model de transport de partícules *Blocking*, el qual adopta un plat d'absorbància més inclinat en funció del temps que no el model *Straining* i *Linear*. A partir de la simulació per MNM 2018 es demostra que el sistema no reté partícules. Els valors dels paràmetres d'interacció obtinguts no es consideren definitius però poden servir per a estudis posteriors.

- L'anàlisi de les dades experimentals comporta l'afirmació de tres conceptes introduïts en el projecte com a objectius.

La mida de partícula i la concentració afecten la senyal de la mostra fins i tot en medis porosos. La calcita micronitzada obté una senyal superior la Slurry (Figura 0.7). La calcita micronitzada interactua de la mateixa forma independentment de la concentració considerada en aquest projecte.

La mida de la partícula afecta la mobilitat de les partícules en el medi porós. Les gràfiques de la calcita *slurry* presenten una pujada i caiguda de l'absorbància més lenta; són les corbes experimentals que difereixen més dels models de transport.

- De cara a l'elaboració de projectes que tractin el mateix tema es recomana treballar amb columnes més grosses. El volum mort de la columna ha de ser molt més gran que el volum de les connexions, cosa que no s'ha complert en aquest projecte. El  $PV_{mort}$  de les connexions supera la unitat (  $0.1$  ), resultant en complicacions a l'hora d'efectuar càlculs amb les dades experimentals. En algunes assajos els  $PV_{injecció}$  no coincideixen gràficament, adoptant valors fora de context.



## Bibliografia

1. Por, E. i Conde, G. LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS TEMA : Tratamientos in situ. A: . 2013,
2. Flame Spectrometer | Mini Spectrometers from Ocean Optics. A: [en línia]. [Consulta: 3 maig 2019]. Disponible a: <https://oceanoptics.com/product/flame-spectrometer/>.
3. Grau, T.F.I.D.E. DESENVOLUPAMENT DE MÈTODES ANALÍTICS PER LA MESURA DE CONCENTRACIÓ DE NANOPARTÍCULES EN AIGUA Memòria i Annexos. A: . 2019,
4. Tosco, T. i Hosseini, S.M. Comparative Assessment of Injection Strategies for Highly Concentrated Nano Fe/Cu Particles into Sand Columns. A: *Journal of Environmental Engineering*. 2014, Vol. 141, núm. 4, p. 04014077. ISSN 0733-9372. DOI 10.1061/(asce)ee.1943-7870.0000906.
5. Tosco, T. et al. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 2): Iron transport tests and modeling in radial geometry. A: *Elsevier* [en línia]. [Consulta: 2 maig 2019]. Disponible a: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169772214000977>.
6. Arena silex para filtros piscina. A: [en línia]. [Consulta: 8 maig 2019]. Disponible a: <https://www.quimipool.com/305-arena-silex-para-piscina-granulometria-04-08-mm.html>.
7. Practum® Analytical and Precision Balances. A: [en línia]. [Consulta: 9 maig 2019]. Disponible a: [https://www.sartorius.es/sartoriusES/es/EUR/Aplicaciones/Laboratorio/Pesaje/Balanzas-de-laboratorio/Practum®-Analytical-and-Precision-Balances/p/M\\_Practum\\_Laboratory\\_Balances?childprod=PRACTUM224-1S](https://www.sartorius.es/sartoriusES/es/EUR/Aplicaciones/Laboratorio/Pesaje/Balanzas-de-laboratorio/Practum®-Analytical-and-Precision-Balances/p/M_Practum_Laboratory_Balances?childprod=PRACTUM224-1S).
8. v r e s s u a a i c n s Experiendo soluciones Fabrica Presentación. A: .
9. Omnifit™ EZ Chromatography Columns with One Fixed and One... A: [en línia]. [Consulta: 7 maig 2019]. Disponible a: <https://www.fishersci.es/shop/products/omnifit-ez-chromatography-columns-one-fixed-one-adjustable-endpieces-6/15815344/en>.
10. Bomba Peristáltica - Minipuls 3 - Serial 611k2035 Gilson - R\$ 36.512,00 em Mercado Livre. A: [en línia]. [Consulta: 3 maig 2019]. Disponible a: [https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-780545158-bomba-peristaltica-minipuls-3-serial-611k2035-gilson-\\_JM](https://produto.mercadolivre.com.br/MLB-780545158-bomba-peristaltica-minipuls-3-serial-611k2035-gilson-_JM).
11. FIA Series Microvolume Flow Cells - Ocean Optics. A: [en línia]. [Consulta: 2 maig 2019]. Disponible a: <https://oceanoptics.com/product/fia-series-microvolume-flow-cells/#tab-specifications>.
12. DH-mini Light Source - Ocean Optics. A: [en línia]. [Consulta: 3 maig 2019]. Disponible a: <https://oceanoptics.com/product/dh-mini/>.
13. Tosco, T. et al. Transport of ferrihydrite nanoparticles in saturated porous media: Role of ionic strength and flow rate. A: *Environmental Science and Technology*. 2012, Vol. 46, núm. 7, p. 4008-4015. ISSN 0013936X. DOI 10.1021/es202643c.
14. Tosco, T., Gastone, F. i Sethi, R. Guar gum solutions for improved delivery of iron particles in porous media (Part 2): Iron transport tests and modeling in radial geometry. A: *Journal of*

*Contaminant Hydrology*. Elsevier B.V., 2014, Vol. 166, p. 34-51. ISSN 01697722. DOI 10.1016/j.jconhyd.2014.06.014.

15. Tosco, T. i Hosseini, S.M. Comparative Assessment of Injection Strategies for Highly Concentrated Nano Fe/Cu Particles into Sand Columns. A: *Journal of Environmental Engineering* [en línia]. 2015, Vol. 141, núm. 4, p. 04014077. ISSN 0733-9372. DOI 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000906. [Consulta: 2 maig 2019]. Disponible a: <http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0000906>.

16. Philosophy, D.O.F. et al. EFFECTS OF LONG - TERM FOREST FIRE RETARDANTS ON FIRE INTENSITY , HEAT OF COMBUSTION OF THE FUEL AND FLAME EMISSIVITY. A: . núm. September 2009.

17. Flame Spectrometer | Mini Spectrometers from Ocean Optics. A: [en línia]. [Consulta: 7 maig 2019]. Disponible a: <https://oceanoptics.com/product/flame-spectrometer/>.

18. *BLOCB.pdf*.

19. Eur, P. i Kгаа, M. Ficha de Datos de Seguridad. A: *Toxicology*. 2007, Vol. 2006, núm. 1907, p. 1-5.

20. IKA Dispersers Homogenizer Crushing. A: [en línia]. [Consulta: 27 maig 2019]. Disponible a: <https://www.ika.com/en/Products-Lab-Eq/Dispersers-Homogenizer-csp-177/>.

21. Baños de ultrasonidos Atu ATM28-2.6LCD - Limpieza e higiene - Baños de ultrasonidos. A: [en línia]. [Consulta: 28 maig 2019]. Disponible a: [https://www.interempresas.net/Limpieza\\_Industrial/FeriaVirtual/Producto-Banos-de-ultrasonidos-Atu-ATM28-26LCD-121574.html](https://www.interempresas.net/Limpieza_Industrial/FeriaVirtual/Producto-Banos-de-ultrasonidos-Atu-ATM28-26LCD-121574.html).

22. DH-mini Light Source - Ocean Optics. A: [en línia]. [Consulta: 7 maig 2019]. Disponible a: <https://oceanoptics.com/product/dh-mini/#tab-specifications>.

23. WWF España. Observatorio de la Electricidad 2016. A: . 2016, p. 8.

24. CARBOXIMETILCELULOSA 1KG. A: [en línia]. [Consulta: 16 maig 2019]. Disponible a: [http://www.articlar.com/tienda/product.php?id\\_product=1108501](http://www.articlar.com/tienda/product.php?id_product=1108501).

25. Hacer inciensos Nitrato de Sodio. A: [en línia]. [Consulta: 30 maig 2019]. Disponible a: [https://www.gravelada.com/es/materiales-para-hacer-incienso/1898-nitrato-de-sodio.html?gclid=CjwKCAjw27jnBRBuEiwAdjQXDA7\\_-Lze23PLpxCjOW8Xgi2Q7qk2Is\\_MJDS3LHrCKp95BkOGaKQK5RoCdH0QAvD\\_BwE#/peso-1\\_kg\\_](https://www.gravelada.com/es/materiales-para-hacer-incienso/1898-nitrato-de-sodio.html?gclid=CjwKCAjw27jnBRBuEiwAdjQXDA7_-Lze23PLpxCjOW8Xgi2Q7qk2Is_MJDS3LHrCKp95BkOGaKQK5RoCdH0QAvD_BwE#/peso-1_kg_).

26. Premium-grade Patch Cords - Ocean Optics. A: [en línia]. [Consulta: 27 maig 2019]. Disponible a: <https://oceanoptics.com/product/premium-grade-patch-cords/>.

27. <https://www.experteer.es>. A: [en línia]. [Consulta: 4 juny 2019]. Disponible a: [https://www.experteer.es/salary\\_calculator/calculate?salary%5Bcareer\\_level\\_id%5D=1&salary%5Bfunction\\_id%5D=14&salary%5Bindustry\\_id%5D=2270&salary%5Blocation\\_name%5D=Barcelona&salary%5Blast\\_opened%5D=2](https://www.experteer.es/salary_calculator/calculate?salary%5Bcareer_level_id%5D=1&salary%5Bfunction_id%5D=14&salary%5Bindustry_id%5D=2270&salary%5Blocation_name%5D=Barcelona&salary%5Blast_opened%5D=2).



## Annex

### Determinació velocitat de la bomba

Velocitat Bomba (rpm)	Volum injecció (ml)	Temps	Velocitat fluid (m/s)
1	2	11 min 5 s	3,42e-3
1,5	2	10 min 25 s	5,12e-3
1,75	2	10 min 04 s	5,96e-3
2	2	9 min 48 s	6,8e-3
2,5	2	9 min 16 s	8,53e-3

Taula A 1. Mitjana de temps i velocitat del fluid per a diferents valors de les revolucions de la bomba

## Ocean View: Enregistrament dades experimentals

Software emprat per a enregistrar els valors d'absorbància en funció del temps de cada solució que passa per la columna.

### Calibratge de la mostra de referència

Abans de començar qualsevol experiència s'ha de realitzar d'auto zero de la solució que actüi com a mostra de referència, ja sigui una matriu aquosa o el fons de carboximetil cel·lulosa.

El procediment a seguir és el següent:

- Obrir el programa Ocean View i prémer seguidament l'opció Absorbance del menú inicial.

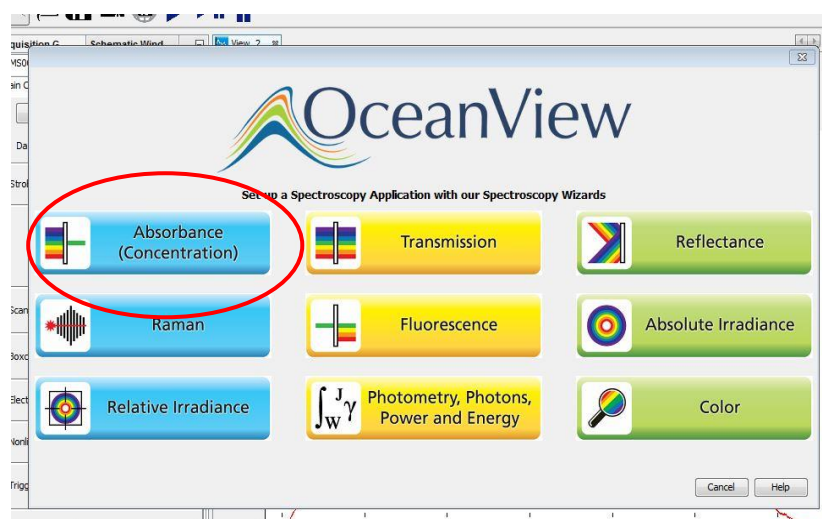


Figura A. 1. Set up menu Ocean View.

- De les 3 opcions que apareixen, escollir *Absorbance only*.

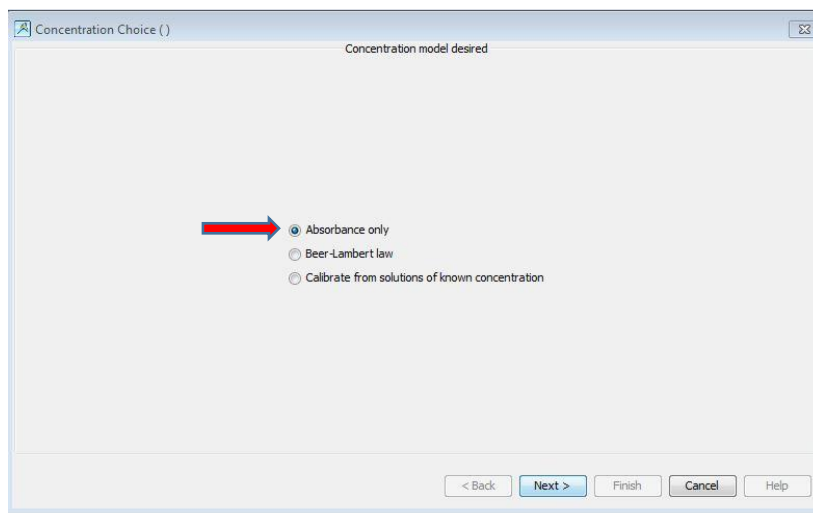


Figura A. 2. Elecció model de la concentració.

- La pantalla de Set Acquisition Parameters permet d'ajustar els diferents paràmetres relacionats amb la lectura de dades de l'espectròmetre.

Per a poder obtenir lectures correctes el pic de l'espectròmetre que apareix a la *Figura A. 3* haurà d'estar el més pròxim a la línia blava possible. Això s'aconsegueix amb el botó Automatic, que ajustarà la senyal automàticament. S'introdueixen els valors explicats en *1.1.38. Variables Ocean View*.

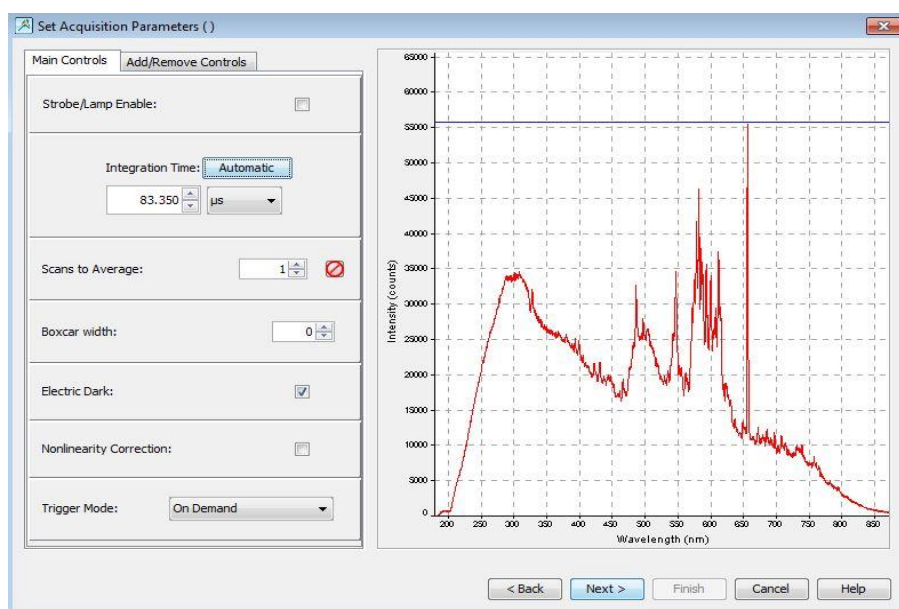


Figura A. 3. Finestra dels paràmetres del treball.

- Un cop s'ha clicat *Next*, es demanarà un espectre de referència. Les tres llums referents a *shutter*, l'halogen i el deuteri hauran d'estar enceses. Aquest espectre de referència serà de la solució que actui com a fons.

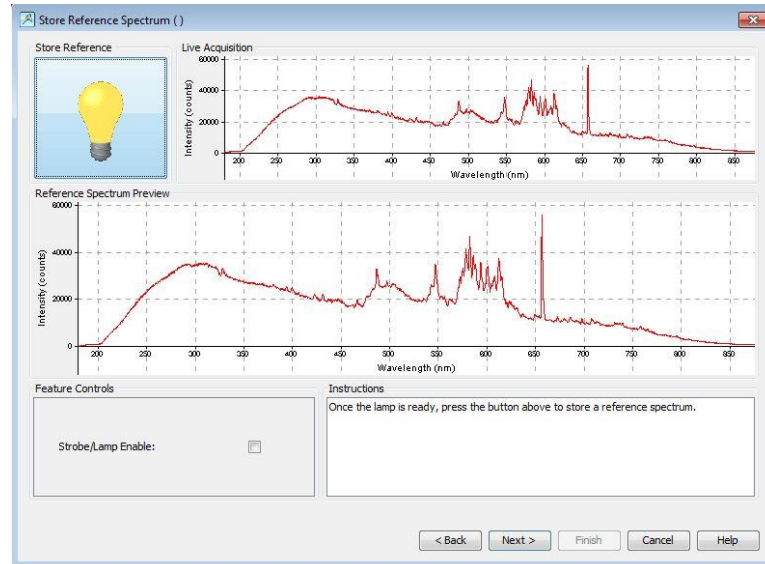


Figura A. 4. Espectre de referència.

- El següent pas és realitzar un espectre de Background, el qual necessita tenir apagada la bombeta Shutter.

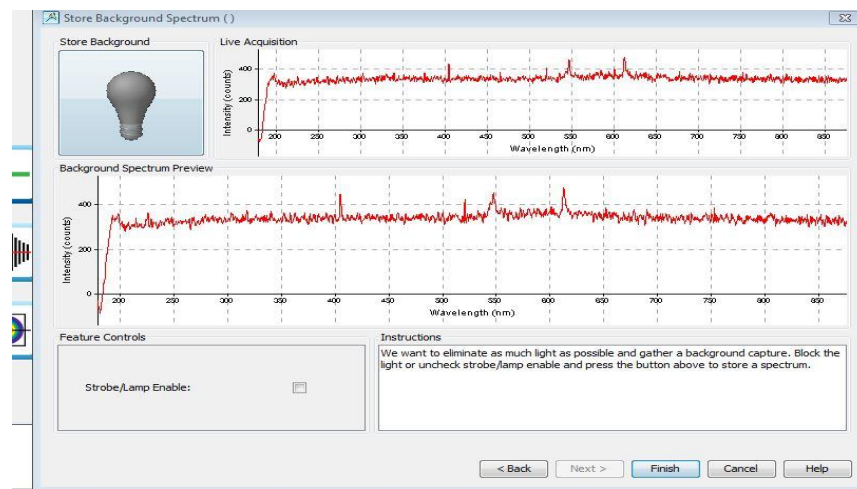


Figura A. 5. Espectre background realitzat amb la llum shutter apagada.

- Finalment, clicar *Finish*. Apareixen dos finestres, una per a mesurar la intensitat i l'altre l'absorbància, sempre en funció de la longitud d'ona.

## Time mode

Per a poder veure l'evolució de l'absorbància en funció del temps només caldrà anar al dibuix que

apareix encerclat a la imatge



Allà se'ns demanarà el paràmetre que volem avaluar en funció del temps i els valors o intervals de longitud d'ona que desitgem estudiar.

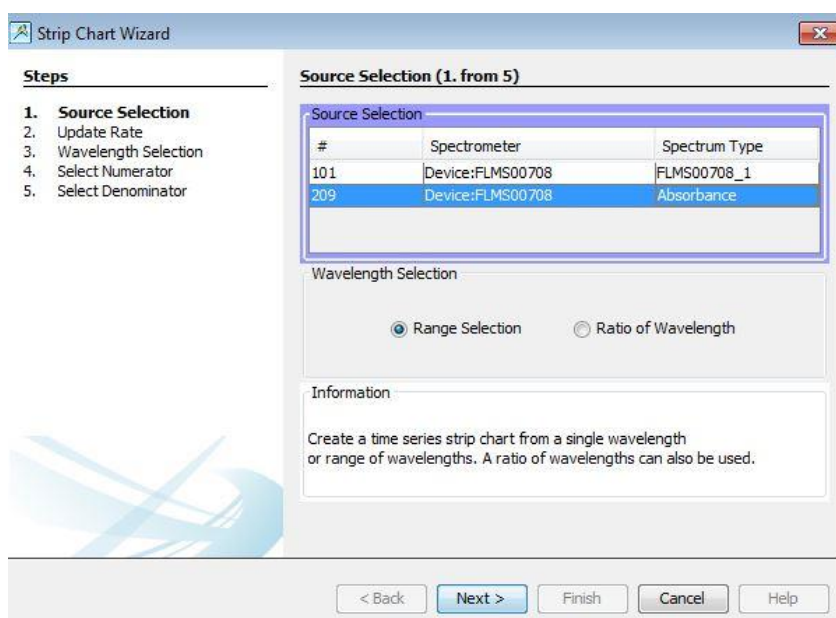


Figura A. 6. Determinació de la variable que s'estudiarà en funció del temps.



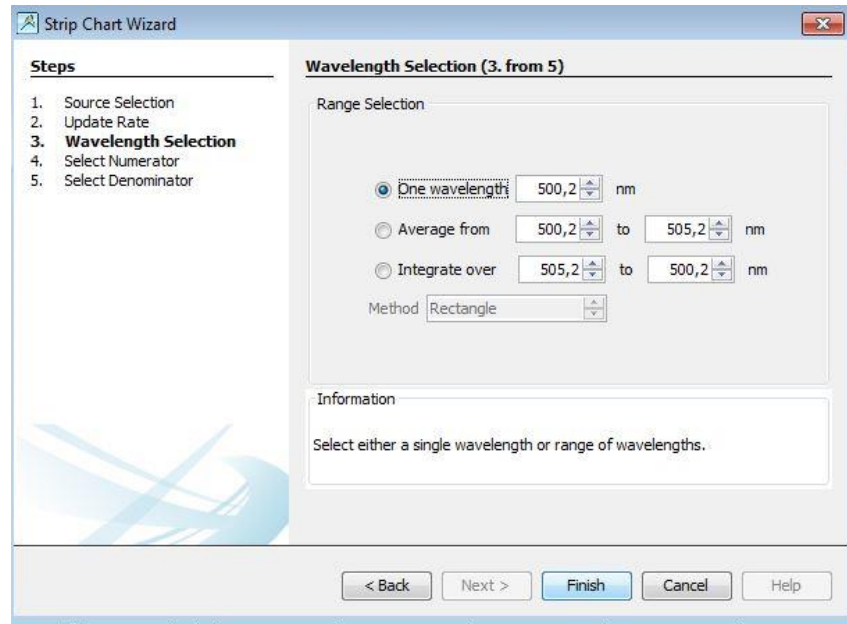


Figura A. 7. Selecció del valor de la longitud d'ona.

Aquest valor de longitud d'ona aniran variant al llarg del projecte en funció del tipus de solució amb el que es treballi.

## Programari modelització : MNMs 2018

Separarem en dos tipus de procediments en funció de l'estudi que es vulgui modelitzar, si bé es tracta de traçadors o de partícules de suspensions. Cada estudi tindrà les seves variants a l'hora de configurar el software, al mateix temps que paràmetres propis.

### Project Set up: Estudi Traçadors

Per iniciar qualsevol projecte s'hauran de seguir una sèrie de passos per a determinar i fixar certs paràmetres, condicions de treball ,mètodes de càlcul i dades a importar.

- La imatge d'un full blanc ens permet començar un nou projecte. Es demanarà el tipus d'estudi, el qual serà el de transport de partícules (prémer *Transport Simulation*), i posteriorment escollir un nom i la carpeta on es desitja destinar-lo.

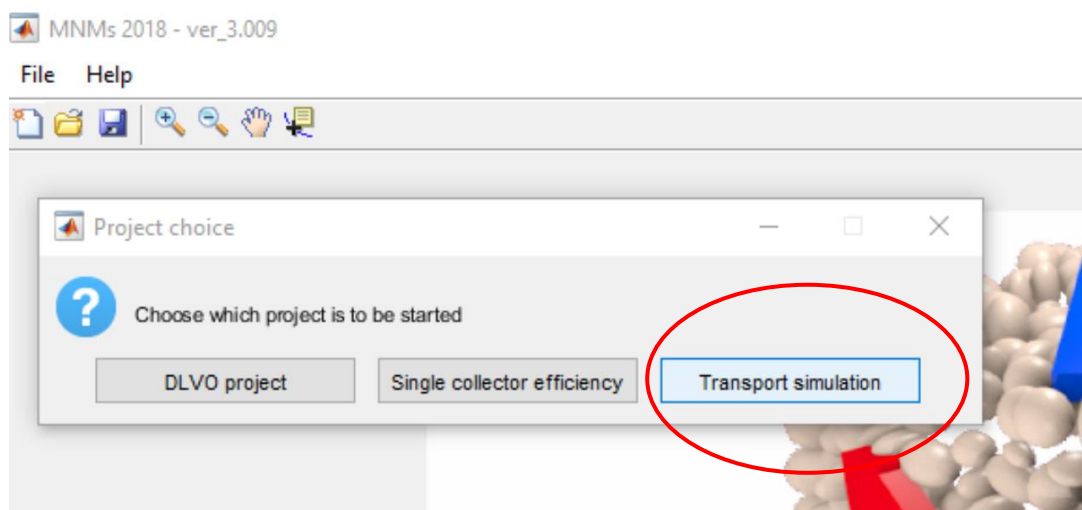


Figura A. 8. Menú d'elecció del tipus de projecte a començar.

- Es decanta per l'opció de *solute transport*, que fa referència a l'estudi dels traçadors. A continuació es marca sol el mètode Analytical solution, es dóna a OK com es mostra a la Figura A. 9:

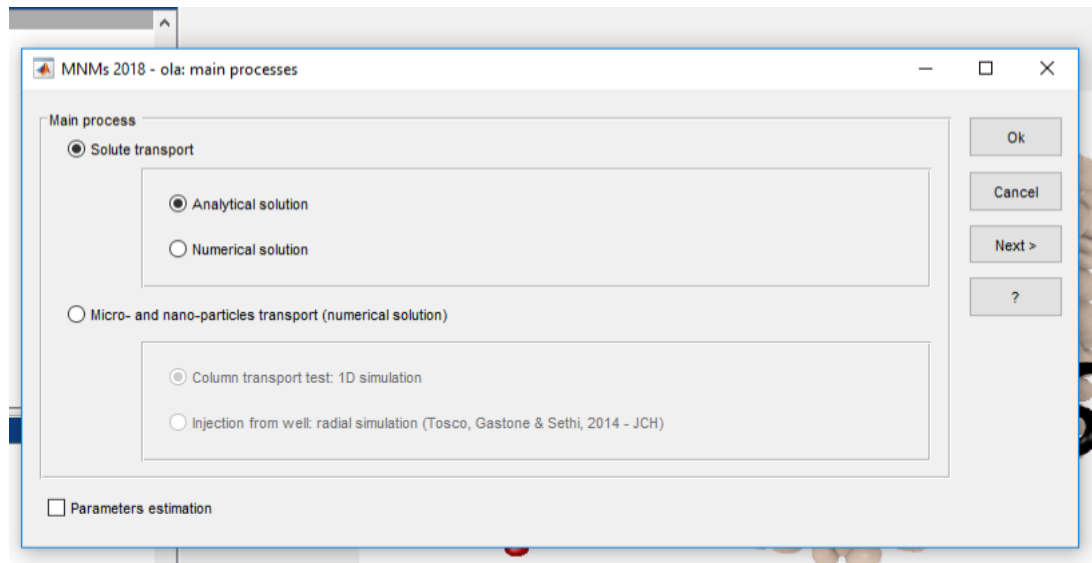


Figura A. 9. Main process selection.

- *System properties* : menú en el qual introduïrem els paràmetres que fan referència a la columna, cabal, porositat i dispersivitat. L'explicació dels valors escollits ve recollida a l'apartat 1.1.39. Variables modelització MNM 2018 > Next.

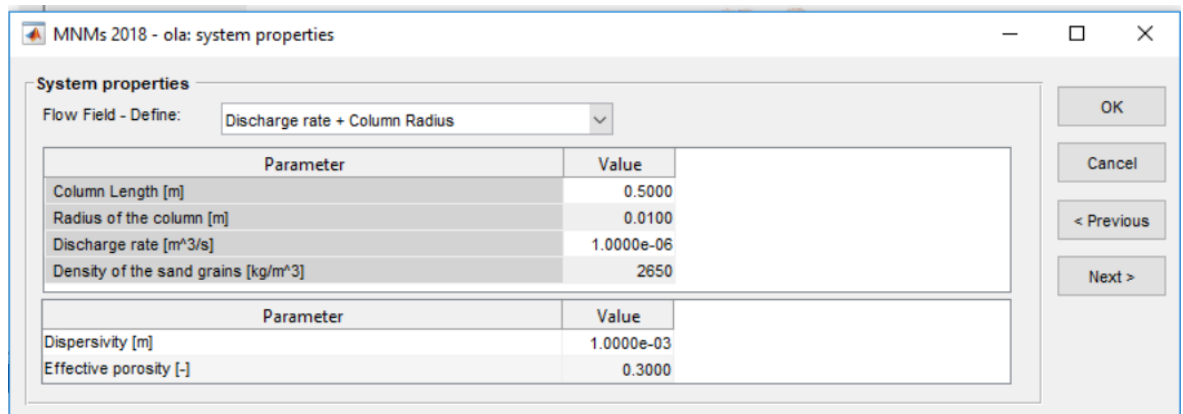


Figura A. 10. Pantalla d'inserció dels principals paràmetres del sistema d'estudi.

- La finestra amb el nom *interaction parametres* permet introduir valors del coeficient de retenció  $k_d$  i la lamda  $\lambda$ , tal i com mostra la Figura A. 11:

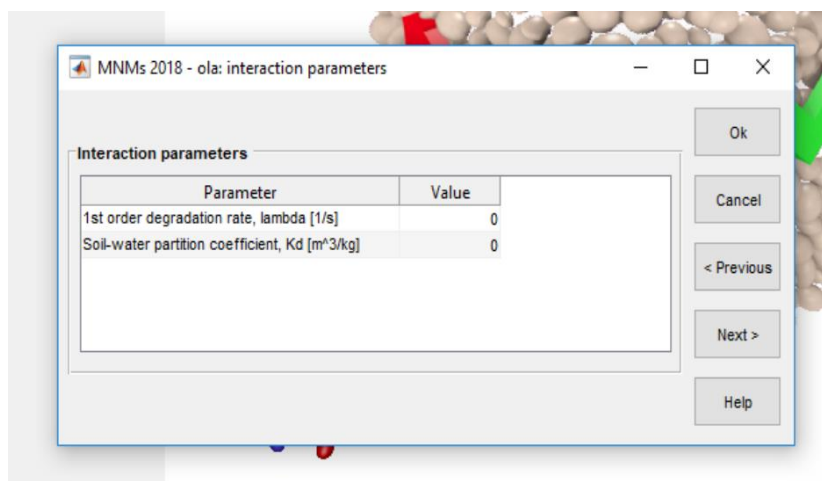


Figura A. 11. Interaction parameters.

- S'arriba a un dels apartats clau de la configuració dels paràmetres de modelització. En la següent finestra es demanen els intervals de temps corresponents a les diferents dissolucions injectades amb el seu valor estimat d'absorbància. És a dir, en una experiència amb traçadors, existiran dos intervals de temps per a la matriu aquosa : un al inici de l'experiment i un al final, i un altre que farà referència a la injecció del traçador.

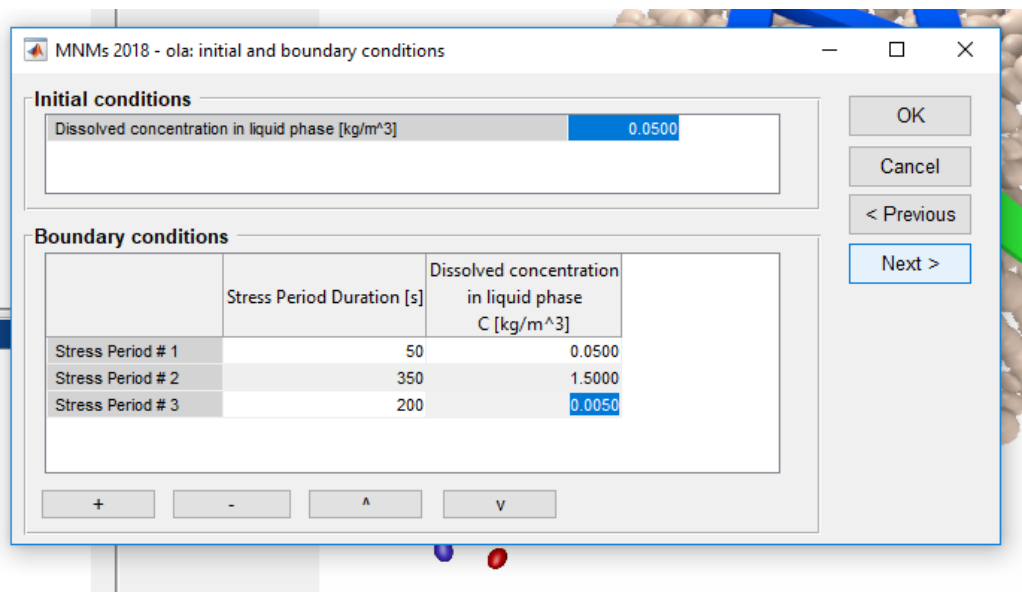


Figura A. 12. Ajust intervals de temps d'injecció.

- Tot seguit apareix la finestra d'importació de dades mitjançant la selecció del botó import data. El programa només pot llegir arxius .xls, .txt o .csv. Anteriorment s'ha explicat com tractar els documents de dades per a poder ser llegits correctament per MNMs 2018.

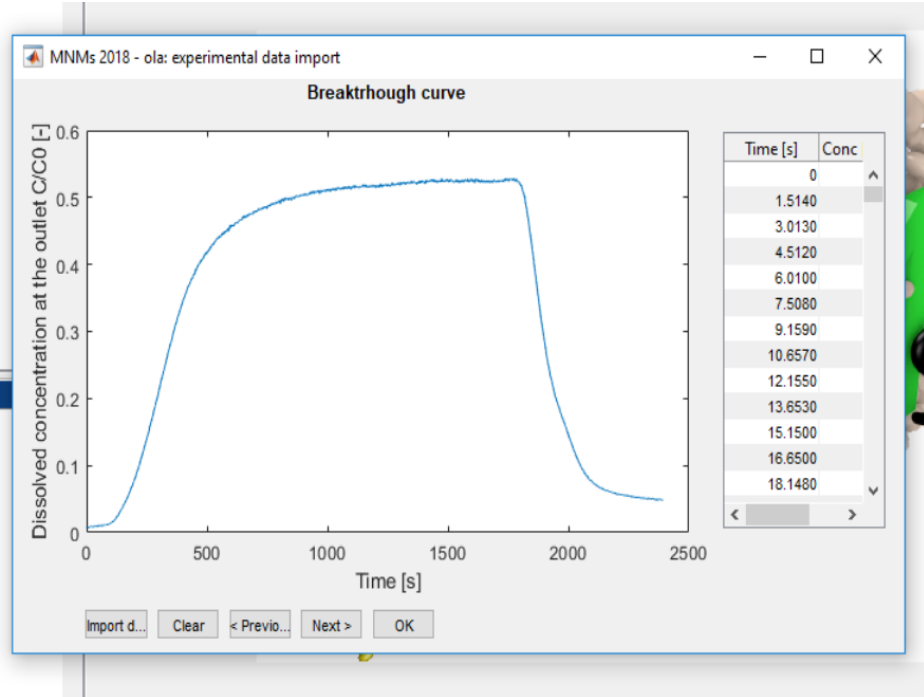



Figura A. 13. Import de dades experimentals.

- Finalment es procedeix a representar el model mitjançant el botó . A continuació haurà d'aparèixer una corba de color blau superposada a una de color negra. La corba de color blau fa referència al model teòric mentre que la negra correspon a la representació gràfica de les dades experimentals recollides a Ocean View.

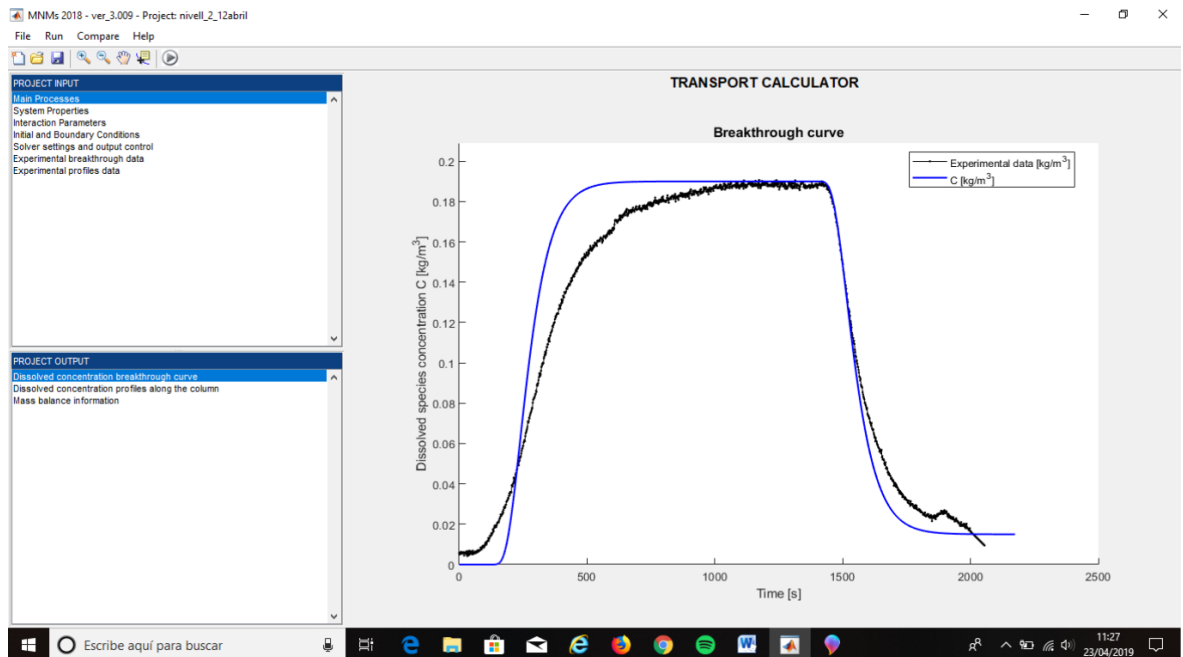


Figura A. 14. Representació corba experimental i model corresponent.

## Project Set up: Estudi Suspensions de Calcita

Per a configurar un projecte sobre l'estudi de les partícules de les suspensions de calcita s'ha de seguir el procediment explicat a l'apartat anterior amb alguna variació.

- En la primera finestra que apareix s'ha d'escollir l'opció : *micro and nano particle transport* > *Column transport test*.

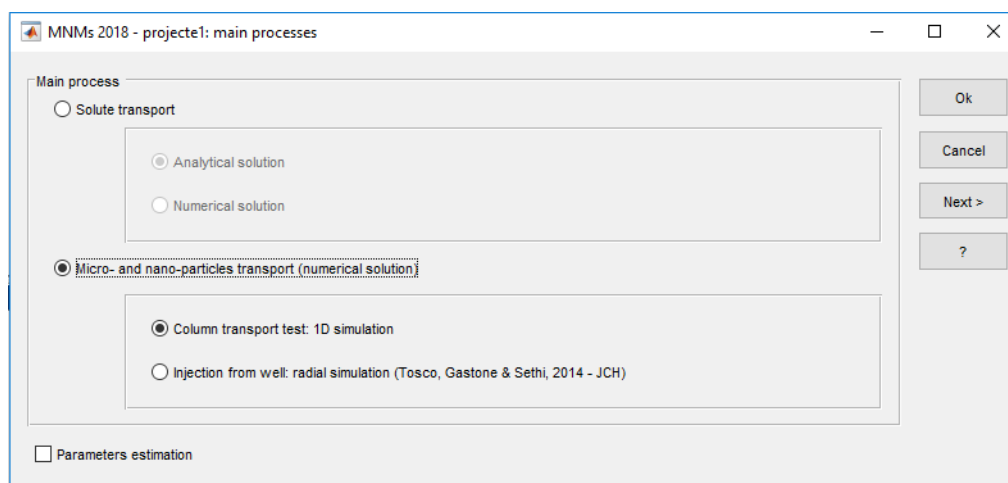


Figura A. 15. Selecció tipus de procés a estudiar.

- El següent pas és definir el tipus de model a seguir, el nombre de *sites* actius, el tipus de fluid de treball i la cinètica a seguir (1.1.15. Model de transport de partícules)

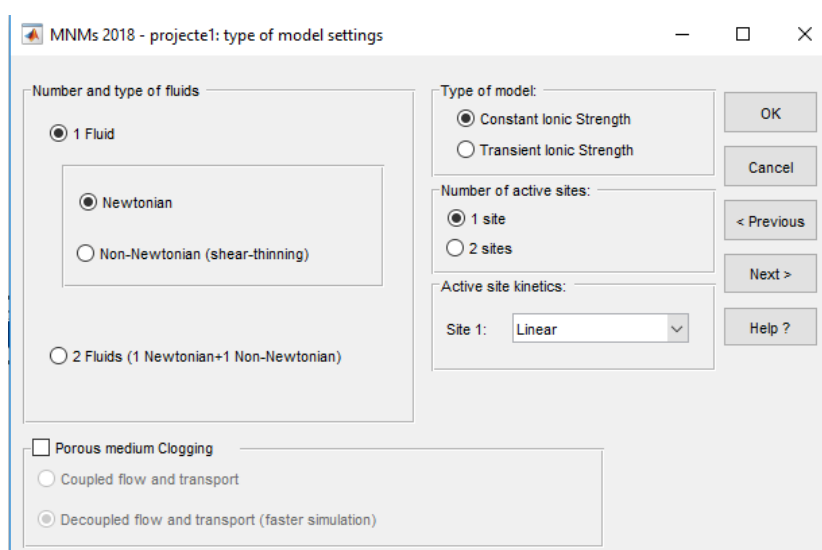


Figura A. 16. Menú per a determinar el model.

- Una vegada introduïdes les propietats del sistema com ja s'ha vist en l'estudi de traçadors, és necessari determinar dos paràmetres d'interacció del sistema : el coeficient d'absorció  $ka1$  i el coeficient de des absorció  $kd1$ .

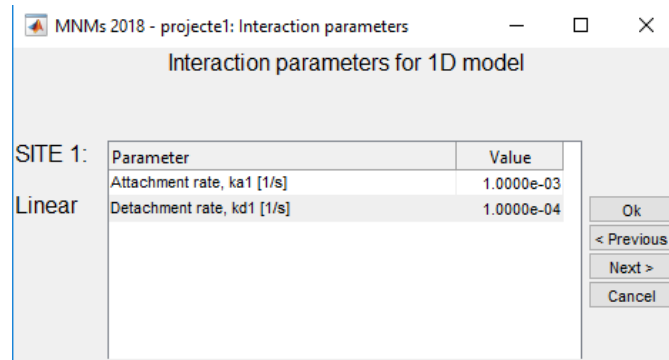


Figura A. 17. Interaction parameters.

- A partir d'aquí es segueix el mateix procediment que amb els traçadors, fins a obtenir una corba experimental de color negre i una de blava representant el model teòric.

## Elecció longitud d'ona de treball

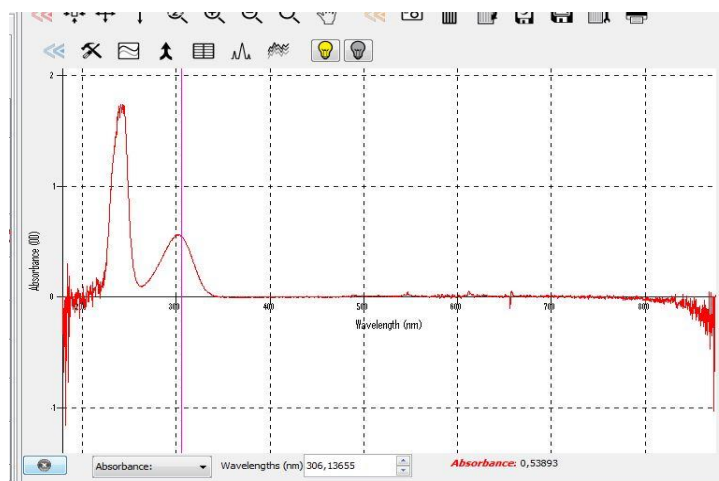


Figura A. 18. Realització del fons blanc en assaig de traçador.

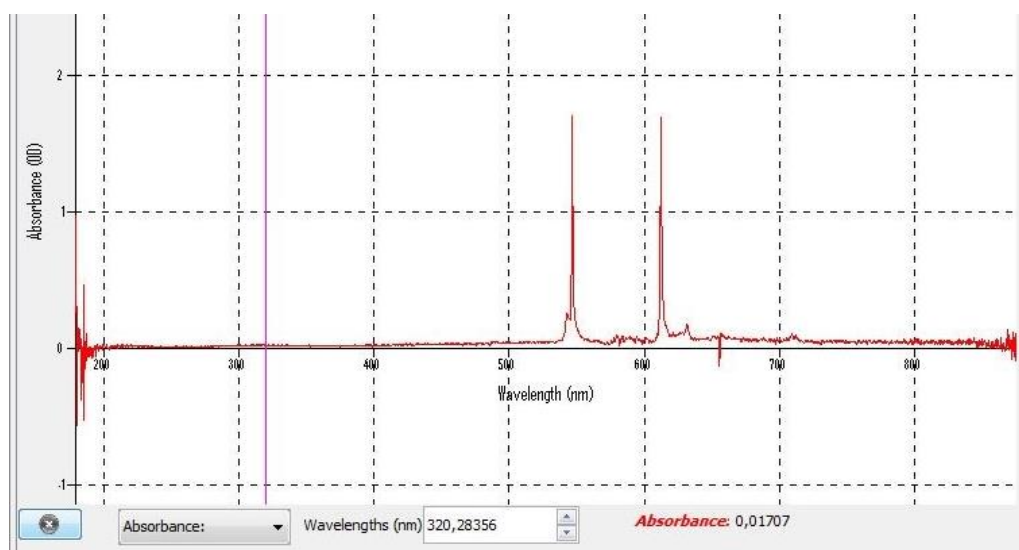


Figura A. 20. Influència de la incidència de llum a la cel·la UV-vis en la senyal.



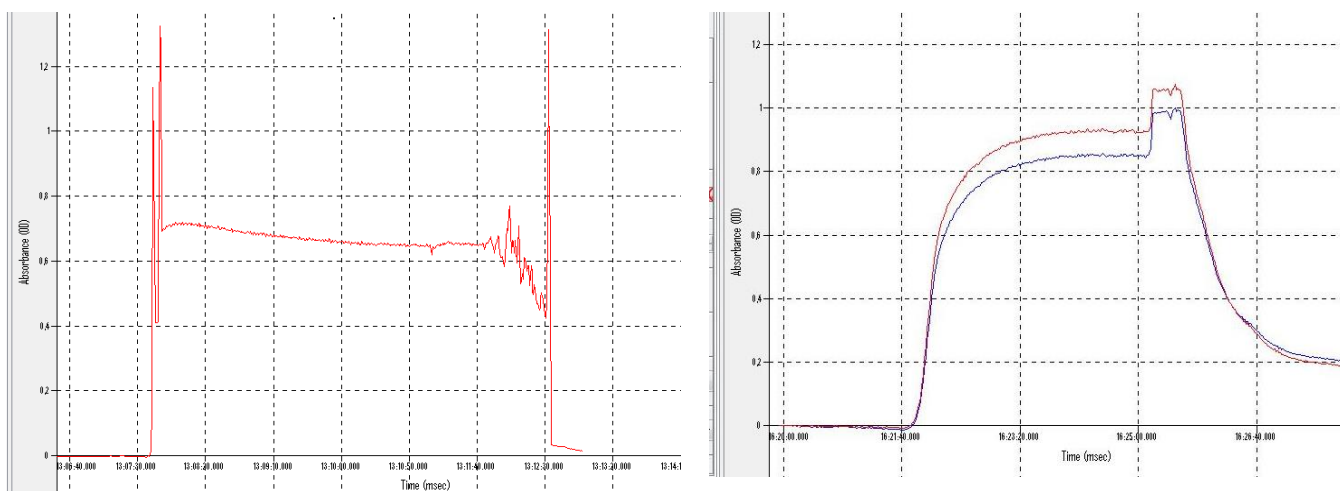


Figura A. 21. Influència de la presència d'aire a la cel·la UV-vis en la senyal.

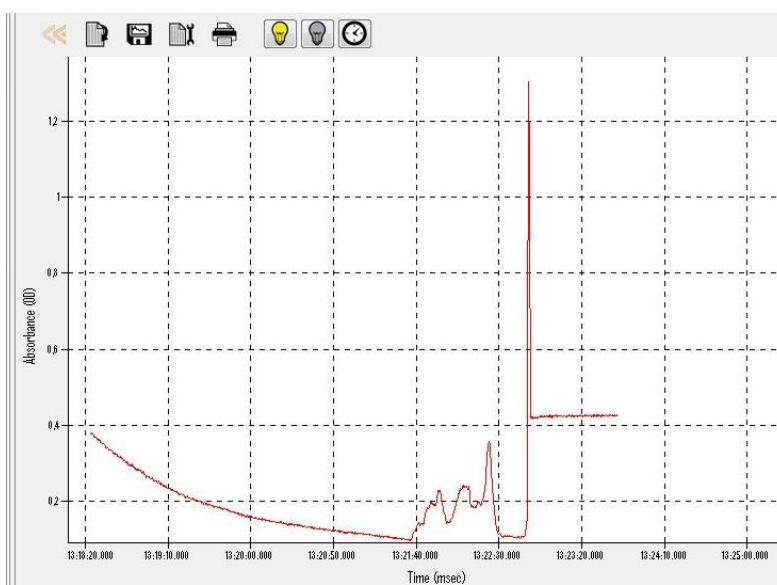


Figura A. 22. Presència de residus en un assaig de calcita.

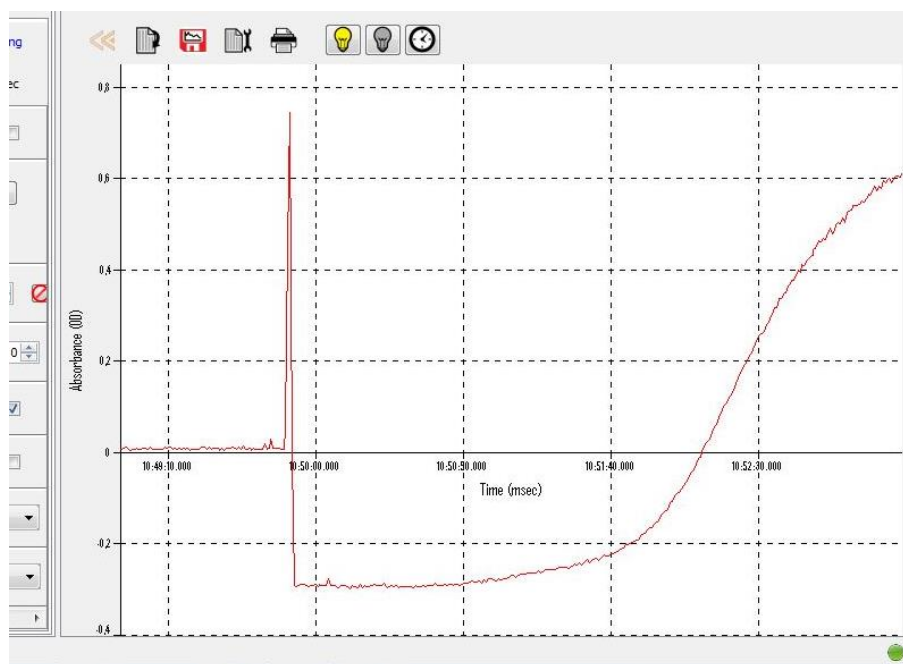


Figura A. 23. Distorsió de la senyal provocada per la presència de residus en la cel·la UV-vis.

