

Treball de Fi de Grau

Grau en Enginyeria en Tecnologies Industrials

**Monitoratge de la reducció del Cr(VI) a Cr(III) mitjançant
sensors en afluents industrials**

MEMÒRIA

Autor: Cristina Maynau Hernández
Director: Antonio Florido
Convocatòria: Maig 2016



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Industrial de Barcelona



Resum

Les emissions del crom hexavalent, un residu generat per un gran nombre d'indústries avui en dia, és un gran problema pel medi ambient. La toxicitat del crom hexavalent ha provocat la necessitat de restringir les emissions d'aquest metall envers el medi ambient. Hi ha recursos per reduir aquest metall de naturalesa tòxica a crom trivalent, una espècie no tòxica, per tal d'eliminar-lo de les aigües però resulten ser tècniques poc efectives i/o molt cares.

D'aquí, sorgeix una tècnica alternativa, estudiada en els últims anys, anomenada biosorció, un mètode de baix cost que és capaç de retenir metalls pesants. Es coneix l'eficàcia d'aquest mètode però no existeix un mètode directe i precís d'avaluació de les aigües residuals per tal de determinar la concentració del crom hexavalent i d'aquesta forma assegurar l'acompliment de la normativa.

El problema que requereix analitzar les aigües per a determinar les concentracions de metalls és el motor que genera aquest projecte. Per això, es desenvolupen uns sensors selectius per tal d'afegir més elements al sistema de control d'aigües residuals i tenir més informació sobre l'evolució del crom hexavalent en processos d'eliminació de metalls, i més en concret, en processos de biosorció.

En aquest projecte s'elaboren i s'estudien dos elèctrodes selectius d'ions (ISE, "ion-selective electrode"), un selectiu a l'ió Cr(III) i un altre selectiu a l'ió H^+ . S'observa, la resposta del ISE de H^+ , d'una sonda de conductivitat i un elèctrode redox comercial en experiments de biosorció del Cr(VI) i Cr(III) amb rapa de raïm.

Cada sensor s'estudia de forma aïllada per tal de fer una avaluació preliminar sobre la resposta de cadascun d'ells durant la biosorció del crom mitjançant la rapa del raïm. La finalitat és fer un primer estudi dels quatre tipus de sensors que s'haurien d'implementar en un sistema de monitoratge per a la biosorció del crom hexavalent en aigües residuals, de forma separada, per tal de fer-se una idea del seu funcionament.

El comportament de l'ISE de Cr(III) no aconsegueix assolir els paràmetres mínims de funcionament òptim amb el que no s'estudia la seva resposta en experiments de biosorció d'aquest element. En el cas de l'ISE de H^+ , funciona correctament i és utilitzat en experiments de biosorció en el que es veu l'evolució d'aquest ió durant el procés. Per últim, la sonda de conductivitat i l'elèctrode redox són utilitzats en els experiments de biosorció i es fan unes hipòtesis sobre la possible evolució del procés de biosorció del crom.

Sumari

RESUM	0
SUMARI	3
1. GLOSSARI	5
2. PREFACI	8
2.1. Origen del projecte	8
2.2. Motivació	8
3. INTRODUCCIÓ	9
2.3. Objectius del projecte	9
2.4. Abast del projecte	9
4. EL CROM	10
4.1. Tractaments d'afluents industrials per a l'eliminació del crom	11
5. BIOSORCIÓ	13
5.1. La rapa de raïm com a biosorbent	14
6. ELÈCTRODE SELECTIU D'IONS (ISE)	15
6.1. Descripció física	15
6.1.1. Suport	16
6.1.2. Membrana	16
6.2. Parametrització teòrica	17
6.2.1. Corba de calibratge	17
6.2.2. Sensibilitat	18
6.2.3. Rang de treball	18
6.2.4. Límits de detecció	18
6.2.5. Temps de resposta	19
6.2.6. Vida útil	19
6.2.7. Selectivitat: coeficient de selectivitat	19
6.3. Variables que afecten a la mesura	19
6.4. Sistema de mesura per al tractament de senyals	20
7. ELECCIÓ DELS ISES	22
8. PROCÉS EXPERIMENTAL I: ELABORACIÓ D'UN ISE	23
9. PROCÉS EXPERIMENTAL II	28

9.2. Calibratge.....	28
9.3. Experiments de biosorció.....	29
10. PART EXPERIMENTAL: RESULTATS I DISCUSSIÓ _____	31
10.2. ISE de Cr(III)	31
10.3. ISE de H ⁺	37
10.4. Experiments preliminars de biosorció	38
10.4.1. ISE de H ⁺	38
10.4.2. Elèctrode redox.....	41
10.4.3. Sonda de conductivitat.....	42
11. IMPACTE AMBIENTAL DEL PROJECTE _____	43
12. PRESSUPOST _____	44
CONCLUSIONS _____	49
PROPOSTES DE CONTINUÏTAT _____	51
AGRAÏMENTS _____	53
BIBLIOGRAFIA _____	55
Referències bibliogràfiques	55
Bibliografia complementària	56
ANNEX A: LLISTA DE GRÀFIQUES _____	57
ANNEX B: LLISTA DE FIGURES _____	58
ANNEX C: LLISTA DE TAULES _____	59

1. Glossari

A – Ió primari

Ag/AgCl – Plata / Clorur de Plata

a_i – Activitat de l'ió i

ATSDR – Agència per a Substàncies Tòxiques i el Registre d'Infermetats

B – ió interferent

C – Concentració

Ca^{2+} – Calci amb estat d'oxidació 2+

Cr – Crom, element de la taula periòdica

Cr(III) – Crom amb estat d'oxidació 3+

$Cr(NO_3)_3$ – Nitrat de crom(III)

Cr(VI) – Crom amb estat d'oxidació 6+

$Cr_2O_7^{2-}$ – Dicromat de potassi amb estat d'oxidació 2-

DBP – Dibutyl phtalate (Ftalat de dibutil)

DNA – Desoxiribonucleic Acid (Àcid desoxiribonucleic)

DOS – Bis(2-ethylhexyl) sebacate (Dioctil sebacat)

E – Potencial

E_o – Potencial estàndard de referència

EPA – Agència de Protecció Ambiental

F – Constant de Faraday

g – Grams, unitat de massa

H^+ – Protó, hidrogen amb estat d'oxidació 1+

H₂O – Aigua

ISE – Ion Selective Electrode (Elèctrode Selectiu a Ions)

K⁺ – Potassi amb estat d'oxidació 1+

K₂Cr₂O₇ – Dicromat de potassi

K_{AB} – Coeficient de selectivitat

KTpCIPB – Potassium tetrakis(4-chlorophenyl) borate (Tetrakis(4-clorfenil) borat de potassi)

l – litres, unitat de volum

LIRL – Límit Inferior de Resposta Lineal

LPD – Límit Pràctic de Detecció

LSRL – Límit Superior de Resposta Lineal

M – Molaritat (mols/litre), unitat de concentració

min – Minuts, unitat de temps

Mg⁺ – Magnesi amb estat d'oxidació 1+

mg/l – miligrams per litre, unitat de concentració

ml – mil·lilitres, unitat de volum

mV – milivolts, unitat de potencial

mV/dec – milivolts per dècada

n – València de l'ió

NaOH – Sosa càustica (Hidròxid de Sodi)

OA – Oleic acid (Àcid oleic)

OSHA – Administració de Salut i Seguretat Ocupacional

ppm – parts per milió, unitat de concentració

PRTR-España – Registre Estatal d'Emissions i Fonts Contaminants

PVC – Poly(vinyl chloride) (Policlorur de vinil)

R – Constant dels casos ideals

r – Coeficient de correlació

S – Sensibilitat

T – Temperatura

t – Temps

THF – Tetrahydrofuran (Tetrahidrofura)

UAB – Universitat Autònoma de Barcelona

$\mu\text{g/l}$ – micrograms per litre, unitat de concentració

$\mu\text{S/cm}$ – microsiemens per centímetre, unitat de conductivitat

γ – Coeficient d'activitat

2. Prefaci

2.1. Origen del projecte

El present treball final de Grau és una contribució al projecte de investigació: “Desenvolupament de Tecnologia a Escala Pilot per a Depuració d'aigües Contaminades amb Ions Metàl·lics mitjanant Residus Agroalimentaris (TECMET)” finançat pel Ministeri d'Economia i Competitivitat, Madrid, 2013-2016. Projecte CTM2012- 37215-C02-02.

2.2. Motivació

És conegut que el crom hexavalent en dosis elevades és sempre perjudicial per a la salut dels humans i dels animals. És conegut el cas de l'Erin Brockovich al 1993 en el que els habitants del poble de Hinkey, California van estar exposats a concentracions elevades del crom hexavalent i com a conseqüència un percentatge elevat de la població va patir de càncer. El crom hexavalent s'havia filtrat al subsòl d'unes aigües residuals provinents de l'empresa Pacific Gas & Electric Company. El crom hexavalent és un potent anticorrosiu que l'empresa utilitzava per prevenir de l'oxidació de les seves canonades per on hi circulava l'aigua [1].

Actualment, existeixen una gran quantitat d'empreses que generen crom hexavalent com a residu, com les indústries de recobriments metàl·lics de superfícies, per exemple[2]. Per això, existeixen unes restriccions imposades pel govern per tal de controlar aquestes emissions que poden arribar a ser molt perjudicials pel medi ambient i, per tant, els residus generats han de ser tractats abans de ser emesos a l'atmosfera. La biosorció és una de les tècniques més estudiades en els últims anys en quant a l'eliminació de metalls en aigües residuals ja que les diverses tècniques conegudes fins el moment per a l'eliminació de metalls resulten dificultoses i cares [3].

S'ha comprovat que la biosorció amb rapa de raïm és una tècnica eficient en l'eliminació de del crom hexavalent [4]. El principal problema actual dels processos d'eliminació de metalls rau en l'anàlisi posterior de les aigües tractades per assegurar-se de l'eliminació correcta d'aquests.

Amb aquest motiu és d'interès un projecte que estudiï el funcionament d'un sensor selectiu al crom en experiments de biosorció, el qual permet un anàlisi directe i senzill sense necessitat de prendre una mostra per a analitzar-la. Aquest projecte doncs, neix de la necessitat d'avaluar les aigües residuals de forma més senzilla i obtenir més informació del procés d'eliminació del crom en aigües residuals.

3. Introducció

2.3. Objectius del projecte

Dissenyar un sistema capaç de determinar la capacitat de reducció del Cr(VI) a Cr(III) dissolt en aigües residuals mitjançant rapa de raïm és l'objectiu inicial d'un projecte general i que ha desembocat en aquest projecte on es desenvolupen els elements que intervenen en el sistema. Els objectius que es marquen en aquest són els següents:

- Elaborar i caracteritzar un sensor selectiu de crom (III) capaç de detectar la concentració d'aquest ió d'una dissolució aquosa.
- Elaborar i caracteritzar un sensor selectiu de protons (H^+) capaç de detectar la concentració d'aquest ió d'una dissolució aquosa.
- Estudiar individualment el comportament dels dos sensors esmentats en els punts anteriors en experiments de biosorció de l'ió Cr(III) i Cr(VI) mitjançant la rapa de raïm.
- Estudiar la evolució de la biosorció de Cr(III) i/o Cr(VI) amb rapa de raïm mitjançant l'avaluació de la resposta de dos elèctrodes comercials, una sonda de conductivitat i un elèctrode redox.

2.4. Abast del projecte

Es fa una petita recerca bibliogràfica sobre els mecanismes que intervenen en aquest procés experimental de biosorció així com el funcionament i la caracterització dels ISEs. S'elaboren uns sensors convencionals selectius al ió Cr(III) i al ió H^+ , s'estudia la seva resposta en experiments de biosorció d'un dels ISEs mencionats i d'una sonda de conductivitat i d'un elèctrode redox.

4. El crom

El crom (Cr) és l'element químic de número atòmic 24 descobert per L.N. Vauquelin al 1797 i deu el seu nom a la varietat de colors que presenten els seus compostos. És un metall de color blanc platejat, dur i fràgil que es troba en la natura, majoritàriament, en forma d'un mineral anomenat cromita[5]. Presenta un rang d'oxidació que va des del -2 al +6 formant compostos amb altres elements i es representen com òxids, hidròxids i sulfats de crom, alguns més estables que d'altres. Doncs el Cr és un element que es troba a la naturalesa en diverses formes químiques i estats de valència, no obstant, només és d'importància biològica el crom trivalent i l'hexavalent (Cr(III) i Cr(VI), respectivament).

Cada un és molt diferent ja que el Cr(III) actua com a micronutrient essencial millorant l'efecte de l'insulina en el metabolisme de la glucosa i els lípids [6]. Es troba a la natura en forma d'òxids, hidròxids i sulfats (com el CrOH^{2+}). Aquestes espècies generalment són poc solubles, i per tant, el Cr(III) té una capacitat de mobilitat reduïda pel medi. No obstant, s'ha demostrat que pot reaccionar amb el DNA i provocar-li danys [4]. Per aquest motiu les emissions al medi ambient d'aquesta espècie estan restringides.

Alhora, el Cr(VI) és un element altament contaminant i tòxic per a les persones, animals i plantes que ingereixin o inhalin en dosis elevades. A causa de l'alta solubilitat en un ampli rang de pH de les espècies en la que habitualment es troba, com són els cromats i els dicromats com CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, té una alta mobilitat, i per tant, facilitat d'estendre's i contaminar el medi. La seva toxicitat ve donada per l'habilitat de difondre's a través de la membrana de les cèl·lules i d'oxidar les biomolècules del cos [6]. Els principals efectes de la ingesta elevada sobre la salut humana són danys als ronyons, ulceració crònica, asma [4] diarrees i vòmits [6]. Pot causar úlceres a la pell en cas de contacte i causar irritació i corrosió quan s'absorbeixen pel tub digestiu, la pell i els alvèols pulmonars. La inhalació d'aquest irrita la part alta de les vies respiratòries, produeix secreció nasal i congestió vascular podent causar la mort si l'exposició és prolongada. A més, el crom és un carcinogen químic relacionat amb exposicions ocupacionals a llarg termini que produeixen carcinomes broncogènics [6] i [7].

L'ús principal del crom és en la indústria metal·lúrgica a causa del seu poder altament anticorrosiu i estètic com a recobriments de superfícies. No obstant, son molt els usos que se'n fa com, per exemple, en la indústria química per a la neteja del material de vidre, com a valorant i catalitzador, com a colorant i pintures, la cromita (Cr_2O_3) com a motlles per a la fabricació de totxanes, per a fabricar aliatges de crom, per al curtint del cuir i per a la protecció de la fusta entre d'altres [2]. La utilització del crom per part de les empreses crea unes emissions envers el medi ambient que poden ser tan gasoses, líquides o sòlides [7].

L'eliminació del crom d'aigües residuals, és doncs, a més d'una necessitat una obligació que està regulada pels governs. La EPA ha establert un nivell de contaminació màxim de 0,1 mg/l de crom total en aigua potable i l'OSHA ha establert límits legals a l'aire de treball de 50 µg/l pel Cr(III) i de 5 µg/l pel Cr(VI) [7].

4.1. Tractaments d'afluents industrials per a l'eliminació del crom

Existeixen diferents tècniques per a l'eliminació del crom d'afluents industrials com l'oxidació-reducció, el tractament electroquímic seguit de precipitació química i filtració, l'adsorció en resines de bescanvi iònic o carbó actiu, osmosi inversa, evaporació i extracció mitjançant dissolvents. El mètode més habitual és la reducció del Cr(VI) a Cr(III) seguit d'una neutralització de la solució per fer precipitat aquest últim en forma d'hidròxid.[4]

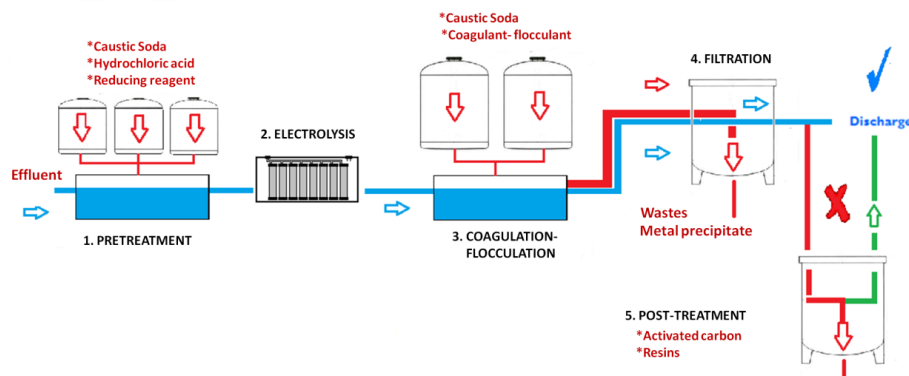


Figura 4.1. Tecnologia actual pel tractament d'efluents industrials contaminats de Cr(VI) [8]

Com es pot observar en la *figura 4.1.* el tractament de l'aigua residual contaminada de crom s'inicia amb addició d'agents reductors seguit d'una procés electroquímic per tal de reduir el Cr(VI) a Cr(III). El següent pas es basa en la precipitació del Cr(III), producte de la reducció del Cr(VI), afegint sosa càustica (NaOH) per tal d'increment el pH, i un conjunt d'agents fluoculants per retirar la matèria col·loïdal en forma d'hidròxids. A continuació, si la concentració dels ions està per sota els límits de regulació l'aigua pot ser enviada a una planta de tractament, en cas contrari, s'ha de fer un post tractament. El més habitual és un tractament per intercanvi iònic mitjançant resines sintètiques o amb carbó actiu en els quals s'adsorbeixen els ions metàl·lics. És un procés molt efectiu en quant a l'eliminació dels metalls ja que és altament selectiu però resulta molt car i, per tant, no s'aplica a neteges a gran escala.

Aquest tractament, doncs, a més, de no complir estrictament sempre amb les regulacions en un sol tractament de les aigües necessitant un tractament a posteriori per un mètode que presenta un alt cost, acumula gran quantitats de hidròxids de crom(III) precipitats en forma de pastilla.

D'aquesta forma, la biosorció, esdevé una alternativa molt factible atribuint-se a la relació efectivitat-cost. S'ha demostrat en anteriors projectes **[4]** la seva efectivitat, a més, dels avantatges respecte l'intercanvi iònic amb resines en quant al baix cost dels bioadsorbents empleats i en la intercanviabilitat de l'equipament utilitzat per a les dues tècniques **[3]**.

5. Biosorció

La biosorció també és un tractament per a l'eliminació del crom en aigües residuals. En aquest cas però, com és objecte d'estudi d'aquest projecte se li vol donar més importància formant part d'un nou capítol i explicant breument el funcionament del seu mecanisme per tal de poder entendre millor aquest procés.

La biosorció és el procés passiu en que una biomassa morta segresta els ions d'una dissolució. La biomassa és un compost orgànic molt complex amb diversos grups funcionals amb tendència a atreure ions d'una solució i unir-los a la biomassa. La biomassa és el que en diem biosorbent i queda enriquida del substrat que ha atrapat.

S'ha de distingir la biosorció de la bioabsorció, el primer un és un mètode passiu en el qual la biomassa està morta, mentre que la bioabsorció és el procés metabòlic de captació de metalls de les cèl·lules vives.

Els biosorbents poden ser capaços d'adsorbir diversos metalls o bé n'hi ha que són selectius a certs metalls amb més afinitat per alguns ions. La capacitat d'aquest va lligada amb la quantitat de substrat capaç de captar. Les condicions de treball afecten a la capacitat de adsorbència com ho és el pH, la força iònica i la temperatura.

Durant el procés de biosorció es donen diferents mecanismes en el segrest de metalls. La biosorció és un tipus d'adsorció en la que el lligam dels ions pot existir de forma física o química. Mentre que el terme adsorció física implica atracció física generant forces dèbils de Van der Waals, la adsorció química està basada en l'atracció química dels ions a través del material permeable amb enllaços més forts entre àtoms de mateixa valència [9].

Mecanismes d'adsorció química són la complexació, la coordinació i la quelació química d'ions. Per contra, mecanismes que impliquen atracció física són el intercanvi iònic i la microprecipitació inorgànica. La complexació és l'associació de dues o més espècies quan una de les espècies és un metall el qual s'anomena complex metàl·lic. Generalment el metall ocupa la posició central, poden haver més de dos àtoms de metall ocupant el centre. La coordinació és quan l'àtom central es lliga amb els seus veïns mitjançant enllaços covalents, l'enllaç entre el metall i el no-metall (coordinador) se'n diu enllaç coordinat. La quelació química és quan un lligand s'enganxa a un ió metàl·lic amb més d'un dels electrons lliures formant un anell anomenat quelat. Els quelats són complexos metàl·lics units per al menys dos llocs.

El intercanvi iònic no és més que un intercanvi d'ions els quals estan formats per molècules o àtoms mentre guanyen o perden electrons. Com s'ha dit aquesta és el mecanisme que

predomina en la biosorció. El bescanvi iònic es troba habitualment en ions metàl·lics divalents els quals intercanvien amb altres ions dels polisacàrids de la biomassa [10]. La microprecipitació és la precipitació dels ions quan la solubilitat del substrat arriba al seu límit. Això ho provoquen canvis en les condicions físiques de la dissolució així com el pH del medi o altres substàncies existents en la biomassa. En estudis de biosorció s'ha de tenir en compte la solubilitat del substrat ja que un excés de substrat podria provocar l'eliminació d'aquest per precipitació i no per adsorció.

Per quantificar la capacitat d'adsorció d'un biosorbent s'han desenvolupat nombrosos estudis sobre l'equilibri del procés d'adsorció com la quantitat d'espècies adsorbides en diferents condicions de concentració i temperatura o com de selectiva és la adsorció quan hi ha varis components coexistent. Els estudis realitzats sobre aquest procés que donen la capacitat del adsorbent es descriuen mitjançant isoterms d'adsorció, que és normalment, la relació entre la quantitat adsorbida i la que resta en la solució en equilibri a temperatura fixada [9][3]. Models com Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller, Dubinin-Radushkevich i Florry-Huggins són alguns exemples de modelització d'aquest procés. Alguns d'ells simplement són estudis que grafiquen el procés i d'altres, en canvi, són models totalment empírics en que es desenvolupen els resultats en equacions simples amb dos o tres paràmetres [9]. No s'expliquen amb detall ja que no seran necessaris per als estudis realitzats en aquest projecte.

5.1. La rapa de raïm com a biosorbent

El biosorbent utilitzat en aquest projecte és la rapa de raïm un residu procedent del sector vinícola. És un material orgànic molt complex compost per cadenes olefíniques, lignina, polifenols i polisacàrids [4]. Té un alt contingut en minerals que el fan un bon candidat per a l'intercanvi iònic i, per tant, un bon biosorbent segrestador d'espècies metàl·liques.

En la biosorció de Cr(VI) amb rapa de raïm el mecanisme que es duu a terme són el conjunt dels mecanismes explicats anteriorment, en la que el mecanisme predominant és el intercanvi iònic. S'ha demostrat que la rapa de raïm a més d'adsorbir-lo directament el redueix a Cr(III) [4], procés que es dona per l'efecte dels components estructurals que la constitueixen. A posteriori el crom trivalent també és segrestat pels grups radicals del bioadsorbent quedant lligat als extrems lliures dels polisacàrids de la biomassa a causa, en gran part, de l'intercanvi iònic amb els cations de la rapa de raïm.

S'ha determinat en estudis de biosorció amb rapa de raïm dels metalls Cu(II), Ni(II) i Cr(III) que quan es dona l'intercanvi iònic s'allibera al medi K^+ , Mg^+ , Ca^{2+} i H^+ [4].

6. Elèctrode selectiu d'ions (ISE)

Els elèctrodes selectius a ions són els elèctrodes que s'ha elegit per a elaborar els sensors de Cr(III) i H^+ d'aquest projecte a causa dels avantatges que representen.

Un elèctrode selectiu d'ions anomenat breument ISE ("Ion-selective Electrode") és un dispositiu amb una membrana capaç d'interactuar amb una espècie en concret generant un senyal potenciomètric davant d'aquesta substància que es troba en dissolució. Aquesta substància és aquella per la qual la membrana és selectiva. La resposta s'utilitza per a mesurar la substància d'interès en una dissolució on hi pot haver present altres substàncies dissoltes.

El seu funcionament es basa en les diferències de potencial que es creen entre els diferents elements del sistema de mesura: entre la membrana selectiva i la solució problema, a causa del flux de l'ió problema; entre l'element sòlid de l'elèctrode de referència i la solució interna d'aquest; i entre la solució interna de l'elèctrode de referència i la solució problema (les quals estan en contacte a través de la punta de l'elèctrode de referència) [11].

El potencial que es mesura és la suma d'aquests tres potencials. La mesura que servirà per relacionar-la amb el nivell de concentració és aquella en la que les diferències de potencials, exceptuant la diferència de potencial que depèn del nivell de substància problema a mesurar, són constants.

Mesures simples, anàlisis ràpids, quantitats de mostra reduïdes, alta sensibilitat, independència del color i la torbidesa de les mostres, mesures contínues en temps real i de fàcil repetibilitat són els avantatges que ofereixen els ISEs i motiu pel qual s'ha triat aquesta tècnica per a la detecció del crom en dissolució aquosa.

6.1. Descripció física

Existeixen diferents tipus d'elèctrodes depenent de la forma de membrana utilitzada per a l'elaboració d'un sensor. En aquest projecte s'ha treballat amb els elèctrodes de membrana líquida pel que fa a la construcció dels ISEs amb un suport convencional (veure *figura 6.1*).

Els elèctrodes de membranes líquides actuen degut a una reacció de bescanvi iònic que té lloc en una capa de líquid immiscible en aigua. Aquesta capa de solució està separada de la mostra a analitzar mitjançant una membrana semipermeable i de l'elèctrode convencional de dissolució interna de referència per una segona membrana semipermeable [10].

6.1.1. Suport

El suport dels ISEs utilitzat és un suport convencional. És un cos cilíndric de PVC amb un cable que funciona de connector elèctric i amb una base de grafit i resina epoxy. El grafit té la funció de intermediari entre l'efecte que rep de la membrana amb el connector gràcies a la propietat de conductor. Sobre la base de grafit és on es diposita la membrana selectiva capaç de donar una resposta sobre un ió en particular.

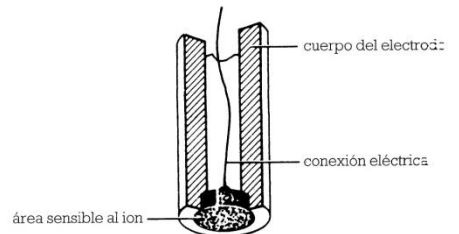


Figura 6.1. Suport convencional del ISE fabricat [11]

6.1.2. Membrana

La membrana és la part del ISE més delicada ja que per a ser eficient ha d'estar formada per una composició estricta de diferents famílies de reactius. En el nostre projecte la membrana utilitzada és una membrana líquida formada per un ionòfor, un polímer, un plastificant i un additiu.

El ionòfor és l'element que funciona com a identificador de l'ió ja que és el compost capaç de interaccionar de forma selectiva amb l'ió escollit. El polímer és el material que aporta consistència a la membrana funcionant com a suport de tots els components que la formen. El plastificant és un dissolvent que dóna plasticitat al polímer i condiciona la seva selectivitat i les propietats mecàniques. Per últim, es té l'additiu, compost que aporta a la membrana unes condicions més òptimes en quant a selectivitat o rang de resposta. S'afegeix per a millorar les propietats de dita membrana.

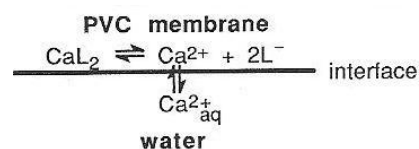


Figura 6.2. Estructura de la membrana selectiva d'ions [10]

El senyal que es mesura és la diferència de potencial entre la cara interna i externa de la membrana produït pel transport d'ions a un costat i altre de la membrana creant un potencial el qual està relacionat amb la proporció de l'activitat de l'ió en la membrana i la solució.

6.2. Parametrització teòrica

A continuació, s'explica les característiques i els models matemàtics per a l'estudi dels ISEs.

6.2.1. Corba de calibratge

La corba de calibratge és una representació gràfica del potencial detectat per l'ISE en funció del logaritme de la concentració coneguda de l'ió problema. La resposta dels ISEs enfront canvis de concentració de l'ió és logarítmica i, per tant, la representació d'aquesta enfront el logaritme de la concentració esdevé un gràfic lineal tal com el de la *figura 6.3.* del tram 3.

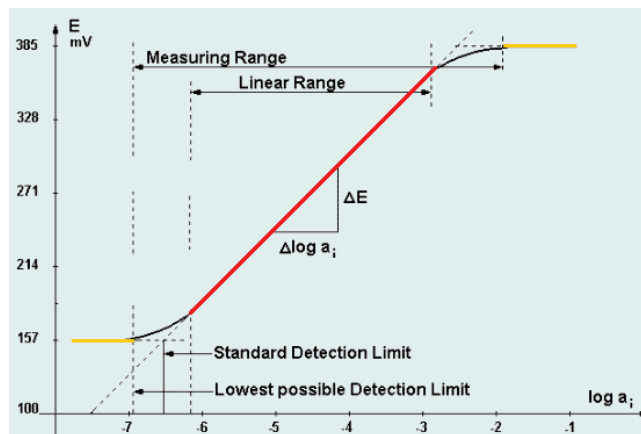


Figura 6.3. Corba de calibratge d'un ISE [12]

El comportament d'un ISE és el que es pot observar en la *figura 6.3.* En el gràfic es poden observar tres trams diferents. En primer lloc, tenim una resposta de pendent nul·la a concentracions altes i baixes, i indica que el sensor no està detectant l'ió problema (tram taronja). En segon lloc, tenim el tram no lineal en el que es descriu una corba, per tant, es necessiten més punts per definir-la correctament que en el cas del tram lineal (tram negre). Finalment, en el tercer tram el sensor està responent de forma logarítmica davant de canvis en la concentració de l'ió complint un comportament nernstià (tram vermell).

L'equació de Nernst és l'expressió matemàtica de la resposta lineal d'un ISE davant canvis en la concentració de l'ió com es veu en l'*equació 6.1.* En cas de treballar a temperatura constant es pot reescriure com es veu a l'*equació 6.5.*

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log a_i \quad (\text{Eq. 6.1.})$$

$$a_i = \gamma \cdot C \quad (\text{Eq. 6.2.})$$

De l'*equació 6.1:* E és el potencial desenvolupat pel sistema expressat en Volts, E_0 és el potencial estàndard de referència, R és la constant dels gasos ideals i és $8,314 \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$, T és la

temperatura expressada en graus Kelvin, n és la valència de l'ió d'interès, F és la constant de Faraday i és $96500 \frac{C}{mol}$ i a_i és l'activitat de l'ió d'interès. A l'equació 6.2: γ és el coeficient d'activitat i C la concentració de l'ió en qüestió.

En dissolucions molt diluïdes (menors a 0,001 M [10]) el coeficient d'activitat tendeix a ser 1 [11], per tant, la concentració de l'ió és semblant a l'activitat de l'ió i es pot utilitzar l'expressió de l'equació 6.3.

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \log C \quad (\text{Eq. 6.3.})$$

6.2.2. Sensibilitat

La sensibilitat (S) és el pendent de la recta que es correspon al tram lineal (en vermell a la figura 6.3.) A temperatura de 25°C, el pendent teòric de la recta per a ions monovalents com en el cas del H^+ és de 59,16 mV/dec, per a ions divalents 29,58 mV/dec i en el cas d'aquest projecte en el que es treballa amb un ió trivalent com el Cr(III) el pendent teòric de la recta d'aquest és 19,72 mV/dec (veure equació 6.4.).

$$S = 2,3 \frac{RT}{nF} \quad (\text{Eq. 6.4.})$$

Llavors si es treballa a temperatura constant es pot utilitzar l'equació 6.5. (i com s'ha dit a concentracions molt baixes en comptes de l'activitat es pot utilitzar la concentració.).

$$E = E_0 + S \cdot a_i \quad (\text{Eq. 6.5.})$$

En el rang de treball normal per a un elèctrode la precisió està al voltant del 1% de la concentració total [11]. Com és normal, la precisió total del sistema dependrà de la resta d'elements que el formen sent la major precisió la del pitjor component.

6.2.3. Rang de treball

És el rang de concentracions capaç de detectar, si es veu la figura 6.3., el rang de treball (Measuring Range, en anglès) són els valors de concentració que engloba els trams vermell i negre. Va des del límit inferior de resposta lineal (LIRL, o Lowest Possible Detection Limit en anglès) fins al límit superior de resposta lineal (LSRL).

6.2.4. Límits de detecció

Els límits de detecció d'un ISE són aquells valors de concentració a partir dels quals ja no s'obté una mesura fiable. Com es veu a la figura 6.3. el inici del tram negre marca el LIRL. A la vegada, el final del tram vermell seria el valor LSRL. Les causes d'aquest límit poden ser a causa de la inestabilitat dels potencials de dissolucions concentrades i/o per un efecte

massa gran de la força iònica [11].

També es defineix el límit pràctic de detecció (LPD, o Standard Detection Limit en anglès) que matemàticament és la intersecció de la recta del tram taronja amb la del tram vermell i és aquell valor a partir del qual l'ISE és capaç de produir un senyal significatiu.

6.2.5. Temps de resposta

És el temps que passa entre dues mesures estables quan es produeix un canvi de concentració de l'ió a determinar. En la majoria de ISEs s'arriba al 95% del valor final en un minut o menys [13]. Els temps de resposta són menors quan es va d'una dissolució diluïda a una de més concentrada, sent major quan és a l'inversa [11].

6.2.6. Vida útil

La vida útil d'un ISE és com la de qualssevol altre dispositiu, és la duració del dispositiu mentre compleix correctament amb la seva funció. Amb el temps un ISE perd propietats, la pendent disminueix, augmenta el temps de resposta i empitjoren els límits de detecció i el rang de treball indicant que l'elèctrode s'ha de renovar.

6.2.7. Selectivitat: coeficient de selectivitat

És el paràmetre més important d'un ISE que expressa el grau d'interferència de les espècies presents en la mostra sobre l'ió a determinar. Es descriu amb el coeficient de selectivitat potenciomètric (K_{AB}).

El coeficient de selectivitat potenciomètric dóna la resposta relativa de l'elèctrode a diferents espècies amb la mateixa càrrega i es calcula segons l'equació 6.6. A menys interferència d'altres espècies més selectiu és el sensor.

$$K_{AB} = \frac{a_B}{a_A} \quad (\text{Eq. 6.6.})$$

És per aquest motiu que interessa saber el nivell de selectivitat d'un elèctrode per un ió primari (A) interferit per un ió (B).

6.3. Variables que afecten a la mesura

Molts dels paràmetres estudiats anteriorment estan condicionats pel paràmetres del sistema.

La temperatura està directament relacionada amb la recta de calibratge tal i com es veu a l'equació de Nernst (equació 6.1.). Durant els experiments realitzats a laboratori la temperatura ambient sempre ha sigut constant amb el que no ha sigut un motiu de

preocupació.

La contaminació també pot ser un problema quan el sensor està en contacte amb una dissolució que pugui dipositar una substància insoluble en la membrana evitant el contacte d'aquesta amb la dissolució a avaluar.

La força iònica és un paràmetre que afecta a concentracions elevades de l'ió estudiat i, per tant, s'ha d'utilitzar el paràmetre de l'activitat utilitzant l'equació 6.1. en comptes de l'equació 6.3. per a corregir tal efecte.

El pH de la mostra és un factor important ja que aquest pot interaccionar amb les espècies de la mostra fent precipitar els ions lliures, els que detecta el sensor, donant una mesura errònia sobre la concentració total. Aquests factors no es controlen en els experiments realitzats en el projecte, per això, s'inclou com a proposta de continuïtat realitzar experiments fent un control sobre aquests paràmetres.

6.4. Sistema de mesura per al tractament de senyals

Un ISE és el dispositiu que converteix un paràmetre físic, que en aquest cas és la concentració de l'ió seleccionat, en un senyal elèctric. Aquest senyal elèctric és necessari que sigui traduït en un llenguatge que hom pugui entendre. Per tant, un ISE no té capacitat de prendre cap mesura per si sol. Funciona en un circuit tancat compost per ell mateix, un elèctrode de referència i un voltímetre, a més de la solució problema (veure figura 6.4). L'aparell de mesura és l'encarregat de recollir aquest senyal i convertir-lo un senyal digital.

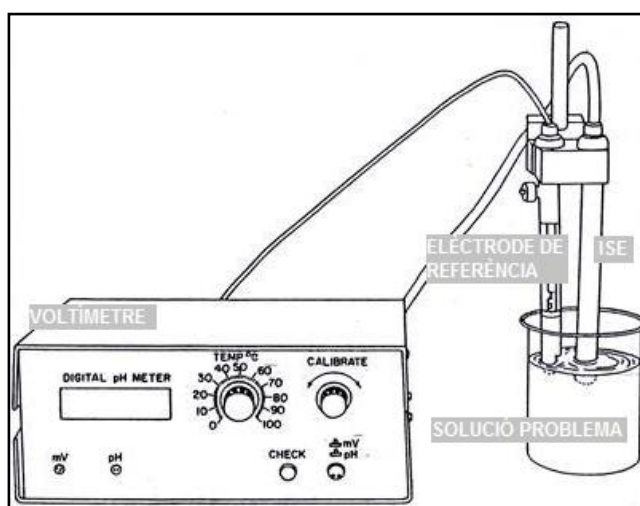


Figura 6.4. Sistema de mesura d'un ISE [14]

6.4.1. Elèctrode de referència

La funció de l'elèctrode de referència és tancar el circuit creant una conductivitat entre l'aparell de mesura i la dissolució problema. La forma més fàcil de construir-lo seria connectant un cable metàl·lic entre l'aparell de mesura i la dissolució de forma que el circuit queda tancat. No obstant això, aquest sistema tot i estar complet seria ineficient a causa dels molts paràmetres dels que depèn el potencial creat pel fil conductor.

Així doncs, l'elèctrode de referència està constituït per un fil metàl·lic de plata recobert amb clorur de plata (Ag/AgCl). Aquest s'introdueix dins un cilindre evitant el contacte amb la solució problema. Aquesta part s'emplena de dissolució de AgCl i alhora el cilindre s'introdueix dins un altre cilindre buit obert pels extrems. Entre la cavitat que queda entre ambdós cilindres s'emplena d'una dissolució que no interfereixi amb la solució problema que ha de ser d'alta força iònica amb una mateixa càrrega de cations i anions. El dispositiu queda tancat pel con del cilindre interior com es veu en la *figura 6.5*. i té com a funció deixar passar a velocitat molt reduïda la solució externa cap a la solució problema. Aquest contacte entre la solució externa i la solució problema s'anomena unió líquida i com s'ha dit en la introducció d'aquest *apartat 6*. és un dels tres potencials que es recull per la mostra i és important que es mantingui constant ja que d'aquest depèn la precisió de la mesura.

Per al seu ús s'ha de tenir en compte que la solució interna sempre ha d'estar més amunt que la solució externa per tal de que per pressió la solució externa flueixi cap enfora, cap a la dissolució problema. Quan es vagi a utilitzar s'ha de deixar anar unes gotes de la dissolució exterior per assegurar-se de la fluència de la dissolució externa. A més a més, s'ha de tenir cura alhora de guardar-lo. Mai pot ser guardat a l'aire, s'ha de guardar en aigua destil·lada o en la dissolució de mesura. En cas d'un emmagatzematge prolongat s'ha de buidar i netejar amb aigua destil·lada. El elèctrode de referència de doble unió és el que es pot veure a la següent figura i el que s'ha utilitzat en aquest treball.

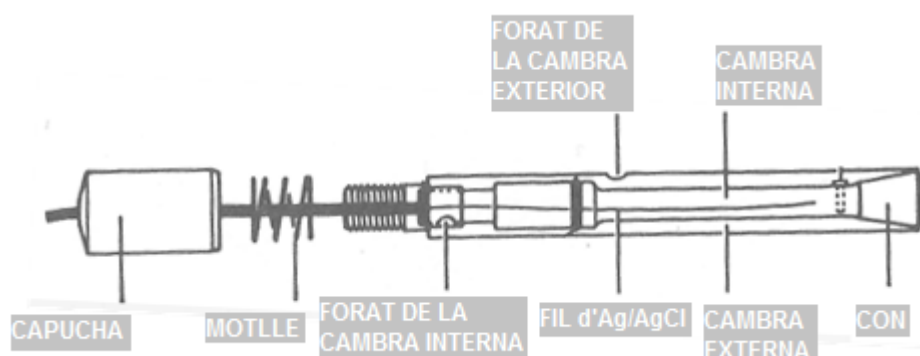


Figura 6.5. Elèctrode de referència de doble unió en posició horitzontal [11]

7. Elecció dels ISEs

Al llarg d'aquest projecte s'ha remarcat la importància de l'eliminació del crom dels afluents industrials així com la toxicitat i els problemes que pot portar no eliminar correctament el crom i més en concret el crom hexavalent.

A més s'ha determinat que aquest projecte forma part d'un projecte que pretén avaluar les concentracions de crom hexavalent d'aigües industrials que és el principal problema per a les indústries.

No obstant, això, l'ISE que es fabrica i que s'ha estudiat en aquest projecte és un ISE selectiu per l'ió Cr(III) i un altre selectiu per l'ió H^+ , en comptes d'un selectiu per l'ió Cr(VI) . El motiu pel que s'han fabricat aquests dos ISEs i no un únic ISE de Cr(VI) és perquè no existeix un ionòfor de Cr(VI) comercial. Actualment, s'està investigant formes de ionòfor que doni bons resultats però no hi ha un sintetitzat disponible en el mercat. És per aquest motiu pel qual s'utilitzen aquests dos ISEs com elements complementaris d'un sistema de control d'aigües residuals.

Amb aquests dos sensors complementats amb un elèctrode de redox i una sonda de conductivitat es pot obtenir més informació per tal de monitorar els processos de biosorció de crom d'uns afluents industrials.

8. Procés experimental I: Elaboració d'un ISE

L'explicació del procediment experimental es separa en dos apartats ja que l'extensió que es desenvolupa en aquest apartat és extensa. En aquest apartat s'explica el procediment de com fabricar un ISE que com s'ha dit a l'*apartat 6*, està format per tres parts. Al laboratori del departament de química es disposa dels suports amb el grafit incorporat, per tant, per a l'elaboració del sensor només cal crear la membrana i incorporar-la al suport. Per a fer això, primer s'elegeix la composició de la membrana i a continuació es prepara el còctel de la composició elegida per dissoldre'l amb un dissolvent i dipositar-ho sobre el suport de grafit.

8.2. ISE de Cr(III)

8.2.1. Elecció de la membrana

La composició elegida per a fer el còctel és la recomanada per la casa *FLUKA* per a fer un sensor selectiu de Cr(III) ja que és l'empresa que comercialitza els compostos utilitzats per a l'elaboració del còctel. Pel cas de l'ISE de Cr(III) tan sols hi ha una proposta de recepta pel còctel. La formulació de la membrana té unes proporcions que es defineixen a la *taula 8.1*.

Taula 8.1. Composició teòrica del còctel per les membranes de l'ISE de Cr(III) [15]

Compost	Quantitat teòrica [%]
Ionòfor de Cr(III)	1
PVC	33
DBP	59
OA	7

El ionòfor utilitzat és el ionòfor de Cr(III) anomenat Bis(ciclohexanone)oxaldihidrazone (de fórmula $C_{14}H_{22}N_4O_2$).

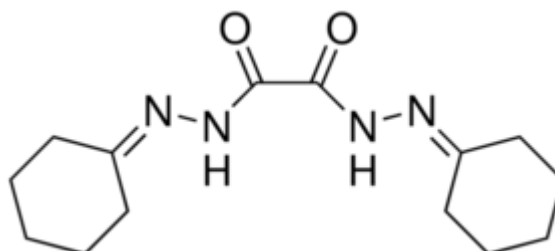


Figura 8.1. Bis(ciclohexanone)oxaldihidrazone [15]

El polímer utilitzat és el policlorur de vinil (PVC), el ftalat de dibutil (DBP) actua com a plastificant i, finalment, en aquesta composició també s'ha utilitzat l'àcid oleic (OA) com a additiu.

Cada un d'aquests compostos és important per al funcionament del sensor i hi han de ser en unes quantitats concretes per assegurar una bona selectivitat del sensor.

8.2.2. Preparació del còctel

Per a l'elaboració del còctel es pesa cada compost en una balança analítica amb precisió de 0,1mg. El recipient utilitzat per a contenir el còctel és un tub d'assaig de la marca *PIREX* amb tap de rosca. Aquesta part és molt crítica perquè com ja s'ha dit les proporcions dels compostos són importants per a un bon funcionament del sensor i són unes quantitats molt petites les que es pesaran.

El primer component a pesar és el ionòfor de Cr(III) ja que és el de composició crítica (1%) i la resta de compostos van en funció d'aquest. És un compost sòlid a temperatura ambient i per tant s'afegeix al recipient per mesurar-lo amb una mini-espàtula. Un cop mesurat el ionòfor es calcula la massa teòrica per la resta de components (taula 2, 2a columna). A continuació, s'afegeix el PVC també sòlid, i després el DBP i el OA, líquids a temperatura ambient, per tant, s'afegeixen amb una micropipeta calculant el volum necessari a partir de la densitat dels compostos, informació de la qual es disposa a la web de la casa *FLUKA*.

Taula 8.2. Composició real del còctel per les membranes de l'ISE de Cr(III)

Compost	Quantitat real [mg]	Quantitat [%]		Error respecte el % [%]
		Teòrica	Real	
Ionòfor de Cr(III)	3,3	1	0,99	1
PVC	108,9	33	32,78	0,7
DBP	197	59	59,12	0,2
OA	24	7	7,2	3

El percentatge aconseguit en aquesta còctel s'accepta com a satisfactori amb un error màxim del 3 % calculat segons l'equació 8.1.

$$Error(\%) = \frac{|Valor\ experimental - Valor\ teòric|}{Valor\ teòric} \cdot 100 \quad (Eq. 8.1.)$$

Un cop es tenen tots els components del còctel amb la composició adequada en el tub d'assaig es dissol amb 9 ml de THF. El THF és un compost líquid a temperatura ambient molt volàtil que a banda de homogeneïtzar la composició permet dipositar amb facilitat el material sobre la base de grafit.

Per últim, s'agita en un agitador vòrtex fins que es veu una dissolució ben homogènia.

8.3. ISE de H⁺

8.3.1. Elecció de la membrana

En el cas dels ISEs de protons hi ha una gran varietat de propostes per a la construcció de la membrana. En aquest projecte s'ha triat la composició que es veu en la *taula 8.3*, proporcionada pel *Grup de Sensors i Biosensors* de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) que assegurava funcionar dins un rang de treball molt ampli.

Taula 8.3. Composició teòrica del còctel per les membranes de l'ISE de H⁺

Compost	Quantitat teòrica [%]
Ionòfor de H ⁺	1
PVC	33
KTCPB	0,65
DOS	65,5

El ionòfor d'Hidrogen utilitzat és la tridodecilamina també anomenat 1-Dodecanamine, N,N-didodecyl- de la casa *ACROS organics*.

Els altres compostos que forment la membrana són el PVC com a polímer, el DOS com a plastificant i el KTCPB com a additiu i són de la casa *FLUKA*.

8.3.2. Preparació del còctel

Per a l'elaboració del còctel de protons es procedeix de la mateixa forma que amb l'ISE de Cr(III), pesant els components i començant pel ionòfor.

Taula 8.4. Composició real del còctel per les membranes de l'ISE de H⁺

Compost	Quantitat real [mg]	Quantitat [%]		Error respecte el % [%]
		Teòrica	Real	
Ionòfor de H ⁺	1,7	1	1,01	1
PVC	53,4	33	31,88	3,4
KTCPB	1,105	0,65	0,66	1,5
DOS	111,35	65,5	66,5	1,5

El percentatge de cada component és satisfactori amb un error màxim del 3,4 % calculat amb l'equació 8.1. S'afegeixen 5 ml de THF per homogeneïtzar el còctel.

8.4. Muntatge dels elèctrodes

El muntatge dels ISEs és exactament igual pels dos tipus d'ISEs realitzats en aquest treball. Per a fer el muntatge dels elèctrodes s'ha de dipositar la membrana sobre la base de grafit. La forma en que es fa es dipositant un parell de gotes del còctel preparat sobre aquesta base, esperar uns minuts a que es sequi i tornar a afegir un parell de gotes més. Així successivament fins aconseguir una pel·lícula de membrana suficientment gruixuda. Cal vigilar amb el centre de la base la qual queda enfonsada i anar afegint una goteta al centre segons convingui per a que quedi una membrana plana i igual.

S'ha de procurar no deixar gotes d'aire a l'interior de la membrana ja que aquestes poden provocar soroll en les mesures preses. Tot i la prevenció, poden sortir algunes bombolles d'aire com s'ha vist en aquest projecte, no obstant, el factor que les origina no s'ha determinat.

Un cop es té el sensor complet amb totes les seves parts així com el suport, la base de resina epoxy i grafit i la membrana selectiva s'ha dipositat correctament sobre ella, s'ha de deixar assecar durant 24 hores en l'atmosfera del laboratori. Es pot deixar dins la campana extractora per tal d'evitar possibles contaminacions.

Un cop això, el sensor ja està totalment apte per a ser manipulat. Primerament, s'haurà de condicionar durant unes altres 24 hores en una dissolució que contingui l'ió pel qual volem

que el sensor sigui selectiu. En el cas de l'ISE de Cr(III) s'ha utilitzat una dissolució de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 10^{-3} M i pel cas de l'ISE de H^+ una dissolució tampó de la marca *CRISON* de pH 7 per tal de que la membrana s'impregni de l'ió desitjat i d'aquesta forma es generi el potencial desitjat entre les superfícies de la membrana en presència de l'ió pel qual és selectiu.

9. Procés experimental II

En aquest apartat, s'explica com s'han dut a terme els experiments realitzats per a la caracterització dels ISEs, així com el calibratge i l'estudi de biosorció per a cada tipus de sensor utilitzat, que com ja s'ha dit és un ISE de crom(III), un ISE de protons i dos elèctrodes comercials, una sonda de conductivitat tubular i un altre elèctrode redox.

9.2. Calibratge

El calibratge és aquella operació per establir una correspondència entre unes magnituds elegides com a patrons i unes altres magnituds a avaluar [16]. És a dir, aquest pas és necessari per tal de relacionar la senyal emesa pel sensor amb la seva concentració. A més de comprovar els resultats experimentals amb els valors teòrics per tal de veure si és selectiu al ió en particular. La metodologia que s'ha utilitzat en aquest projecte per a fer els calibratges dels ISEs és l'anomenada addició d'analit o calibratge extern. Està basada en l'addició d'una quantitat coneguda de la dissolució patró a un volum d'una dissolució determinada com a medi.

Per a dur a terme el calibratge són necessaris els elements que s'han descrit en l'apartat 6.4. en la descripció de l'ISE. En aquest projecte s'ha utilitzat un elèctrode de referència de la marca *ORION Thermo Scientific* de doble unió, l'ISE, l'aparell *Thermo Scientific ORION 5-Star* que mesura el voltatge, una dissolució com a medi, i una dissolució d'analit pel calibratge de l'ISE de Cr(III). En el cas del calibratge de l'ISE de protons, a més, s'utilitza un elèctrode de pH de la marca *Thermo Scientific ORION* i l'aparell que el llegeix, un pHmetre *CRISON GLP 22*. Com a complements secundaris, s'utilitza un *agitador Agimatic-E de P Selecta*, un imant per a mantenir en agitació la mostra i els cables que uneixen els instruments i els elèctrodes segons es pot veure a la *figura 9.1*.

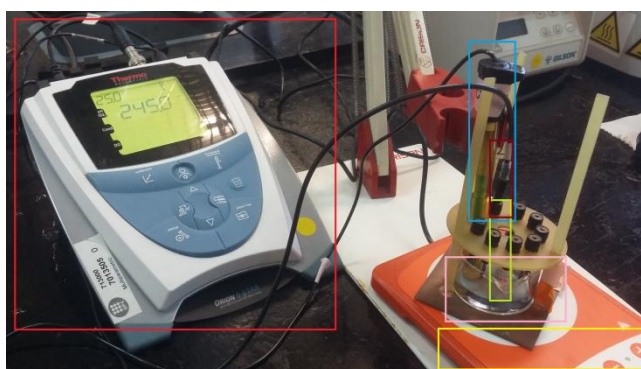


Figura 9.1. En vermell, l'aparell *Thermo Scientific ORION 5-Star* mesurant potencial; en blau: l'elèctrode de referència; en verd: l'ISE de Cr(III); en groc; un agitador; i en granat: l'estructura del cable que connecta l'ISE amb l'aparell; en rosa: la dissolució medi.

Pel cas de l'ISE de Cr(III) s'ha utilitzat una dissolució de NaNO_3 0,1M com a medi i la dissolució que s'empra per a fer les addicions de l'analit (l'ió d'estudi) és de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M. Es comença fent una lectura del potencial de la dissolució utilitzada com a medi en absència de la dissolució amb l'analit. A continuació, es va afegint una quantitat incremental coneguda de d'aquesta dissolució portadora de l'ió a determinar i es torna a llegir el potencial, es procedeix de la mateixa forma fins que s'arriba al LSRL o bé es tenen suficients punts per a caracteritzar la corba de calibratge. El calibratge es pot fer de forma manual, sensor a sensor, o bé pot fer-se de forma semiautomàtica amb el programa *Advantechcalb6* (*Labview, National Instruments*) amb més d'un sensor, aquest darrer cas l'anomenarem calibratge múltiple.

En el cas de l'ISE de hidrogen, la dissolució utilitzada com a medi és una base forta i les addicions es fan d'un àcid. El calibratge procedeix de la mateixa forma que per l'ISE de Cr(III), no obstant, en aquest cas no s'afegeix una quantitat incremental cada vegada sinó un volum desconegut, doncs, un pHmetre comercial s'utilitza com a referència per poder relacionar-ho amb la concentració de l'ió. El volum que s'afegeix es fa de forma orientativa segons es vegi com varia el pH.

Pel cas del sensor redox el muntatge de mesura és el mateix que per l'ISE de Cr(III).

Per últim, en el cas de la sonda de conductivitat, al ser un sensor tubular, el sistema muntat és completament diferent a l'anterior. S'ha de calibrar mitjançant l'aparell de mesura *Thermo Scientific ORION 5-Star* a través del software *Star Plus Navigator 21* mitjançant un sistema de bombeig en flux continu utilitzant una *Bomba peristàltica GILSON Miniplus 3* fent-hi circular els corresponents patrons de conductivitat: 147 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 12,88 mS/cm , en aquest projecte de la marca *CRISON*. S'han de fer circular els tres patrons de conductivitat en ordre ascendent esperant que el monitor rebí la senyal i enregistrar-la. Moment en que es canvia el patró i es procedeix de la mateixa manera fins haver passat els tres patrons. Es convenient que s'agafi una mostra de dissolució patró en un vas per a fer el calibratge per tal de no contaminar la dissolució sencera. Les connexions del circuit es munten amb els tubs de plàstic per a bombes fent un circuit tancat que connecta la dissolució patró amb la sonda, passant per la bomba per donar l'impuls necessari per fer circular el fluid sortint de nou a la dissolució patró per no perdre'n.

9.3. Experiments de biosorció

En els experiments de biosorció s'han empleat dues aigües sintètiques diferents depenent de l'elèctrode. Una s'ha preparat amb una dissolució que conté l'ió Cr(III) amb $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M, l'altre, s'ha preparat barrejant una solució de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1M i $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M en mateixa proporció i, per tant, conté ions de Cr(VI) i Cr(III), respectivament.

El sistema d'anàlisi dels experiments de biosorció està format per els següents components:

- Un elèctrode selectiu
- Un elèctrode de referència, si precisa
- Un aparell que llegeixi els senyals dels elèctrodes
- Un software d'adquisició de dades

Com a biosorbent s'utilitza rapa de raïm. S'ha mesurat una quantitat fixa d'aquesta i s'afegeix a l'aigua sintètica preparada. Per mantenir en agitació la barreja s'utilitza un imant petit i l'agitador *Agimatic-E de P Selecta*.

S'utilitza l'aparell *Thermo Scientific ORION 5-Star* per fer l'adquisició de dades de forma continua i automàtica amb el programa *Star Plus Navigator 21*.

En el cas dels ISEs, el muntatge del sistema ha sigut bastant senzill. Ha consistit en submergir la base d'aquests en la barreja subjectant-los amb un braç de laboratori, llavors es connecten a l'aparell de mesura *Thermo Scientific ORION 5-Star* amb l'elèctrode de referència. El muntatge per fer l'experiment del elèctrode redox és el mateix.

Pel cas de la sonda de conductivitat comercial, hi ha hagut més problemes. Per a fer els experiments de biosorció s'ha muntat el mateix sistema en flux continu utilitzat per al calibratge d'aquest elèctrode fent-hi circular la dissolució amb la rapa barrejada. El principal problema d'aquest experiment ha sigut l'obstrucció del sensor en sí. Els extrems dels tubs de bomba tenen un orifici més gran que el tamany de partícula de la rapa de raïm utilitzada. Un difusor de gasos amb membrana d'acer porosa ha sigut la solució al problema. A continuació es pot veure el muntatge precisat en els experiments de biosorció en la *figura 9.2*.

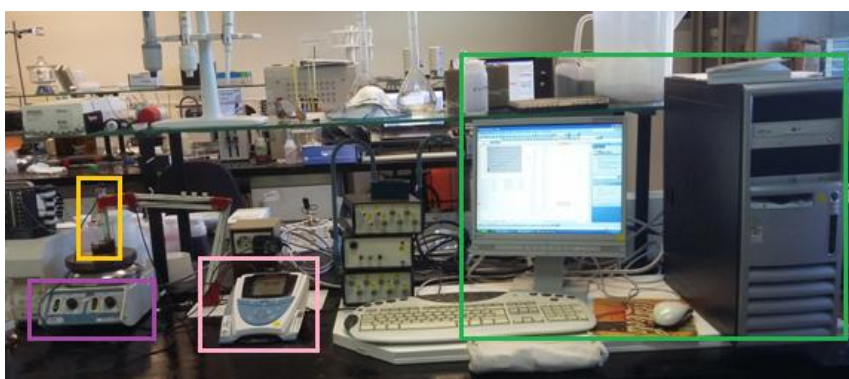


Figura 9.2. En taronja: la dissolució sintètica barrejada amb la rapa de raïm, l'elèctrode de referència Thermo Scientific Orion, l'ISE, i el imant; en lila: l'agitador *Agimatic-E*; en rosa: l'aparell de mesura Thermo Scientific Orion 5-Star; en verd: el hardware i software encarregats de la recollida de dades automàtica.

10. Part experimental: Resultats i discussió

En aquest apartat s'explica els resultats del estudi dels sensors utilitzats en aquest projecte que com ja s'ha explicat en són quatre, els ISEs presenten un estudi més extens per contra dels comercials ja que els primers s'han d'elaborar de nou.

10.2. ISE de Cr(III)

A continuació els resultats del calibratge de l'ISE de Cr(III). Pel cas de l'ISE de Cr(III) s'han fet 5 sèries de sensors en les que s'han fabricat dues unitats de sensors en cadascuna de la primera, segona, quarta i cinquena sèrie, en la tercera es decideix fabricar-ne tres. Els sensors de cada sèrie es fabriquen el mateix dia, i per tant, estan en les mateixes condicions de condicionament i de dies de vida.

Primera sèrie de sensors:

Taula 10.1. Condicions inicials dels sensors

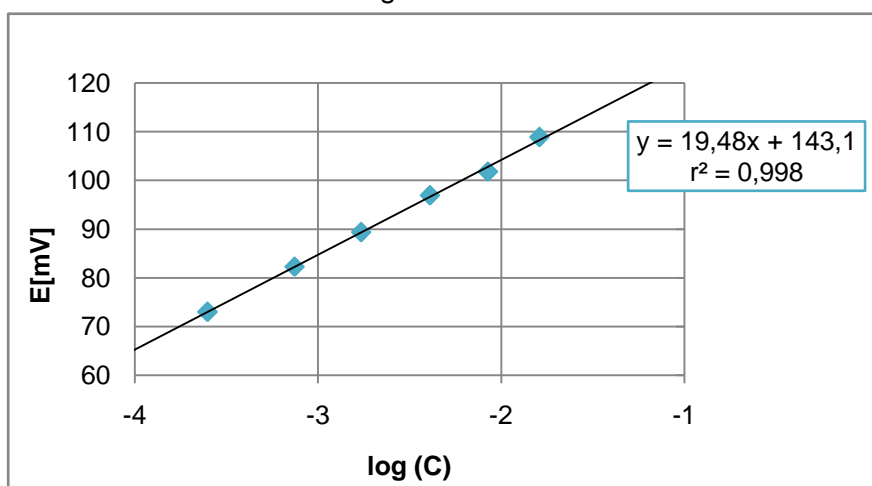
Vida del còctel en el moment d'aplicació de la membrana	1 dia
Temps d'assecamment	1 dia

Taula 10.2. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de la primera sèrie

	Sensor 1		Sensor 2		C	V	Muntatge
	Pendent	r ²	Pendent	r ²			
30/10/2015	27,8	0,994	-	-	1	2	Manual
02/11/2015	18,02	0,999	10,12	0,998	4	5	Manual
05/11/2015	19,48	0,998	12,66	0,978	7	8	Manual
06/11/2015	19,1	0,985	19,25	0,995	8	9	Manual
11/11/2015	15,47	0,952	67,03	0,998	13	14	Múltiple
16/11/2015	26,22	0,993	24,92	0,986	18	19	Múltiple

C = dies de condicionament; V = dies de vida;

Gràfica 10.1. Calibratge del *sensor 1* el dia 5-11-2016



Com es pot veure a la *taula 10.2*, la resposta del *sensor 1* és correcta a partir del segon dia de condicionament amb un pendent molt pròxim al teòric (19,7 mV/dec) segons Nernst. El *sensor 2* guanya sensibilitat fins donar un bon comportament el setè dia de condicionament.

Sembla haver un problema quan el calibratge dels dos sensors es fa simultàniament amb el programa *Avantechcalb6*, donant respostes totalment arbitràries. Es procedeix a fer el calibratge dels dos sensors per separat amb el mateix programa i manualment en el mateix dia. Els resultats són els següents:

Taula 10.3. Possibles interferències: calibratge manual i amb el programa d'un sol sensor

24/11/2015	Sensor 1	
	Pendent	r ²
Manual	10,55	0,996
Programa 1 sensor	29,31	0,992

La sensibilitat del *sensor 1* segons es pot veure a la *taula 10.3*, està molt per sota del valor teòric, no obstant, no és el més important que es pot observar com ho és el fet de la divergència del resultat dels dos calibratges realitzats el mateix dia amb el mateix sensor.

Per possibles errors experimentals es decideix repetir el calibratge:

Taula 10.4. Possibles interferències: calibratge manual i amb el programa d'un i dos sensors

25/11/2015	Sensor 1		Sensor 2	
	Pendent	r ²	Pendent	r ²
Manual	17,23	0,995	20,72	0,994
Programa amb 1 sensor	17,06	0,996	-	-
Programa amb 2 sensors	13,01	0,988	15,48	0,998

Com es pot veure a la taula que precedeix es podrien extreure les següents conclusions: Observant la resposta del *sensor 1*, el sistema format pel programa funciona ja que el pendent és el mateix que amb un calibratge manual i, ara observant la resposta dels dos sensors, el calibratge múltiple proporciona unes respostes errònies i arbitràries. No obstant, no es pot qualificar de cert tal argument ja que no es pot atribuir la certesa d'un experiment a l'obtenció del valor desitjat doncs, es repeteix l'experiment:

Taula 10.5. Calibratge manual del sensor 1 i 2 el dia 26.11.2015

26/11/2015	Sensor 1		Sensor 2	
	Pendent	r^2	Pendent	r^2
Manual	17,21	0,995	-	-

En aquest últim calibratge les dades del qual es pot veure en la *taula 10.5*, el pendent del *sensor 1* s'aproxima bastant al valor teòric, tot i que es veu que ha disminuït respecte el valor màxim aconseguit amb aquest sensor. El que s'observà en aquest experiment foren uns temps de resposta molt elevats tant pel *sensor 1* com pel *sensor 2* el darrer del qual ja no s'agafaren dades.

En aquest punt del projecte, es decideix renovar els sensors. En la majoria dels calibratges realitzats fins al moment els sensors semblen respondre amb una sensibilitat suficient al ió Cr(III), no obstant, s'observa un calibratge en el cas del *sensor 1* molt per sota del valor teòric, que bé es pot atribuir a una arbitrarietat del moment o bé a una inestabilitat en la capacitat de mesura del sensor. En definitiva, sembla que hi ha moltes interferències elèctriques al fer un calibratge amb ambdós sensors alhora. També s'observa que hi ha una disminució de la sensibilitat del *sensor 1* com es veu a partir del dia 25/11/2015. El *sensor 2* sembla mantenir-se en un rang suficient tot i que els seus calibratges són dubtosos i han donat molt soroll. Per últim, els temps de resposta dels dos sensors augmenta.

S'extreu la membrana dels *sensors 1 i 2* i s'aplica una de nova. En aquesta segona sèrie de sensors s'utilitzà les restes del còctel de la primera sèrie i els resultats que es poden veure a continuació no van ser gens satisfactoris.

També caldria afegir que la decisió presa en aquest punt del treball potser va ser precipitada i es podrien haver continuat estudiant els sensors antics abans de voler-ne aconseguir uns nous i millors donades les circumstàncies posteriors.

Segona sèrie de sensors:**Taula 10.6.** Condicions inicials dels sensors

Vida del còctel en el moment d'aplicació de la membrana	48 dies
Temps d'assecamment	2 dies

Taula 10.7. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de la segona sèrie

	Sensor 1		Sensor 2		C	V	Muntatge
	Pendent	r ²	Pendent	r ²			
17/12/2015	7,085	0,894	9,041	0,986	2	3	Manual
18/12/2015	8,928	0,844	8,831	0,995	3	4	Manual
21/12/2015	7,672	0,931	7,304	0,995	6	7	Manual

C = dies de condicionament; V = dies de vida

Les respostes de la nova sèrie de sensors presenten una sensibilitat molt per sota del valor teòric allunyant-se del comportament nernstià, per tant, es descarta aquesta grup de sensors per realitzar-ne de nous.

Es valoren tres opcions que podrien ser les causants del problema tan de forma individual (o aïllada) o com a combinació de dues o més (o interactivament):

- ✓ S'ha deixat assecar més temps del recomanat (2 dies, en comptes de 1)
- ✓ El còctel utilitzat ha caducat (té 48 dies)
- ✓ La dissolució que s'usa per fer les addicions de l'analit s'ha contaminat

Es realitzen uns nous sensors deixant-los assecar just 24 hores per a descartar la primera opció.

Tercera sèrie de sensors:**Taula 10.8.** Condicions inicials dels sensors

Vida del còctel en el moment d'aplicació de la membrana	55 dies
Temps d'assecamment	1 dies

Taula 10.9. Sensibilitat dels ISEs de la tercera sèrie

	Sensor 1		Sensor 2		Sensor 3		C	V	Muntatge
	Pendent	r ²	Pendent	r ²	Pendent	r ²			
23/12/2015	5,876	0,971	7,345	0,991	8,628	0,888	1	2	Manual

C = dies de condicionament; V = dies de vida

En la tercera sèrie de sensors s'ha decidit fabricar tres sensors ja que es disposa d'un suport nou i es disposa de suficient còctel.

A la *taula 10.9.* es veu un pendent més que insuficient per cadascun dels sensors calibrats. Es descarta l'opció de causalitat que es referia exclusivament al temps d'assecamment d'un sensor.

Quarta sèrie de sensors:

El següent pas és descartar més opcions. En aquesta nova bateria de sensors es fabrica un còctel nou per tal d'addicionar les gotes i fabricar la membrana el mateix dia. També es prepara una nova dissolució de Cr(NO₃)₃.

El primer calibratge es realitza amb la dissolució de Cr(NO₃)₃ antiga, el següent amb la dissolució nova.

Taula 10.10. Condicions inicials dels sensors

Vida del còctel en el moment d'aplicació de la membrana	0 dies
Temps d'assecamment	3 dies

Taula 10.11. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de la quarta sèrie

	Sensor 1		Sensor 2		C	V	Muntatge
	Pendent	r ²	Pendent	r ²			
09/02/2016	14,75	0,912	-	-	1	4	Manual
10/02/2016	16,54	0,906	11,23	0,945	2	5	Manual

Les respostes de la nova bateria de sensors no tenen un bon comportament nernstià. S'observa una millora en la sensibilitat del *sensor 1* en el segon calibratge en el qual s'utilitza la dissolució nova d'analit. No obstant, aquesta diferència no és significativa, es pot atribuir al fet de portar un dia més en dissolució en estat de condicionament.

Aquesta última sèrie dona uns resultats més pròxims als desitjats. Tot i això, es decideix fer una cinquena sèrie per tal de fer un nou grup amb les condicions d'asseccament d'un dia exactament.

Cinquena sèrie de sensors:

Taula 10.12. Condicions inicials dels sensors

Vida del còctel en el moment d'aplicació de la membrana	24 dies
Temps d'asseccament	1 dia

Taula 10.13. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de la quarta sèrie

	Sensor 1		Sensor 2		C	V	Muntatge
	Pendent	r ²	Pendent	r ²			
02/03/2016	16,39	0,983	14,4	0,893	1	2	Manual
04/03/2015	15,46	0,933	-	-	3	4	Manual
07/03/2015	13,5	0,935	-	-	6	7	Manual
10/03/2015	15,42	0,951	15,48	0,98	9	10	Manual

Els resultats de la cinquena sèrie són semblants als de la sèrie anterior tot i utilitzar el còctel preparat des de fa 24 dies. Les respostes dels sensors que es veuen a la *taula 10.13* presenten un pendent insuficient. No hi ha indicis de millora de la sensibilitat passats 9 dies de condicionament d'aquest grup de sensors.

En el conjunt de les diferents tandes de sensors fabricades s'ha descartat el fet de deixar-lo assecar més de 24h que és el recomanat, s'ha descartat la contaminació de la dissolució que conté l'analit. Sembla que el fet d'utilitzar un còctel de 48 dies de vida afecta greument al pendent dels sensors, no obstant, no podem fer aquesta afirmació a causa de la resta de variables involucrades en el bon funcionament d'un sensor. Tot i això, no s'ha aconseguit una sensibilitat adequada a partir de les següents sèries de sensors. Es pot considerar la contaminació d'algun reactiu emprat per a la realització del còctel. A causa de no disposar de productes nous no s'ha seguit endavant amb aquesta hipòtesi.

Pel fet de no disposar d'un ISE de Cr(III) que funcioni amb una sensibilitat adequada no es pot seguir amb l'estudi d'aquest, així com utilitzar-lo en un experiment de biosorció.

10.3. ISE de H⁺

En el cas dels ISEs de H⁺ es preparen 4 sensors en total dels quals s'estudia el funcionament al llarg del temps i el rang de

Taula 10.14. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de H⁺ de la primera sèrie de sensors

	Sensor 1		Sensor 2		Sensor 3		Muntatge
	Pendent	r ²	Pendent	r ²	Pendent	r ²	
14/10/2015	-60,69	0,992	-58,33	0,995	-	-	Manual
16/11/2015 (matí)	-32,81	0,967	-25,22	0,856	-45,77	0,995	Múltiple
16/11/2015 (tarda)	-48,06	0,998	-53,61	0,998	-	-	Manual
17/11/2015	-	-	-	-	-52,73	0,998	Manual

A la *taula 10.14.* s'observa la resposta de tres sensors selectius al ió H⁺. Es veu un pendent a prop del teòric segons Nernst (59,27mV/dec) en la mostra del dia 14-10-2015.

Com ja s'ha vist en l'ISE de Cr(III) quan es fan calibratges simultanis (múltiples) hi ha interferències entre els ISEs. Els calibratges manuals donen senyals més estables i raonables que els múltiples tal i com es veu el dia 16/11/2015 per la tarda i al dia següent. S'observa, també, una disminució de la sensibilitat dels sensors si es comparen els valors dels dies 14 d'octubre amb els dies 16 i 17 de novembre, ja que ha passat, aproximadament, un més.

Els ISEs no tenen sensibilitat suficient per a ser utilitzats en posteriors experiments. Es fan dos nous sensors fabricats amb una setmana de diferència per comprovar si hi ha alguna diferència en utilitzar un còctel preparat de fa 6 dies. El *sensor 1* es fabrica el mateix dia de la preparació del còctel, el *sensor 2* es fabrica al cap de 6 dies de la preparació del còctel.

Taula 10.15. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de H⁺ de la segona sèrie de sensors

	Sensor 1		Sensor 2	
	Pendent	r ²	Pendent	r ²
11/03/2016	-60,66	0,998	-	-
14/03/2016	-57,16	0,999	-	-
16/03/2016	-58,85	0,995	-	-
17/03/2016	-	-	-62,98	0,999
18/03/2016	-56,34	0,999	-59,76	0,997

Els dos sensors presenten un comportament nernstià molt bo. No s'aprecien diferències entre els dos sensors tot i haver-los preparats en moments diferents des de la preparació del còctel. El *sensor 2* és utilitzat en un experiment de biosorció.

10.4. Experiments preliminars de biosorció

Els primers valors enregistrats de cada experiment corresponent a la mesura de la dissolució abans d'afegir la rapa de raïm.

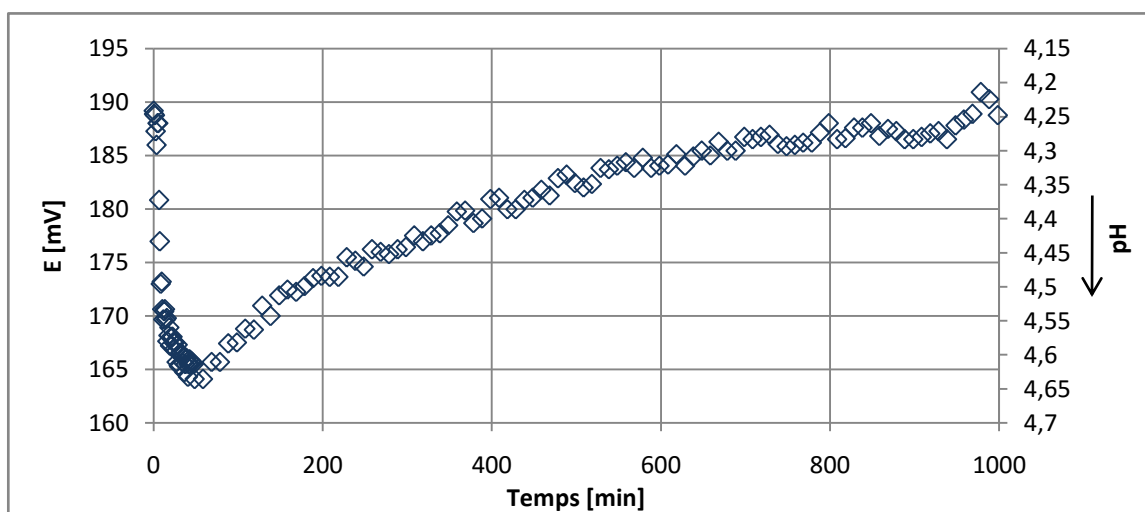
10.4.1. ISE de H⁺

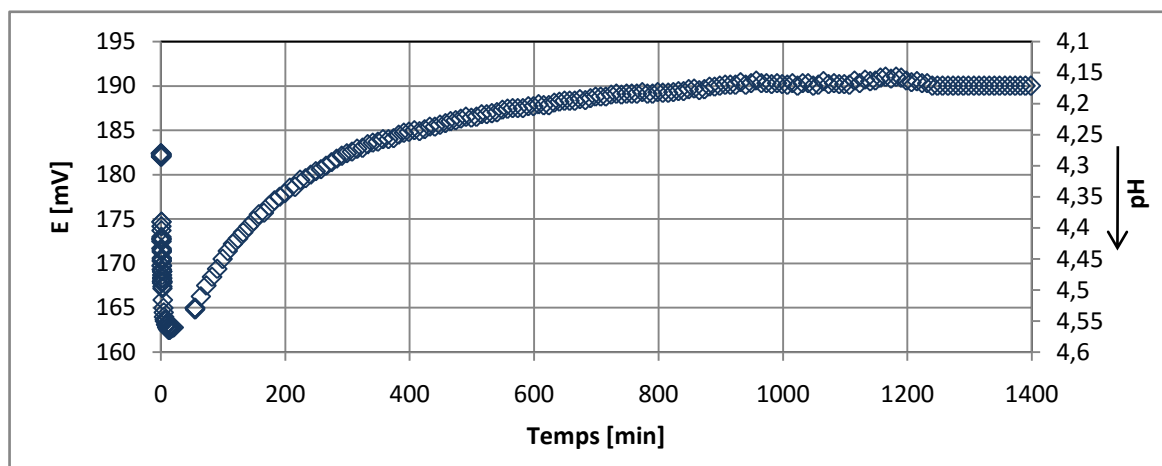
S'han realitzat tres experiments diferents. El primer és realitza amb una barreja equimolar de Cr(III) i Cr(VI) amb $K_2Cr_2O_7$ i $Cr(NO_3)_3$. Els següents dos es realitzen amb una solució sintètica de $Cr(NO_3)_3$ i per tant, és una solució solament de Cr(III).

Taula 10.16. Disseny dels experiments de biosorció

Nº Experiment	Dissolució	Quantitat de rapa de raïm (g)
<i>Experiment 1</i>	20 ml de $K_2Cr_2O_7$ 10^{-3} M + 20 ml de $Cr(NO_3)_3$ 10^{-3} M	1,577 g
Experiment 2	20 ml de $Cr(NO_3)_3$ 10^{-3} M	1,582 g
Experiment 3	40 ml de $Cr(NO_3)_3$ 10^{-4} M	1,4 g

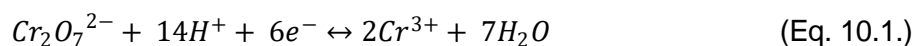
Gràfica 10.2. Resposta de l'ISE de H⁺ en el procés de biosorció de la barreja equimolar de Cr(III) + Cr(VI) – Experiment 1



Gràfica 10.3. Resposta de l'ISE de H⁺ en el procés de biosorció de Cr(III) – Experiment 2

Com es pot veure a les gràfiques de la pàgina anterior en els primers deu minuts s'observa una disminució sobtada del potencial sobtat. Aquesta disminució del potencial, ja que el sensor utilitzat és un ISE de H⁺ ens indica un augment del pH segons el calibratge del dia anterior, és a dir, la dissolució es torna més bàsica. A continuació, s'observa una altre pujada més lenta que indica la disminució del pH fins assolir l'equilibri.

En l'*experiment 1* la dissolució base és una barreja equimolar de Cr(III) i Cr(VI). Tenint en compte la reducció de Cr(VI) a Cr(III) en la qual hi ha un consum de H⁺ tal i com es pot veure en l'*equació 10.1.* explica l'augment inicial del pH.



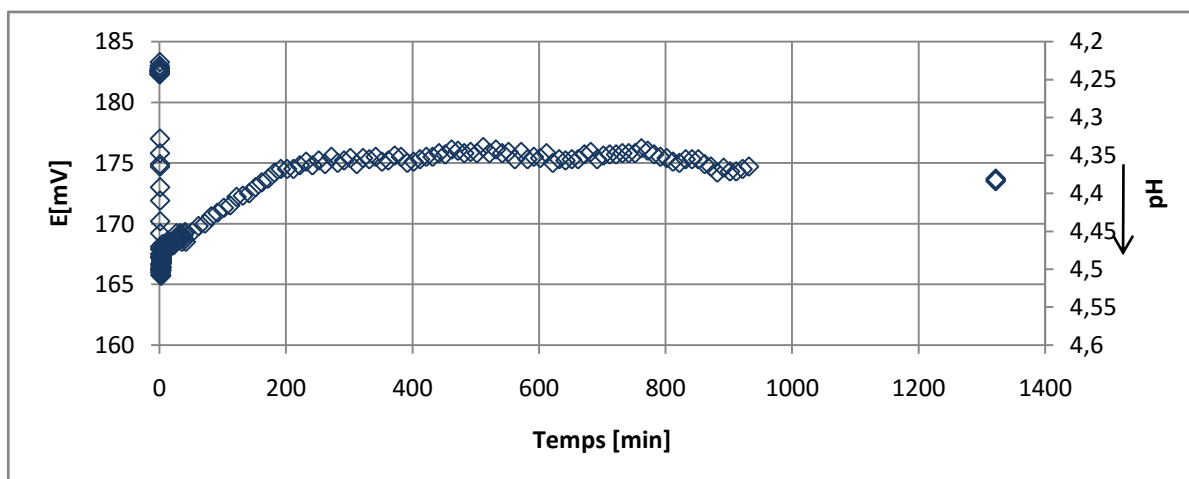
No obstant, en l'*experiment 2* la dissolució base és una solució simple de Cr(III) en la qual es produeix el mateix augment de pH que en l'experiment amb la barreja equimolar en la qual es dona la reducció del Cr(VI). L'augment de pH que es dona al inici d'aquest experiment, donada l'absència de Cr(VI) es pot atribuir a una captació de protons de la dissolució en el moment en que la rapa es afegida. És possible que alguns dels grups funcionals de la rapa del raïm estiguin desprotonats i que atreguin als protons de la dissolució. Una altre opció d'aquest augment de pH podria ser causat per la capacitat amortidora de la rapa de raïm [3] per tal de recuperar el pH de càrrega zero. La rapa té un punt de pH de càrrega zero que significa el punt de pH en que els grups funcionals de la rapa estan en equilibri de càrrega. En el cas de la rapa de raïm de molècula mitjana és de 3,89 [3]. En aquests experiments sempre s'ha tractat amb rapa de mida petita, de 0,5-0,8 ppm.

A la *gràfica 10.2.* s'observa un augment del pH (disminució dels ions H⁺) durant la primera mitja hora de l'experiment. Si es tenen en compte els resultats de l'experiment 2, l'augment de pH en els primers 10 minuts no només és causada per una reducció del Cr(VI) a Cr(III),

sinó per la possible captació de H^+ per part de la rapa. A banda de la reducció del $Cr(VI)$ s'ha de tenir en compte que alhora hi ha una adsorció del $Cr(III)$ mitjançant un intercanvi iònic amb els cations de la rapa, entre ells el K^+ , Mg^+ , Ca^{2+} , i H^+ , fet que provoca una lenta disminució del pH però que no es fa evident fins que tot el $Cr(VI)$ s'ha reduït a $Cr(III)$, en aquest moment, a partir dels 10 minuts s'aprecia una disminució del pH paulatinament fins assolir l'equilibri passades 16 hores moment en el que ja no s'adsorbeix més $Cr(III)$ i deixa d'haver aquest intercanvi iònic.

Un altre diferència destacable entre els dos experiments realitzats és el pH final de la mostra. En l'*experiment 1* el pH final que assoleix al equilibri pren els mateixos valors que el pH inicial de la mostra, en canvi, en l'*experiment 2* s'assoleixen valors de pH majors. Això es podria atribuir, en el cas de l'*experiment 2*, a l'adsorció de $Cr(III)$ produint l'alliberació de més H^+ dels que hi havia a la mostra inicial un cop assolit l'equilibri que en el cas de l'*experiment 1* queda compensat per la reacció de reducció del $Cr(VI)$ en la que els H^+ son transformats en molècules d'aigua.

Gràfica 10.4. Resposta de l'ISE de H^+ en el procés de biosorció de $Cr(III)$ - Experiment 3



En el darrer experiment, el número 3, es pot apreciar el mateix desenvolupament del procés amb la diferència del temps d'estabilització. La diferència en els temps d'estabilització amb els altres experiments rau en la quantitat de $Cr(III)$ en la dissolució. En l'*experiment 1 i 2* es triga entre 13 i 16 hores en estabilitzar-se la mesura, en canvi en l'*experiment 3* tan sols es triga unes 3 hores aproximadament ja que l'adsorció del $Cr(III)$ finalitza abans. El fet que el pH final un cop arribat l'equilibri sigui inferior a l'inicial recalca el fet de que l'intercanvi iònic s'hagi deixat de produir a causa de que no hi hagi més metall.

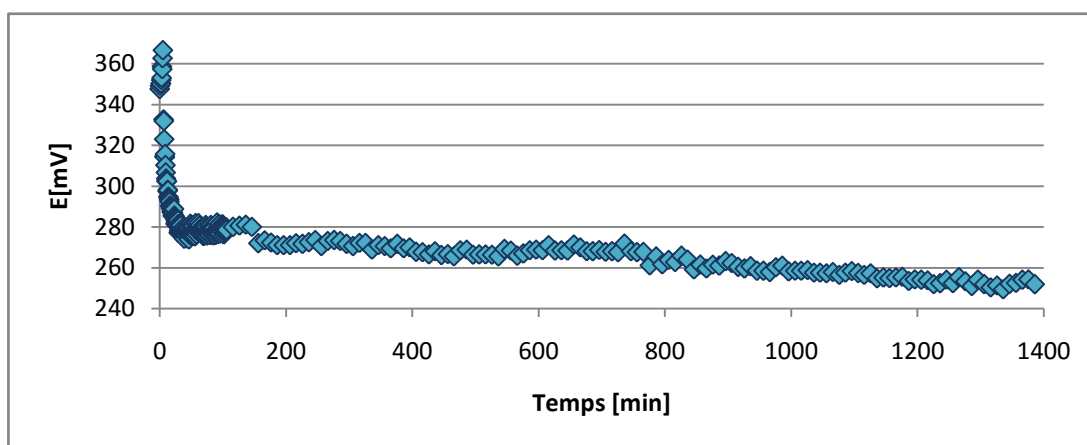
10.4.2. Elèctrode redox

S'ha fet un experiment de biosorció per estudiar el comportament d'aquest elèctrode. Es realitza amb una barreja de 20 ml de dicromat de potassi ($K_2Cr_2O_7$) 0,001 M i 20 ml de nitrat de crom(III) ($Cr(NO_3)_3$) 0,001 M.

Taula 10.18. Disseny de l'experiment de biosorció de l'elèctrode Redox

Nº Experiment	Dissolució	Quantitat de rapa de raïm (g)
Experiment 1	20 ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,001 M + 20 ml de $Cr(NO_3)_3$ 0,001 M	1,481

Gràfic 10.5. Resposta de l'elèctrode Redox en l'experiment de biosorció



Durant *experiment 1* s'observa en el *gràfic 4* dues velocitats de resposta. Tenint en compte que l'elèctrode redox detecta la quantitat d'electrons que hi ha en moviment, la primera resposta molt més ràpida indica la transferència d'electrons que es dona en la reducció del Cr(VI) a Cr(III) i la segona s'atribueix a l'adsorció lenta del Cr(III) als extrems lliures del biosorbent donant-se l'intercanvi iònic.

Si es té en compte la reacció redox a la pàgina anterior (*equació 10.1.*) es veu que en el moment en que el Cr(VI) redueix a Cr(III) hi ha, a més, un consum de H^+ . Per tant, es dona un augment en la concentració de Cr(III) alhora que una disminució en la concentració de Cr(VI) i H^+ . Considerant l'*equació 10.2.* que dona el potencial de redox segons l'equació de Nernst, llavors es comprova que hi ha d'haver una disminució del potencial i, per tant, els resultats obtinguts en aquest experiment són coherents i corroboren de nou el succés de la reducció del Cr(VI) a Cr(III).

$$E = E^0 - 0,059 \cdot \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}} \quad (\text{Eq. 10.2.})$$

10.4.3.Sonda de conductivitat

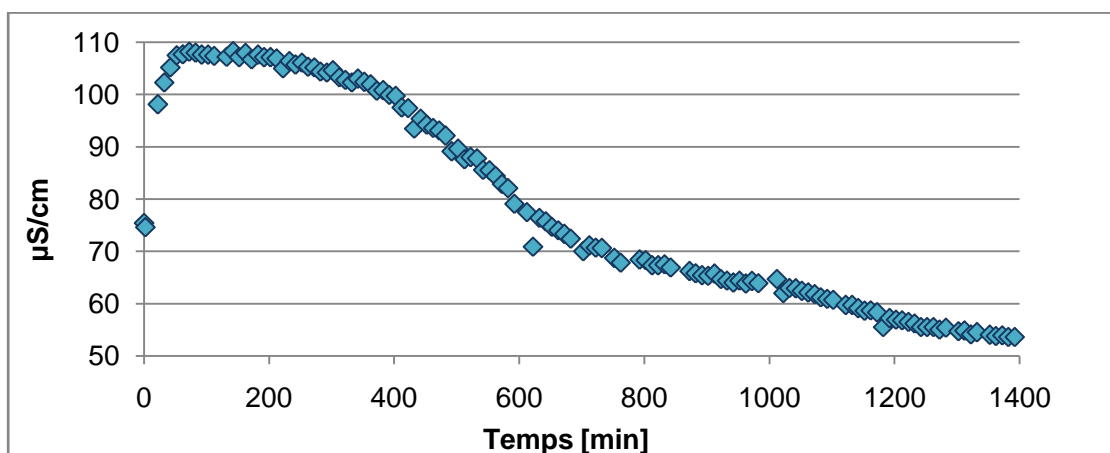
A continuació es mostra les dades recollides en l'experiment de biosorció del Cr(III) on s'analitza la resposta de la sonda de conductivitat. S'utilitza una dissolució de nitrat de crom(III) i els resultats són plasmat en unes gràfiques que mostren la conductivitat en funció del temps. Abans d'iniciar l'experiment es fa un calibrat de la sonda mitjançant el software *Navigator Plus 21* i els patrons de conductivitat de la marca *Crison corresponents*.

La resposta que dona la sonda de conductivitat és a conseqüència del moviment dels cations i anions dissolts de la mostra a causa d'una corrent alterna que canvia l'orientació de l'ànode i el càtode.

Taula 10.19. Disseny de l'experiment de biosorció de la sonda de conductivitat

Nº Experiment	Dissolució	Quantitat de rapa de raïm (g)
<i>Experiment 1</i>	40 ml de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	1,85 g

Gràfic 10.6. Resposta de la sonda de conductivitat en l'experiment de biosorció



Es produeix una pujada inicial que es pot atribuir a l'alliberació de cations per part de la rapa en contacte amb la dissolució aquosa. Els H^+ , en concret, donen una senyal més forta que, per exemple, els cations de Cr(III). Aquest fet no està en concordança amb els experiments enregistrats pels altres sensors en els quals inicialment es dona un augment del pH i, per tant, una disminució inicial dels H^+ . Per tant, segurament hi ha efecte de la resta d'ions alliberats per la rapa com els ions de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i H^+ en la resposta de la sonda. Finalment, hi ha una disminució de la resposta que es pot atribuir a la finalització de l'adsorció del Cr(III).

11. Impacte ambiental del projecte

Per tal de definir el impacte ambiental del projecte es contemplen els diferents tipus de residus generats en l'experimentació. En definitiva es generen residus sòlids, líquids i gasosos, i contaminació elèctrica.

Els residus sòlids es classifiquen en dos grups. En primer lloc hi ha els sòlids ordinaris de laboratori que no han estat en contacte amb cap reactiu com el paper i els guants, i per altre banda, els sòlids que han estat en contacte amb productes químics com són el vidre de les pipetes Pasteur després d'aplicar el còctel, els vasos de precipitats trencats durant els experiments, i per últim, la rapa de raïm utilitzada en els experiments de biosorció que conté Cr(III). Els primers, es reciclen amb la resta de residus del mateix tipus de l'escola i, els segons, es separen adequadament en un recipient pel vidre i en un bidó per a sòlids absorbents contaminats, bidons especials per que una empresa els reculli i els tracti convenientment.

Un altre tipus de residu de caràcter sòlid són els elèctrodes utilitzats durant l'experimentació. Aquests poden ser reutilitzats en posteriors estudis però abans cal eliminar la membrana per a deixar-lo en condició per qualssevol altre projecte. Per a l'eliminació de la membrana primerament es desprèn amb un cúter i, finalment, amb paper de vidre s'acaben de netejar les restes que s'aboquen al bidó de sòlids contaminats. En aquest bidó hi van els guants i el paper que sí han estat en contacte amb productes químics.

En segon lloc, hi ha els residus líquids. Aquests també es classifiquen en dos grups. Hi ha els líquids procedents dels experiments per a l'elaboració i estudi de l'ISE de Cr(III) i, per tant, contaminats d'aquest metall que es recullen en un bot especial només per a aquests compostos. I, els líquids procedents de l'elaboració i estudi de l'ISE de H⁺ que es reciclen en bidons per a líquids àcid-base. Els bidons els recull una empresa externa i els tracta convenientment.

Per últim, hi ha els residus gasosos que són els que es generen pel THF al aplicar el còctel als sensors. El residu creat per part del THF és mínim però per tal d'evitar que el gas s'expandeixi per tot el laboratori, s'utilitza la campana del laboratori adequada alhora d'usar aquest reactiu.

Per acabar, un altre aspecte important és el impacte energètic que es produeix arrel d'utilitzar els aparells del laboratori així com l'agitador, l'aparell de mesura, l'ordinador, la llum de laboratori i el sistema d'adquisició de dades durant els experiments en general, i en els experiments de biosorció que duren 24 hores aproximadament.

12. Pressupost

En aquest apartat es calcula el pressupost que suposaria desenvolupar aquest projecte per a una empresa emprant els materials i elements del laboratori del Departament d'Enginyeria Química de l'ETSEIB on s'ha realitzat el projecte. Per a calcular el pressupost s'ha desglossat en els costos dels reactius utilitzats, en el material de laboratori i dels equips i en els costos dels recursos humans i dels serveis utilitzats.

Per a calcular el cost dels equips de la *taula 12.3.* s'ha considerat aplicar el cost d'amortització d'aquests tenint en compte el temps que han sigut utilitzats segons l'*equació 12.1.*

$$\text{Amortització [€]} = \frac{\text{cost de l'equip [€]}}{\text{vida útil [anys]}} \cdot \text{temps d'utilització[anys]} \quad (\text{Eq. 12.1.})$$

Taula 12.1. Costos dels reactius

Grup	Reactius	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
ISE Cr(III), ISE H+	ionòfor Cr(III) (50 mg)	1	52	52
	AO (5 ml)	1	96,5	96,5
	DBP(5 ml)	1	205,5	205,5
	DOS (25 ml)	1	177	177
	ionòfor H tridodecylamine 25 g	1	69,72	69,72
	KTCPB(100 mg)	1	19,5	19,5
	PVC (10 g)	1	34,3	34,3
	THF Merck kGaA 1l	1	150,5	150,5
Dissolucions patró	NaNO ₃ 99,5% (1000g)	1	74,4	74,4
	TRIS (100 g)	1	25,5	25,5
Dissolucions d'analit	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (500 g)	1	40,3	40,3
	K ₂ Cr ₂ O ₇ (500 g)	1	94,9	94,9
	HCl (500 g)	1	150,5	150,5

Grup	Reactius	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
Patrons pH CRISON	<i>pH 4</i>	1	6,7	6,7
	<i>pH 7</i>	1	6,7	6,7
	<i>pH 9</i>	1	6,7	6,7
Patrons de conductivitat CRISON	<i>147</i>	1	9,6	9,6
	<i>1413</i>	1	9,6	9,6
	<i>12,88</i>	1	9,6	9,6
Base de grafit	<i>Renlam M</i>	1	101	101
	<i>Hardener HY</i>	1	155,5	155,5
	<i>Pols fina de grafit</i>	1	75,9	75,9
TOTAL				1.379,62 €

Taula 12.2. Costos del material del laboratori

Material de laboratori	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
<i>Bidó residus</i>	3	3	9
<i>Bot de plàstic 100 ml</i>	3	0,73	2,19
<i>Bot de plàstic 1l</i>	1	2	2
<i>Bot de plàstic 250 ml</i>	7	0,9	6,3
<i>Elèctrode convencional</i>	4	60	240
<i>Elèctrode de vidre pH CRISON</i>	1	131	131
<i>Elèctrode REDOX ORION</i>	1	231	231
<i>Elèctrode referència ORION Thermo Scientific</i>	1	250	250
<i>Espàtula</i>	1	1,15	1,15

Material de laboratori	Unitats (u)	Cost unitari (€/u)	Cost total (€)
<i>Guants</i>	1	9,5	9,5
<i>Metràs aforat vidra FOC 100 ml</i>	1	4,45	4,45
<i>Metràs aforat proton 250 ml</i>	1	6,45	6,45
<i>Micropipeta 100-1000 µl Brand Transferpette</i>	1	120	120
<i>Micropipeta 1-10 ml Thermo Scientific</i>	1	150	150
<i>Micropipeta 20-200 µl Thermo Scientific</i>	1	150	150
<i>Iman</i>	3	2,4	7,2
<i>Paper abrasiu ORION</i>	1	12	12
<i>Paper de vidre</i>	1	1,5	1,5
<i>Parafilm BEMIS</i>	1	37	37
<i>Pipietes Pasteur (250u/caixa)</i>	1	0,03	0,03
<i>Rotllo de paper</i>	1	10	10
<i>Sonda conductivitat</i>	1	319,68	319,68
<i>Tubs bomba</i>	3	30	90
<i>Tubs d'assaig PIREX</i>	3	69,78	209,34
<i>Vas de precipitats 100 ml</i>	2	0,63	1,26
<i>Vas de precipitats 50 ml DURAN GROUP</i>	3	0,6	1,8
<i>Vas de precipitats 600 ml Sharlau</i>	1	1,3	1,3
TOTAL			2.004,25 €

Taula 12.3. Costos de l'equip

Equip	Cost (€)	Vida útil (anys)	Temps d'utilització (anys)	Cost d'amortització (€)
<i>Advantechcalb6 LabView 7,0 Development System</i>	1500	10	0,4	60
<i>Agitador</i>	280	10	0,4	11,2
<i>Agitador de tub SBS AT-1</i>	180	10	0,4	7,2
<i>Balança</i>	600	10	0,4	24
<i>Bomba peristàtica GILSON Miniplus 3</i>	1800	10	0,4	72
<i>Desionització d'aigua Mili-Q</i>	263,1	10	0,4	10,52
<i>Estufa</i>	685	10	0,4	0
<i>Nevera SEVERAL</i>	1200	10	0,4	48
<i>Ordinador</i>	400	10	0,4	16
<i>pHmetre CRISON GLP 22</i>	812	10	0,4	32,48
<i>Thermo Scientific ORION 5-Star y software Star Plus Navigator 21</i>	1622,08	10	0,4	64,88
TOTAL				373,68 €

Taula 12.4. Costos dels serveis

Serveis	Cost (€)
<i>Aigua i llum</i>	300
TOTAL	300 €

Taula 12.5. Costos dels recursos humans

Recursos humans	Quantitat (h)	Cost unitari (€/h)	Cost total (€)
<i>Estudi bibliogràfic</i>	42	20	840
<i>Experimentació</i>	200	20	4000
<i>Anàlisi de les dades</i>	25	20	500
<i>Confecció de la memòria</i>	42	20	840
TOTAL			6.180 €

Taula 12.6. Cost total

	Cost total (€)
<i>Cost dels reactius</i>	1.379,62
<i>Cost del material</i>	2.004,25
<i>Cost de l'equip</i>	373,68
<i>Cost dels serveis</i>	300
<i>Cost dels recursos humans</i>	6.180
TOTAL	10.273,56 €

Si no es té en compte el cost dels recursos humans s'obté el preu del projecte per part del laboratori on s'ha executat el projecte que són 4.057,56 €.

Conclusions

El procés experimental d'aquest projecte s'ha dividit en dues parts correlatives. Primerament, s'ha elaborat i caracteritzat diversos sensors selectius de Cr(III) i H^+ per tal d'implementar-los en la segona part experimental en la que s'ha estudiat l'evolució del procés de biosorció amb solucions equimolars de la barreja dels ions Cr(VI) i Cr(III) i solucions simples de Cr(III).

Respecte la caracterització dels ISEs de Cr(III), han donat una bona linealitat millorant en quant més temps de condicionament en solució portadora de l'analit es troba. Per contra, el temps de vida es curt i de seguida s'obtenen resultats amb pendents nernstianes per sota del valor teòric. La implementació del sensor en els experiments de bioadsorció no ha sigut possible a causa de no aconseguir una segona sèrie de sensors selectius de Cr(III) amb pendents nernstianes.

La caracterització dels ISEs de H^+ ha resultat donar molt bons resultats amb una linealitat i pendents correctes des de la primera calibració mantenint-se constant al llarg dels dies. El temps de vida dels sensors és d'aproximadament 1 mes. La implementació d'aquests sensors en experiments de biosorció amb la rapa de raïm s'ha realitzat amb dissolucions equimolars de la barreja de Cr(VI) i Cr(III) i amb dissolucions simples de Cr(III). En les primeres, s'observa un increment de pH inicial que corrobora el fet que la rapa de raïm produeixi la reducció del Cr(VI) a Cr(III). El següent fenomen observat és una disminució lenta del pH que s'atribueix a la posterior adsorció d'aquest ió producte de la reducció com a conseqüència d'un intercanvi iònic amb els protons de la rapa. En el cas de l'experiment realitzat amb la solució simple de Cr(III) s'estableix la hipòtesi sobre la possible capacitat amortidora de la rapa de raïm en la qual s'intenta arribar a un equilibri causant l'increment de pH inicial sense que hi hagi de per mig la reducció del Cr(VI).

L'experiment de biosorció amb l'elèctrode redox es realitza amb la solució equimolar de la barreja dels dos ions de crom estudiats. Aquest experiment és complementa amb l'experiment de biosorció amb l'elèctrode selectiu de H^+ amb el qual es corroboren els arguments extrets dels experiments de biosorció. S'observen uns resultats que segons l'equació que regeix el potencial que ha de donar l'elèctrode redox quadren amb la reacció de reducció del Cr(VI) a Cr(III).

Els experiments de biosorció mitjançant la recollida de dades a través de la sonda de conductivitat s'han realitzat amb la dissolució que conté només l'ió Cr(III). L'experiment realitzat no és comparable amb l'experiment enregistrarat amb l'elèctrode redox. No obstant, sí es pot comparar amb l'experiment de biosorció de l'ISE de H^+ amb la solució simple, els resultats dels quals no concorden amb l'augment d'activitat iònica detectat inicialment per la

sonda amb l'augment inicial del pH (immobilització de H^+) detectat amb l'ISE de H^+ .

Propostes de continuïtat

En aquest apartat es proposen una sèrie de opcions per tal d'aprofundir en temes d'estudi relacionats amb aquest. Així doncs, es presenten els següents punts:

- ✓ En primer lloc, es proposa continuar els estudis en la confecció de la membrana dels ISEs de Cr(III) renovant els reactius utilitzats o bé variant la composició d'aquesta per tal d'obtenir un sensors selectius de Cr(III) operatius.
- ✓ En segon lloc, es proposa realitzar diverses sèries d'experiments de biosorció del Cr(VI) mitjançant la rapa del raïm fent un control sobre les condicions de l'experiment com el pH, la temperatura i la força iònica. També es proposa fer experiments amb diferents quantitats inicial de Cr(VI).
- ✓ En tercer lloc, es proposa realitzar els experiments de biosorció anomenats en el punt anterior en un sistema de flux continu basat en una columna de llit fix amb rapa de raïm.
- ✓ Per últim, es proposa desenvolupar i estudiar un sistema que permeti avaluar els diferents elèctrodes necessaris alhora, per tal de determinar la concentració dels ions de crom desitjats.

Agraïments

Per començar, m'agradaria donar les gràcies a l'Antonio Florido per tota la paciència i dedicació que m'ha donat al llarg del projecte en aquells moments que s'han presentat dificultats. També voldria agrair a aquells professors de la planta 4 que en algun moment m'han ajudat d'alguna manera.

Voldria agrair en segon lloc, als companys de laboratori que al inici del projecte em van ajuda a familiaritzar-me amb tota la metodologia del laboratori d'enginyeria química ja que en comptades ocasions havia tingut ocasió d'estar en un laboratori. També donar les gràcies a la resta de companys que s'han anat incorporant al laboratori en diferents projectes que han fet les hores d'experimentació més amenes i m'han ajudat en la redacció de la memòria.

Per últim, també vull donar les gràcies als meus amics i familiars que m'han donat el suport moral durant la realització, tant de l'experimentació al laboratori com de la realització de la memòria, que ha fet que aquest treball estigui entregat a dia d'avui.

Bibliografia

Referències bibliogràfiques

- [1] STEINBERG, J. *Hinkley: No Hollywood ending for Erin Brockovich's tainted town. The Mercury News*. San Bernardino County Sun. [en línia]. [Consulta: 9 abril 2016]. Disponible a: http://www.mercurynews.com/ci_23649050/hinkley-no-hollywood-ending-erin-brockovichs-tainted-town?source=infinite-up, 30 d'abril del 2016
- [2] PRTR-Espanya, Registre Estatal d'Emissions i Fonts Contaminants. Cr (CROM I COMPOSTOS) [en línia]. [Consulta: 10 abril 2016]. Disponible a: <http://www.prtr-es.es/Cr-Cromo-y-compuestos,15606,11,2007.html>
- [3] Volesky, B. *Sorption and biosorption*. ISBN 0973298308, 9780973298307. VOLESKY, B. *Sorption and biosorption*. Montreal: BV-Sorbex. 2003.
- [4] PUJOL, D. *Eliminació d'ions metàl·lics d'aigües residuals d'una indústria de recobriments de superfícies mitjançant residus vegetals*. Tesi Doctoral, UdG, Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària, 2015
- [5] GREENWOOD, N. & EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2^a ed. Oxford: 1997, p. 1003
- [6] *Enciclopèdia McGraw-Hill de Ciència y Tecnología Vol. 2*. 3^a ed. Mèxic: Sybil P. Parker. McGraw-Hill, 1998, p. 711
- [7] ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Department of Health and Human Services of EE.UU. *Resumen de Salud Pública: Cromo*. [en línia]. [Consulta: 11 abril 2016]. Disponible a: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs7.pdf
- [8] LIU, C. *Metal ions removal from polluted waters by sorption onto exhausted coffee waste. Application to metal finishing industries wastewater treatment*. Tesi Doctoral, UdG, 2014
- [9] IGWE, J.C. I ABIA, A A. *A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents*. A: *African Journal of Biotechnology* [en línia]. 2006, Vol. 5, núm. June, p. 1167-1179. ISSN 16845315. Disponible a: <Go to ISI>://000238487600001.

- [10] VERNET, J. *Desenvolupament de sensors de flux destinats a la monitorització del canvi iònic en processos de biosorció de metalls pesants*. Projecte Final de Carrera, UPC, Departament d'Enginyeria Química, 2011
- [11] GODÉ, L. *Los Electrodo Selectivos en el Análisis de Aguas*. Barcelona: Gestió i Promoció Editorial, 1996. ISBN 84-86052-23-8
- [12] RUNDLE, C.C. *A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements*. A: *Data Processing* [en línia]. 2011, núm. May 2000, p. 1-30. Disponible a: <http://www.nico2000.net/Book/Guide1.html>
- [13] FANDOS, D. *Elaboración de un sensor de cesio. Aplicación en biosorción con raspo de uva*. Treball Final de Grau, UPC, Departament d'Enginyeria Química, 2015
- [14] *Biology discussion: discuss anything about biology*. [en línia]. [Consulta: 28 abril 2016]. Disponible a: <http://www.biologydiscussion.com/plant-tissues/culture/plant-tissue-culture-laboratory-with-diagram/14561>.
- [15] FLUKA. SIGMA-ALDRICH. *Chromium. Electrochemical transduction. Ion-Selective Electrodes* [en línia]. [Consulta: 15 abril 2016]. Disponible a: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Bulletin/cr_chromium.pdf.
- [16] ENCICLOPÈDIA CATALANA, S. *diccionari.cat*. [en línia]. [Consulta: 14 abril 2016]. Disponible a: <http://www.diccionari.cat/lexicx.jsp?GECART=0023835>

Bibliografia complementària

BOLUDA, D.C. *Construcció De Sensors Electroquímics Amb el Nou Ionòfor i Aplicació en Estratègies Analítiques Avançades*. Tesi Doctoral, UAB, Departament de Química, 2007

GHOLIVAND, M.B. I RAHEEDAYAT, F. *Chromium(III) ion selective electrode based on oxalic acid bis(cyclohexylidene hydrazide)*. A: *Electroanalysis*. 2004, Vol. 16, núm. 16, p. 1330-1335. ISSN 10400397. DOI 10.1002/elan.200302956.

ANNEX A: Llista de Gràfiques

Gràfica 10.1. Calibratge del <i>sensor 1</i> el dia 5-11-2016.....	32
Gràfica 10.2. Resposta de l'ISE de H ⁺ en el procés de biosorció de la barreja equimolar de Cr(III) + Cr(VI) – Experiment 1.....	38
Gràfica 10.3. Resposta de l'ISE de H ⁺ en el procés de biosorció de Cr(III) – Experiment 2	39
Gràfica 10.4. Resposta de l'ISE de H ⁺ en el procés de biosorció de Cr(III) – Experiment 3	40
Gràfic 10.5. Resposta de l'elèctrode Redox en l'experiment de biosorció	41
Gràfic 10.6. Resposta de la sonda de conductivitat en l'experiment de biosorció.....	42

ANNEX B: Llista de Figures

Figura 4.1. Tecnologia actual pel tractament d'efluents industrials contaminats de Cr(VI)Origen del projecte	11
Figura 6.1. Suport convencional del ISE fabricat [11].....	16
Figura 6.2. Estructura de la membrana selectiva d'ions [10].....	16
Figura 6.3. Corba de calibratge d'un ISE [12]	17
Figura 6.4. Sistema de mesura d'un ISE [14].....	20
Figura 6.5. Elèctrode de referència de doble unió en posició horitzontal [11].....	21
Figura 8.1. Bis(cyclohexanone)oxaldihdrazone [15].....	23
Figura 9.1. En vermell, l'aparell Thermo Scientific ORION 5-Star mesurant potencial; en blau: l'elèctrode de referència; en verd: l'ISE de Cr(III); en groc; un agitador; i en granat: l'estructura del cable que connecta l'ISE amb l'aparell; en rosa: la dissolució medi.....	28
Figura 9.2. En taronja: la dissolució sintètica barrejada amb la rapa de raim, l'elèctrode de referència <i>Thermo Scientific Orion</i> , l'ISE, i el imant; en lila: l'agitador <i>Agimatic-E</i> ; en rosa: l'aparell de mesura Thermo Scientific Orion 5-Star; en verd: el hardware i software encarregats de la recollida de dades automàtica.	30

ANNEX C: Llista de Taules

Taula 8.1. Composició teòrica del còctel per les membranes de l'ISE de Cr(III) [15].....	23
Taula 8.2. Composició real del còctel per les membranes de l'ISE de Cr(III).....	24
Taula 8.3. Composició teòrica del còctel per les membranes de l'ISE de H ⁺	25
Taula 8.4. Composició real del còctel per les membranes de l'ISE de H ⁺	26
Taula 10.1. Condicions inicials dels sensors.....	31
Taula 10.2. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de la primera sèrie.....	31
Taula 10.3. Possibles interferències: calibratge manual i amb el programa d'un sol sensor	32
Taula 10.4. Possibles interferències: calibratge manual i amb el programa d'un i dos sensors	32
Taula 10.5. Calibratge manual del sensor 1 i 2 el dia 26.11.2015.....	33
Taula 10.6. Condicions inicials dels sensors.....	34
Taula 10.7. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de la segona sèrie	34
Taula 10.8. Condicions inicials dels sensors.....	34
Taula 10.9. Sensibilitat dels ISEs de la tercera sèrie	35
Taula 10.10. Condicions inicials dels sensors.....	35
Taula 10.11. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de la quarta sèrie.....	35
Taula 10.12. Condicions inicials dels sensors.....	36
Taula 10.13. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de la quarta sèrie.....	36
Taula 10.14. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de H ⁺ de la primera sèrie de sensors.....	37
Taula 10.15. Evolució de la sensibilitat dels ISEs de H ⁺ de la segona sèrie de sensors	37

Taula 10.16. Disseny dels experiments de biosorció	38
Taula 10.18. Disseny de l'experiment de biosorció de l'elèctrode Redox.....	41
Taula 10.19. Disseny de l'experiment de biosorció de la sonda de conductivitat.....	45
Taula 12.1. Costos dels reactius.....	45
Taula 12.2. Costos del material del laboratori	46
Taula 12.3. Costos de l'equip.....	48
Taula 12.4. Costos dels serveis	49
Taula 12.5. Cost dels recursos humans.....	49
Taula 12.6. Cost total.....	49

