

Meritxell Diaz Estirado

**DESENVOLUPAMENT D'UN NOU MÈTODE PER DIFERENCIAR LA
NATURALESA ORGÀNICA O INORGÀNICA DE COMPOSTOS
HALOGENATS PRESENTS EN RESIDUS ESPECIALS MITJANÇANT LA
UTILITZACIÓ DE CARTUTXOS SELECTIUS**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit per la Dra. M^a Isabel Barrena Bravo

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2016

ABSTRACT

The work done consists of the development of a new method to differentiate the nature halogenated compounds, between organic and inorganic, contained in special residues intended to be incinerated in Constantí specialized plant, by a commercial selective cartridge and subsequent determination and quantification by XRF (X-Ray Fluorescence).

The project scope is differentiating and quantifying which matrix is halogen in residue, that is, if it is found as halide or organic halogen. The study was only applied to chlorine, bromine and iodine.

In studies conducted in various incinerators in the last 25 years, it has been described that the different nature of the halogen involves different ways out in the incineration process, suggesting that the halogenated inorganic residues accompany flying ashes while the halogenated residues of organic nature accompany flue gases. Subsequent treatment of these two streams entails costs and different problems at different stages of purification and final destination of the two currents. This is the reason why knowing the matrix in which the halogen is within the residue is so important in residue incineration.

The first part of the work introduces the incineration of waste considering all these studies; and it continues with the theoretical foundations of X-Ray Fluorescence and the operation of spectrometer used. Moreover, it continues with the description of the two types of cartridges used in the tests.

In the second part, there is an evaluation, through experimental tests, of the capacity to distinguish the nature of organic and inorganic halogenated compounds resulted from the use of the two different types of cartridges, named organic and inorganic cartridges.

Id est, the cartridge that can capture the halide present in the sample from the corresponding precipitation of silver precipitate is called inorganic cartridge; while the cartridge that permits the retention of halogenated organic compounds and the exclusive elution of halide is called organic cartridge.

Finally, a possible initial protocol has been drafted from the results of the various tests and analysis of eight real samples.

After performing various tests, the conclusion is that the organic cartridge is not valid for the purpose of the study.

ÍNDEX

1. Introducció	5
1.1. Incineració de residus	5
1.2. Incineradora de Constantí	5
1.3. Problemàtica	6
2. Objectiu	8
3. Fonaments teòrics	9
3.1. Fluorescència	9
3.1.1. Introducció	9
3.1.2. Principis de la tècnica	9
3.1.3. Nomenclatures [8]	10
3.1.4. Instruments de fluorescència de raig X [11]	12
3.1.5. Funcionament instrument de WDXRF [11], [14]	12
3.1.6. Preparació de mostres i realització de la mesura	14
3.1.7. Comparació amb altres tècniques	15
3.2. Cartutxos [13]	16
3.2.1. Ús comercial	16
3.2.2. Tipologia de cartutx	16
3.2.3. Química associada	18
4. Pla de treball	19
4.1. Llistat de reactius utilitzats	19
4.2. Descripció dels assajos	21
4.2.1. Assaig capacitat màxima del cartutx	22
4.2.2. Assaig competència entre halogenurs	23
4.2.3. Factors que poden influir	24
4.2.4. Recuperació del cartutx inorgànic amb NH_3	25
4.2.5. Mostres reals	26
4.2.6. Comprovació de la utilitat del cartutx orgànic	27
4.2.7. Barreja d'halògens orgànics i inorgànics	28
4.2.8. Metanol en diferents concentracions com a dissolvent	28
4.3. Càlculs	28

4.3.1.	Càlcul de mil·ligrams de cada espècie que pot suportar el cartutx a partir de la capacitat teòrica	28
4.3.2.	Càlcul de molaritat teòrica d'amoníac necessària per la recuperació del cartutx inorgànic 1,0cc	29
4.3.3.	Càlcul capacitat màxima teòrica del cartutx orgànic per al CH_2Cl_2	29
4.4.	Cost econòmic.....	29
5.	Resultats i discussió.....	30
5.1.	Capacitat màxima del cartutx	30
5.2.	Competència entre halogenurs	31
5.3.	Factors que poden influir	33
5.4.	Recuperació del cartutx inorgànic amb NH_3	34
5.5.	Mostres reals	34
5.6.	Comprovació de la utilitat del cartutx orgànic	37
5.7.	Barreja d'halògens orgànic i inorgànics	38
5.8.	Metanol en diferents concentracions com a dissolvent	39
6.	Conclusions.....	41
7.	Bibliografia	42
8.	Annexos.....	43
8.1.	Longituds d'ona i energies de les línies de la sèrie K dels halògens estudiats	43
8.2.	Frases de Risc i Seguretat juntament amb consells de Prudència i indicacions de perill (H) dels productes utilitzats.....	43
8.3.	Exemple fitxa resum obtinguda per XRF.....	44

1. Introducció

1.1. Incineració de residus

L'objectiu de la incineració de residus és tractar de reduir el volum i la perillositat, ja sigui concentrant o destruint les substàncies potencialment nocives, dels residus que es produeixen.

La incineració bàsicament és l'oxidació de la matèria combustible que conté el residu. Aquesta oxidació es pot dur a terme de manera parcial o total, depenent del tipus de substància.

La incineració forma part del sistema complex de la gestió de residus que genera la societat. Segons la Directiva 2008/98/CE [2], la següent jerarquia d'accions serveix d'ordre de prioritat en la legislació i la política sobre la prevenció i gestió de residus:

- a) Prevenció
- b) Preparar per la reutilització
- c) Reciclat
- d) Altres tipus de valoritzacions
- e) Eliminació

Seguint els principis d'aquesta directiva, la incineració ha de ser realitzada sempre com a últim pas en residus que no es poden tractar en cap sistema de valorització.

Segons la legislació vigent, hi ha establertes les mesures a les que s'han d'ajustar les activitats d'incineració de residus, amb la finalitat d'impedir o limitar els riscos per a la salut humana i els efectes negatius sobre el medi ambient derivats d'aquestes activitats. En ella s'estableixen condicions i requisits de funcionament de les instal·lacions així com valors límits d'emissió de contaminants.

La incineració és qüestionada molts cops per la generació i les emissions al medi de substàncies amb un alt risc toxicològic però, es situa com a única resposta per tractar el gran volum de residus que es generen diàriament.

1.2. Incineradora de Constantí

La planta incineradora de Constantí és l'única en tota Espanya capaç de tractar residus peril·losos. Posseeix una capacitat de tractament anual de 60.000 tones mètriques.

La planta està situada en el vell mig del complex petroquímic de Tarragona. Estratègicament aquesta planta es va construir l'any 2000 en la regió d'Espanya que concentra el 40% del negoci químic i farmacèutic i també el 30% de la producció automobilística, Catalunya. Tot aquest ventall d'indústries generen un gran volum de residus peril·losos tant en forma de líquids, sòlids o llots en els seus processos industrials. Anteriorment a la construcció, es va realitzar un estudi de fauna i flora del

territori per garantir que la incineradora no provocaria un impacte negatiu sobre l'entorn.

La incineradora va ser privatitzada per una companyia francesa, Veolia, l'any 2015. Fins aquell moment la gestió dels residus es declarava servei públic i s'adjudicava la seva gestió a GRECAT (Gestió de Residus Especials de Catalunya). En la Figura 1 es pot observar un esquema general de la planta.

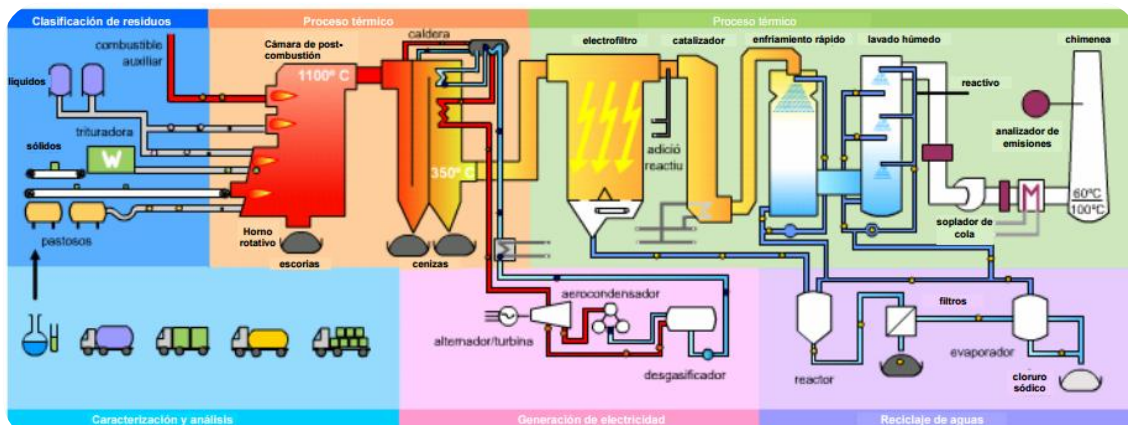


Fig.1: Esquema de la planta incineradora de Constantí

Avui en dia, la planta rep residus d'arreu del territori i d'empreses molt diverses. Hi poden arribar des de residus líquids provinents del clúster petroquímic del Camp de Tarragona, fins a qualsevol partida defectuosa com fàrmacs, mobles, begudes, etc. En la Figura 2 es pot veure exemples de residus de matriu líquida que poden arribar a la incineradora. En aquesta imatge es pot percebre la diversitat d'aspectes i complexitat de les mostres amb les que es treballa.



Fig.2: Diferents mostres líquides que poden arribar a la incineradora

1.3. Problemàtica

Els compostos halogenats presents en els residus a incinerar, experimenten camins de sortida diferents en funció de la seva naturalesa orgànica o inorgànica, durant el procés de depuració posterior a la combustió al forn. Aquests camins diversos comporten costos diferents associats, per diferents motius.

És per aquesta raó, que en la incineració de residus és important conèixer la matriu en la qual es troba l'halogen dintre del residu.

Estudis d'altres incineradores i de la pròpia empresa es recolzen en anys d'experiència quan asseguren que, els residus halogenats de naturalesa inorgànica que s'introdueixen al forn surten acompanyant a les cendres volants, mentre que els compostos halogenats de caire orgànic van a parar generalment al corrent gasós.

És important conèixer i controlar la proporció d'entrada en ambdós matrius per configurar un bon menú d'incineració que optimitzi el procés posterior en la depuració del corrent de gasos obtingut després de la combustió, doncs, tot aquest procés va posteriorment lligat a les emissions en xemeneia, com també, a altres temàtiques com el manteniment i el temps de vida dels equipaments implicats al llarg de tot el procés.

La coneixença de la naturalesa dels compostos halogenats presents en els residus a incinerar pot ser una eina molt útil per assegurar unes bones pràctiques de tractament de residus, així com la millora contínua.

No obstant això, l'actual mecànica de caracterització del laboratori de la incineradora proporciona informació sobre reactivitat i aspectes bàsics, com el poder calorífic o la composició elemental del residu però, no facilita informació sobre la naturalesa orgànica o inorgànica dels seus compostos halogenats.

2. Objectiu

Es pretén desenvolupar un nou mètode, que permeti diferenciar els compostos halogenats presents en els residus que es porten a incinerar segons la seva naturalesa orgànica o inorgànica, mitjançant la utilització d'uns cartutxos comercials selectius i la posterior determinació i quantificació amb XRF (*X-Ray Fluorescence*).

El mètode hauria de utilitzar-se en diferents tipus de matrius i ser ràpid, per tal de poder-lo aplicar en la rutina del laboratori.

Per desenvolupar aquest mètode es disposa de dos tipus de cartutxos que poden permetre captar la part orgànica o inorgànica halogenada dels residus a incinerar:

- **Cartutx inorgànic:** es basa en la eliminació/captació dels halogenurs (compostos halogenats inorgànics) mitjançant la precipitació amb sals de plata.
- **Cartutx orgànic:** es basa en la eliminació/captació dels compostos orgànics halogenats mitjançant l'absorció de compostos no polars.

El mètode consisteix en determinar la quantitat d'halogen total, clor, brom o iode, present en la mostra a partir d'una anàlisi elemental amb XRF anterior i posterior a la utilització d'un dels dos cartutxos per tal de poder determinar la proporció de cada tipus de compost (orgànic/inorgànic) per diferència.

Per tal de desenvolupar aquest nou mètode, s'estudien diferents paràmetres dels cartutxos com; les capacitats màximes per cada halogen, les competències/selectivitat entre diferents espècies (halògens, fòsfor) i el pH, que poden interferir en la capacitat o afinitat a l'hora de la captació.

3. Fonaments teòrics

3.1. Fluorescència

3.1.1. Introducció

La fluorescència de raig X, descrita com a XRF segons les sigles en anglès de *X-Ray Fluorescence*, és una tècnica d'espectroscòpia atòmica no destructiva capaç de proporcionar un anàlisi elemental en un interval de nombre atòmic $Z=11(\text{Na})$ fins a $Z=92(\text{U})$, amb alguna excepció ocasionada per l'estat físic en el que es troba l'element (gasos nobles) o bé per la falta de patrons adequats deguts a la inestabilitat o la baixa abundància relativa del element, com per exemple el tecneci.

La XRF s'utilitza per determinar la composició elemental de diferents materials, és per això que es considera una eina fonamental en la identificació de residus.

3.1.2. Principis de la tècnica

Els raigs X es defineixen com una radiació electromagnètica de longitud d'ona compresa entre 10^{-5} Å fins al voltant de 100 Å, encara que la espectroscòpia de raig X normalment utilitza només longituds d'ones de 0,1 a 25 Å.

La tècnica es basa en l'estudi de les emissions secundàries o fluorescents de radiació X provocades per l'absorció fotoelèctrica específica de cada element de la mostra.

Quan un fotó altament energètic provinent d'una radiació de raig X interactua amb l'àtom, un electró de les capes internes de l'àtom és expulsat. Part de l'energia del fotó incident s'utilitza per trencar l'energia d'enllaç del electró i la resta serveix per accelerar aquest electró expulsant-lo. Després de que l'electró sigui expulsat, el ió format queda en un estat excitat i inestable. Per restablir l'estabilitat i tornar a l'estat fonamental, els electrons de les capes superiors adjacents omplen l'espai vacant passant de capes de més energia a capes amb menor energia. Aquest fet provoca que la diferència d'energia s'emeti en forma de radiació de raig X donant lloc a la fluorescència de raig X, com es pot observar esquemàticament en la Figura 3. Després d'un breu període on es duen a terme aquestes transicions electròniques característiques per a cada tipus d'àtom, el ió torna a l'estat fonamental.

La radiació secundària depèn de la diferència d'energia entre els orbitals electrònics implicats i és característica per a cada element, independentment del seu estat físic i químic, ja que les transicions responsables d'aquesta radiació s'efectuen amb electrons que no intervenen en l'enllaç. La intensitat està directament relacionada amb la concentració de l'element en la mostra, el que comporta que es puguin realitzar estudis quantitius.

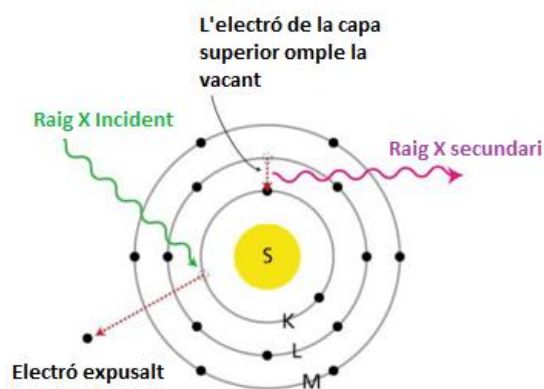


Fig.3: Representació del procés de fluorescència

3.1.3. Nomenclatures [8]

En l'espectroscòpia de raig X, s'utilitza una nomenclatura especial per identificar les diferents transicions permeses. Aquesta nomenclatura ha estat en ús des de 1920 i es denomina notació de Siegbahn. Aquesta notació pot ocasionar confusió, per això la IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) va proposar en 1991 una nova nomenclatura més sistemàtica.

Les dues notacions coincideixen en l'assignació de les diferents capes electròniques. Ambdues segueixen la designació de Barkla, segons la qual s'anomena K a la capa $n=1$, L per a $n=2$, M per a $n=3$ i així successivament. Les subcapes es senyalen en números romans per a la notació Siegbahn i en números aràbics per la IUPAC. La Taula 1 expressa la correspondència entre el nivell característic de fluorescència de raig X i la configuració electrònica pertinent.

La principal diferència entre les dues nomenclatures és que la IUPAC especifica la subcapa inicial i final de la transició, mentre que la notació Siegbahn utilitza diferents lletres gregues en ordre alfabètic per indicar que la transició s'efectua cap al següent número quàntic principal mentre que el número que acompanya la lletra grega es refereix a la intensitat relativa de la radiació, sent 1 la més intensa. En la Taula 2 es comparen les dues nomenclatures.

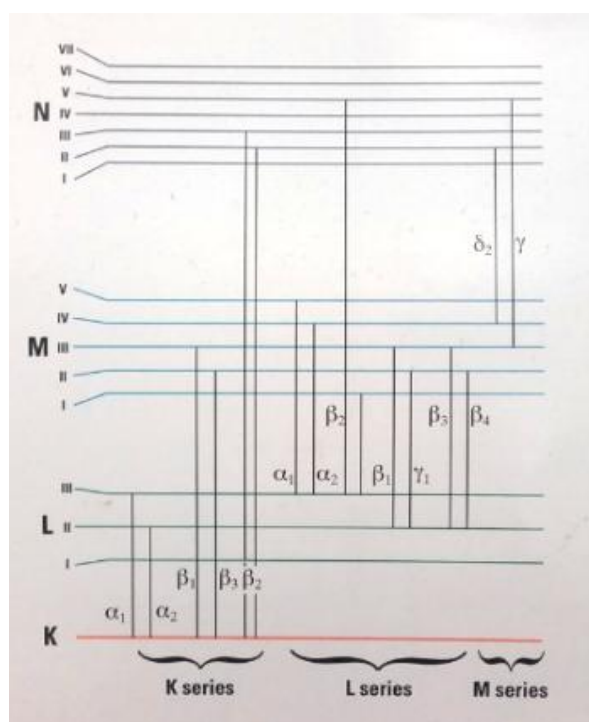
Taula 1: Relació entre els nivells del diagrama de raig X i la configuració electrònica [12]

Nivell	Configuració electrònica	Nivell	Configuració electrònica	Nivell	Configuració electrònica
K	$1s^{-1}$	N ₁	$4s^{-1}$	O ₁	$5s^{-1}$
L ₁	$2s^{-1}$	N ₂	$4p^{-1}_{1/2}$	O ₂	$5p^{-1}_{1/2}$
L ₂	$2p^{-1}_{1/2}$	N ₃	$4p^{-1}_{3/2}$	O ₃	$5p^{-1}_{3/2}$
L ₃	$2p^{-1}_{3/2}$	N ₄	$4d^{-1}_{3/2}$	O ₄	$5d^{-1}_{3/2}$
M ₁	$3s^{-1}$	N ₅	$4d^{-1}_{5/2}$	O ₅	$5d^{-1}_{5/2}$
M ₂	$3p^{-1}_{1/2}$	N ₆	$4f^{-1}_{5/2}$	O ₆	$5f^{-1}_{5/2}$
M ₃	$3p^{-1}_{3/2}$	N ₇	$4f^{-1}_{7/2}$	O ₇	$5f^{-1}_{7/2}$
M ₄	$3d^{-1}_{3/2}$				
M ₅	$3d^{-1}_{5/2}$				

Taula 2: Relació entre nomenclatura Siegbahn i IUPAC per a la notació de les línies del diagrama de raig X [12]

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	K-L ₃	$L\alpha_1$	L ₃ -M ₅	$L\gamma_1$	L ₂ -N ₄	$M\alpha_1$	M ₅ -N ₇
$K\alpha_2$	K-L ₂	$L\alpha_2$	L ₃ -M ₄	$L\gamma_2$	L ₁ -N ₂	$M\alpha_2$	M ₅ -N ₆
$K\beta_1$	K-M ₃	$L\beta_1$	L ₂ -M ₄	$L\gamma_3$	L ₁ -N ₃	$M\beta$	M ₄ -N ₆
$K\beta_2^1$	K-N ₃	$L\beta_2$	L ₃ -N ₅	$L\gamma_4$	L ₁ -O ₃	$M\gamma$	M ₃ -N ₅
$K\beta_2^{11}$	K-N ₂	$L\beta_3$	L ₁ -M ₃	$L\gamma_4'$	L ₁ -O ₂	$M\zeta$	M _{4,5} -N _{2,3}
$K\beta_3$	K-M ₂	$L\beta_4$	L ₁ -M ₂	$L\gamma_5$	L ₂ -N ₁		
$K\beta_4^1$	K-N ₅	$L\beta_5$	L ₃ -O _{4,5}	$L\gamma_6$	L ₂ -O ₄		
$K\beta_4^{11}$	K-N ₄	$L\beta_6$	L ₃ -N ₁	$L\gamma_8$	L ₂ -O ₁		
$K\beta_{4X}$	K-N ₄	$L\beta_7$	L ₃ -O ₁	$L\gamma_8'$	L ₂ -N ₆₍₇₎		
$K\beta_5^1$	K-M ₅	$L\beta_7'$	L ₃ -N _{6,7}	$L\eta$	L ₂ -M ₁		
$K\beta_5^{11}$	K-M ₄	$L\beta_9$	L ₁ -M ₅	$L\iota$	L ₃ -M ₁		
		$L\beta_{10}$	L ₁ -M ₄	$L\varsigma$	L ₃ -M ₃		
		$L\beta_{15}$	L ₃ -N ₄	$L\tau$	L ₃ -M ₂		
		$L\beta_{17}$	L ₂ -M ₃	$L\nu$	L ₃ -N _{6,7}		
				$L\nu$	L ₂ -N ₆₍₇₎		

A continuació, en la Figura 4 es presenta un diagrama que representa les transicions més comunes que produeixen raig X seguint les següents regles de selecció :



Regles de selecció

$$\Delta n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0 \text{ o } \pm 1$$

Fig.4: Transicions més representatives de raig X

3.1.4. Instruments de fluorescència de raig X [11]

Existeixen diferents instruments que es basen en la fluorescència de raig X. Tots els instruments consten dels mateixos components: una font de raig X, filtres per als feixos de raig X, monocromadors que dispersen la longitud d'ona, detectors de raig X i processadors de senyal. Segons com siguin aquests components, els instruments es poden classificar en tres tipus:

- Dispersius de longitud d'ona (WD)
- Dispersius d'energia (ED)
- No dispersius

S'aprofundeix sobre l'instrument dispersiu de longitud d'ona ja que és el model amb el que s'ha realitzat la part experimental.

3.1.5. Funcionament instrument de WDXRF [11], [14]

Amb els instruments de WDXRF(Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence) es poden realitzar anàlisis elementals de rutina en mostres sòlides, en pols, pastoses i líquides. En la Figura 5 es pot veure un esquema del instrument utilitzat.

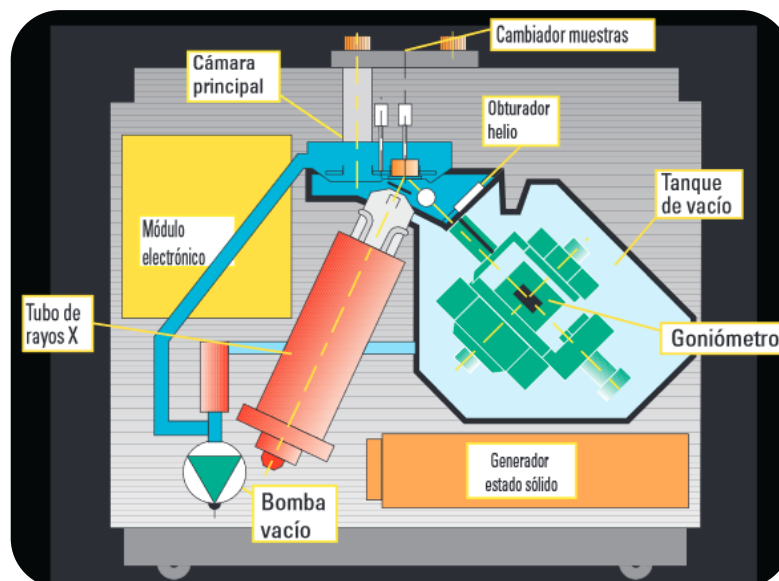


Fig.5: Esquema del instrument de WDXRF utilitzat en el laboratori de la incineradora de Constantí

L'equip està format per:

- Generador d'alt voltatge per al tub de raig X.
- Tub de raig X amb sistema de refrigeració.
- Càmera primària on es carreguen les mostres en la posició d'anàlisi.
- Càmera d'anàlisi en la qual els raig X exciten la mostra, on el filtre primari actua sobre els raig X i on està situada la màscara el·líptica que enfoca el feix secundari.

- Càmera del goniòmetre per efectuar posicionaments del cristall i del detector amb precisió.
- Bomba de buit per eliminar vapors.
- Magatzem de mostres.

El goniòmetre, representat en la Figura 6, està constituït per cristalls, un col·limador i un sistema de detecció amb dos detectors instal·lats: un comptador proporcional de flux de gasos (FPC) utilitzat per elements lleugers i un comptador de centelleig per elements més pesats.

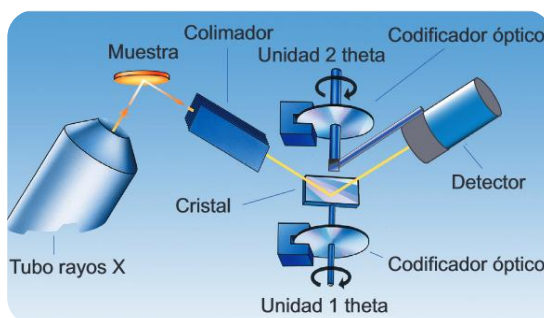


Fig.6: Representació de la càmera del goniòmetre

L'espectròmetre funciona de la següent manera, una mostra es irradiada amb un raig d'alta energia des d'un tub de raig X de manera controlada. Mitjançant un tub de raig X es produeix el raig que topa amb la mostra per la part inferior i fa que aquesta emeti radiació de fluorescència de raig X característica per a cada element present en la mostra.

El raig secundari es enviat a un sistema de dispersió anomenat goniòmetre. Aquest sistema produeix un espectre de línies característic en relació amb els elements continguts en la mostra, les diferents energies del espectre de fluorescència X són difractades per un cristall i després captades a través d'un detector proporcional de gas o per un comptador de centelleig.

El raig primari es genera en un tub de raig X. Els electrons produïts en un càtode calent són accelerats cap a un ànode metàl·lic per un potencial, es produeix una col·lisió entre els electrons del feix i els àtoms del ànode. En cada col·lisió, l'electró es desaccelera i es produeix un fotó d'energia de raig X. L'energia del fotó serà igual a la diferència entre l'energia cinètica de l'electró abans i després de la col·lisió. Normalment, els electrons del feix es desacceleren amb una sèrie de col·lisions, sent l'energia de cada col·lisió diferent a l'anterior. L'energia dels fotons de raig X emesos varia de forma contínua en un interval. La màxima energia del fotó correspon a la desacceleració espontània de l'electró en una sola col·lisió.

Quan s'utilitza un tub de raig X com a font del raig primari, el potencial de treball (V) ha de ser suficientment gran per a que la longitud d'ona límit (λ_0) sigui més

petita que la discontinuïtat d'absorció de l'element. En altres paraules, s'ha de treballar a un potencial de treball que asseguri la producció de fotons amb energia superior a la necessària per al fenomen d'absorció. Es pot calcular aquest potencial de treball utilitzant la llei de *Duane-Hunt* (Eq: 3.1). L'energia màxima del fotó que es genera correspon a la desacceleració total i instantània de l'electró en una sola col·lisió i per tant el producte del potencial d'acceleració i la càrrega de l'electró és igual a la energia cinètica de tots els electrons del feix. En l'annex 8.1 es poden trobar les longituds d'ona i les energies associades a les transicions de la sèrie K característiques del clor, brom i iode [1] en la Taula 26.

$$E_c = h\nu_o = \frac{hc}{\lambda_o} = Ve \quad (3.1)$$

Quan les constants es substitueixen per els valors numèrics, l'equació queda definida de la següent manera on λ_o està en àngstroms i el potencial en volts.

$$\lambda_o = 12.398/V$$

3.1.6. Preparació de mostres i realització de la mesura

Hi ha 4 maneres diferents de preparar la mostra segons el seu aspecte i les característiques físiques que presenta:

- **Mostres sòlides:** si presenta una superfície llisa i homogènia, s'introdueix directament al portamostres de l'equip amb un *cassette* de pastilla.
- **Mostres en pols:** s'ha d'homogeneïtzar en un morter fins a una mida de gra inferior a 60 μm (es controla amb un tamís) i es realitza una pastilla amb cera, com la de la Figura 7, seguint la proporció 4 grams de mostra per cada gram de cera. Es barreja amb un agitador mecànic i es premsa amb una pressió de 10-14 tones. La pastilla es situa directament al portamostres amb un *cassette* de pastilla.
- **Mostres líquides homogènies:** s'analitzen en cubeta de líquids. En la base de la cubeta es col·loca un film que subjecta la mostra i permet el pas dels raigs X. S'utilitzen dos tipus diferents de films; el Film Mylar que s'utilitza en la majoria de mostres i té una espessor de 3.5 μm , i el Film Prolene amb una espessor de 4 μm , que s'utilitza en mostres bàsiques, amb $\text{Ph} > 12$. El material necessari per realitzar la cubeta es pot observar en la Figura 8.



Fig.7: Pastilla de cera



Fig.8: Material per preparar
les cubetes de líquids

La cubeta s'omple amb 4 grams de mostra i es tanca amb la tapa. A continuació, després de comprovar que no perd, es col·loca la cubeta dins del *cassette* de cubeta que centra i fixa la mostra i es tanca amb la tapa del *cassette* per tal de poder col·locar-lo en el magatzem de mostres.

- **Mostres líquides pastoses o heterogènies:** s'analitzen en cubeta de líquids. Es realitza una farineta amb pols de cel·lulosa microcristalina, 4 grams de mostra i 2 grams de cel·lulosa per tal de poder homogeneïtzar la mostra. S'introdueix tota la farineta a la cubeta i es procedeix de la mateixa manera que amb les mostres líquides homogènies.

La mesura es realitza en un medi d'heli si s'utilitza cubeta de líquids o en buit si és en pastilla, els dos tipus de *cassette* es troben en la Figura 9. S'utilitza el programa OXSAS per controlar l'equip i el programa OptiQuant per l'obtenció de resultats. Cal destacar que en el programa de quantificació s'apliquen correccions establertes segons el tipus de matriu.



Fig.9: *Cassette* de cubeta (a l'esquerra) i *cassette* de pastilla (a la dreta)

3.1.7. Comparació amb altres tècniques

La tècnica XRF presenta una sèrie d'avantatges respecte a altres tècniques de determinació:

- Mínima o cap preparació de la mostra.
- Anàlisi no destructiu.
- Interval d'elements i de concentració elevat.
- Sense química humida: no utilitza àcids ni reactius.
- Anàlisi de tot tipus de mostra: sòlids, líquids, pols, etc.
- Rapidesa: anàlisis en minuts.
- Fàcil d'utilitzar.

Però comporta una sèrie de desavantatges:

- Cost de l'equip molt elevat.
- Poc sensible: a partir de 100 ppm.
- No serveix per determinar elements lleugers, hi ha competència amb l'emissió d'Auger¹.

3.2. Cartutxos [13]

3.2.1. Ús comercial

Els cartutxos Dionex On Guard II Cartridges de la marca Thermo Fisher Scientific Inc. es venen com accessoris d'un sol ús de sistemes de pretractament de mostres per a cromatografies. El seu ús està dissenyat per resoldre diferents problemes de les cromatografies iòniques i es poden utilitzar per:

- Facilitar les separacions.
- Augmentar el temps de vida de les columnes.
- Eliminar les interferències provocades per les matrius.
- Aconseguir reproductibilitat en determinacions de matrius concentrades a nivells de traces.

Els cartutxos es poden utilitzar individualment o en sèrie depenent del tipus d'interferència que es vulgui eliminar/captar de la matriu.

3.2.2. Tipologia de cartutx

Hi ha 7 funcionalitats diferents en la gama de cartutxos Dionex On Guard II. A continuació es descriuen els tres tipus de cartutxos que s'han utilitzat en l'estudi:

- El cartutx Dionex OnGuard II Ag està format per una resina d'estirè sulfonat en forma iònica amb el catió Ag^+ . Es troba en una mida de 1,0cc i mitjançant un procés de precipitació elimina clorurs, bromurs i iodurs de la matriu. Segons el manual del producte, també pot eliminar altres espècies com AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , CN^- , MoO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SeO_3^{2-} , SeCN^- , SO_3^- , S^{2-} , SCN^- i WO_4^{2-} per precipitació. La seva capacitat es troba entre 2,0-2,2 meq/cartutx.
- El cartutx Dionex On Guard II Ag/H és un cartutx de mida 2,5cc, compost per dues capes separades per un filtre. La primera capa consisteix en el mateix material que el cartutx de Ag anteriorment explicat, la segona capa conté una resina sulfonada de poliestirè en forma d'hidrogen la qual presenta una gran selectivitat per cations polivalents. Aquesta disposició de les capes és deguda a que la segona capa és capaç de captar cations de plata que poden haver travessat el filtre i així protegir la columna. La utilització d'aquest cartutx en comptes de dos cartutxos en sèrie presenta l'avantatge d'augmentar la capacitat de la capa de plata. La seva capacitat

¹ Emissió Auger: La relaxació del ió excitat es dona emeten un electró en comptes de radiació.

és de 4,5 meq/cartutx per a la primera capa i de 0,8 meq/cartutx per a la segona.

Aquests dos tipus de cartutxos són els anomenats cartutxos inorgànics al llarg d'aquest treball. Són utilitzats amb la finalitat de captar les tres espècies d'halogenurs provinents de sals inorgàniques.

- El cartutx Dionex OnGuard II RP, disponible en les dues mides, està format per una resina macroporosa de divinilbenzè que posseeix una elevada selectivitat per substàncies hidrofòbiques. Aquest cartutx està dissenyat per eliminar surfactants, hidrocarburs, àcids carboxílics amb un pes molecular elevat, colorants aromàtics i lípids.

Aquest últim cartutx s'anomena cartutx orgànic al llarg del treball i encara que el seu ús no està descrit per eliminar tot tipus de matèria orgànica, es vol utilitzar amb la finalitat de poder captar tot tipus de substàncies orgàniques halogenades.

A continuació es poden observar els cartutxos utilitzats en la Figura 10 i les seves característiques generals en la Taula 3.



Fig.10: Imatge dels cartutxos utilitzats en aquest treball

Taula 3: Característiques generals dels cartutxos Dionex On Guard II que es disposa

Cartutx	Mida	Capacitat (meq/cartutx)	Mode d'utilització	pH estable	Usos comuns
Dionex OnGuard II Ag	1,0 cc	2,0	Precipitació	0-14	Eliminar halurs
Dionex OnGuard II Ag/H	2,5 cc	4,6 Ag 0,8 H	Precipitació	0-14	Eliminar Cl ⁻ , Br ⁻ i I ⁻ Eliminar terres alcalines i metalls de transició Ajustar el pH en mostres bàsiques
Dionex OnGuard II RP	1,0 cc	0,3 g resina	Adsorció	0-14	Eliminar surfactants, àcids carboxílics amb PM alts, colorants aromàtics
	2,5 cc	0,75 g resina			

3.2.3. Química associada

La selectivitat que presenta cada cartutx per una sèrie d'espècies està condicionada per la composició de la resina que forma el cartutx. En la Figura 11 es poden observar les estructures amb els diferents grups funcionals que componen cada tipus de resina.

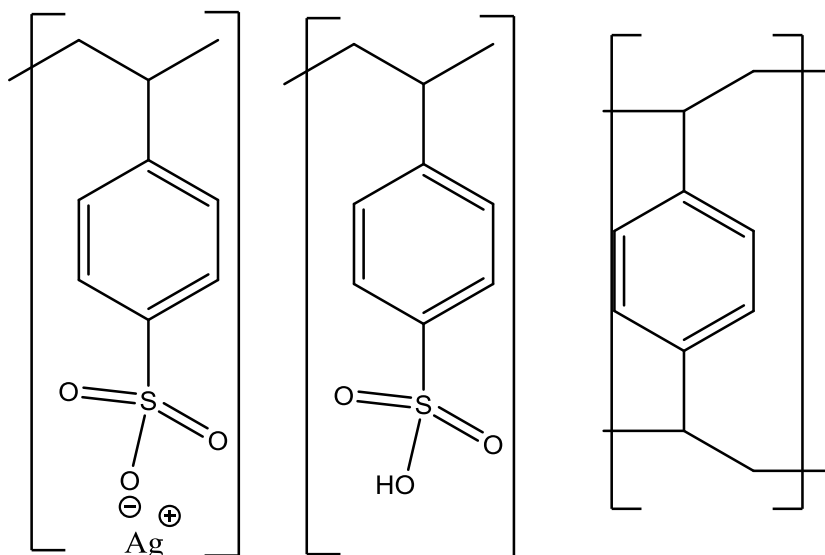
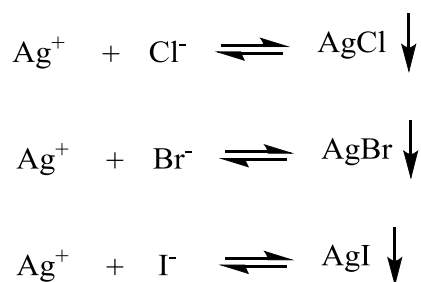


Fig.11: Unitats repetitives de les diferents resines, d'esquerra a dreta: cartutx Ag i capa superior cartutx Ag/H, capa inferior cartutx Ag/H i per últim cartutx RP

Els cartutxos inorgànics es basen en la reacció de precipitació que té lloc a la capa on hi ha disponibles els cations Ag^+ . En el cas de la captació d'halogenurs, les reaccions que tenen lloc són les següents:



En la capa inferior del cartutx inorgànic Ag/H, el protó del àcid sulfònic és el que pot intercanviar-se amb diferents cations captant així possibles cations Ag^+ que es puguin despendre de la capa superior.

El cartutx orgànic es basa en interaccions π - π entre el divinilbenzè i la substància que es vol adsorbir. Entre les substàncies que puguin formar aquesta interacció hi ha les aromàtiques o insaturades.

4. Pla de treball

4.1. Llistat de reactius utilitzats

- **Clorur sòdic [4]**

Casa: Merck

Prod: 106404.0500

Fórmula: NaCl

Puresa: $\geq 99,5 \%$

PM: 58.44 g/mol

Punt ebullició: 1.461 °C

Densitat: 217g/cm³ (20°C)

Solubilitat: 358 g/L (20°C)

Emmagatzemar entre 5-30 °C

- **Bromur de sodi [10]**

Casa: Fluka (Sigma Aldrich)

Prod: 220345

Fórmula: NaBr

Puresa: $\geq 99\%$

PM: 102,89 g/mol

Punt ebullició: 1.393 °C

Solubilitat: 905 g/L (20°C)

- **Iodur de potassi [10]**

Casa: Fluka (Sigma Aldrich)

Prod: 30315

Fórmula: KI

Puresa: $\geq 99,5\%$

PM: 166,0 g/mol

Punt ebullició: 1.330°C

Densitat: 3,130 g/cm³

Solubilitat: 1,440 g/L (20°C)



Presenta toxicitat aguda, irritació cutània i ocular

Consells H302, H315, H319, R22, R36/38

- **Diclorometà estabilitzat amb etanol [5]**

Casa: PROLABO

Prod: 23354.292

Fórmula: CH₂Cl₂



R: 40
S: 23-24/25-36/37
H: H351 H319 H315 H336
P: P201 P281 P308+P313
Atención



Puresa (sobre substància anhidre): $\geq 99,5\%$

PM: 84,93 g/mol

Punt ebullició: 39,8 °C

Densitat: 1,322 g/cm³

- **Metanol**

Formula: CH₃OH

Puresa: $\geq \%$

PM: 32 g/mol

Punt ebullició: 65 °C

Densitat: 0,79 g/cm³

Fàcilment inflamable, consells P210,P233,P240,P241,P242,P501

Molt tòxic, ja sigui per contacte cutani (s'absorbeix) o ingestió



- **Etanol absolut [7]**

Casa: Panreac

Prod: 121086

Fórmula: CH₃CH₂OH

Puresa: $\geq 99,8\%$

PM: 46,07 g/mol

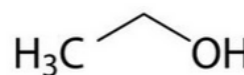
Punt ebullició: 78,5 °C

Densitat: 0,789-0,790 g/cm³

Fàcilment inflamable, consells P210,P233,P240,P241,P242,P501,R11,S16,S7

Primers auxilis: Contacte amb pell i ulls, netejar amb abundant aigua; ingestió, beure aigua abundant i provocar el vòmit; i en cas de pèrdua de coneixement no provocar el vòmit ni beure.

Mitjans d'extinció: aigua, CO₂, espuma resistent al alcohol o pols seca.



- **2-propanol [7]**

Casa: Panreac

Prod: 131090

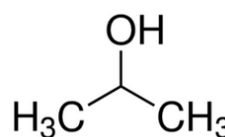
Fórmula: CH₃CHOHCH₃

Puresa: $\geq 99,8\%$

PM: 60,1 g/mol

Punt ebullició: 81-83°C

Densitat: 0,784-0,786 g/cm³



Inflamable, tòxic, irritant ocular i de vies respiratòries i nociu en cas d'inhalació.

- **Hexà [6]**

Casa: J.T.Baker

Prod: 8668

Fórmula: C_6H_{14}

Puresa: $\geq 99\%$

PM: 86,18 g/mol

Punt ebullició: 69 °C

Densitat: 0,659 g/cm³

Nociu, inflamable, neurotòxic, efecte narcòtic i irritable.



R: 11-38-48/20-62-65-67-51/53

S: 9-16-29-33-36/37-61-62

H: H225 H361f H304 H373 H315 H336 H411

P: P201 P210 P243 P281 P273 P301+P331

P302+P352 P304+P340 P309+P310

Danger

Les frases de **Risc** i **Seguretat**[9], els consells de **Prudència** i les indicacions de perill (**H**) de tots aquests reactius es troben descrites en l'annex 8.2.

4.2. Descripció dels assajos

Per tal de desenvolupar el nou mètode, s'avaluen una sèrie de paràmetres a partir de la realització d'assajos que es poden classificar en:

- Capacitat màxima del cartutx
- Competència entre halogenurs
- Factors que poden influir
- Recuperació del cartutx
- Mostres reals
- Comprovació de la utilitat del cartutx orgànic
- Barreja d'halogenurs orgànics i inorgànics
- Metanol en diferents concentracions com a dissolvent

La realització de cada tipus d'assaig es descriu a continuació, però la metodologia que es segueix en tots ells és la mateixa. Primerament es realitza una mesura en el XRF de la mostra que es vol filtrar, per tal de comprovar si la concentració és adequada o és necessita una dilució. Seguidament s'ha de condicionar el cartutx a utilitzar abans de filtrar la mostra. Per realitzar aquest procés de condicionament es segueixen els paràmetres descrits en la Taula 4. Finalment, un cop s'ha condicionat el cartutx amb el reactiu adequat, es comença a fer passar la mostra pel cartutx i, descartant el volum inicial necessari (última columna Taula 4), es recull la part filtrada per tal de fer la mesura amb el XRF.

En tots els casos es treballa amb mostres o dissolucions líquides, per la qual cosa, per realitzar la mesura al XRF s'utilitzen cubetes de líquids i un ambient d'heli. L'únic que pot variar d'un assaig a un altre és la correcció utilitzada pel programa de quantificació, la qual dependrà del dissolvent emprat.

Un cop obtinguts els resultats, es comparen i es realitzen els càlculs pertinents per a cada espècie d'estudi, a partir dels quals es construeix una hipòtesis raonada sobre el

que ha pogut succeir dins del cartutx. Els resultats obtinguts del XRF són sempre en forma de % en pes per cada element. S'obtenen a partir d'una fitxa resum que inclou totes les dades corresponents al anàlisi; en quin ambient s'ha realitzar la mesura, el dia i l'hora exactes, la correcció aplicada o fins i tot, el tipus de film que s'ha fet servir per preparar la cubeta. Un exemple de fitxa resum es pot trobar en l'annex 8.3.

Taula 4: Procediment de condicionament dels cartutxos

Tipus de cartutx	Reactiu de condicionament	Volum (mL)	Velocitat màx. (mL/min)	Volum inicial de mostra a descartar (mL)
Dionex On Guard II Ag/H 2,5 cc	Aigua ultrapura	15	2	6
Dionex On Guard II Ag 1,0 cc	Aigua ultrapura	10	2	3
Dionex On Guard II RP 2,5 cc	1. Metanol 2. Aigua ultrapura	1. 10 2. 15	4	6
Dionex On Guard II RP 1,0 cc	1. Metanol 2. Aigua ultrapura	1. 5 2. 10	4	3

4.2.1. Assaig capacitat màxima del cartutx

Aquest tipus d'assaig es realitza als cartutxos inorgànics. No s'aplica al cartutx orgànic pel fet que, la substància absorbida varia d'una mostra a una altra fent variar la capacitat màxima del cartutx. Ara bé, en el cartutx inorgànic, l'espècie captada és sempre la mateixa, halogenurs, independentment de la sal inorgànica que hi hagi present en la mostra.

El manual dels cartutxos proporciona la capacitat màxima de cada cartutx. Tot i així, es realitza aquest tipus d'assaig per comprovar aquest valor.

A partir de la capacitat teòrica de mil·liequivalents per cartutx, es calcula la quantitat de mil·ligrams de cada espècie que pot suportar el cartutx. En l'apartat 4.3.1 de càlculs es pot trobar un exemple.

El resultat d'aquests càlculs queda reflectit en la Taula 5. S'ha de ressaltar que com més gran és la espècie, més quantitat teòrica pot absorbir ja que el seu pes atòmic és superior i la quantitat d'equivalents és la mateixa per a totes les espècies.

Taula 5: Quantitat teòrica màxima de cada espècie per a cada cartutx inorgànic

Tipus de Cartutx	Mida	Capacitat teòrica (meq/cartutx)	mg màx. teòrics de Cl	mg màx. teòrics de Br	mg màx. teòrics de I
Dionex On Guard II Ag/H	2,5 cc	4,6	163,1	367,6	583,8
Dionex On Guard II Ag	1,0 cc	2,0	70,9	159,8	253,8

A partir d'aquestes quantitats teòriques, es preparen dues solucions individuals de cada halogenur a partir de la sal corresponent, una amb un 10% superior a aquest límit i una altra un 10% inferior. Les sals de les que es disposa són NaCl, NaBr i KI.

A continuació es realitza la mesura amb el XRF de cada solució sense filtrar. Un cop obtinguts els resultats, es preparen els cartutxos com s'ha indicat en la Taula 4 i es procedeix a filtrar la solució, un total de 10 ml, dels quals els primers 6 ml són descartats i els últims 4 són els que es recullen en la cubeta de líquids per mesurar-los amb el XRF.

Visualment es pot anar seguint el procés de precipitació. A mesura que es va introduint la mostra, es comença a veure la formació en la part superior d'un precipitat amb una tonalitat característica per a cada tipus d'halogenur. L'halogenur introduït descendeix pel cartutx fins que troba un ió de plata per poder-hi reaccionar i així formar el precipitat. Un cop l'halogenur que s'introdueix per la part superior recorre tot el cartutx en direcció descendent i l'únic que troba és el precipitat format, aquest halogenur és eluït del cartutx. En la Figura 11 es presenten les quatre etapes diferents de la utilització del cartutx i la comparativa visual entre els tons dels precipitats formats per clorurs i bromurs.

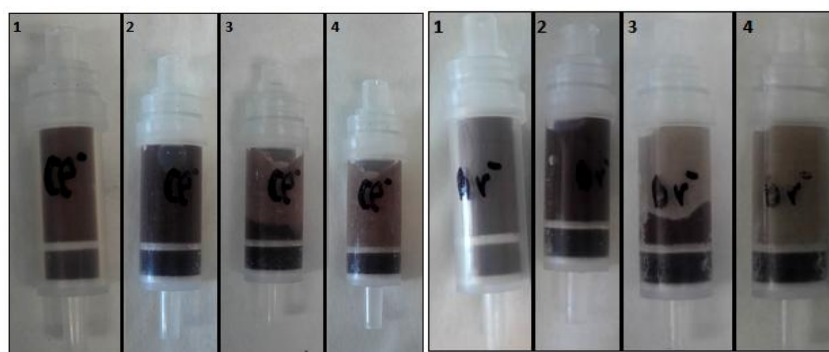


Fig.11: Cartutxos d'assaig capacitat màxima de Cl^- (dreta) i de Br^- (esquerra).

1: Inicial 2: Final condicionament 3: Inici obtenció mostra 4: Final obtenció mostra

4.2.2. Assaig competència entre halogenurs

Per avaluar la competència entre halogenurs es realitzen 4 assajos. La competència entre els clorurs i bromurs, i entre clorurs i iodurs s'avalua amb el cartutx inorgànic de 2,5cc, mentre que, la competència entre bromurs i iodurs i la dels tres halogenurs alhora es realitzen amb el cartutx inorgànic de 1,0cc per falta de cartutxos de 2,5cc.

Es preparen tres solucions mares aquoses independents de cada halogenur a partir de les sals corresponents, de tal manera que continguin el doble de concentració respecte a la capacitat màxima de cada cartutx, trobada en els assajos anteriors.

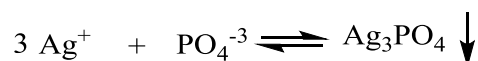
Es preparen les diferents combinacions utilitzant la mateixa quantitat de cada solució mare per tal de que al combinar dues solucions, la solució mare es dilueixi a la meitat i per tant s'aconsegueixin solucions amb la concentració màxima de cada halogenur. Així, es força a que el cartutx només capti l'halogenur pel qual presenta més afinitat, ja que si no s'arribés a la capacitat màxima, no es podria avaluar la competència entre halogenurs, ja que els captaria tots.

S'analitza la solució preparada abans i després de filtrar, realitzant dues rèpliques de cadascuna.

4.2.3. Factors que poden influir

- **Competència PO_4^{3-}**

Segons la bibliografia del cartutx [13], l'espècie fosfat també pot ser afí al cartutx i per tant provocar una competència amb els halogenurs. La presència de fosfats pot provocar la precipitació del fosfat de plata, tal com indica la següent reacció:



Es realitza la següent anàlisi per tal de verificar si realment el cartutx capta fosfats o els elueix. S'utilitza el cartutx inorgànic de 2,5cc i es disposa d'una solució patró de 1.000 ppm de fosfats.

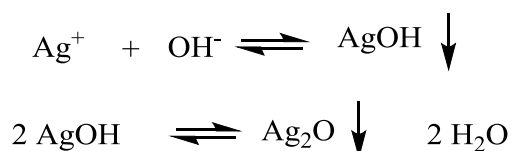
Es calcula el límit teòric de fosfats segons la capacitat descrita del cartutx. El cartutx hauria de poder captar fins a 145,62 mg PO_4^{3-} .

Amb la solució patró que es disposa, s'haurien de filtrar 145 ml teòricament per arribar a la capacitat màxima. A la pràctica, després de mesurar la mostra sense filtrar i de condicionar el cartutx, es fan passar 66 ml de mostra, recollint i mesurant els últims 4 ml.

Segons el resultat obtingut, es continua filtrant mostra fins arribar als 145 ml, si a la mostra filtrada no apareixen fòsfors o bé es comprova que realment el cartutx ha retingut PO_4^{3-} fins al punt de saturar-se, fent passar una solució de Cl^- inferior al màxim de capacitat del cartutx.

- **pH extrems**

Un altre factor a analitzar és l'efecte que poden ocasionar solucions amb pH bàsics. Els cations Ag^+ del cartutx poden reaccionar amb OH^- tenint lloc les següents reaccions i per tant, entrar el OH^- en competició amb els halogenurs:



Per aconseguir pH extrems, es prepara una solució aquosa al voltant de la capacitat màxima del cartutx inorgànic 2,5cc per a clorurs (1,37%) i se l'acidifica per una banda amb HNO_3 i per una altra se li afegeix NaOH per tal d'aconseguir un pH bàsic.

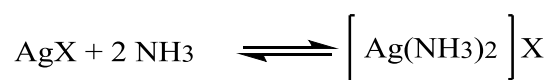
Es realitzen dues rèpliques per a cada anàlisi i s'utilitza el cartutx inorgànic de 2,5cc. A partir dels resultats, es calculen les capacitats màximes del cartutx per als clorurs per tal de comprovar si el pH de la mostra pot fer-les variar.

4.2.4. Recuperació del cartutx inorgànic amb NH_3

Es planteja l'opció de poder recuperar el cartutx inorgànic després de la seva utilització per tal de minimitzar el cost econòmic de l'anàlisi.

Un cop utilitzat el cartutx, s'ha format en el seu interior el precipitat corresponent al halogenur que s'hagi fet passar. Per tal de recuperar el cartutx, es pensa una manera de solubilitzar aquest precipitat per tal de poder eluir posteriorment l'halogenur en forma iònica i tornar a introduir ions Ag^+ en l'interior del cartutx, per tal de tornar a formar el precipitat amb els pròxims halogenurs que es facin passar.

L'opció que es pensa és en fer passar amoníac diluït per tal de solubilitzar el precipitat de plata corresponent al formar-se el complex amb l'amoníac que segueix la següent reacció i posteriorment neutralitzar el cartutx amb aigua:



El cartutx utilitzat és el del assaig de la capacitat màxima per a clorurs del cartutx inorgànic de 1,0cc.

Es prepara una solució 0,9 M d'amoníac per tal de solubilitzar tot el precipitat del cartutx com s'indica en l'apartat de càlculs 4.3.2.

Es fan passar pel cartutx 5 ml d'aquesta dilució, els pròxims 4ml es recullen i s'analitzen en el XRF. En l'anàlisi es veu com a eluït el clor però també la plata. Es fa passar amoníac al 25% i es torna a mesurar veient que encara elueix més plata i clor. A continuació es neutralitza el cartutx amb 15 mL d'aigua ultrapura.

Com s'espera, si a continuació es fa passar una solució de NaCl al 1% Cl , primer 7 ml i després 4ml, el resultat és que els clorurs són eluïts per falta d'ions plata.

Per tal de poder recuperar el cartutx, s'hauria de poder disposar d'alguna sal de plata, com per exemple nitrat de plata, que pugui proporcionar al cartutx ions de plata després de la neutralització amb aigua ultrapura, per tal de restablir la funcionalitat del cartutx.

Per falta de recursos, no s'ha pogut realitzar aquesta part i es desestima la recuperació del cartutx. En el dia a dia del laboratori, no es disposa de temps suficient com per poder realitzar aquest tipus de recuperacions.

4.2.5. Mostres reals

S'analitzen un total de 8 mostres reals, cadascuna amb característiques i composicions diferents descrites en la Taula 6.

Aquestes mostres són totes líquides, com es pot veure en la Figura 12, encara que en algunes hi ha presents algunes partícules en suspensió. En aquests casos, es necessari centrifugar-les prèviament per tal de poder depreciar les partícules.

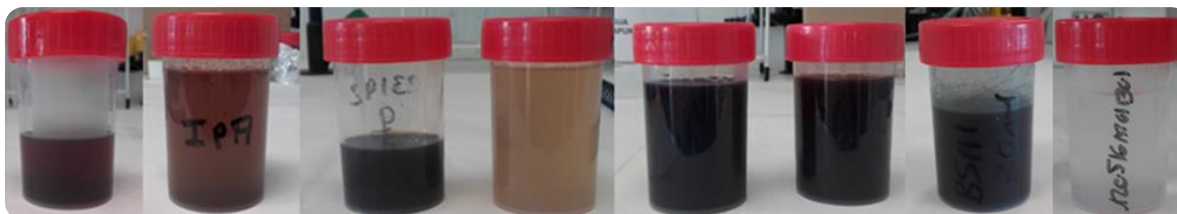


Fig.12: Conjunt de mostres reals utilitzades

Cal remarcar que totes aquestes mostres són residus industrials que desprenen tot tipus d'aromes i per tant, es necessari treballar sota un extractor.

Segons el tipus de mostra que s'espera i segons les dades de la Taula 6, es realitzen les dilucions pertinents per tal de poder utilitzar els cartutxos inorgànics i/o orgànics. Per realitzar les dilucions, es disposa de diferents dissolvents com hexà, 2-propanol, metanol, etanol o aigua ultra pura. Per escollir el dissolvent més adequat es fan prèvies proves de solubilitat. Un cop obtingudes les dilucions, es mesuren al XRF per duplicat i a continuació es realitza la filtració de la mostra utilitzant el cartutx més adequat, segons el que s'espera que contingui la mostra o bé s'utilitzen els cartutxos dels dos tipus, per tal de recolzar els resultats obtinguts. Es realitzen dues rèpliques de cada filtració.

Els resultats d'aquests assajos proporcionen una idea de la utilitat real de cada cartutx al tractar-se de mostres que han passat recentment pel laboratori.

S'han fet servir mostres amb diferents composicions i poders calorífics per tal de poder abordar diferents camps d'aplicació. En la majoria d'aquestes mostres no es disposa d'informació precisa sobre el seu contingut, només de suposicions realitzades a partir dels comportaments de reactivitat i les propietats que presenten.

Taula 6: Resum mostres reals

Mostra	Poder calorífic superior (kcal/kg)	Composició inicial	Observacions
M1	4.000-5.000	20,5 %Cl 0,028 %I	Es creu que és orgànica Matriu desconeguda
M2	2.200	2,7 %Cl 1,4 % I	Matriu isopropanol amb iode inorgànic
M3	6.000	25%Cl 0,0635% Br 0,0555% I	Es creu que hi ha CH ₂ Cl ₂
M4	250	5,5 %Cl 4.000ppm NH ₄ ⁺	Aigües àcides
M5	200	1,7 %Cl	Es creu de naturalesa inorgànica
M6	200	5%Cl	Es creu de naturalesa inorgànica
M7	2.500	1%Cl 0,062% I	Es creu de naturalesa inorgànica
M8	4.000	39%Cl	Contingut de CH ₂ Cl ₂ /EtOH

4.2.6. Comprovació de la utilitat del cartutx orgànic

Segons la química associada a aquest cartutx, els compostos orgànics saturats de cadena curta no interaccionen amb la resina del cartutx i per tant són eluïts.

Com el que es pretén aconseguir amb la utilització d'aquest cartutx és la retenció de qualsevol compost orgànic clorat i l'elució única dels halogenurs, es fa passar una dissolució que conté diclormetà, per tal de comprovar si realment no és captat pel cartutx orgànic i així descartar la utilitat d'aquest cartutx en aquest projecte.

A partir de la capacitat teòrica que presenta el cartutx orgànic respecte al CH₂Cl₂ calculada en la part 4.3.3 de càlculs, es prepara una dilució 1:50 i un altre 1:200 de CH₂Cl₂ emprant 2-propanol com a dissolvent i un altre 1:400 amb hexà. S'ha de tindre en compte que el CH₂Cl₂ és molt volàtil i per tant, s'ha de prendre les conseqüents precaucions en la seva preparació i determinació. Es realitzen aquestes dilucions amb dos tipus de dissolvents diferents per tal de comprovar el possible efecte que pot ocasionar en el medi segons la seva polaritat.

Com en els casos anteriors, es realitzen dues rèpliques per a la mesura de la dilució sense filtrar i filtrada.

Cal remarcar que el condicionament d'aquest cartutx varia respecte al del cartutx inorgànic i que visualment no s'observa cap canvi aparent, al contrari del que es pot observar en el cartutx inorgànic.

A partir dels resultats obtinguts, es pot provar la utilitat d'aquest tipus de cartutx per a la finalitat d'aquest treball.

4.2.7. Barreja d'halògens orgànics i inorgànics

Per comprovar si realment el cartutx inorgànic és capaç de diferenciar entre halògens inorgànics o orgànics, es realitzen dissolucions que continguin halògens dels dos tipus a partir de sals inorgàniques i CH_2Cl_2 .

El primer que cal fer és trobar un dissolvent miscible amb CH_2Cl_2 però que pugui solubilitzar alhora la màxima quantitat de sal inorgànica possible. Per trobar aquest dissolvent, es realitza una bateria de solucions saturades amb dissolvents alcohòlics com el metanol, etanol i 2-propanol per cada tipus de sal inorgànica.

Amb el dissolvent que contingui més concentració de sal dissolta, es preparen solucions de cada sal de tal manera que la concentració de cada halogenur no superi la capacitat màxima del cartutx. A partir d'aquestes solucions, s'extreuen dues alíquotes de 10 g cadascuna amb les que es preparen dues solucions diferents de 30 g, afegint en una 15 g de CH_2Cl_2 i en l'altra 0,3 g i la resta del dissolvent, per tal d'obtenir dues solucions amb presència del halogenur corresponent, una amb una concentració elevada de CH_2Cl_2 i l'altra amb una concentració de CH_2Cl_2 del mateix ordre que es troba l'halogenur en qüestió.

4.2.8. Metanol en diferents concentracions com a dissolvent

Després de l'assaig anterior, es necessita comprovar si el dissolvent en el que es troba la sal inorgànica pot influir en el funcionament del cartutx. Com és d'esperar, el canvi de dissolvent pot fer variar la capacitat del cartutx, ja que la solubilitat dels precipitats depenen del dissolvent en el que es troben.

S'estudia l'efecte del metanol al ser el dissolvent que presenta més similitud amb l'aigua per la grandària de les seves molècules però, sent alhora un dissolvent orgànic en el qual hi puguin estar dissolts halogenurs.

Es realitzen una sèrie de dissolucions amb diferents concentracions de metanol respecte a l'aigua, en les quals se li afegeix a totes un gram de bromur de sodi. A continuació es procedeix a mesurar cada solució abans i després de filtrar i es calcula la variació de capacitat màxima de bromurs per a cada concentració de metanol.

4.3. Càlculs

4.3.1. Càlcul de mil·ligrams de cada espècie que pot suportar el cartutx a partir de la capacitat teòrica

L'equació 4.1 mostra la conversió de mil·liequivalents a mil·ligrams d'una espècie concreta.

$$mg = \frac{meq \times P_A}{valència} \quad (4.1)$$

Un exemple d'aquest tipus de càlcul es pot observar en l'equació 4.2 la qual representa la capacitat màxima de clorurs del cartutx inorgànic de 2,5cc a partir de la capacitat teòrica del cartutx.

$$\frac{4,6 \text{ meq} \times 35,453 \text{ g Cl/mol}}{1} = 163,1 \text{ mg Cl} \quad (4.2)$$

4.3.2. Càlcul de molaritat teòrica d'amoníac necessària per la recuperació del cartutx inorgànic 1,0cc

Per calcular la concentració en la que es necessita l'amoníac per tal de que en 5 ml es pugui dissoldre tot el precipitat contingut en un cartutx inorgànic 1,0cc, es calcula a partir de la capacitat màxima que presenta el cartutx per qualsevol espècie la quantitat de mols de plata que hi ha continguts en el cartutx per tal de poder calcular la quantitat de mols d'amoníac que reaccionen seguint la reacció descrita en l'apartat 4.2.4. Aquests càlculs es troben a continuació en l'equació 4.3 i s'utilitza com a partida la capacitat màxima del bromur per aquest cartutx.

$$7 \text{ ml} \cdot \frac{25.000 \text{ mg Br}^-}{1.000 \text{ ml}} \cdot \frac{1 \text{ g Br}^-}{1000 \text{ Br}^-} \cdot \frac{1 \text{ mol Br}^-}{79,9 \text{ g Br}^-} \cdot \frac{1 \text{ mol Ag}^+}{1 \text{ mol Br}^-} \cdot \frac{2 \text{ mols NH}_3}{1 \text{ mol Ag}^+} \cdot \frac{1}{0,005 \text{ l}} = 0,87 \text{ M} \quad (4.3)$$

4.3.3. Càlcul capacitat màxima teòrica del cartutx orgànic per al CH₂Cl₂

Segons la capacitat descrita del cartutx orgànic de 0,3g, la molaritat màxima a la que es pot presentar el CH₂Cl₂ fent passar 11 ml pel cartutx és de 0,3 M com indica l'equació 4.4.

$$\frac{0,3 \text{ g}}{0,011 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ mol CH}_2\text{Cl}_2}{84,9 \text{ g CH}_2\text{Cl}_2} = 0,3 \text{ M} \quad (4.4)$$

4.4. Cost econòmic

A continuació es descriu el preu que pot albergar una anàlisi d'aquestes característiques en una determinada mostra. El cost de les anàlisis es desglossa següidament:

- Cost material analític (cubetes, guants, electre, heli, dissolvents...etc): 3,50 €
- Cost del personal: 4 €
- Cost manteniment espectròmetre: 3,5 €
- Cost espectròmetre (amortització): 3,1 €
- Cost cartutx inorgànic 1,0cc : 7,35€/cartutx

Considerant que es realitzen dues rèpliques per a cada mesura, el cost total acaba sent de 28,8€.

5. Resultats i discussió

5.1. Capacitat màxima del cartutx

En les Taules 7 i 8 s'observen els resultats obtinguts dels assajos de la capacitat màxima del cartutx Ag/H 2,5 cc i del cartutx Ag 1,0cc respectivament.

Taula7: Resultat assajos de capacitat màxima del cartutx inorgànic 2,5cc

Halur	Assaig respecte al límit	Residu No filtrat (% X ⁻)	Residu Filtrat (10ml) (% X ⁻)
Cl ⁻	10% inferior	1,27	0,008
	10% superior	1,53	0,400
Br ⁻	10% inferior	3,48	0,409
	10% superior	4,22	*
I ⁻	10% inferior	4,46	*
	10% superior	5,17	*

Taula 8: Resultat assajos de capacitat màxima del cartutx inorgànic 1,0cc

Halogenur	Assaig respecte al límit teòric	Residu No filtrat (% X ⁻)	Residu Filtrat (% X ⁻)
Cl ⁻	Igual al límit	0,877	0,0000 (7ml)
			0,6450 (11ml)
Br ⁻	20% inferior	1,26	0,0034 (11ml)
			0,3130 (15ml)
I ⁻	40% inferior	1,73	0,0028 (11ml)
			0,3370 (15 ml)

En el cas del cartutx inorgànic 2,5cc en els assajos que hi ha un * indica que es va formar una sobrepressió dins del cartutx que impossibilitava la filtració.

A partir d'aquests resultats, es calcula en cada cas els mil·ligrams que s'han fet passar pel cartutx a partir del percentatge en pes del halogenur en la mostra sense filtrar i de la quantitat de mil·lilitres que s'han filtrat.

A continuació es calculen els mil·ligrams que no ha captat el cartutx a partir del percentatge dels 4 ml filtrats.

Un cop obtinguts aquests dos resultats, la diferència pertany a la quantitat de mil·ligrams que ha retingut el cartutx. A partir dels mil·ligrams màxims de cada espècie per a cada cartutx, es calcula la concentració màxima que pot captar cada cartutx tenint en compte que per al cartutx de 2,5cc es fan passar un total de 10 ml i pel de 1,0cc 7 ml entre els mil·lilitres inicials descartats i els 4 necessaris per fer la mesura.

Un exemple d'aquest tipus de càlcul es troba a continuació:

Càlcul capacitat màxima de Cl^- per al cartutx Ag/H 2,5cc

$$1,53\% \text{Cl}^- = \frac{1,53 \text{ mg Cl}^-}{100 \text{ mg mostra}} * \frac{1.000.000 \text{ mg mostra}}{1 \text{ l}} = 15.300 \text{ ppm}$$

$$10 \text{ ml} * \frac{15.300 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} = 153 \text{ mg Cl}^- \text{ totals}$$

$$4 \text{ ml} * \frac{4.000 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} = 16 \text{ mg Cl}^- \text{ no captats}$$

$$137 \text{ mg Cl}^- \text{ captats}$$

$$\text{Capacitat màxima} = \frac{137 \text{ mg Cl}^- \text{ captats}}{0,01 \text{ l}} = 13.700 \text{ ppm} = 1,37\% \text{Cl}^-$$

En la Taula 9 es comparen les capacitats descrites pel manual dels cartutxos i les trobades en aquests assajos. Es pot observar com les capacitats trobades s'aproximen a les teòriques però que, en general són una mica inferiors en la majoria de casos. La capacitat dels iodurs en el cartutx inorgànic de 2,5cc no s'ha pogut calcular per la sobrepressió que es formava en el cartutx.

Taula 9: Comparació entre capacitats teòriques i les trobades en l'assaig per als cartutxos inorgànics

Halogenur	Cartutx	Capacitat teòrica	Capacitat real
Cl^-	Dionex On Guard II Ag/H 2,5cc	1,63 %	1,37 %
	Dionex On Guard II Ag 1,0cc	1,01 %	1,0 %
Br^-	Dionex On Guard II Ag/H 2,5cc	3,68 %	3,32 %
	Dionex On Guard II Ag 1,0cc	2,28 %	2,5 %
I^-	Dionex On Guard II Ag/H 2,5cc	5,84 %	-
	Dionex On Guard II Ag 1,0cc	3,62 %	3,5 %

5.2. Competència entre halogenurs

Per predir aquest comportament, es busquen els productes de solubilitat (Kps) dels diferents precipitats [3] en aigua a 25°C.

Taula10: Productes de solubilitat dels diferents precipitats de plata [3]

Precipitat	Kps
AgCl	$1,77 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,35 \cdot 10^{-15}$
AgI	$8,52 \cdot 10^{-17}$

$$Kps = [\text{Ag}^+] * [\text{X}^-] \quad (5.1)$$

Es pot observar en la Taula 10 c m el producte de solubilitat disminueix al anar descendint en el grup. Com més petita sigui la Kps , les concentracions per la qual s'arriba al punt de saturació al aplicar l'equació 5.1 són més petites, el que comporta que el precipitat sigui menys soluble que els altres i més fàcil de precipitar. Per tant l'ordre en que s'espera que es formi el precipitat  s AgI, AgBr i per últim AgCl. En les taules 11-14 es presenten els diferents resultats obtinguts de les combinacions entre halogenurs.

Taula 11: Resultats competència clorurs i iodurs

Solució		%Cl	%I-
No filtrada	R1	1,28	3,96
	R2	1,27	3,93
Filtrada	R1	2,15	0,00
	R2	2,62	0,01

Taula 12: Resultats competència bromurs i iodurs

Solució		%Br	%I-
No filtrada	R1	2,31	2,82
	R2	2,26	2,78
Filtrada	R1	2,26	0,00
	R2	2,62	0,00

Taula 13: Resultats competència clorurs i iodurs

Solució		%Cl	%Br
No filtrada	R1	1,34	3,58
	R2	1,31	3,50
	R3	1,30	3,50
Filtrada	R1	2,22	0,662
	R2	2,30	0,506

Taula 14: Resultats competència clorurs, bromurs i iodurs

Solució		%Cl	%Br	% I
No filtrada	R1	0,690	2,67	3,59
	R2	0,672	2,65	3,52
Filtrada	R1	0,945	4,47	0,0464
	R2	1,01	4,45	0,000

Analitzant els resultats, s'observa com en tots els assajos, l'halogenur amb major producte de solubilitat augmenta la seva concentració inicial després de la filtració.

Aquest fet es pot explicar tenint en compte els mil·lilitres de mostra descartats en la preparació del cartutx. Al fer passar els primers mil·lilitres amb presència de tots dos o tres halogenurs alhora, no s'arriba a la capacitat màxima del cartutx i per tant els reté momentàniament tots per igual, però en quan es continua fent passar mostra pel cartutx, hi ha un intercanvi entre els anions de la mostra que tenen més facilitat per formar el precipitat i els que ja han format el precipitat quan no s'havia arribat a la capacitat màxima però que, presenten més solubilitat que els que ara es fan passar pel cartutx. Per tant, en aquest moment el cartutx comença a eluir els anions més solubles que havia retingut momentàniament abans, juntament amb els que ara es fan passar, per això la concentració d'alguns anions es pot veure augmentada després de la filtració. Per comprovar aquesta teoria, es calculen els mil·ligrams que es podien haver quedat retinguts durant el pretractament del cartutx i es pot veure com coincideix amb els mil·ligrams que han aparegut de més després de la filtració.

Gràcies a aquest assaig, es pot comprovar com el cartutx inorgànic presenta prioritat per als iodurs, després pels bromurs i finalment pels clorurs a l'hora de captar-los, tal i com s'esperava.

5.3. Factors que poden influir

- **Competència PO_4^{3-}**

A partir del resultat obtingut de percentatge en fòsfor de la mostra abans i després de ser filtrada, es calcula el seu corresponent en fosfats. Aquesta conversió es pot observar en la Taula 15. El resultat obtingut en la mostra no filtrada és inferior al esperat, ja que en principi la solució corresponia a un 0,1% PO_4^{3-} . Aquest canvi pot ser degut a una mala conservació de la mostra en la que els fosfats han degradat. En tot cas, aquest fet no repercuteix en l'estudi del cartutx, ja que el que es compara és la concentració de fosfats abans i després de filtrar.

Taula 15: Conversió entre %P i % PO_4^{3-} per als resultats obtinguts

Solució	% P	% PO_4^{3-}
No filtrada	0,0228	0,0698
Filtrada	0,0254	0,0778

Es pot observar com no hi ha canvi aparent de concentració després de filtrar, això ens porta a dues possibles hipòtesis: el cartutx s'ha saturat i per tant elueix tots els fosfats que es fan passar, o bé que el cartutx no retingui fosfats.

Per tal de resoldre la qüestió, es prepara i es filtra una solució d'aproximadament 0,1%Cl. El resultat es troba en la Taula 16 i es pot observar com el cartutx ha retingut els clorurs que s'hi han fet passar. Per tant aquest fet descarta la hipòtesis de que el cartutx estigui saturat de fosfats, ja que al fer passar els clorurs els reté

sense eluir restes de fosfats, i per tant el que realment succeeix és que el cartutx no reacciona amb la presència de fosfats.

Taula 16: Resultats de la utilització del cartutx amb una solució de clorurs

Solució	% Cl ⁻
No filtrada	0,0821
Filtrada	0,0000

- **pH extrems**

Segons l'assaig de la capacitat màxima del cartutx inorgànic de 2,5cc, la concentració màxima que permet el cartutx és de 1,37%Cl⁻ a pH 7. Posant en comú aquest resultat amb els de les Taules 17 i 18, es pot concloure que la capacitat del cartutx és inversament proporcional al pH de la mostra. La variació de la capacitat del cartutx en el cas dels clorurs va des de 1,5% en pH àcids fins a 1,1% en pH bàsics, per tant es considera que la variació és molt petita i que la presència de OH⁻ no entra considerablement en competició amb el Cl⁻. L'assaig s'ha realitzat amb Cl⁻ ja que és el que presenta major solubilitat i per tant podia ser el més afectat.

Taula 17: Resultats del assaig a pH àcid

Solució		%Cl ⁻
No filtrada	R1	1,46
	R2	1,16*
Filtrada	R1	0,0038
	R2	0,0000

Taula 18: Resultats del assaig a pH bàsic

Solució		%Cl ⁻
No filtrada	R1	1,46
	R2	1,48
Filtrada	R1	0,382
	R2	0,300

5.4. Recuperació del cartutx inorgànic amb NH₃

Com mostra la Taula 19, al fer passar amoníac per un cartutx utilitzat per calcular la capacitat màxima en clorurs, es troba plata en la solució filtrada. Per comprovar que el cartutx ha perdut les seves propietats captadores, es fa passar una solució de clorur sòdic al 1,3%Cl. Els resultats confirmen que el cartutx no pot tornar a retenir els clorurs que es fan passar sense una prèvia injecció d'ions de plata en forma de sal inorgànica.

Taula 19: Resultats intent de recuperació del cartutx amb amoníac

Solució	Quantitat filtrada	%Cl	% Ag
NH ₃ 0,8M	9 ml	0,359	0,108
NH ₃ 25%	13ml	0,897	1,94
NaCl 1,3%Cl	7ml	1,30	0,222
NaCl 1,3%Cl	11ml	0,988	0,000

5.5. Mostres reals

En la Taula 20 es mostren els resultats de les diferents mostres reals.

Taula 20: Resum dels resultats de les vuit mostres reals utilitzades

Mostra	Dilució	Solució		%Cl	%Br	%I
M1	Sense dilució	No filtrada	R1	18,41	0,348	0,0293
		Filtrada Ag	R1	15,26	0,0518	0,0292
	Dilució 1:15 2-propanol	No filtrada	R1	1,34	0,0065	0,0
			R2	1,38	0,0068	0,0
		Filtrada Ag	R1	1,21	0,0036	0,0
			R2	1,12	0,0032	0,0
M2	Sense dilució	No filtrada	R1	1,97	-	1,40
		Filtrada Ag	R1	2,05	-	0,00
	Dilució 1:3 2-propanol	No filtrada	R1	0,827	-	0,486
			R2	0,817	-	0,484
		Filtrada Ag	R1	0,481	-	0,00
			R2	0,357	-	0,00
	Dilució 1:3 2-propanol	No filtrada	R1	0,791	-	0,494
			R2	-	-	-
		Filtrada RP	R1	0,808	-	0,485
			R2	0,788	-	0,503
M3	Sense dilució	No filtrada	R1	25,2	0,0635	0,0555
		Filtrada Ag	R1	25,55	0,0631	0,054
		Filtrada RP	R1	15,36	0,0427	0,0491
M4	Sense dilució	No filtrada	R1	5,38	-	-
		No filtrada	R1	1,05	-	-
	Dilució 1:5 H ₂ O	Filtrada Ag	R1	0,375	-	-
			R2	0,548	-	-
		Filtrada RP	R1	1,04	-	-
	Dilució 1:10 H ₂ O	No filtrada	R1	0,537	-	-
			R2	0,544	-	-
		Filtrada Ag	R1	0,319*	-	-
			R2	0,0142	-	-
		Filtrada RP	R1	0,534	-	-
			R2	0,536	-	-
M5	Sense dilució	No filtrada	R1	1,69	0,0058	-
		No filtrada	R1	0,115	0,0000	-
	Dilució 1:16 H ₂ O		R2	0,114	0,0000	-
		Filtrada Ag	R1	0,0218	0,0000	-
			R2	0,0126	0,0000	-
M6	Sense dilució	No filtrada	R1	5,23	0,0079	-
		No filtrada	R1	0,538	0,0000	-
	Dilució 1:10 H ₂ O		R2	0,550	0,0000	-
			R1	0,0166	0,0000	-
			R2	0,0336	0,0000	-
M7	Sense dilució	No filtrada	R1	1,48	-	0,0621
		No filtrada	R1	0,302	-	0,0107
	Dilució 1:4 H ₂ O		R2	0,319	-	0,0101
		Filtrada Ag	R1	0,006	-	0,000
M8	Sense dilució	No filtrada	R1	35,69	-	-
		No filtrada	R1	1,26	-	-
		Filtrada Ag	R1	1,18	-	-

Quan s'indica Ag es refereix a la utilització del cartutx inorgànic de 1,0cc mentre que RP es refereix a la utilització del cartutx orgànic 1,0 cc.

Es comparen els resultats obtinguts amb les suposicions inicials de la Taula 6.

- **Mostra 1:** amb un poder calorífic superior molt elevat, s'espera que es tracti d'una matriu orgànica. S'ha comprovat que es miscible amb 2-propanol i que el seu contingut en iode i brom és d'origen inorgànic mentre que el clor, el 17% és orgànic i la resta, al voltant d'un 3% és d'origen inorgànic segons la utilització del cartutx inorgànic.
- **Mostra 2:** es tracta d'una mostra de matriu coneguda d'isopropanol amb contingut de iode inorgànic com s'esperava i de clor dels dos tipus segons la utilització del cartutx inorgànic. El cartutx orgànic no capta el iodur tal i com s'espera però tampoc la part de clor orgànica. La funcionalitat del cartutx orgànic queda en dubte.
- **Mostra 3:** la suposició de que està formada per diclormetà es confirma amb els resultats del cartutx inorgànic. Aquest cartutx no capta cap dels tres elements i per tant es conclou que es troben en forma de compostos orgànics. Els resultats del cartutx orgànic no coincideixen amb els esperats. La funcionalitat del cartutx orgànic queda en dubte.
- **Mostra 4:** aquesta mostra de matriu aquosa presenta una capacitat màxima del cartutx inorgànica inferior a l'esperada. En la dilució 1:5, la concentració de clor està al límit de la capacitat màxima trobada i com a resultat s'observa com s'ha eluït una part no menyspreable de clor encara que s'espera que aquest clor sigui tot d'origen inorgànic. Per comprovar si realment hi ha part del clor orgànic es prepara una segona dilució, aquest cop 1:10, per tal de comprovar si a concentracions més baixes també hi ha una part del clor que es eluït. Com s'intuïa en un principi, en aquesta ocasió tot el clor és captat per el cartutx inorgànic cosa que confirma que el clor present en la mostra és de naturalesa inorgànica. A més a més, els resultats del cartutx orgànic corroboren aquesta hipòtesis encara que el seu funcionament estigui en dubte. Sense poder saber el motiu, aquesta mostra presenta una capacitat màxima per al cartutx inorgànic inferior al esperat. La primera rèplica de la filtració amb el cartutx inorgànic s'indica amb un * ja que hi va haver problemes amb la xeringa utilitzada i per tant es decideix no tenir en compte aquest resultat.
- **Mostra 5 i 6:** en els dos casos es tracten de mostres aquoses amb presència de clor i brom en forma inorgànica. En els resultats de la filtració amb el cartutx inorgànic, si que es cert que la concentració de clor no és exactament zero com s'espera, però es tracten de valors molts petits originats segurament per alguna contaminació del material o bé per la pròpia precisió del fluorescència.

- **Mostra 7:** com s'espera, la presència de clor i iode es deguda a compostos d'origen inorgànic. El cartutx inorgànic capta tot el clor i i el iode.
- **Mostra 8:** el cartutx inorgànic és capaç de no captar el clor d'aquesta mostra, demostrant el seu funcionament respecte a compostos orgànics halogenats com en aquest cas. Es tracta d'una mostra de diclorometà i etanol.

A partir dels resultats de totes aquestes mostres, es pot demostrar la utilitat del cartutx inorgànic per diferenciar compostos halogenats de naturalesa orgànica o inorgànica en diferents tipus de mostres. Entre les vuit mostres hi ha: d'aquoses, de matrius orgàniques, de mostres amb halògens només orgànics o només inorgànics i també mostres amb halògens dels dos tipus. En tots els casos concorda l'espera't amb el resultat obtingut.

En canvi, amb el cartutx orgànic hi ha hagut molta més controvèrsia. En presència només d'halogenurs si que es cert que els elueix completament, però també elueix una part dels compostos orgànics halogenats, segurament els que no poden formar interaccions π - π . Per tant, la utilització d'aquest cartutx queda molt limitada.

5.6. Comprovació de la utilitat del cartutx orgànic

Taula 21: Resultats de solucions de diclorometà amb diferents dissolvents utilitzant el cartutx orgànic

Preparació solució	Solució	%Cl (7ml)	Quantitat absorbida
Dilució 1:50 2-propanol	No filtrat	R1 2,19	0,025 %Cl
		R2 2,22	
	Filtrat	R1 2,18	
		R2 2,18	
Dilució 1:200 2-propanol	No filtrat	R1 0,658	0,0675 %Cl
		R2 0,589	
	Filtrat	R1 0,558	
		R2 0,554	
Dilució 1:400 hexà	No filtrat	R1 0,609	0,1095 %Cl
		R2 0,620	
	Filtrat	R1 0,496	
		R2 0,514	

Aquest assaig corrobora els resultats obtinguts en la mostra real M3. En la Taula 21 es pot observar com en les dissolucions en 2-propanol, el clor provinent del diclorometà és absorbit en diferent quantitat però sent en els dos casos inferior al captat si el medi és d'hexà. Igualment, la diferència de concentració pot ser deguda a una pèrdua per volatilització de diclorometà durant la filtració o en l'espera de la mesura en comptes d'haver-se quedat absorbida en el cartutx. Tanmateix, la quantitat teòricament

absorbida és molt inferior a la necessària per poder utilitzar aquest tipus de cartutx per la nostra finalitat. Per tant, entre els resultats d'aquest assaig i els de la mostra M3, es pot concloure que la utilització del cartutx orgànic no és un bon mètode per tal de diferenciar els compostos halogenats orgànics dels inorgànics.

5.7. Barreja d'halògens orgànic i inorgànics

Els resultats de les proves de solubilitat de les tres sals en diferents dissolvents alcohòlics, es troben en la Taula 22.

Taula 22: Quantitats d'halogenurs trobades en dissolucions saturades en diferents dissolvents alcohòlics

Dissolvent	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Metanol	0,764	4,10	2,70
Etanol	0,0249	0,462	0,507
Propanol	0,0	0,0054	0,0372

El dissolvent amb el que s'aconsegueix més concentració de sal dissolta en els tres casos és amb el metanol. La concentració ha de situar-se per sota de la capacitat màxima del cartutx per poder-se filtrar directament després d'afegir-li el diclorometà.

Taula 23: Resultats dels assajos de les tres sals en metanol afegint concentració alta o baixa de diclorometà

	Solució		Concentració CH ₂ Cl ₂ alta			Concentració CH ₂ Cl ₂ baixa		
			%Cl	%Br	%I	%Cl	%Br	%I
NaCl (MeOH) + CH ₂ Cl ₂	No filtrat	R1	33,04	-	-	0,769	-	-
		R2	32,31	-	-	0,679	-	-
	Filtrat	R1	28,87	-	-	0,578	-	-
		R2	28,80	-	-	0,538	-	-
NaBr (MeOH) + CH ₂ Cl ₂	No filtrat	R1	30,75	2,51	-	0,758	1,75	-
		R2	29,61	2,79	-	0,714	1,77	-
	Filtrat	R1	29,63	2,37	-	0,670	1,30	-
		R2	29,65	2,45	-	0,692	1,31	-
KI (MeOH) + CH ₂ Cl ₂	No filtrat	R1	29,82	-	2,19	0,895	-	2,00
		R2	29,32	-	2,25	0,844	-	2,07
	Filtrat	R1	27,34	-	1,82	0,630	-	1,67
		R2	23,51	-	1,72	0,669	-	1,66

A partir dels resultats de la Taula 23 i de la quantitat afegida en cada cas de diclorometà, es realitza la Taula 24 per tal de poder comparar el resultat esperat amb l'obtingut.

Taula 24: Comparació entre resultats teòrics i experimentals

Solució de partida	Concentració CH_2Cl_2	Composició teòrica	Resultat a partir de la quantitat absorbida
NaCl en MeOH	Alta	0,38% Cl inorgànic 33,00% Cl orgànic	3,80% Cl inorgànic 28,83% Cl orgànic
	Baixa	0,115% Cl inorgànic 0,500% Cl orgànic	0,166 % Cl inorgànic 0,558 % Cl orgànic
NaBr en MeOH	Alta	2,50 % Br inorgànic 30,0% Cl orgànic	0,24% Br inorgànic 29,6% Cl orgànic
	Baixa	1,700% Br inorgànic 0,7 % Cl orgànic	0,455% Br inorgànic 0,7 % Cl orgànic
KI en MeOH	Alta	2,2% I inorgànic 29,5% Cl orgànic	0,45% I inorgànic 27,3% Cl orgànic
	Baixa	2,00% I inorgànic 0,7% Cl orgànic	0,37% I inorgànic 0,5% Cl orgànic

En la Taula 24 es pot observar com en concentracions altes de diclorometà, el resultat del clor orgànic en la filtració és molt diferent al real. En canvi amb concentracions baixes de diclorometà, el resultat està molt més concorde al real. En tot cas, estigui el diclorometà en concentració alta o baixa, el resultat dels compostos inorgànics és molt més baix a l'esperat, a excepció del cas del clor en concentració baixa de diclorometà. Per tant pot ser que al utilitzar metanol com a medi, disminueixi la capacitat màxima del cartutx al canviar la solubilitat del precipitat. Amb aquesta explicació es recolza la idea de que el cartutx inorgànic si que és capaç de diferenciar entre compostos halogenats orgànic i inorgànics, malgrat els resultats obtinguts en aquest assaig.

5.8. Metanol en diferents concentracions com a dissolvent

Taula 25: Resultats solució de NaBr en diferents concentracions de metanol com a dissolvent

Solució	MeOH 100%	MeOH 75%	MeOH 50%	MeOH 25%
	%Br	%Br	%Br	%Br
No filtrada	1,90	1,83	1,68	1,85
Filtrada	1,51 (7ml)	0,160 (7ml)	0,753 (11ml)	0,713 (11ml)

Analitzant els resultats de la Taula 25, s'observa com a mesura que la concentració de metanol va disminuint, la solució filtrada conté menys brom, fins al punt d'haver de filtrar fins a 11 ml per tal de poder detectar brom en el filtrat. Per tant, si es calcula la capacitat màxima de bromurs del cartutx inorgànic per a cada concentració de metanol, es pot observar en la Figura 13 com va disminuint de 2,5 a 1% Br quan es va augmentant la concentració de metanol.

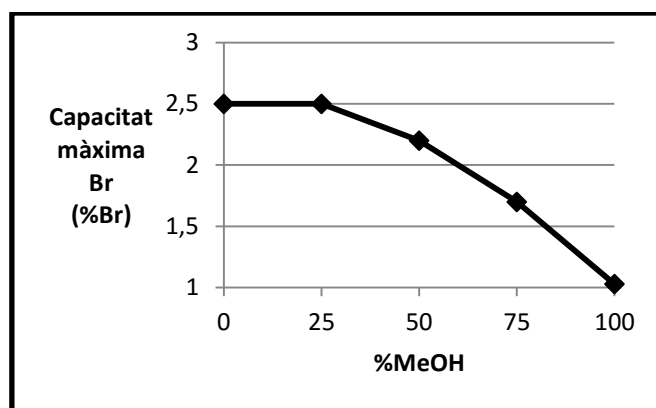


Fig.13: Representació de la variació de capacitat màxima de bromurs per al cartutx inorgànic 1,0 cc segons el percentatge de metanol del medi

Per tant, el dissolvent orgànic que pot contenir una quantitat d'halogenurs important és el metanol i en aquestos casos, la capacitat del cartutx inorgànic variaria en un 1,5% menys comparat amb una solució aquosa considerant que la variació en clorurs i iodurs segueix la mateixa tendència que en els bromurs.

6. Conclusions

This study has provided enough data to be able to draft a possible initial protocol. That is, because it requires more tests with real samples for the validation of a new method that uses inorganic cartridges to differentiate the nature of organic or inorganic halogenated compounds present in hazardous residues.

The method consists of performing a preliminary measurement with XRF to the sample in order to determinate the total concentration of each halogen. The results given are used to do the calculations required to perform the appropriate dilutions, in order not to exceed the maximum capacity for each halide of the inorganic cartridge. Inorganic cartridge capacities are in Table 9. Once these dilutions are made with the most appropriate solvent, a measurement is performed before and after the use of the inorganic cartridge. The results give the estimated proportion of milligrams which have been caught in the dilution. This proportion corresponds to the proportion of inorganic halogen present in the real sample. The cost of this type of analysis on a sample is 28.8€, given that two replicates are made in each case.

This new method allows the differentiation of the organic or inorganic nature of the halogenated compounds present in the residues with liquid or organic matrixes. Moreover, this method does not have any competition with phosphates and the result is not greatly affected by the sample's pH. By no means was the development of the reuse of cartridges found.

The organic cartridge has shown no capacity in order to differentiate the nature of halogenated compounds.

All in all, this new method can be introduced to the dynamics of Constantí's incinerator laboratory analysis to provide more information about the residue.

This new information about the nature of halogen compounds contained in the residue can be used to limit the price of the residue input, since, according to their organic or inorganic nature, the way it runs and its associated costs are different. It also is a tool to be taken into account when setting the incineration menu and storage of residue; in order to optimize the incineration process and ensure good practices in residue treatment and continuous improvement.

7. Bibliografia

- [1] Bertin,E. *Principles and practice of X-Ray Spectrometric analysis*,2^aed; Plenum press: New York,London,1975, Annex
- [2] EEE. Directiva 2008/98/CE del parlamento europeo y del consejo. *Diario oficial de la Unión Europea* [En línea] 2008.L 312/10. <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=DOUE-L-2008-82319> (data de consulta 5 maig 2016)
- [3] Lide,D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*,85th ed;CRC Press:London,New York,Washington,2004-2005;Vol.85;pp.8-133
- [4] Merck Millipore Corporation. http://www.merckmillipore.com/ES/es/product/Sodio-cloruro,MDA_CHEM-106404#anchor_Informaci%C3%B3n%20del%20producto (data de consulsta 2 de maig 2016)
- [5]NASDAQ:VWR.https://ni.vwr.com/store/catalog/product.jsp?catalog_number=23354.246 (data de consulta 2 de maig 2016)
- [6] NASDAQ:VWR. https://us.vwr.com/store/catalog/product.jsp?product_id=4546958 (data de consulta 2 de maig 2016)
- [7] Panreac Química S.L.U. PanReacAppliChem ITWReagents. <http://www.panreac.es/es/> (data de consulta 2 maig 2016)
- [8] Podgorsak,E. *Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering:Radiation Physics for Medical Physicists*,2ed; Springer: Berlin, 2010; pp.181
- [9] Rubio,JC. *Manual para la formación de nivel superior en prevención de riesgos laborales*; Diaz de Santos: España,2005;pp.337-339
- [10] Sigma-Aldrich Co.LLC. Sigma-aldrich spain. A part of Merck <http://www.sigmaaldrich.com/spain.html> (data de consulta 2 de maig 2016)
- [11] Skoog,D; Holler, F; Crouch, S. *Principles of instrumental analysis*, 6th; ISE; Brooks/Cole Cengage Learning: Belmont (USA), 2007; pp.303-318
- [12] The International Union of Crystallography; *International Tables for crystallography.In Mathematia,physical and chemical tables*,3rd ed; Kluwer Academic Publishers:Dordrecht/Boston/London,2004;Vol.C, pp.191
- [13]Thermo Fisher Scientific Inc. *Dionex OnGuard II Cartridges: Product manual*; P/N:031688-07;Maig 2013
- [14] Thermo Fisher Scientific Inc. *Thermo Scientific Series ARL ADVANT'X Tecnología IntelliPower: Espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X* [En línea] 2009. <http://www.tecsis.cl/pdf/XRF%20-%20ARL%20ADVANT'X%20-%20Spanish.pdf> (data de consulta 20 abril 2016)

8. Annexos

8.1. Longituds d'ona i energies de les línies de la sèrie K dels halògens estudiats

Taula 26: Recull de longituds d'ones i energies de les corresponents transicions de la sèrie K del clor, brom i iode [1]

Element	Magnitud	Sèrie K			
		k_{α}	$k_{\alpha 1}$	$k_{\alpha 2}$	$k_{\beta 1}$
Cl	λ (Å)	4,729	4,728	4,731	4,403
	E (keV)	-	2,622	2,621	2,815
Br	λ (Å)	1,041	1,040	1,044	0,933
	E (keV)	-	11,923	11,877	13,290
I	λ (Å)	0,435	0,433	0,438	0,384
	E (keV)	-	28,610	28,315	32,292

8.2. Frases de Risc i Seguretat juntament amb consells de Prudència i indicacions de perill (H) dels productes utilitzats

- R11 o H225: Fàcilment inflamable.
- R22 o H302: Nociu per ingestió.
- R36/38 o H319/H315: Irrita ulls i pell.
- R40 o H351: Possibles efectes cancerígens.
- R48/20 o H373: Nociu, hi ha risc d'efectes grues per a la salut en cas d'exposició prolongada per inhalació.
- R51/53 o H411: Tòxic per organismes aquàtics, pot provocar a llarg termini efectes negatius en el medi ambient aquàtic.
- R62 o H361f: Possible risc de perjudicar la fertilitat.
- R65 o H304: Nociu, si s'ingereix pot provocar danys pulmonars.
- R67 o H336: La inhalació de vapors pot provocar somnolència i vertigen.
- S16 o P210: Conservar allunyat de tota flama o font d'espurnes- no fuma.
- S7 o P233: Mantindre ben tancat.
- S23: No respirar els gasos/fums/vapors/aerosols.
- S9: Conservar el recipient en lloc ben ventilat.
- S29: No llençar els residus pel desguàs.
- S33 o P240: Evitar l'acumulació de cargues electrostàtiques, connectar a terra/enllaç equipotencial del recipient del equip de recepció.
- S61 o P273: Evitar la seva alliberació en el medi ambient.
- S62: En cas d'ingestió no provocar el vòmit, acudir immediatament al metge i mostrar l'etiqueta del envàs.
- S24/24: Evitar contacte amb ulls i pell.
- S36/37 o P281: Utilitzar indumentària i guants de protecció adequats.

- P241: Utilitzar un material elèctric, de ventilació o de il·luminació/antideflagent.
- P242: Utilitzar únicament eines que no produeixin espurnes.
- P301+331: En cas d'ingestió no provocar el vòmit.
- P302+352: En cas de contacte amb la pell, netejar amb abundant aigua i sabó.
- P309+310: En cas d'exposició o malestar, trucar immediatament al centre d'informació de toxicologia o a un metge.
- P501: Eliminar el contingut segons la directiva 94/62/CE o 2008/98/CE.

8.3.Exemple fitxa resum obtinguda per XRF

En la Figura.14 es pot observar la fitxa obtinguda en l'assaig de comprovació de la utilitat del cartutx orgànic en la solució diluïda 1:50 amb 2-propanol replica 1 de la solució no filtrada.

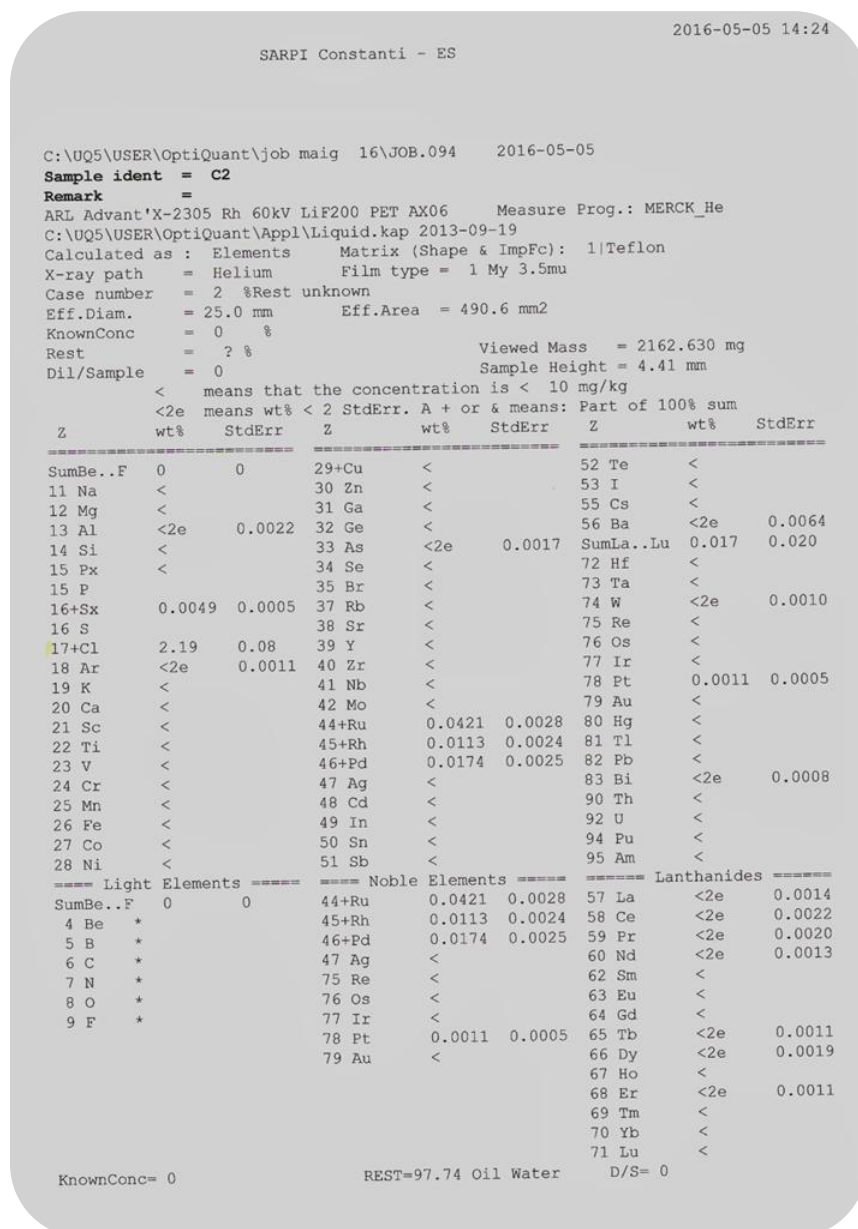


Fig.14 : Fitxa resum assaig comprovació de la utilitat del cartutx orgànic, solució no filtrada replica 1 de la dilució 1:50 amb 2-propanol