

**Lluís Margalef Vaqué**

**DETERMINACIÓ DE CARBONAT DE CALCI EN POLIETILÈ DE  
BAIXA DENSITAT**

**TREBALL DE FI DE GRAU**

**dirigit pel Sr. David Cerra**

**Grau de Química**



**UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI**

**Tarragona**

**2016**



## INDÈX DE CONTINGUT

<b><u>1.- ABSTRACT</u></b> .....	3
<b><u>2.- INTRODUCCIÓ</u></b> .....	4
2.1. L'empresa.....	4
2.2. Procés de producció del polietilè de baixa densitat (PEBD).....	4
2.3. Propietats i característiques del Polietilè de baixa densitat (PEBD).....	6
2.4. Carbonat de calci .....	9
<b><u>3.- ANTECEDENTS</u></b> .....	11
<b><u>4.- OBJECTIU</u></b> .....	12
<b><u>5.- PLA DE TREBALL</u></b> .....	13
5.1. Determinació de carbonat de calci mitjançant la tècnica espectroscòpica d'infraroig .....	13
5.1.1 Descripció de la tècnica .....	13
5.1.2 Equips i material.....	16
5.1.3 Procediment experimental.....	17
5.1.3.1. Preparació dels patrons .....	17
5.1.3.2. Anàlisi de mostres reals (2308-FG).....	19
5.1.3.3. Avaluació dels resultats .....	20
5.2. Determinació de carbonat de calci mitjançant la tècnica de gravimetria ...	21
5.2.1 Descripció de la tècnica .....	21
5.2.2 Equips i material.....	23
5.2.3 Procediment experimental.....	24
5.2.3.1. Optimització de la temperatura de treball .....	24
5.2.3.2. Procediment de la determinació del CaCO <sub>3</sub> per gravimetria indirecta.....	25
5.2.3.3. Validació del mètode.....	27
5.2.3.4. Anàlisi de mostres reals (2308-FG).....	32
5.3. Comparativa entre mètode d'IR i el gravimètric.....	38
<b><u>6.- CONCLUSIONS</u></b> .....	39
<b><u>7.- BIBLIOGRAFIA</u></b> .....	40

## **1.- ABSTRACT**

*This project has been developed at the production plant that the chemical company “Transformadora de Etileno (TDE AIE)” has in Tarragona, which its main business is definitely the synthesis of polyethylene.*

*During the production process of 2308FG (a kind of polyethylene), an appropriate amount of  $\text{CaCO}_3$  is added because it turns out in an improvement of the mechanical characteristics of the final product.*

*However, those mechanical characteristics couldn't be the best ones if the final concentration of  $\text{CaCO}_3$  were below or above a pre-defined range (1.800 – 2.200 mg/l).*

*Therefore, there is the need of a quantitative method capable to determine if the  $\text{CaCO}_3$  amount in the final product is located inside the required range. Because of the plant is running in a continuous way it's also important to have the results as soon as possible.*

*So, the aim of this project is to develop an analytical method to determine the  $\text{CaCO}_3$  concentration in the final product, in the fastest and cheapest way and taking into account the equipment available in TDE Laboratory.*

*After some documental research, it has been decided to develop a method using an FTIR device. Some test has been done, however the results haven't been the expected ones. The concentration of  $\text{CaCO}_3$  in the final product is really variable in each part of it, and this FTIR is not appropriate because this only analyzes a small part of the sample (just the point where of the light beam strikes). As a consequence, the result is not representative of the whole sample and doesn't give an idea if the batch is fulfilling or not the quality specifications.*

*Then, a gravimetric method has been developed and it turned to be the best one. With few sample treatment, in a relative small amount of time and using a muffle available in the Laboratory it's possible to determine if the product meet the target  $\text{CaCO}_3$  concentration.*

*So, as a conclusion, the best procedure to determine if the  $\text{CaCO}_3$  amount in polyethylene fulfills the quality requirements tuned to be the gravimetric method.*

## 2.- INTRODUCCIÓ

### 2.1. L'empresa

Transformadora de Etileno (TDE en endavant) és una empresa química que produeix polietilè de baixa densitat (PEBD) a través de tres unitats de producció tubular que fan diferents tipus del producte, tenint una capacitat total de 160.000 tn/any.

Les primeres unitats de producció es van construir l'any 1973 per part de SAETA S.A. (empresa constituïda per Explosivos Río Tinto S.A.(ERT) i ATO Chemie), ambdues unitats idèntiques en disseny i capacitat. L'any 1977 es va posar en marxa la tercera unitat de producció amb una capacitat el doble que les dues anteriors.

L'any 1975 ERT va adquirir la part de l'empresa propietat de ATO Chemie, sent a partir d'aquest mateix any , l'únic propietari de les instal·lacions.

Transformadora de Etileno S.A. va ser fundada al 1984, al constituir-se una empresa participada entre Dow Chemical SA y Repsol Química SA amb motiu de la compra a Explosius Río Tinto SA de les instal·lacions corresponents a les tres unitats de fabricació de PEBD.

Posteriorment, a l'abril de l'any 1992, aquesta societat es va transformar amb el que és ara, Transformadora de Etileno, Agrupación de Interés Económico, TDE AIE.

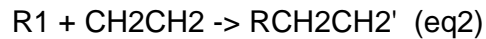
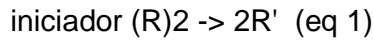
TDE està situada al polígon sud de Tarragona, específicament a la Canonja, a 4Km al sud-est de la ciutat de Tarragona i a 500me del mar Mediterrani, ocupant una superfície de 60.000 m<sup>2</sup>.

### 2.2. Procés de producció del polietilè de baixa densitat (PEBD)

El procés de producció del polietilè de baixa densitat es basa amb la utilització d'un reactor tubular on és produeix la polimerització per radicals lliures. El PEBD es produeix per mitjà d'una polimerització vinílica per radicals lliures, a altes pressions (des de 103 a 345 MPa) i a altes temperatures (des de 150 a 300°C).

El procés de polimerització es divideix en tres passos bàsics: iniciació, propagació i finalització:

- **Iniciació:** requereix un iniciador usualment peròxid però també es pot utilitzar oxigen, aquests es descomponen tècnicament en radicals lliures (eq.1), els quals reaccionen amb l'etilè (eq.2).



- **Propagació:** es produeix a mesura que continua la reacció (eq3)



- **Finalització d'una cadena en creixement:** es dona quan es combina dos grups de radicals lliures (eq.4) o quan un radical hidrogen es transfereix d'una cadena a l'altra (eq.5).

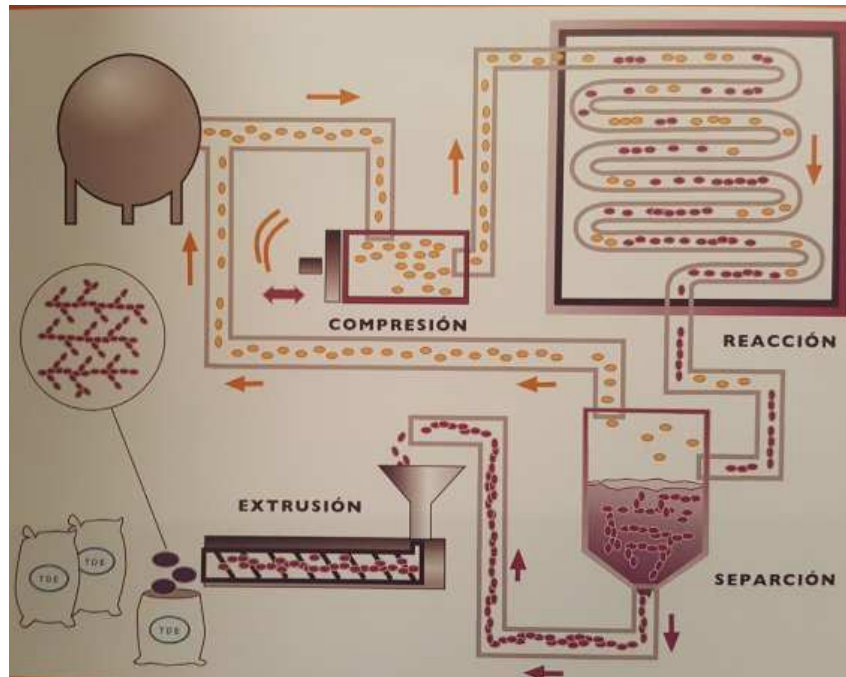


La matèria primera és etilè gas, que suposa més del 99% dels reactius per a la composició del producte acabat. Aquest etilè, arriba a la unitat de producció per una línia a una pressió relativament baixa, 18kg/cm<sup>2</sup>. Llavors l'etilè passa per un pre-compressor, el qual eleva la seva pressió fins a 250kg/cm<sup>2</sup> i seguidament per un hiper-compressor on s'arriba fins a 2.200/2.600kg/cm<sup>2</sup>. Un cop assolida la pressió adequada, l'etilè es dirigeix cap al reactor.

Al reactor és on es produeix la reacció de polimerització amb l'ajuda d'un iniciador, oxigen o peròxids orgànics (segons la unitat de producció), a la sortida del reactor s'obté una mescla de polietilè fos i etilè gasós. A continuació i amb l'objectiu de separar el producte (polietilè) de l'excés de matèria prima (etilè) es fa passar la mescla per un separador de mitja pressió amb el qual s'obté, per una banda el polietilè lliure i per l'altra l'etilè gas, el qual es recicla de nou cap al procés de síntesis.

Després de la separació, el producte està en forma pastosa i a una temperatura d'uns 300 °C. Seguidament, el polietilè es porta a una temperatura més baixa (sobre uns 80°C) i amb l'ajuda d'una extrusora s'obté en forma de grànuls.

En la següent Figura 1 es pot observar un senzill esquema amb dels etapes del procés descrit:



**Figura 1.-** Esquema del procés de producció de polietilè en format granular

Per aconseguir una millor homogeneïtat del producte final, es disposa d'unes sitges d'homogeneïtzació en les quals els mesclen els grànuls procedents de diferents lots.

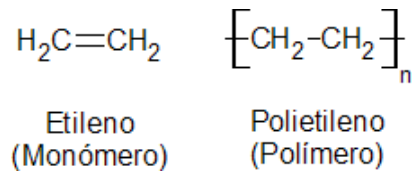
Un cop el producte ja està homogeneïtzat es dirigeix cap a unes sitges de desgasificació on s'eliminarà el possible etilè en forma gasosa retingut en els grànuls.

Finalment, i un cop el producte ha quedat desgasificat, es procedeix al seu pas cap a les sitges d'emmagatzematge i/o a la planta d'embalatge.

### 2.3. Propietats i característiques del Polietilè de baixa densitat (PEBD)

És el més popular dels polímers gràcies a les seves propietats que el fan adequat per a un gran nombre d'aplicacions: baixa densitat (menys que l'aigua), bona resistència química, bones característiques organolèptiques, transparència, facilitat en el processat, excel·lent soldabilitat i durabilitat. És perfecte per a la indústria alimentària, resisteix a les càrregues i és reciclable o es pot regenerar mitjançant processos tèrmics.

El polietilè (polímer) es forma per polimerització de l'etilè (monòmer) mitjançant radicals lliures. En la següent Figura 2 es pot reconèixer l'estructura de monòmer i polímer.

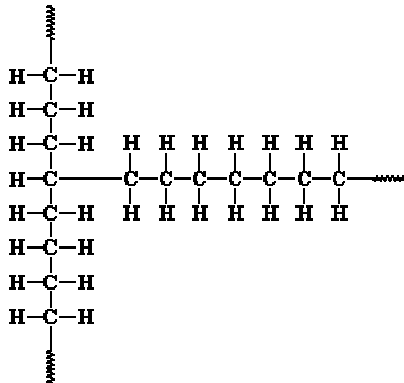


**Figura 2.-** Estructura de l'etilè i el polietilè

En general n'hi ha de dos tipus, de baixa densitat (PEBD) i el d'alta densitat (PEAD). Es diferencien entre si per la densitat i la ramificació (aspectes molt relacionats entre si). Mentre que el polietilè de baixa densitat té un alt grau de ramificació, el d'alta densitat és gairebé lineal.

Com s'ha comentat anteriorment, l'empresa TDA es centra en la producció del polietilè de baixa densitat, per lo que aquest a continuació es desenvolupa només el PEBD.

És un polímer de cadena ramificada (veure Figura 3):



**Figura 3.-** Estructura del polietilè de baixa densitat

És un sòlid més o menys flexible en funció del gruix, lleuger i un bon aïllant elèctric. Per altra banda, el PEBD també presenta unes bones propietats mecàniques per al seu ús a la indústria del plàstic, així com una bona resistència a l'impacte, al esquinçat i al punxonat.



Les seves aplicacions més importants són:

- En l'envasat (bosses de plàstic)



- En tubs, mànegues i conductes



- Aïllament per a cables



- Recobriments de pel·lícula



L'empresa TDE produeix diversos tipus de PEBD; en aquest treball però ens centrarem amb l'anomenat 2308-FG.

Aquest tipus de producte està indicat per a la producció de pel·lícules per extrusió tubular i/o plana. Combina una notable facilitat de processat amb bones propietats mecàniques, òptiques i una bona estabilitat. Conté additius que li proporcionen "antiblocking"(\*) i característiques lliscants.

*(\*) L'efecte "blocking" és el resultat de l'adhesió que es desenvolupa entre dos capes posades en contacte. Aquest fenomen està associat a pel·lícules de polietilè. Per resoldre aquest problema, es proporciona rugositat a la pel·lícula mitjançant la incorporació de cargues de partícules tant orgàniques com inorgàniques, com el carbonat de calci en el cas de TDE.*

En concret, les aplicacions més comunes del 2308-FG són:

- Pel·lícules per envasat i embalatge
- Pel·lícules retràctils de gran resistència mecànica
- Sacs de gran capacitat

Els reactius necessaris per a la síntesi del polietilè 2308-FG són:

- Etilè (monòmer a partir del qual es realitza la polimerització)
- Peròxid orgànic (catalitzador de la reacció)
- Spirdane D60 (additiu per augmentar l'índex de fluïdesa)
- Propilè (additiu per augmentar l'índex de fluïdesa)
- Mex (additiu per augmentar l'índex de fluïdesa)
- Erucamida (additiu que aporta propietats “antiblocking” i lliscant)
- Carbonat de calci (additiu que aporta propietats “antiblocking”)

En el Laboratori de control de qualitat, es controlen diferents paràmetres per comprovar que el producte que va sortint contínuament de planta compleix amb les especificacions adequades abans d'ésser enviat als clients.

En la següent Taula 1 es troben tant els paràmetres que es controlen com les especificacions que han de complir cadascun d'ells per donar el producte com a “apte”:

**Taula 1.-** Paràmetres a determinar i les seves corresponents especificacions de qualitat

Paràmetre	Unitats	Límit inferior	Límit superior
Melt índex	(g/10')	0,6	0,9
Melt elasticity	(cN)	8,2	11,8
Densitat	(g/cm <sup>3</sup> )	0,9205	0,9235
GI200	(mm <sup>2</sup> /24,6cm <sup>3</sup> )	-	4
Contaminacions	>1/12,5kg		1
	>0,1-1/12,5kg		2
	<0,1/250cm <sup>3</sup>		2
Grans de color	(quant/25kg)	-	4
Erucamida	(ppm)	395ppm	595ppm
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	<b>(ppm)</b>	<b>1.800 ppm</b>	<b>2.200 ppm</b>

## 2.4. Carbonat de calci

El carbonat de calci és una sal inorgànica molt abundant a la naturalesa. S'utilitza en la producció de polímers naturals i sintètics, ja que actua mantenint la flexibilitat, augmentant la resistència a la torsió, millorant les característiques mecàniques i reduint els costos de producció.

De forma general, les avantatges que es poden obtenir d'utilitzar el carbonat de calci com additiu en polímers són les següents:

- Increment de la velocitat de producció, degut a que la viscositat del material fos augmenta i, per tant, hi ha menys “retorn del material” dins l'extrusora.

- Millora la resistència a la fractura en pel·lícules de LDPE
- Eliminació de l'efecte blocking (\*)

**Aquest treball es centra en controlar el procés d'addició de  $\text{CaCO}_3$  al 2308-FG per mitjà d'un mètode analític, per a comprovar que les característiques mecàniques i d'antibloqueig aportades al producte final són les òptimes.**

### **3.- ANTECEDENTS**

La determinació de la quantitat de  $\text{CaCO}_3$  en el producte final és bàsic per concloure que les propietats mecàniques i d'anti-bloqueig conferides al PEBD 2308-FG són les òptimes.

Aquesta tasca es desenvolupa al Laboratori de Qualitat de l'empresa TDE.

Anteriorment, aquesta determinació es feia mitjançant l'espectroscòpia d'infraroig. Per preparar el calibrat d'aquesta tècnica, s'utilitzaven patrons molt exactes que una empresa externa subministrava a TDE. Aquesta empresa va cessar el subministrament d'aquests patrons al Laboratori, després de lo qual TDE no podia assegurar que la recta de calibratge continués sent vàlida amb el pas del temps.

Per altra banda, degut a la gran dispersió dels resultats, els tècnics de TDE no estaven satisfets amb aquesta tècnica.

Tot plegat, va representar problemes ja que l'empresa no era capaç d'assegurar que el producte final tingués les característiques exigides pels clients, i en algun cas va derivar fins i tot en algunes reclamacions per part dels clients.

Per tot això, es va plantejar la necessitat d'optimitzar el mètode de FTIR, o si finalment això no donés resultat, desenvolupar un nou mètode per a la determinació del carbonat de calci mitjançant gravimetria.

#### **4.- OBJECTIU**

Desenvolupament d'un mètode analític per a la determinació quantitativa de carbonat de calci (en endavant  $\text{CaCO}_3$ ) en el producte acabat 2308-FG (un tipus de polietilè de baixa densitat).

Aquest mètode, ha d'ésser capaç de determinar el compliment de les especificacions de qualitat definides per aquest producte en el menor temps possible, de forma econòmica i amb els equips disponibles al laboratori de qualitat de la planta de producció de l'empresa TDE.

## 5.- PLA DE TREBALL

### 5.1. Determinació de carbonat de calci mitjançant la tècnica espectroscòpica d'infraroig

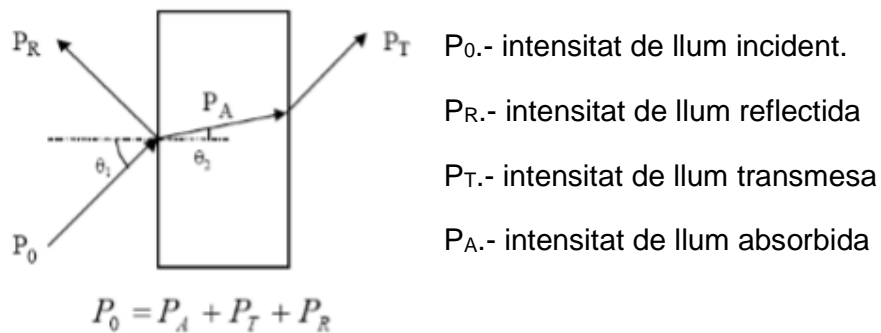
#### 5.1.1 Descripció de la tècnica

L'espectroscòpia molecular es basa en la interacció entre la radiació electromagnètica i les molècules. Depenent de la regió de l'espectre en el que es treballi i, per tant, de l'energia de la radiació utilitzada, aquesta interacció pot ser de diferents naturaleses: excitació d'electrons, vibracions moleculars i rotacions moleculars. La molècula, al absorbir radiació infraroja, canvia el seu estat d'energia vibracional i rotacional. En el cas de l'estudi de l'espectre infraroig de mostres sòlides, que és el cas que ens ocupa, només es té amb compte els canvis d'energia vibracional.

Utilitzant la mecànica quàntica i el model d'oscil·lador anharmònic per a representar els enllaços, es demostra que les bandes en l'infraroig es produeixen com a conseqüència de transicions entre nivells d'energia, on el nombre quàntic vibracional canvia en la unitat, banda fonamental, o en més d'una unitat, sobretons. També es produeixen bandes com a conseqüència de la interacció de dos vibracions diferents.

Una molècula poliatòmica (amb  $n$  àtoms) té  $3n-6$  modes de vibració diferents ( $3n-5$  si és lineal). Cadascun d'aquests modes de vibració ve representat per una corba d'energia potencial diferent i dona lloc a una banda fonamental i els seus corresponents sobretons en l'infraroig. Els modes normals de vibració que es poden produir són: canvis en la distància d'enllaç (*stretchings*) o canvis en l'angle d'enllaç (*bendings*).

La mesura més comú en l'infraroig és la que es basa en l'absorció/ transmissió de llum, tal i com s'indica en la Figura 4.



**Figura 4.** Interferència d'un feix de llum sobre un cos/material

La transmitància, T, es calcula com la fracció de radiació ( $P_T / P_0$ ) transmesa a través de la mostra, mentre que la intensitat d'absorció de llum, absorbància (A), es calcula com:  $A = -\log T = \log \frac{P_0}{P_T}$

La representació de la transmitància o de l'absorbància com a funció de longitud d'ona,  $\lambda$ , o del nombre d'ona, és el que conforma l'espectre de la mostra. La relació que existeix entre la concentració i l'absorbància està descrita per la llei de Lambert –Beer:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l$$

L'absorció de la radiació per part de la mostra és proporcional a la longitud del camí òptic (espessor de la cel·la, l) a la concentració de la solució (mol/L) i a una constant específica per a cada mostra anomenada absorptivitat molar.

En el nostre cas determinarem la mostra en la zona d'infraroig mitjà (Figura 5), que va des de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $400\text{cm}^{-1}$  ja que és on es mostren les bandes representatives del carbonat de calci i del polietilè.

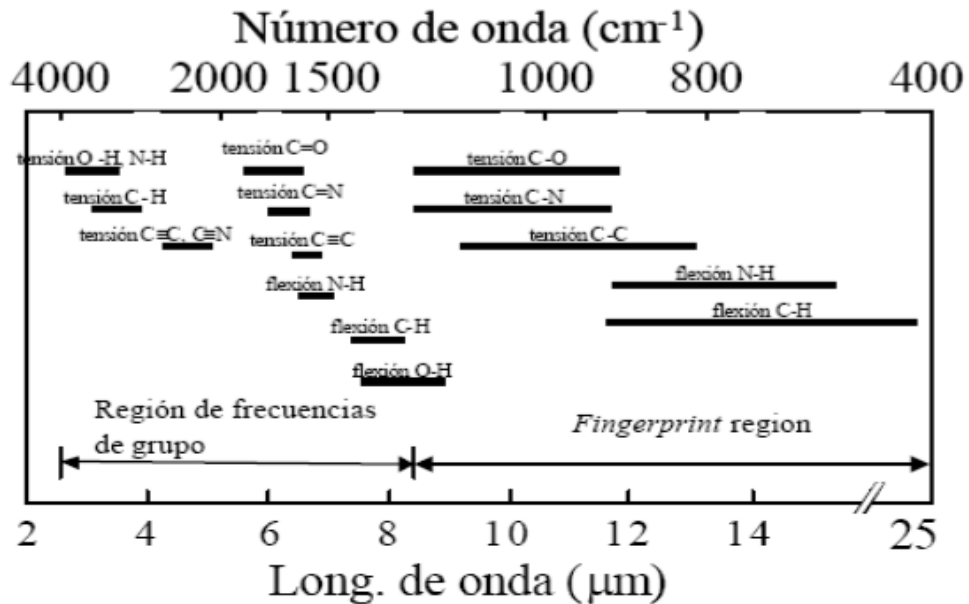


Figura 5. Espectre d' Infraroig mitjà i bandes característiques

En la següent Figura 6 es representa l'espectre d'IR teòric del polietilè:

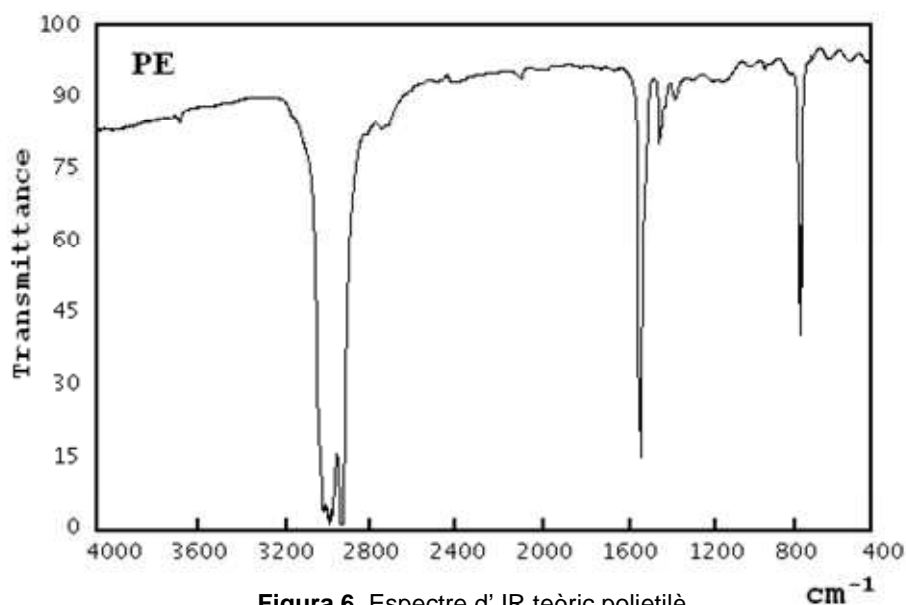


Figura 6. Espectre d' IR teòric polietilè

Tal i com s'observa en l'anterior Figura 6, el polietilè origina per espectroscòpia d'IR una banda característica a 2.900 cm<sup>-1</sup>, que correspon al moviment d'*stretching* de l'enllaç C-H, fortament present en aquest producte.

Per altra banda, en la Figura 7 es presenta l'espectre d'IR teòric del carbonat de calci:

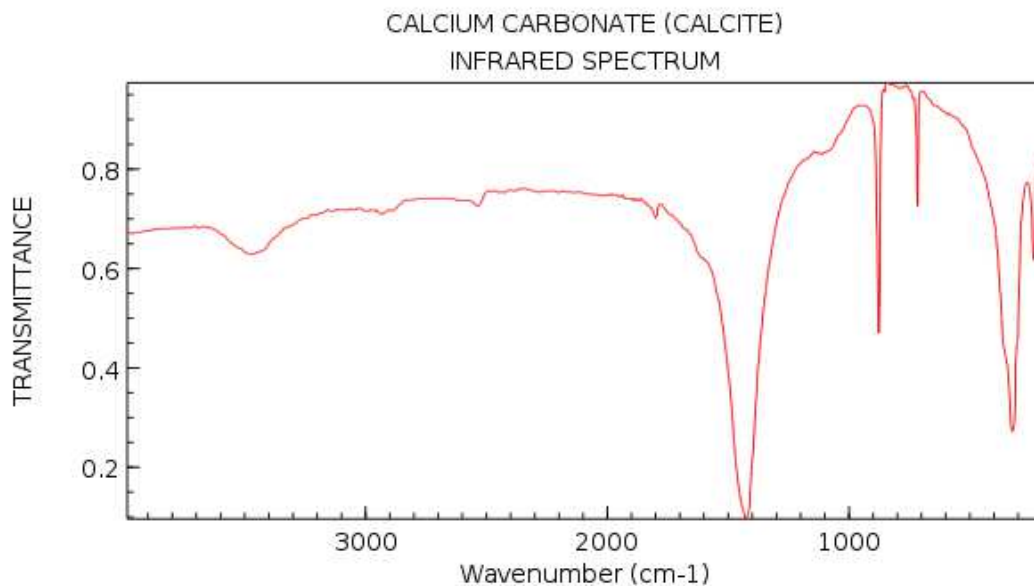


Figura 7. Espectre d' IR teòric del carbonat de calci

Tal i com es pot extreure de la Figura anterior, el carbonat de calci origina per espectroscòpia d'IR dues bandes característiques. La primera a 840 cm<sup>-1</sup> que correspon al moviment de *bending* de l'enllaç C-O, i la segona a 1.400 cm<sup>-1</sup>



corresponent al moviment d'*stretching* també de l'enllaç C-O, ambdós fortament presents en el carbonat.

### 5.1.2 Equips i material

- Premsa Pasadena



- Micròmetre



- Spectrum One Perkin Elmer (TFIR)



- Ordinador



### 5.1.3 Procediment experimental

#### 5.1.3.1. Preparació dels patrons

En primer lloc, per a la determinació de carbonat de calci en polietilè mitjançant FTIR és necessari elaborar una recta de calibratge per després poder extrapolar i quantificar els resultats de les mostres reals a analitzar.

Com s'ha comentat anteriorment, aquests patrons han estat històricament subministrats per un proveïdor extern. Des finals de 2015 aquest va deixar de servir a l'empresa TDA. Tot i que els tècnics s'han esforçat en buscar al mercat un altre proveïdor que distribuís aquest tipus de patrons, no se n'ha localitzat cap fins a la data.

Com a conseqüència, i degut a la disponibilitat de PEBD i carbonat de calci en la mateixa planta de producció, es proposa preparar els patrons (material de referència) en el mateix Laboratori de Qualitat de TDE.

El procediment seguit per a preparar aquests patrons, ha estat el següent:

- 1) En una premsa hidràulica i tèrmica es posen les quantitats adequades de PEBD *Ultraclean* (de composició molt similar al 2308-FG però sense carbonat) i  $\text{CaCO}_3$  d'alta puresa, a  $140^\circ\text{C}$  durant 2 minuts. Seguidament es sotmeten a una pressió de 25.000lbs durant 5 minuts, aconseguint així formar una placa de característiques molt similars al producte en estudi (2308-FG).
- 2) A continuació, aquesta placa es separa amb diferents parts amb l'ajuda d'un tallant i es torna a reconstruir manualment, repetint aquest procediment fins a 5 cops. L'objectiu d'aquest pas és assegurar la màxima dispersió possible del  $\text{CaCO}_3$  al llarg del producte per a que aquest resulti el més homogeni possible.

Tenint en compte que les especificacions de qualitat indiquen que el  $\text{CaCO}_3$  ha d'estar contingut entre 1.800 i 2.000 ppm, es prepara una recta de calibratge per a que el resultat més habitual quedi situat al mig de la recta aproximadament.

En la Taula 2 es mostren les quantitats de  $\text{CaCO}_3$  a pesar en una balança analítica i la concentració corresponent. Tal i com s'observa, la quantitat de PBDE *Ultraclean* és constant i igual a 5 g.

**Taula 2.-** Quantitats a pesar de  $\text{CaCO}_3$  i polietilè per a la preparació dels patrons

Patró	ppm $\text{CaCO}_3$	mg $\text{CaCO}_3$	g polietilè
0	0	0	5
1	1000	5	5
2	2000	10	5
3	3000	15	5
4	4000	20	5

Les plaques obtingudes és retallen per adaptar-les a la mida i forma del porta mostres de l'equip FTIR i s'analitzen seguint els passos indicats pel *software de l'equip*.

Un cop analitzats tots els patrons, es procedeix a intentar elaborar una recta de calibratge amb el propi *software* de l'equip. Els punts pràcticament no s'ajusten a una recta, i a més el paràmetre de validació  $R^2$  és proper a 0,79 (molt inferior a 1). No es contempla la possibilitat d'eliminar cap punt de la recta per intentar millorar-la ja que s'observa que la resposta no augmenta amb la concentració de  $\text{CaCO}_3$ . **Per tant, aquesta recta juntament amb aquesta metodologia de preparació de patrons queden descartades.**

Aquest fet pot ser degut a que la dispersió de les partícules de carbonat sobre la mostra de polietilè no ha estat homogènia, cosa molt necessària per utilitzar aquesta tècnica, ja que l'instrument només analitza un punt molt concret de la placa per on passa el feix de llum.

Per tant, es els següents esforços es centren en modificar el procediment de preparativa de patrons per millorar la dispersió de carbonat:

- 1) Es fonen els grànuls de polietilè sotmetent-los durant 2 min a  $140^\circ\text{C}$  a la premsa hidràulica i tèrmica.
- 2) Un cop hem obtingut la placa, afegim el  $\text{CaCO}_3$  i l'envoltem amb el PEBD. A l'introduir el carbonat sòlid sobre una base líquida/viscosa (a diferència d'aplicar-ho sobre una fase sòlida/granular com en el procediment anterior) s'espera aconseguir una major dispersió i millor homogeneïtzació.
- 3) De la mateixa forma que en el procediment anterior, aquesta placa es separa amb diferents parts amb l'ajuda d'un tallant i es torna a reconstruir manualment, repetint aquest procediment fins a 5 cops per incrementar al màxim possible la dispersió del carbonat.

Com anteriorment, es procedeix a analitzar mitjançant FTIR els quatre patrons preparats. **En aquest cas la recta s'accepta**, ja que l'ajust segueix una tendència més lineal ( $R^2=0,95$ ) i es guarda a l'equip com a "*Recta Calibratge\_CaCO3*".

#### 5.1.3.2. Anàlisi de mostres reals (2308-FG)

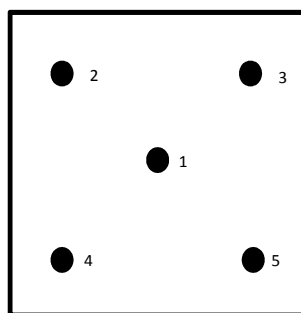
Les mostres de 2308-FG durant diferents dies son recollides a la planta de producció, abans del seu pas cap a les sitges d'homogeneïtzació, assecat i emmagatzematge i són analitzades mitjançant el següent procediment estandarditzat de treball extret de la base de dades del Laboratori de Qualitat de TDE:

##### 1) Preparació de la mostra

- Preparar la premsa hidràulica i posar-la a 140°C
- Omplir el motlle de plaques amb els grànuls del producte 2308-FG per a aconseguir una placa d'1mm d' espessor.
- Col·locar la placa protegida per dos planxes dins la premsa sense pressió durant 2 minuts.
- Un cop passat aquest temps augmentar la pressió a 25.000lbs durant 5 minuts
- Treure la placa amb les planxes, deixar refredar a temperatura ambient i mesurar el grossor en diferents punts de la placa mitjançant un micròmetre.

##### 2) Anàlisi de la placa

- Ajustar la mida i forma de la placa per introduir-la al porta-mostres de l'equip d'infraroig.
- Seleccionar del *software* el mètode "*Recta Calibratge\_CaCO3*" preparat anteriorment.
- Per a estudiar la dispersió del  $\text{CaCO}_3$  en aquest producte acabat, s'analitzen 5 punts de la mostra tal i com es mostra en la Figura 8 i a més cadascuna s'analitza per triplicat.



**Figura 8.** Esquema dels 5 punts a analitzar de cada placa

- Per últim, es realitza la quantificació a través del *software* a partir del qual s'obté la concentració de CaCO<sub>3</sub>.

### 5.1.3.3. Avaluació dels resultats

En l'Annex I, s'adjunta per cada mostra analitzada el resultat obtingut del anàlisi per triplicat de cadascun dels 5 punts indicats en la Figura 8.

A continuació i a mode d'exemple, s'analitzen els resultats de la mostra del lot L-1452 del 05/04/2016 recollits en la següent Taula 3:

**Taula 3.-** Resultats de CaCO<sub>3</sub> (ppm) d'una mostra del 05/04/2016 analitzada per FTIR

L-1115	19:00-19:30	20/01/2016		
Pi	ABS			Xmitja
1	2641	2694	2691	2675,33333
2	2583	2600	2586	2589,66667
3	1981	2007	2004	1997,33333
4	2143	2170	2158	2157
5	1720	1734	1773	1742,33333
Promig (ppm):	2214	2241	2242	2232,33333
SD:	394	403	388	395

Per una banda, s'observa una bona repetibilitat del mètode, ja que els promig de concentracions de les tres repeticions és molt similar (2214, 2241 i 2242ppm).

Per altra banda però, s'observa que els resultats de CaCO<sub>3</sub> són molt variables, ja que per exemple en el primer cas poden anar des d'un mínim de 1720ppm fins un màxim de 2694ppm. Com a conseqüència, s'obté una desviació estàndard (395), la qual indica una gran dispersió dels resultats.

Arribats a aquest punt, es poden extreure les següents conclusions:

- La metodologia elaborada per preparar els patrons de carbonat de calci en el Laboratori de Qualitat de TDE ha resultat exitós.
- A partir dels patrons elaborats, s'ha desenvolupat una recta de calibratge amb una tendència lineal bastant acceptable ( $R^2=0,95$ ).
- No obstant, degut a la alta dispersió del CaCO<sub>3</sub> en les mostres reals de 2308-FG a causa de que l'extrusora que introdueix el carbonat en el procés de producció no és capaç de treballar a un cabal constant, s'ha demostrat que la tècnica de FTIR no és adequada, degut a que el flux de llum impacta en un punt concret de la mostra que pot ser resultat no ser representatiu del conjunt del lot.

Pels motius exposats anteriorment, es passa a desenvolupar un mètode basat amb el principi de la gravimetria.

## 5.2. Determinació de carbonat de calci mitjançant la tècnica de gravimetria

### 5.2.1 Descripció de la tècnica

L'anàlisi gravimètric o anàlisi quantitatiu per pesades consisteix en la separació i posterior pesada, d'un element o compost de composició química coneguda. Aquesta substància s'ha d'obtenir amb la major puresa possible y s'ha de trobar en una relació estequiomètrica definida amb l'element o compost que es vol determinar. Els resultats es calculen a partir de la mesura de la massa de la substància separada.

En les determinacions gravimètriques, l'analit s'ha de transformar en una substància pura i estable per a poder ser pesada, ja que l'èxit de l'anàlisi depèn del pes sòlid obtingut al final del procediment experimental.

Els mètodes gravimètrics d'anàlisi es poden classificar amb base a la forma en que s'efectua la separació en mètodes directes o de precipitació i en mètodes indirectes o de volatilització o despreniment.

Els mètodes directes o de precipitació directa, són aquells en els quals l'analit es transforma, mitjançant reaccions químiques adequades, en un precipitat poc soluble que conté l'element a determinar. Es sotmet a un determinat tractament tèrmic i posteriorment es pesa. Amb la massa del precipitat i factors gravimètrics es determina la composició de la mostra original.

Algunes determinacions d'aquest tipus són: l'anàlisi de clor o de plata per precipitació com a clorur de plata, o l'anàlisi de níquel precipitant-lo com a dimetilgliximat de níquel. El component a determinar es separa per precipitació i filtració. La pesada es pot efectuar de tres maneres:

- a) En la mateixa forma química en que s'ha precipitat
- b) Transformant el precipitat en un altre compost que contengui el mateix analit però amb més bones condicions per a la pesada
- c) Transformant el precipitat en un altre compost que no contengui l'analit però que estigui lligat amb ell per una relació estequiomètrica coneguda.

Els mètodes indirectes, de volatilització o despreniment consisteixen en eliminar components en forma de compostos volàtils.

- **La volatilització:** es pesa el precipitat obtingut/sòlid i després es calenta o es calcina per a volatilitzar una de les substàncies i es pesa de nou. Per diferència es determina la massa volatilitzada. No es produeix reacció al escalfar el precipitat, solament el precipitat passa a estat gasos: sublimació. Per exemple: determinacions d'humitats en mostres

sòlides, l'aigua s'evapora per efecte de la calor i per diferència de pes es determina la massa de l'aigua evaporada.

- **Despreniment:** el precipitat/sòlid es calenta o calcina i es desprenen gasos. Per diferència es determina la massa del gas alliberat que es relaciona llavors amb l'analit. La diferència amb l'anterior consisteix en que el despreniment de gasos implica una reacció química activada pel calor que produeix un compost gasos. Exemple: escalfar carbonat de calci per a produir òxid de calci i diòxid de carboni.

En el cas que ens ocupa, en una etapa inicial es troba el polietilè mesclat amb el carbonat de calci. Gràcies a que el polietilè és relativament volàtil (350°C) en comparació amb el carbonat de calci, es pot procedir a la seva separació per escalfament de la mescla a elevades temperatures i determinació de carbonat de calci per gravimetria.

## 5.2.2 Equips i material

- Gresols



- Balança analítica



- Dessecador



- Mufia





## 5.2.3 Procediment experimental

### 5.2.3.1. Optimització de la temperatura de treball

Per al desenvolupament d'un mètode per determinació gravimètrica del carbonat de calci al Laboratori de Qualitat de TDE s'ha agafat com a base el mètode estandarditzat D5630 – 13 . *Standard Test Method for Ash Content in Plastics* que és una norma ASTM.

Un paràmetre important a determinar i ajustar és la temperatura de treball. Per a determinar-la, s'ha de tenir en compte la temperatura d'evaporació del polietilè i la de fusió del carbonat de calci, les quals s'indiquen a continuació:

Temperatura fusió del  $\text{CaCO}_3$  :899°C  
Temperatura inflamació polietilè: 350°C

Tenint en compte les temperatures anteriors, s'han realitzat assajos a quatre consignes de temperatura diferents (500, 550, 600 i 650 °C), temperatures a les quals en principi el polietilè s'haurà evaporat i el carbonat de calci continuarà en estat sòlid per complet.

Per a realitzar la prova es segueixen els següents passos:

- S'introdueix un cresol al dessecador durant 15 minuts.
- Es tara a la balança analítica, i es pesa diversos cops fins que el pes s'estabilitza.
- Amb l'ajuda d'una espàtula i mitjançant de nou una balança analítica, s'introdueixen 10g de mostra del PBDE 2308-FG al cresol tarat .
- S'introdueix el cresol amb la mostra a la mufla pre-escalfada a 500°C durant 30 minuts.
- Passat aquest temps, amb l'ajuda d'unes pinces i uns guants es retira el cresol de la mufla, es deixa refredar sobre material refractari i es posa al dessecador fins a que agafi la temperatura ambient.
- Finalment, es pesa a la balança analítica i s'anota el resultat.
- Aquest procediment es repeteix a les altres temperatures d'assaig (550, 600 i 650°C).

Cal tenir en compte que per a realitzar aquest assaig, s'han agafat mostres del producte final del mateix lot de producció.

Els resultats es mostren en la següent Taula 4. Comparant els resultats finals de la Taula 4, s'observa que la diferència de pes és pràcticament igual en tots els casos, menys per a 500°C, temperatura a la qual la diferència de pes és lleugerament superior. Aquest fet pot indicar que no tot el polietilè s'ha evaporat i sinó que n'ha quedat una petita quantitat al cresol.

**Taula 4.-** Resultats de l'assaig de gravimetria a diferents temperatures de treball

	fecha	hora		
2308-GF L-1296	21/02/2016	19:10-19:40		
	T=650°C	T=600°C	T=550°C	T=500°C
P <sub>0</sub>	19,03122	18,74674	19,20433	17,93318
P <sub>1</sub>	29,03479	28,74751	29,27097	27,99145
P <sub>2</sub>	19,0529	18,7683	19,22636	17,95555
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00357	10,00077	10,06664	10,05827
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02168	0,02156	0,02203	0,02237
$(P_2-P_0)/(P_1-P_0)*100$	0,21672263	0,2155834	0,218842	0,222404
$(P_2-P_0)/(P_1-P_0)*10^6$	2167,2263	2155,834001	2188,416	2224,041

Per aquest motiu i per assegurar l'evaporació completa del polietilè, s'estableix definitivament com a temperatura de treball 550°C. S'escull la temperatura de treball més baixa possible per a reduir costos d'energia i conseqüentment respectar el medi ambient.

Un cop ha quedat determinada la temperatura òptima de treball, s'elabora el procediment de treball a seguir per al Laboratori de Qualitat de TDE.

#### 5.2.3.2. Procediment de la determinació del CaCO<sub>3</sub> per gravimetria indirecta

##### **Objectiu**

Determinar carbonat de calci en polietilè per gravimetria indirecta.

##### **Material**

- Balança analítica
- Mufla
- Pinces
- gresols
- dessecador

##### **Procediment operatiu**

- Pre-escalfar el forn de la mufla a 550°C i posar en marxa l'extracció de la campana extractora per evitar acumulació de gasos/vapors en l'ambient de laboratori.
- Introduir un cresol net a la mufla durant 15 minuts per eliminar la humitat.
- Un cop passat aquest temps retirar el cresol amb l'ajuda d'unes pinces i posar-lo damunt d'una pedra refractària durant 3 minuts per a refredar-lo.
- Seguidament, re introduir el cresol al dessecador durant 17 minuts.

- Passat aquest temps pesar el cresol a la balança analítica per tarar-lo ( $P_0$ ).
- Introduir 10 g de mostra amb l'ajuda d'una espàtula i tornar-lo a pesar a la balança analítica ( $P_1$ ).
- Introduir el cresol amb la mostra a la mufla durant 30 minuts.
- Passat aquest temps, retirar-lo de la mufla i deixar-lo refredar sobre material refractari.
- Posar el cresol al dessecador durant 17 minuts.
- Pesat el cresol amb la mostra calcinada ( $P_2$ ).
- Cada mostra s'ha es realitza per triplicat.

## Càlculs

El contingut de carbonat de calci ve donat per la següent relació:

$$\text{ppmCaCO}_3 = \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_0} \times 10^6$$

Per agilitar al màxim el càlcul dels resultats, s'ha desenvolupat una plantilla amb el programa d'office Excel. A mode de exemple, en la següent Taula 5 es mostren els resultats de les determinacions dutes a terme per una mostra del producte final en estudi (2308-FG) amb data 26/04/2016 i lot nº L-1603. A l'Annex II es poden consultar els resultats de totes les mostres analitzades.

**Taula 5.-** Resultats de  $\text{CaCO}_3$  de la mostra del 15/04/2016 determinada mitjançant gravimetria.

	data	hora	
2308-FG L-1603	15/04/2016	10:15-10:45	

T=500°C	1	2	3
$P_0$	18,58073	18,36705	18,09347
$P_1$	28,59144	28,35645	28,10114
$P_2$	18,60203	18,38801	18,11421
$P_1 - P_0$	10,01071	9,9894	10,00767
$P_2 - P_0$	0,0213	0,02096	0,02074
$(P_2 - P_0) / (P_1 - P_0) * 100$	0,21277212	0,20982241	0,20724105
$(P_2 - P_0) / (P_1 - P_0) * 10^6$	2127,72121	2098,22412	2072,41046
		Promig	2099,45193

### 5.2.3.3. Validació del mètode

Un cop fixada la temperatura òptima de treball i desenvolupat el procediment operatiu, es prossegueix amb la validació del mètode i la comprovació de la seva idoneïtat per al fi plantejat.

En primer lloc, s'ha procedit a la preparació de patrons de polietilè amb una quantitat de carbonat de calci similar a la que porten habitualment les mostres reals del producte 2308-FG (2000ppm aprox.).

Seguint un procediment similar al descrit en l'apartat 5.1.3.1, es preparen patrons d'aproximadament 2000 ppm de  $\text{CaCO}_3$ :

- 1) Pesar 10g de PEBD Ultraclean (característiques similars al 2308-FG però sense  $\text{CaCO}_3$ ).
- 2) Introduir al motlle de la premsa hidràulica i preparar una placa rectangular (5 minuts a 25000lpsi i a una temperatura de 140°C)
- 3) Afegir 20 mg de carbonat (pesat prèviament a la balança analítica) dins la placa i l'envoltem amb ella.
- 4) Elaborar de nou una placa amb la mescla de PEBD i el carbonat de calci amb la premsa hidràulica (5minuts a 25000IBS i a una temperatura de 140°C)
- 5) Deixar refredar, dividir amb petites parts amb l'ajuda d'un tallant a per a poder ser introduïdes fàcilment al cresol.
- 6) A partir d'aquí es segueix el procediment descrit anteriorment en l'apartat 5.2.3.2.

En la següent Taula 6 es compara la concentració de  $\text{CaCO}_3$  esperada amb la obtinguda mitjançant aquesta tècnica. A la columna de la dreta, es calculen les diferències obtingudes entre valor teòric real (patró) i experimental.

**Taula 6.-** Concentració de  $\text{CaCO}_3$  teòrica vs concentració real obtinguda

Nº Patró	Concentració $\text{CaCO}_3$ real (ppm)	Concentració $\text{CaCO}_3$ obtinguda (ppm)	Diferència
1	2015	1990	25
2	2030	2009	21
3	2002	2005	-3
4	2015	2034	-19
5	2003	1978	25
6	2007	2030	-23
7	2022	1992	-30
8	1981	1999	18
9	1995	1997	2

Tenint en compte l'anterior Taula 6, es calcula el promig de les diferències entre el valor real esperat i l'obtingut de tots els patrons preparats i analitzats d'aproximadament 2000ppm de carbonat de calci que equival 18,5ppm.

Amb això, és pot concloure que aquest mètode gravimètric és idoni per a la fi que es persegueix d'aconseguir determinar la concentració de carbonat de calci en PEBD d'una forma ràpida que permeti confirmar si s'estan complint les especificacions de qualitat del producte o no.

Tot i això, per intentar esbrinar les possibles font d'error d'aquest mètode, s'estudia l'error de la pesada i implícitament l'error de la balança analítica.

Per a du a terme aquesta comprovació s'ha procedit a realitzar un seguit de pesades del mateix cresol sense mostra i amb mostra calcinada. Per a això, es pesa un cresol sec (que s'extreu del dessecador) i es porta altre cop al dessecador durant uns 15 minuts més per evitar que absorbeixi humitat. Passat aquest temps es torna a fer una altra pesada fins a tenir-ne suficients per avaluar els resultats. Aquest procediment es repeteix amb un cresol amb la mostra calcinada.

En la següent Taula 7 es mostren els resultats de les proves realitzades. S'ha de tenir en compte que entre pesada i pesada s'han mantingut els cresols dins del dessecador per evitar absorcions d'humitat ambiental.

**Taula 7.-** Pesades dels cresols (buits i amb producte calcinat) amb el pas del temps

	15' dess.	15' dess.	15' dess.	15' dess.	15' dess.	15' dess.	15' dess.	15' dess.
<b>Pesada (g)</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
gresol	19,06381	19,06369	19,0638	19,06383	19,0639	19,06389	19,06389	19,06388
gresol 2	16,94106	16,94096	16,94116	16,94119	16,94122	16,94122	16,94123	16,94121
gresol +m. calc.	19,22739	19,22751	19,22747	19,22746	19,22742	19,22752	19,22752	19,22748
gresol 3	18,36797	18,368	18,36799	18,36795	18,36801	18,36795	18,36799	18,36801
gresol +m. calc. 2	19,05457	19,0546	19,05462	19,05461	19,05466	19,05466	19,05467	19,05467
	15' dess.	15' dess.	15' dess.	15' dess.	15' dess.	15' dess.	15' dess.	
<b>Pesada (g)</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	
gresol	19,06392	19,06396	19,06392	19,06397	19,06395	19,06396	19,06394	
gresol 2	16,94126	16,94127	16,94131	16,94132	16,94126	16,9413	16,94131	
gresol +m. calc.	19,22754	19,2275	19,22751	19,2275				
gresol 3	18,368	18,36801	18,36801	18,36807	18,36809			
gresol +m. calc. 2	19,05471	19,05474	19,05471					

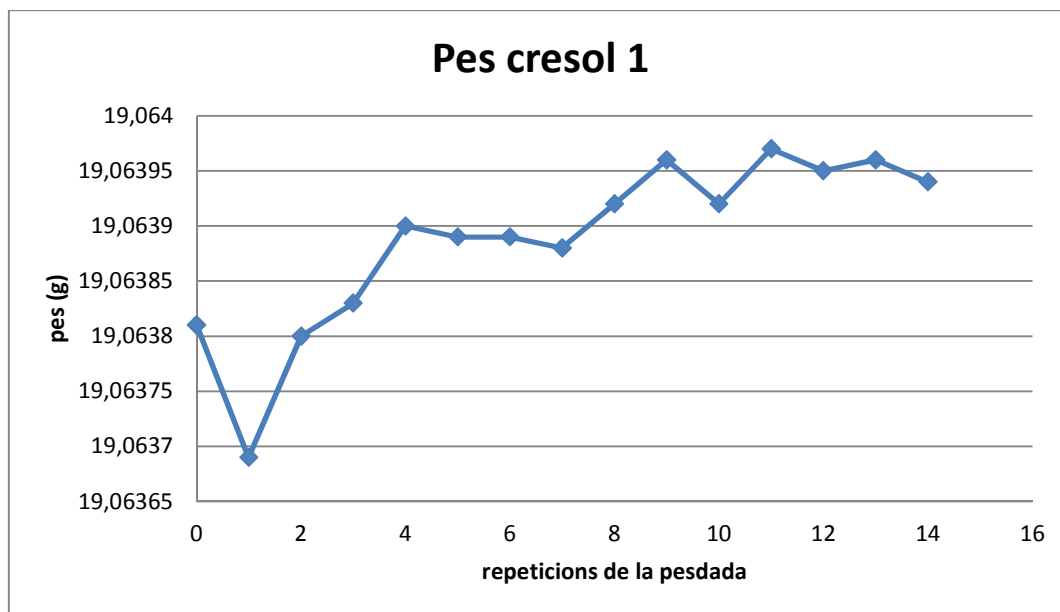
A la Taula 8 es mostren els promitjos i la desviació estàndard d'aquestes pesades. El més important és la desviació que té la pesada, ja que ens marca l'error.

**Taula 8.-** Font d'error de les pesades

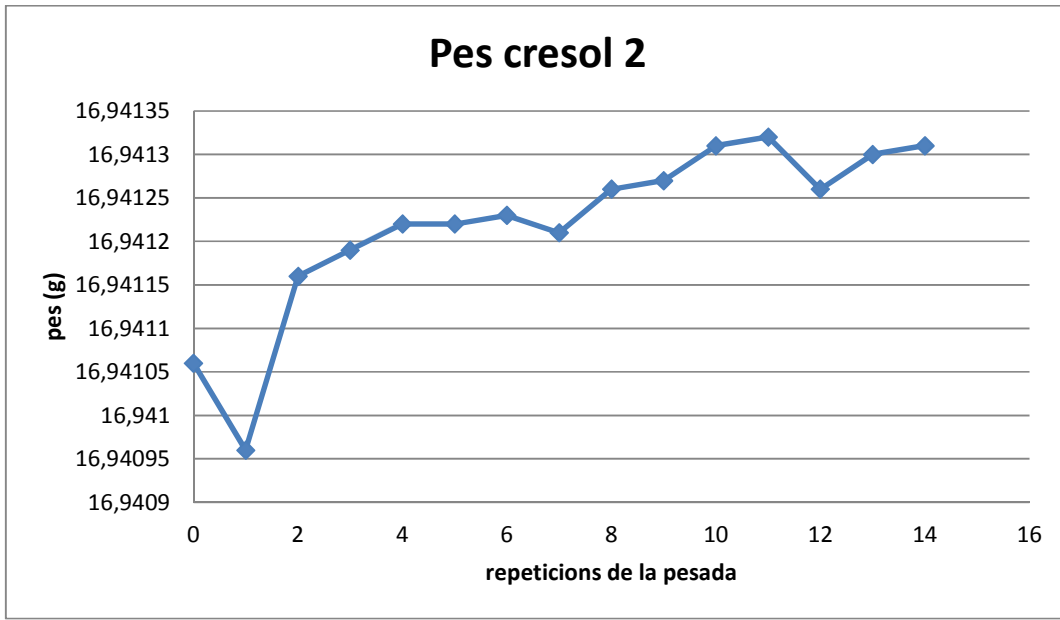
pes	Resultats	
	promig	desviació
gresol	19,06395	0,000020
gresol 2	16,94129	0,000026
gresol +mostra calcinada	19,22751	0,000019
gresol 3	18,36804	0,000041
gresol +mostra calcinada 2	19,05472	0,000017

Com es pot observar en l'anterior Taula 8 la influència de l'error de la pesada no influiria significativament en el resultat final del carbonat de calci en la mostra real.

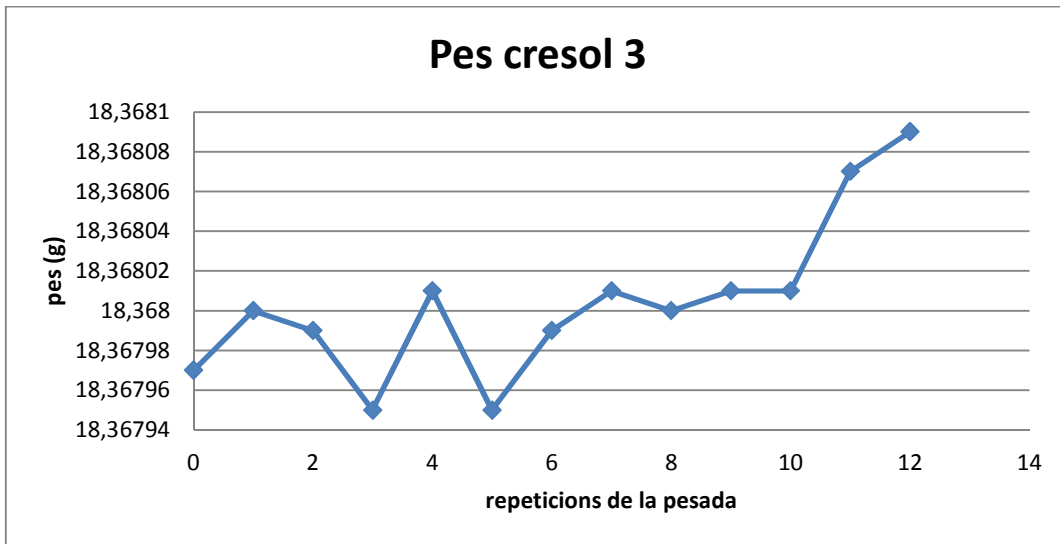
Per a presentar els resultats d'una forma més visual, en les següents Figures 9, 10, 11, 12 i 13 es poden observar una sèrie de gràfics amb la tendència que segueix la pesada al llarg del temps:



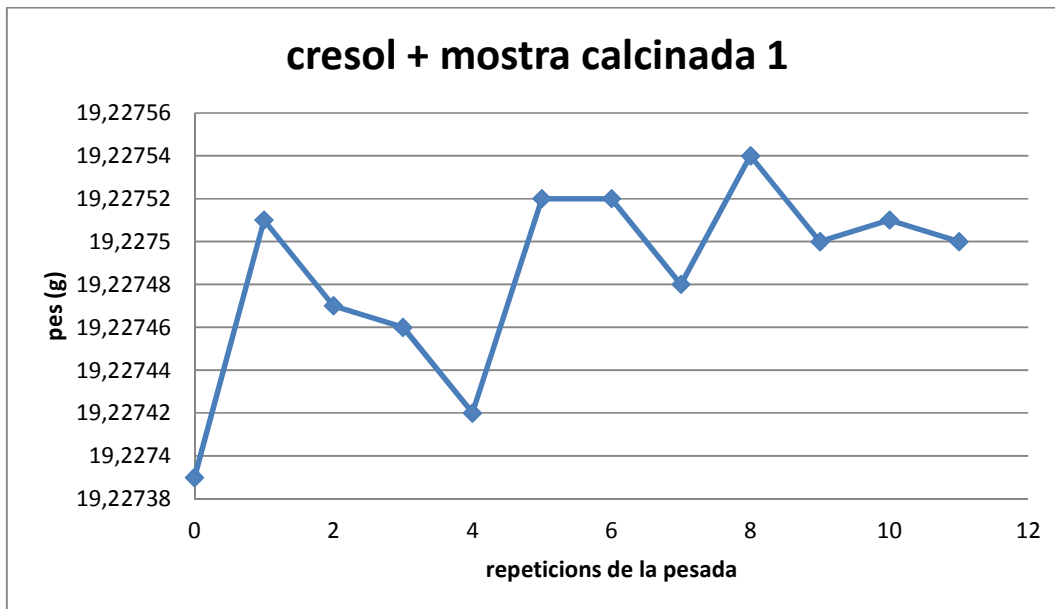
**Figura 9.-** Representació dels valors de les pesades al llarg del temps del crosol 1



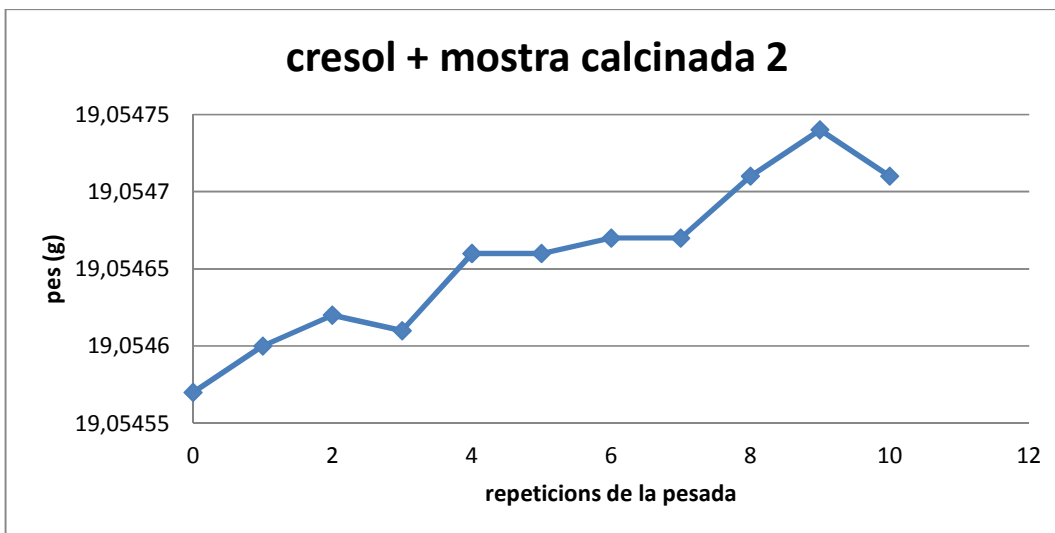
**Figura 10.-** Representació dels valors de les pesades al llarg del temps del cresol 2



**Figura 11.-** Representació dels valors de les pesades al llarg del temps del cresol 3



**Figura 12.-** Representació dels valors de les pesades del cresol amb mostra calcinada al llarg del temps



**Figura 13.-** Representació dels valors de les pesades del cresol amb mostra calcinada (2) al llarg del temps

Com es pot observar en els gràfics anteriors, la tendència de les pesades és a l'alça amb el pas del temps. Aquest fet podria deure's a diversos motius, com ara que el dessecador no funciona correctament, que la mostra absorbeix humitat que el dessecador no és capaç d'eliminar, que la balança analítica té algun problema o fins i tot degut a una mala manipulació del analista.

En aquest cas, tenint en compte que el material absorbent del dessecador és nou i que s'assegura un bon segellat d'aquest es descartaria el fet de que el dessecador no funcionés correctament.



Per altra banda, la balança analítica passa periòdicament uns testos de verificació realitzats per una empresa externa acreditada per ENAC a través dels quals es corrobora el seu correcte funcionament.

Finalment doncs, i descartant una mala manipulació de l'analista, aquest augment de la pesada vindria donat principalment per la humitat que agafa la mostra entre el dessecador i la balança analítica que després el dessecador no és capaç d'eliminar completament.

Com ja s'ha comentat anteriorment, es conclou que l'error que aporta la pesada al resultat final no és significatiu.

#### 5.2.3.4. Anàlisi de mostres reals (2308-FG)

Un cop desenvolupat i validat el mètode, el procedeix al anàlisi de mostres reals seguint el mateix procediment descrit en l'apartat 5.2.3.2.

En la següent Taula 9 s'indiquen les concentracions de carbonat de calci obtingudes amb el mètode desenvolupat de diferents mostres del PEBD 2308-FG extretes al llarg del primer trimestre de l'any.

Per tenir una referència, en la mateixa taula es llisten les concentracions de carbonat càlcic que teòricament conté cada mostra calculades a la Sala de Control de la planta en base al cabal de l'extrusora que introdueix el carbonat al flux de PEBD. Finalment, en la última columna, es representen les diferències absolutes entre ambdós valors.

**Taula 9.- Resultats CaCO<sub>3</sub> mostres reals vs valors calculats a la SC en funció del cabal d'aport de CaCO<sub>3</sub> al producte.**

Gravimetria			ppmCaCO <sub>3</sub>		
Lot	dia	hora	experimental	teòrics	diferència
1113	20/01/2016	9:50-10:20	2136	2067	69
1113	20/01/2016	12:00-12:15	2134	2045	90
1113	20/01/2016	13:00-13:30	2111	2055	56
1115	20/01/2016	14:30-15:00	2048	2021	27
1115	20/01/2016	16:00-16:30	2047	2038	9
1115	20/01/2016	17:30-18:00	2074	2034	41
1115	20/01/2016	19:00-19:30	2077	2025	52
1118	21/01/2016	7:30-8:30	2073	2024	49
1120	21/01/2016	14:00-14:30	2144	2069	74
1120	21/01/2016	15:30-16:00	2034	2040	6
1120	21/01/2016	16:45-17:15	2077	2040	37
1121	21/01/2016	18:00-18:30	2078	2075	3
1290	20/02/2016	18:55-19:25	2157	2073	84
1293	21/02/2016	6:15-6:45	2204	2101	103
1293	21/02/2016	7:40-8:10	2177	2095	82
1295	21/02/2016	9:00-9:30	2188	2106	82

1296	21/02/2016	19:10-19:40	2174	2087	87
1452	20/03/2016	8:00-8:30	2016	2028	12
1452	20/03/2016	8:30-9:00	2044	1984	61
1452	20/03/2016	9:00-9:30	2068	2016	52
1452	20/03/2016	9:30-10:00	1910	2011	101
1452	20/03/2016	10:00-10:30	2020	2011	8
1452	20/03/2016	10:30-11:00	2053	1934	119
1452	20/03/2016	11:00-11:30	2048	2017	32
1452	20/03/2016	11:30-12:00	2025	2009	15
1452	20/03/2016	12:00-12:30	2071	2011	60
1452	20/03/2016	12:30-13:00	2117	1957	161
1454	20/03/2016	20:00-20:30	1955	2021	67
1455	20/03/2016	20:30-21:00	1973	2005	32
1457	21/03/2016	9:20-9:50	2066	2019	47
1459	21/03/2016	9:50-10:20	1975	1997	23
1459	21/03/2016	10:20-10:50	1987	2030	43
1459	21/03/2016	11:00-11:30	2051	2006	46
1459	21/03/2016	11:40-12:10	1975	1993	18
1459	21/03/2016	12:10-12:40	2069	2006	63
1459	21/03/2016	12:40-13:10	2072	2034	38
1459	21/03/2016	13:10-13:40	2083	2034	49
1459	21/03/2016	15:00-15:30	2037	2010	27
1459	21/03/2016	16:00-16:30	2093	2035	58
1460	21/03/2016	17:00-17:30	2115	2019	96
1460	21/03/2016	20:00-20:30	2095	2036	59
1599	14/04/2016	18:20-18:50	1957	2071	114
1599	14/04/2016	19:30-20:00	2044	2072	28
1603	15/04/2016	10:15-10:45	2099	2064	35
1603	15/04/2016	10:45-11:15	2111	2062	50
1603	15/04/2016	11:15-11:45	1994	2001	7
1603	15/04/2016	11:45-12:15	2066	2054	12
1603	15/04/2016	12:15-12:45	2023	2011	12

Com s'observa en l'anterior taula, les diferències entre la concentració de carbonat de calci determinada per gravimetria i la calculada a la Sala de Control en base al cabal, són comparables.

Les diferències oscil·len entre un valor mínim de 3 fins a un valor màxim puntual de 161ppm, metre que el promig equival a 51ppm.

Un cop més amb aquesta comparativa, s'arriba a la conclusió que, tot i que per suposat aquest mètode porta associat un error, aquest no és significatiu i és suficientment baix com **per donar per acceptable el mètode gravimètric per a la determinació de carbonat de calci en 2308-FG** sempre tenint en compte que l'objectiu és confirmar si aquest producte està dins d'especificacions en el mínim temps possible i d'una forma econòmicament viable.

## Gràfics control

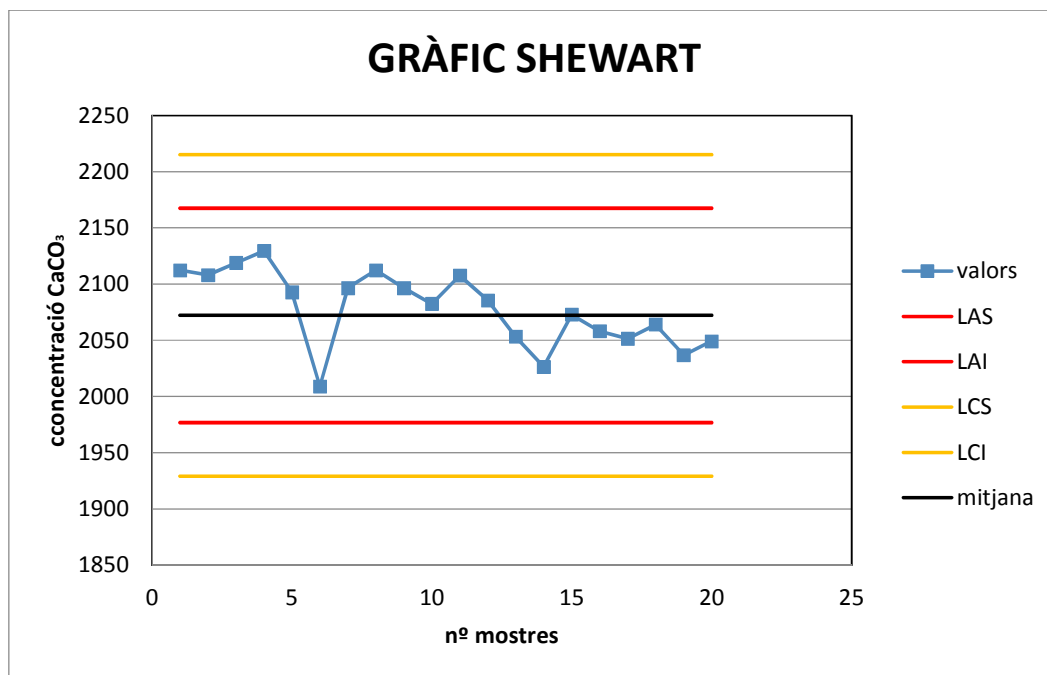
Tot i que la gravimetria es tracta d'un mètode d'anàlisi quantitatiu relativament senzill, existeixen diversos factors que si no es controlen poden provocar una desviació significativa dels resultats.

Aquests factors poden ser, entre d'altres, el mal funcionament de la balança analítica, el desajust de la temperatura de consigna de la mufla o una saturació del material absorbent del dessecador i com a conseqüència una mala eliminació de la humitat.

Per a controlar aquests paràmetres al llarg del temps, s'han desenvolupat una sèrie de gràfics de control.

Per a la elaboració d'aquests gràfics, s'ha analitzat la concentració de carbonat de calci en mostres reals de diferents lots i durant diferents dies per a tenir una alta representativitat.

En la següent Figura 14 es representa el gràfic de Shewart, en el qual es representen els valors reals (línia blava), el promig (línia negra), dos vegades la desviació estàndard (línies vermelles) i tres vegades la desviació estàndard (línies grogues).



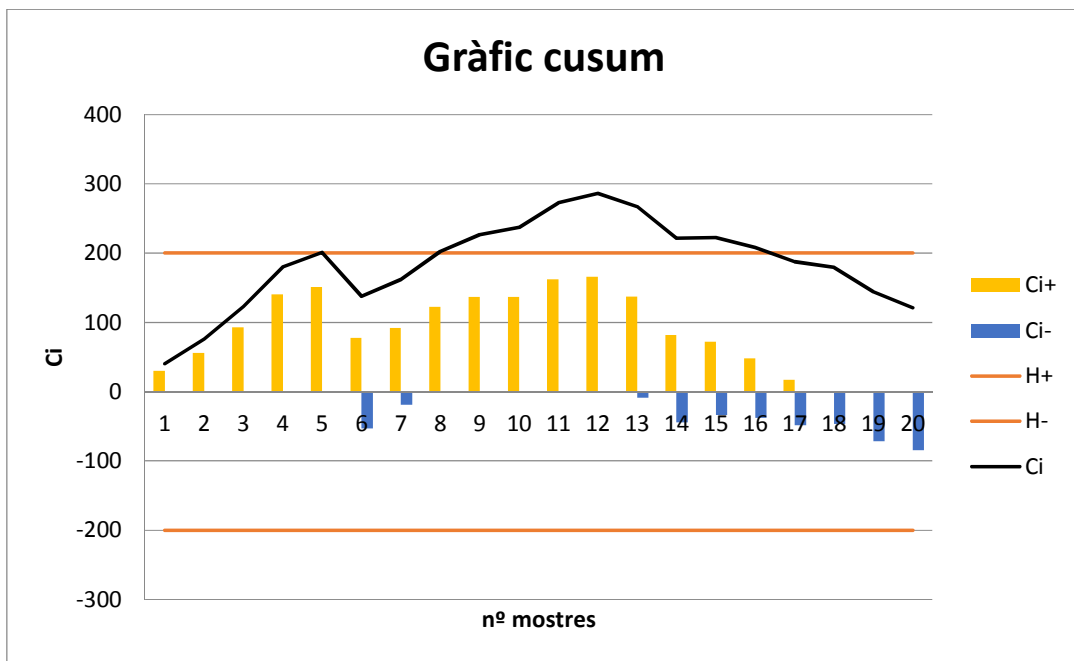
**Figura 14.-** Gràfic control shewart sobre mostres reals

En el gràfic Shewart anterior, s'observa que totes les mostres estan dins dels límits de control establerts. A més, destaca bona dispersió dels resultat i no es veuen canvis cicles que podrien portar algun problema.

Per a que aquest gràfic tingui sentit, s'ha d'actualitzar a diari amb els resultats de les noves mostres amb lo qual automàticament es recalcularia tant el promig com els límits de control.

En la següent Figura 15 es representa el gràfic de Cusum, en el qual es representa un estadístic anomenat Ci que conté la informació de la mostra analitzada i la seva relació amb la mitjana del mètode, i també té amb compte el resultat anterior. Les línies marcades anomenades H són els límits establerts en funció del nostre interès, els Ci+ s'utilitzen per a detectar augments en la mitjana i els Ci- per a detectar disminucions. Aquest tipus de gràfic ens indica les variacions en la mitjana que es produeixen al llarg del temps

Mentre que com s'ha comentat anteriorment, el gràfic de control de Shewart pretén detectar aparicions de causes assignables a la variabilitat, el gràfic cusum pretén detectar qualsevol allunyament per part del mètode del valor nominal.



**Figura 15.-** Gràfic control cusum sobre mostres reals

Aquest tipus de gràfic posseeix “memòria”, és a dir, assigna un pes a qualsevol punt obtingut en el passat i que continua sent el mateix per a la resta de punts.

Si el procés esta sota control el Ci evoluciona de forma aleatòria, en canvi, si evoluciona sobre una pendent o tendència això significa que es desajusta.

En el gràfic superior es pot observar que la línia base té una mala dispersió ja que tots els punts estan sobre del 0 però hem de tenir en comptes que s'han analitzat poques mostres i que hauríem de veure com evoluciona al llarg del temps. El que es pot veure bé en aquesta línia és que no apareix cap pendent destacada que indiqui discrepància, més aviat segueixen una tendència horitzontal que no indica cap evidència de que la mitjana del procés no fos l'esperada.

Si ens fixem amb les columnes també es pot veure que la tendència dels resultats és positiva, és a dir, la majoria de resultats estan per sobre del 0 o són superiors a la mitjana, però no hi ha cap punt que superi els límits.

En les següent Figures 16 i 17 es representa el gràfic de Ewma, en el qual es representa un estadístic que acumula informació del passat per a detectar petits canvis graduals en la mitjana de la mostra. Els LCS (límit de control superior) i LCI (límit de control inferior) marquen l'interval on els resultats seran correctes.

Els gràfics EWMA són gràfics de control de temps ponderat que gràfica les mitjanes mòbils amb ponderació exponencial. Aquest tipus de gràfics són especialment adequats per vigilar processos que presenten una mitjana que canvia gradualment al llarg del temps, o per detectar petits canvis ràpids en un procés. Per exemple un gràfic d'aquest tipus pot ajudar a detectar un canvi gradual provocat pel desgast d'un instrument o aparell.

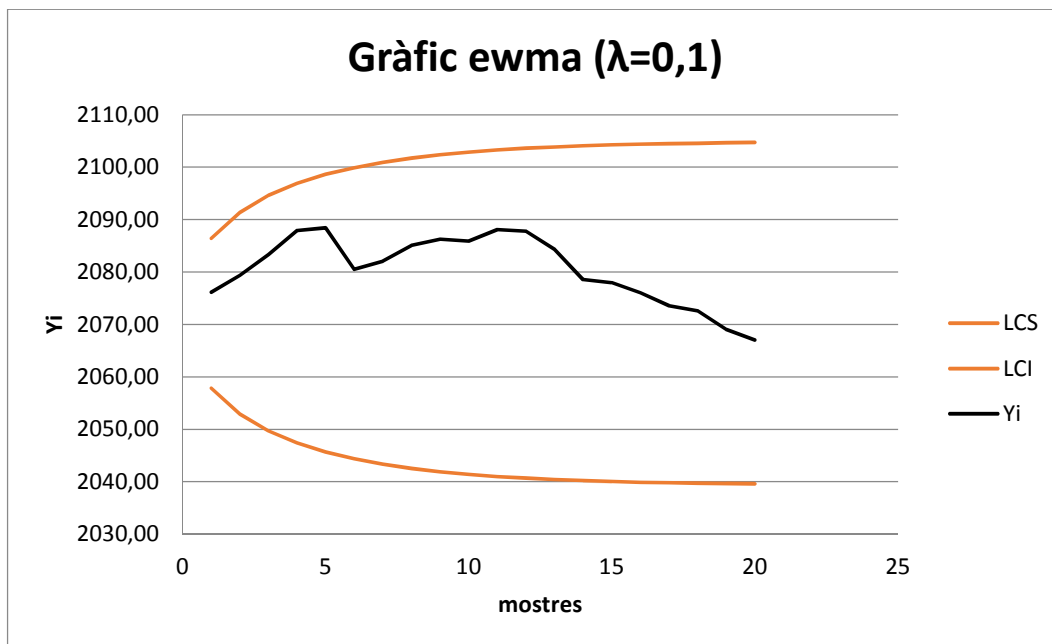
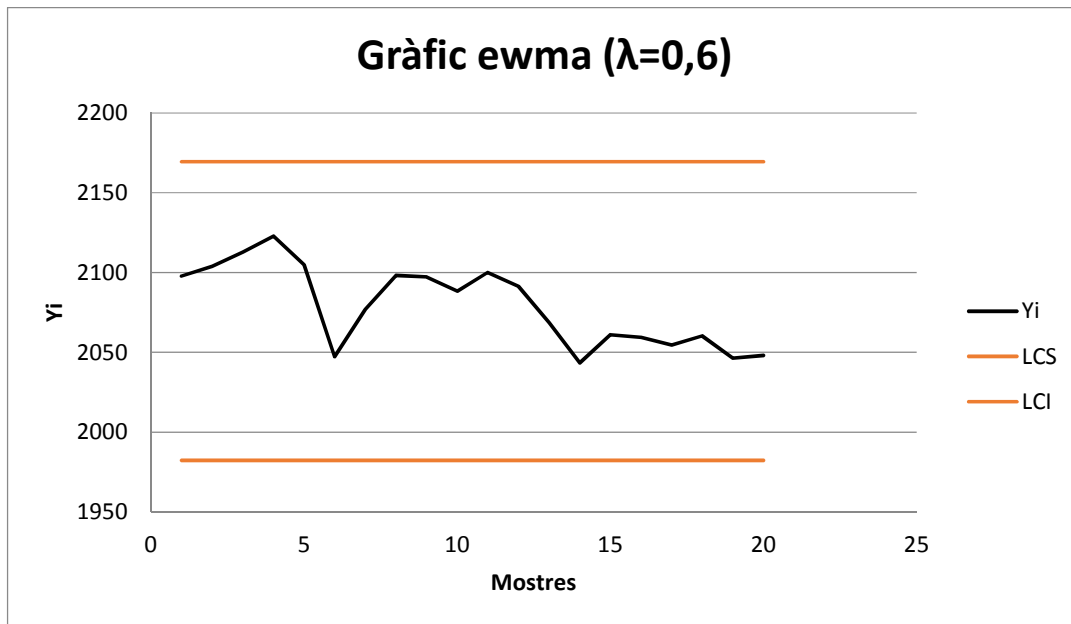


Figura 16.- Gràfic control Ewma de  $\lambda=0,1$  sobre mostres reals



**Figura 16.-** Gràfic control Ewma de  $\lambda=0,6$  sobre mostres reals

El primer dels gràfics amb una  $\lambda$  de 0,1 és especialment útil per a obtenir indicis de petits canvis en el mètode. En el nostre cas veiem que no hi ha cap punt que sobrepassi els límits i que per tant el mètode és correcte. Tot i que hem de tenir en compte que els resultats segueixen una tendència a la baixa.

En el segon gràfic, amb un  $\lambda$  de 0,6, s'utilitza per a poder observar canvis grans en el mètode i deprecia petits canvis que no ens interessin. Aquest tipus de gràfic és ideal per a poder veure si es desajusta completament el mètode. En el nostre cas tots els punts són dins dels límits i, per tant, no hi ha d'haver cap preocupació. Però com hem dit abans sobre el gràfic EWMA amb una  $\lambda=0,1$ , es pot veure una petita tendència a que els resultats siguin cada cop més baixos, fet que en el transcurs del temps s'haurà d'estar atent.

### 5.3. Comparativa entre mètode d'IR i el gravimètric

- La gravimetria permet una menor manipulació i preparació de la mostra. En canvi, el mètode de determinació per espectroscòpia d'infraroig requereix un pretractament de la mostra, transformant els grànuls de polietilè amb una làmina d'1mm de grossor i adaptar-ho al portamostres de l'equip.
- Per altra banda, pel que fa el temps d'anàlisis, mentre mitjançant gravimetria es necessita aproximadament 1h per obtenir els resultats, per mitjà del IR tant sols es necessita 15minuts tot i sent necessari un pretractament de la mostra.
- Tenint en compte la mala dispersió del carbonat de calci en el producte final de PEBD, el mètode IR és menys adient ja que l'anàlisi s'efectua tant sols del punt de la mostra on penetra el raig de llum, mentre que per gravimetria s'utilitza la mostra per complet (10g).

Amb les comparatives anteriors entre els dos mètodes utilitzats per a la determinació de carbonat de calci en polietilè es pot concloure que el millor mètode per a l'anàlisi de carbonat de calci en PEBD 2308-FG és la gravimetria.

## **6.- CONCLUSIONS**

- *A procedure has been developed successfully for preparing standards of PBDE with a well-known amount of CaCO<sub>3</sub>. Those standards can be used for setting a calibration curve in the FTIR device.*
- *An acceptable calibration curve has been obtained by means of those self-prepared standards.*
- *Lots of samples have been analyzed by means of the self-developed method, and it has been observed that the results of one sample (CaCO<sub>3</sub> concentration) vary a lot.*
- *It's well known that the dispersion of the CaCO<sub>3</sub> added to the PEBD during the production process is not so high and as a consequence the homogeneity of the sample has not a high degree. Taking into account that the IR method allows the determination of only a concrete point of the sample, just where the light beam passes through, it has been concluded that IR is not an appropriate method for the determination of CaCO<sub>3</sub> in the final product 2308-FG.*
- *A gravimetric method for the determination of CaCO<sub>3</sub> in PBDE has been successfully developed. By applying this method to self-prepared standards of about 2000ppm of CaCO<sub>3</sub>, it can be concluded that this method is completely appropriate for the aim of this project: determine if the sample is fulfilling the required quality specifications.*
- *In order to avoid mistakes because of the mentioned heterogeneity of the samples, it would be better to do the determination of CaCO<sub>3</sub> by means of this gravimetric method in triplicate in each sample.*
- *The only disadvantage considered of this gravimetric method is that the analysis time is about 1h for every three samples (taking into account the capacity of the muffle).*



## **7.- BIBLIOGRAFIA**

*<http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/polietileno-de-baja-densidad> (última visita 20/05/2016)*

*<http://www.quiminet.com/articulos/caracteristicas-y-aplicaciones-del-polietileno-de-baja-densidad-ldpe-2663472.htm> (última visita 14/05/2016)*

*<http://www.textoscientificos.com/polimeros/polietileno> (última visita 20/05/2016)*

*<http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2011/06/polietileno-de-baja-densidad.html> (última visita 20/05/2016)*

*<http://www.eis.uva.es/~macromol/curso0708/pe/polietileno%20lineal%20de%20baja%20densidad.htm> (última visita 20/05/2016)*

*<http://people.csail.mit.edu/jaffer/FreeSnell/polyethylene.html> (última visita 15/04/2016)*

*<http://article.sapub.org/10.5923.j.ajps.20120205.04.html> (última visita 3/05/2016)*

*<http://support.minitab.com/es-mx/minitab/17/topic-library/quality-tools/control-charts/understanding-time-weighted-control-charts/what-is-an-ewma-chart/> (última visita 15/05/2016)*

*Standard Test Method for Ash Content in Plastics. ASTM international D5630 – 13*

Annex 1.- Resultats mostres reals mitjançant FTIR

L-1452 11:30-12:00 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	1778	1786	1783	1782
2	2357	2351	2359	2356
3	1767	1776	1780	1774
4	2223	2231	2238	2231
5	2023	2052	2066	2047
Promig (ppm):	2030	2039	2045	2038
SD:	263	259	262	261

L-1295 9:00-9:30 21/02/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2728	2758	2757	2747,66667
2	2624	2641	2640	2635
3	2387	2358	2367	2370,66667
4	2481	2496	2510	2495,66667
5	2454	2475	2480	2469,66667
Promig (ppm):	2535	2546	2551	2543,73333
SD:	138	156	151	148

L-1296 19:10-19:40 21/02/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2331	2332	2336	2333
2	2361	2391	2390	2380,66667
3	2437	2465	2462	2454,66667
4	2429	2452	2449	2376,66667
5	2324	2324	2335	2327,66667
Promig (ppm):	2376	2393	2354	2374,53333
SD:	54	65	79	51

L-1293 7:40-8:10 21/02/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2484	2488	2494	2488,66667
2	2585	2614	2611	2603,33333
3	2489	2523	2517	2509,66667
4	2517	2562	2558	2545,66667
5	2961	2987	3006	2984,66667
Promig (ppm):	2607	2635	2637	2626,4
SD:	202	202	211	205

L-1293 6:15-6:45 21/02/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2551	2526	2524	2533,66667
2	2442	2489	2493	2474,66667
3	2484	2526	2523	2511
4	2489	2530	2528	2515,66667
5	2446	2472	2456	2458
Promig (ppm):	2482	2509	2505	2498,6
SD:	44	26	31	31

L-1120 16:45-17:45 21/01/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2033	2095	2115	2081
2	2104	2120	2121	2115
3	2184	2201	2201	2195,33333
4	3049	3025	3079	3051
5	3019	3146	3089	3084,66667
Promig (ppm):	2478	2517	2521	2505,4
SD:	511	522	515	515

L-1120 14:00-14:30 21/01/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2453	2441	2450	2448
2	2433	2438	2423	2431,33333
3	2347	2379	2385	2370,33333
4	2647	2683	2664	2664,66667
5	2480	2516	2505	2500,33333
Promig (ppm):	2472	2491	2485	2482,93333
SD:	110	118	109	112

L-1113 9:50-10:20 20/01/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2477	2519	2543	2513
2	2455	2441	2449	2448,33333
3	2283	2308	2303	2298
4	2376	2477	2435	2429,33333
5	2490	2522	2527	2513
Promig (ppm):	2416	2453	2451	2440,33333
SD:	87	88	95	88

L-1115 14:30-15:00 20/01/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2753	2778	2775	2768,66667
2	2107	2125	2111	2114,33333
3	2215	2217	2206	2212,66667
4	1904	1926	1921	1917
5	2134	2158	2167	2153
Promig (ppm):	2223	2241	2236	2233,33333
SD:	318	320	321	319

L-1115 17:30-18:00 20/01/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2270	2259	2283	2270,66667
2	2403	2430	2432	2421,66667
3	2282	2334	2325	2313,66667
4	2323	2350	2367	2346,66667
5	2088	2113	2116	2105,66667
Promig (ppm):	2273	2297	2305	2291,66667
SD:	116	120	119	118

L-1115 16:0-16:30 20/01/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	1904	1919	1914	1912,33333
2	1873	1882	1889	1881,33333
3	2518	2538	2532	2529,33333
4	1787	1826	1818	1810,33333
5	2220	2237	2240	2232,33333
Promig (ppm):	2060	2080	2079	2073,33333
SD:	304	302	301	302

L-1118 7:30-8:30 21/01/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	3085	3089	3101	3091,66667
2	2914	2926	2930	2923,33333
3	2646	2673	2686	2668,33333
4	2408	2410	2405	2407,66667
5	2465	2491	2490	2482
Promig (ppm):	2704	2718	2722	2714,6
SD:	290	287	293	290

L-1120 15:30-16:00 20/01/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2480	2477	2484	2480,33333
2	2246	2274	2268	2262,66667
3	2251	2288	2292	2277
4	2616	2620	2638	2624,66667
5	2461	2489	2491	2480,33333
Promig (ppm):	2411	2430	2435	2425
SD:	160	147	154	153

L-1290 18:55-19:25 20/02/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2275	2298	2319	2297,33333
2	2358	2343	2347	2349,33333
3	2366	2395	2384	2381,66667
4	2384	2392	2408	2394,66667
5	2285	2307	2307	2299,66667
Promig (ppm):	2334	2347	2353	2344,53333
SD:	50	46	43	45

L-1460 20:00-20:30 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2664	2688	2701	2684,33333
2	2557	2578	2540	2558,33333
3	1796	1834	1849	1826,33333
4	4986	4980	4998	4988
5	2292	2315	2307	2304,66667
Promig (ppm):	2859	2879	2879	2872,33333
SD:	1235	1220	1227	1227

08/04/2016 L-1121 18:00-18:30 21/01/2016

Pi	ABS			Xmitja
1	2369	2373	2383	2375
2	2397	2412	2414	2407,66667
3	2450	2424	2446	2440
4	2388	2403	2408	2399,66667
5	2473	2482	2501	2485,33333
Promig (ppm):	2415	2419	2430	2421,53333
SD:	44	40	45	43

L-1113 12:00-12:15 20/01/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2501	2524	2534	2519,66667
2	1903	1909	1901	1904,33333
3	2128	2132	2136	2132
4	2246	2274	2266	2262
5	2294	2313	2323	2310
Promig (ppm):	2214	2230	2232	2225,6
SD:	220	228	234	227

L-1452 8:00-8:30 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1976	2004	2015	1998,33333
2	1683	1698	1695	1692
3	2039	2046	2070	2051,66667
4	1417	1424	1439	1426,66667
5	1811	1829	1816	1818,66667
Promig (ppm):	1785	1800	1807	1797,46667
SD:	249	252	255	252

L-1460 17:00-17:30 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1531	1551	1570	1550,66667
2	1487	1490	1513	1496,66667
3	1714	1779	1767	1753,33333
4	1780	1799	1812	1797
5	2281	2278	2295	2284,66667
Promig (ppm):	1759	1779	1791	1776,46667
SD:	317	310	309	312

L-1452 12:30-13:00 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1225	1226	1252	1234,33333
2	2303	2324	2309	2312
3	2155	2161	2172	2162,66667
4	1703	1732	1727	1720,66667
5	1677	1699	1700	1692
Promig (ppm):	1813	1828	1832	1824,33333
SD:	428	432	421	427

L-1459 12:40-13:10 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1540	1579	1588	1569
2	1562	1576	1589	1576
3	3752	3780	3767	3766
4	1680	1705	1710	1698
5	2057	2067	2072	2065
Promig (ppm):	2118	2141	2145	2134,93333
SD:	937	938	928	934

L-1452 10:00-10:30 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2710	2717	2732	2719,66667
2	1988	2003	2000	1997
3	1769	1785	1794	1782,66667
4	2872	2888	2912	2890,66667
5	1854	1872	1870	1865,33333
Promig (ppm):	2239	2253	2262	2251,06667
SD:	513	511	521	515

L-1452 11:00-11:30 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1788	1801	1788	1792,33333
2	3006	3012	3009	3009
3	1410	1416	1429	1418,33333
4	1650	1657	1669	1658,66667
5	1993	2004	2014	2003,66667
Promig (ppm):	1969	1978	1982	1976,4
SD:	617	616	612	615

L-1452 9:00-9:30 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2185	2294	2307	2262
2	1571	1598	1589	1586
3	1583	1589	1583	1585
4	2816	2848	2835	2833
5	3711	3724	3720	3718,33333
Promig (ppm):	2373	2411	2407	2396,86667
SD:	907	904	904	904

L-1452 8:30-9:00 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1649	1672	1681	1667,33333
2	1700	1723	1728	1717
3	2278	2304	2323	2301,66667
4	2260	2263	2288	2270,33333
5	2217	2244	2260	2240,33333
Promig (ppm):	2021	2041	2056	2039,33333
SD:	317	315	322	318

L-1113 13:00-13:30 20/01/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2257	2309	2312	2292,66667
2	2312	2312	2322	2315,33333
3	2466	2476	2473	2471,66667
4	2724	2734	2748	2735,33333
5	2210	2234	2242	2228,66667
Promig (ppm):	2394	2413	2419	2408,73333
SD:	208	200	202	203

L-1115 19:00-19:30 20/01/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2641	2694	2691	2675,33333
2	2583	2600	2586	2589,66667
3	1981	2007	2004	1997,33333
4	2143	2170	2158	2157
5	1720	1734	1773	1742,33333
Promig (ppm):	2214	2241	2242	2232,33333
SD:	394	403	388	395

L-1459 16:00-16:30 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	4147	4176	4180	4167,66667
2	1953	1963	1976	1964
3	1818	1825	1840	1827,66667
4	2185	2209	2225	2206,33333
5	1828	1901	1901	1876,66667
Promig (ppm):	2386	2415	2424	2408,46667
SD:	995	995	992	994

L-1452 12:00-12:30 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1529	1560	1572	1553,66667
2	2123	2163	2170	2152
3	1460	1487	1495	1480,66667
4	1314	1315	1326	1318,33333
5	2324	2349	2356	2343
Promig (ppm):	1750	1775	1784	1769,53333
SD:	445	453	451	450

L-1459 15:00-15:30 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1866	1856	1866	1862,66667
2	1852	1876	1853	1860,33333
3	1707	1723	1735	1721,66667
4	2425	2444	2434	2434,33333
5	2514	2530	2524	2522,66667
Promig (ppm):	2073	2086	2082	2080,33333
SD:	369	372	367	369

L-1452 10:30-11:00 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1538	1557	1584	1559,66667
2	2443	2458	2454	2451,66667
3	1826	1860	1868	1851,33333
4	1383	1385	1410	1392,66667
5	1289	1300	1313	1300,66667
Promig (ppm):	1696	1712	1726	1711,2
SD:	465	469	458	464

L-1452 9:30-10:00 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2150	2173	2171	2164,66667
2	1862	1868	1867	1865,66667
3	1604	1616	1620	1613,33333
4	2092	2101	2104	2099
5	1614	1522	1530	1555,33333
Promig (ppm):	1864	1856	1858	1859,6
SD:	257	287	284	276

L-1459 13:10-13:40 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1805	1810	1829	1814,66667
2	1392	1399	1407	1399,33333
3	2294	2324	2339	2319
4	2913	2917	2924	2918
5	3977	4002	3992	3990,33333
Promig (ppm):	2476	2490	2498	2488,26667
SD:	1013	1018	1010	1014

L-1455 20:30-21:00 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1852	1841	1863	1852
2	1764	1774	1781	1773
3	1632	1638	1658	1642,66667
4	3028	3025	3035	3029,33333
5	2795	2790	2809	2798
Promig (ppm):	2214	2214	2229	2219
SD:	647	643	642	644

L-1459 11:40-12:10 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1873	1891	1906	1890
2	1625	1623	1650	1632,66667
3	2409	2435	2446	2430
4	1784	1795	1804	1794,33333
5	2335	2365	2355	2351,66667

Promig (ppm): 2038 2055 2064 2019,73333  
 SD: 392 406 396 2045,68 345

L-1457 9:20-9:50 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2041	2083	2068	2064
2	2173	2186	2184	2181
3	3001	3048	3036	3028,33333
4	2035	2053	2060	2049,33333
5	2774	2795	2805	2791,33333

Promig (ppm): 2405 2433 2431 2422,8  
 SD: 451 457 457 455

L-1459 11:00-11:30 21/03/2016

grossor (mm)	ABS			Xmitija
1,074	1662	1662	1658	1660,66667
1,02	1414	1460	1453	1442,33333
1,034	1718	1762	1751	1743,66667
1,063	1521	1534	1560	1538,33333
1,053	2022	2043	2042	2035,66667

Promig (ppm): 1667 1692 1693 1684,33333  
 SD: 231 228 225 228

L-1459 12:10-12:40 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2163	2178	2150	2163,66667
2	3488	3645	3506	3546,33333
3	1768	1775	1772	1771,66667
4	1397	1430	1426	1417,66667
5	1639	1641	1645	1641,66667

Promig (ppm): 2091 2134 2100 2108,2  
 SD: 829 888 829 848

L-1603 10:15-10:45 15/04/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2138	2147	2151	2145,33333
2	2219	2243	2243	2235
3	2142	2168	2163	2157,66667
4	3187	3202	3196	3195
5	2568	2571	2594	2577,66667

Promig (ppm): 2451 2466 2469 2462,13333  
 SD: 448 445 444 446

L-1603 11:45-12:15 15/04/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2256	2271	2279	2268,66667
2	2050	2066	2084	2066,66667
3	2010	2048	2047	2035
4	2115	2140	2158	2137,66667
5	2167	2192	2490	2283

Promig (ppm): 2120 2143 2212 2158,2  
 SD: 97 92 179 114

L-1599 18:20-18:50 14/04/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1660	1669	1691	1673,33333
2	2700	2721	2718	2713
3	1651	1673	1676	1666,66667
4	2085	2105	2106	2098,66667
5	2400	2424	2417	2413,66667

Promig (ppm): 2099 2118 2122 2113,06667  
 SD: 460 463 455 459

L-1454 20:00-20:30 20/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1853	1885	1905	1881
2	2963	2983	2976	2974
3	2767	2752	2763	2760,66667
4	2212	2220	2239	2223,66667
5	1731	1757	1745	1744,33333

Promig (ppm): 2418 2428 2431 2316,73333  
 SD: 558 550 552 2403,88 482

22/04/2016 L-1459 10:20-10:50 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1776	1817	1816	1803
2	2809	2821	2819	2816,33333
3	1737	1730	1756	1741
4	1957	1967	1981	1968,33333
5	1496	1537	1541	1524,66667

Promig (ppm): 1955 1974 1983 1970,66667  
 SD: 505 498 493 499

L-1459 9:50-10:20 21/03/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1491	1511	1536	1512,66667
2	1661	1665	1695	1673,66667
3	2029	2027	2047	2034,33333
4	1676	1688	1688	1684
5	1942	1960	1986	1962,66667

Promig (ppm): 1760 1770 1790 1773,46667  
 SD: 221 216 217 218

25/04/2016 L-1603 12:15-12:45 15/04/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	1841	1848	1847	1845,33333
2	2063	2080	2080	2074,33333
3	2235	2268	2274	2259
4	2103	2130	2128	2120,33333
5	2700	2709	2691	2700

Promig (ppm): 2188 2207 2204 2199,8  
 SD: 319 319 313 317

L-1599 19:30-20:00 14/04/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2163	2166	2195	2174,66667
2	3821	3836	3843	3833,33333
3	3086	3126	3121	3111
4	2840	2863	2850	2851
5	1772	1795	1801	1789,33333

Promig (ppm): 2736 2757 2762 2751,86667  
 SD: 801 804 798 801

L-1603 11:15-11:45 15/04/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2120	2137	2125	2127,33333
2	2128	2168	2162	2152,66667
3	2158	2124	2162	2148
4	2020	2034	2038	2030,66667
5	2280	2301	2310	2297

Promig (ppm): 2141 2153 2159 2151,13333  
 SD: 93 97 98 95

L-1603 10:45-11:15 15/04/2016

Pi	ABS			Xmitija
1	2494	2506	2522	2507,33333
2	2197	2210	2214	2207
3	2180	2213	2220	2204,33333
4	2306	2332	2311	2316,33333
5	2543	2566	2572	2560,33333

Promig (ppm): 2344 2365 2368 2359,06667  
 SD: 167 165 169 167

Annex 2.- Resultats mostres reals per gravimetria

	fecha	hora
2308-FG L-1293	21/02/2016	7:40-8:10

T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	16,93749	17,93306	19,03168	18,0919
P <sub>1</sub>	26,92459	27,95986	29,03046	28,11149
P <sub>2</sub>	16,95923	17,95512	19,05314	18,11402
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	9,9871	10,0268	9,99878	10,01959
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02174	0,02206	0,02146	0,02212
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,21768081	0,2201037	0,21462618	0,22076752
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2176,80808	2200,10372	2146,26184	2207,67516
		media	2182,7122	

	fecha	hora
2308-FG L-1295	21/02/2016	9:00-9:30

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	20,18762	16,84294	18,58007
P <sub>1</sub>	30,19091	26,83953	28,59523
P <sub>2</sub>	20,20922	16,86513	18,60196
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00329	9,99659	10,01516
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,0216	0,02219	0,02189
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,21592896	0,22197569	0,21856865
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2159,28959	2219,75694	2185,6865
		media	2188,24434

	fecha	hora
2308-FG L-1115	20/01/2016	16:00-16:30

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	17,9336	16,84307	18,36522
P <sub>1</sub>	27,94503	26,88228	28,37608
P <sub>2</sub>	17,95386	16,86339	18,38617
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01143	10,03921	10,01086
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02026	0,02032	0,02095
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20236869	0,20240636	0,20927273
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2023,68693	2024,06365	2092,7273
		media	2046,82596

	fecha	hora
2308-FG L-1118	21/01/2016	7:30-8:00

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	20,1877	18,36572	16,84331
P <sub>1</sub>	30,18393	28,3635	26,85584
P <sub>2</sub>	20,20823	18,38654	16,86401
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	9,99623	9,99778	10,01253
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02053	0,02082	0,0207
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20537743	0,20824623	0,20674095
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2053,77427	2082,46231	2067,40954
		media	2067,88204

	fecha	hora
2308-FG L-1121	21/01/2016	18:00-18:30

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	18,09249	16,93803	19,06118
P <sub>1</sub>	28,10873	26,92257	29,06333
P <sub>2</sub>	18,11322	16,95879	19,08205
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01624	9,98454	10,00215
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02073	0,02076	0,02087
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20696389	0,20792145	0,20865514
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2069,63891	2079,21447	2086,55139
		media	2078,46825

	fecha	hora
2308-FG L-1459	21/03/2016	16:00-16:30

T=500°C	1	2	3	4	5	6
P <sub>0</sub>	16,84376	18,36582	18,74676	18,58054	16,93864	20,188
P <sub>1</sub>	26,86363	28,37599	28,73816	28,57585	26,94158	30,19425
P <sub>2</sub>	16,86545	18,38642	18,76636	18,60009	16,9603	20,20859
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01987	10,01017	9,9914	9,99531	10,00294	10,00625
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02169	0,0206	0,0196	0,01955	0,02166	0,02059
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,216469874	0,20579071	0,19616871	0,19559173	0,21653634	0,205771393
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2164,698744	2057,90711	1961,68705	1955,91733	2165,36338	2057,713929
		media	2061,43097			

	fecha	hora
2308-FG L-1293	21/02/2016	6:15-6:45

T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	19,06103	18,5798	20,1879	19,20434
P <sub>1</sub>	29,06816	28,5814	30,17053	29,23406
P <sub>2</sub>	19,08308	18,60186	20,20988	19,22687
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00713	10,0016	9,98263	10,02972
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02205	0,02206	0,02198	0,02253
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,2203429	0,22056471	0,22018246	0,22463239
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2203,42896	2205,6471	2201,82457	2246,32393
		media	2214,30614	

	fecha	hora
2308-FG L-1120	21/01/2016	16:45-17:15

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	19,20536	18,36565	18,0924
P <sub>1</sub>	29,22481	28,36998	28,09418
P <sub>2</sub>	19,22569	18,38665	18,11342
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01945	10,00433	10,00178
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02033	0,021	0,02102
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20290535	0,20990911	0,21016259
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2029,05349	2099,09109	2101,62591
		media	2076,59017

	fecha	hora
2308-FG L-1115	20/01/2016	14:00-14:30

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	18,57941	20,18698	19,20419
P <sub>1</sub>	28,63988	30,21156	29,20471
P <sub>2</sub>	18,59973	20,20728	19,22518
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,06047	10,02458	10,00052
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02032	0,0203	0,02099
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20197864	0,20250225	0,20988909
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2019,78635	2025,02249	2098,89086
		media	2047,8999

	fecha	hora
2308-FG L-1120	21/01/2016	15:30-16:00

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	18,09268	18,57992	17,93367
P <sub>1</sub>	28,10403	28,5856	27,94969
P <sub>2</sub>	18,11272	18,60028	17,95436
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01135	10,00568	10,01602
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02004	0,02036	0,02069
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,2001728	0,20348442	0,20656908
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2001,72804	2034,84421	2065,69076
		media	2034,08767

	fecha	hora
2308-FG L-1290	20/01/2016	18:55-19:25

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	19,20455	16,84334	18,09279
P <sub>1</sub>	29,21461	26,85118	28,09744
P <sub>2</sub>	19,2259	16,86535	18,11418
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01006	10,00784	10,00465
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02135	0,02201	0,02139
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,21328543	0,21992758	0,21380058
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2132,85435	2199,27577	2138,00583
		media	2156,71198

	fecha	hora
2308-FG L-1460	21/03/2016	17:00-17:30

T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	19,03254	18,5799	16,93826	19,2055
P <sub>1</sub>	29,04152	28,58396	26,93503	29,21769
P <sub>2</sub>	19,05399	18,59976	16,95959	19,22621
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00898	10,00406	9,99677	10,01219
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02145	0,01986	0,02133	0,02071
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,21430755	0,1985194	0,21336892	0,20684785
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2143,07552	1985,19401	2133,68918	2068,47852
		media	2087,31957	

	fecha	hora
2308-FG L-1452	20/03/2016	12:30-13:00

	fecha	hora
2308-FG L-1452	21/03/2016	12:40-13:10

T=500°C	1	2	3	4	5	T=500°C	1	2	3	4	5	6
P <sub>0</sub>	19,20512	18,74205	18,09273	18,0928	18,36616	P <sub>0</sub>	19,06172	16,9386	19,03264	18,09343	19,03283	16,93881
P <sub>1</sub>	29,21645	28,73763	28,1007	28,10633	28,35757	P <sub>1</sub>	29,06166	26,94832	29,04627	28,09346	29,03886	26,94176
P <sub>2</sub>	19,22598	18,76709	18,11623	18,11476	18,38689	P <sub>2</sub>	19,08095	16,95946	19,05233	18,11504	19,05373	16,96224
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01133	9,99558	10,00797	10,01353	9,99141	P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	9,99994	10,00972	10,01363	10,00003	10,00603	10,00295
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02086	0,02504	0,0235	0,02196	0,02073	P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,01923	0,02086	0,01969	0,02161	0,0209	0,02343
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	0,208363924	0,25051073	0,23481285	0,21930328	0,20747822	(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	0,192301154	0,20839744	0,19663199	0,21609935	0,20887405	0,234230902
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	2083,639237	2505,10726	2348,12854	2193,03283	2074,78224	(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	1923,011538	2083,97438	1966,31991	2160,99352	2088,74049	2342,309019
media		2312,29168				media		1991,10194				

	fecha	hora
2308-FG L-1452	20/03/2016	12:00-12:30

	fecha	hora
2308-FG L-1452	20/03/2016	10:00-10:30

T=500°C	1	2	3	4	5
P <sub>0</sub>	17,9342	16,93835	19,03277	17,93422	19,06166
P <sub>1</sub>	27,95028	26,94414	29,04823	27,94555	29,07197
P <sub>2</sub>	17,95536	16,95937	19,05195	17,95423	19,08236
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01608	10,00579	10,01546	10,01133	10,01031
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02116	0,02102	0,01918	0,02001	0,0207
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	0,211260293	0,21007836	0,19150393	0,19987354	0,2067868
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	2112,602934	2100,78365	1915,03935	1998,73543	2067,86803
media		2042,80864			

T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	17,93454	19,03291	16,84411	19,0621
P <sub>1</sub>	27,93726	28,99692	26,84384	29,05063
P <sub>2</sub>	17,95429	19,05104	16,86388	19,08315
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00272	9,96401	9,99973	9,98853
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,01975	0,01813	0,01977	0,02105
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,19744629	0,18195486	0,19770534	0,21074172
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10*6	1974,46295	1819,54856	1977,05338	2107,41721
media		1923,68829		

	fecha	hora
2308-FG L-1452	20/03/2016	10:30-11:00

	fecha	hora
2308-FG L-1452	20/03/2016	11:00-11:30

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	19,03268	18,74756	16,84478
P <sub>1</sub>	29,029	28,74728	26,86142
P <sub>2</sub>	19,05279	18,76829	16,86555
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	9,99632	9,99972	10,01664
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02011	0,02073	0,02077
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20117403	0,2073058	0,20735496
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10*6	2011,74032	2073,05805	2073,54961
media		2052,78266	

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	19,20594	19,03353	17,93456
P <sub>1</sub>	29,19961	29,032952	27,92613
P <sub>2</sub>	19,22715	19,05325	17,95505
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	9,99367	9,999422	9,99157
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02121	0,01972	0,02049
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,21223434	0,1972114	0,20507288
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10*6	2122,34344	1972,11399	2050,72876
media		2048,3954	

	fecha	hora
2308-FG L-1452	20/03/2016	9:00-9:30

	fecha	hora
2308-FG L-1459	21/03/2016	13:10-13:40

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	19,2056	19,03356	16,84521
P <sub>1</sub>	29,22588	29,03256	26,86486
P <sub>2</sub>	19,22508	19,05451	16,86689
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,02028	9,999	10,01965
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,01948	0,02095	0,02168
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,19440575	0,20952095	0,21637482
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10*6	1944,05745	2095,20952	2163,74823
media		2067,67174	

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	18,74791	19,03324	18,36825
P <sub>1</sub>	28,7545	29,03106	28,36261
P <sub>2</sub>	18,76825	19,05426	18,38938
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,06659	9,99782	9,99436
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02034	0,02102	0,02113
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20326605	0,21024583	0,21141924
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10*6	2032,66048	2102,45834	2114,1924
media		2083,10374	

	fecha	hora
2308-FG L-1455	20/03/2016	20:30-21:00

	fecha	hora
2308-FG L-1459	21/03/2016	11:40-12:10

T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	16,8424	20,18857	17,93472	16,93942
P <sub>1</sub>	26,82418	30,1779	27,92602	26,94582
P <sub>2</sub>	16,86492	20,20792	17,95423	16,95974
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	9,98178	9,98933	9,9913	10,0064
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02252	0,01935	0,01951	0,02032
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,22561106	0,19370669	0,19526988	0,20307004
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10*6	2256,11063	1937,06685	1952,69885	2030,70035
media		2048,62544		

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	18,09345	18,74776	19,03353
P <sub>1</sub>	28,10355	28,74756	29,02796
P <sub>2</sub>	18,11347	18,76809	19,05245
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,0101	9,9998	9,99443
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02002	0,02033	0,01892
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,199998	0,20330407	0,18930544
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10*6	1999,98002	2033,04066	1893,05443
media		1975,35837	

	fecha	hora
2308-FG L-1457	21/03/2016	9:20-9:50

	fecha	hora
2308-FG L-1459	21/03/2016	10:20-10:50

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	17,93475	16,93897	19,03376
P <sub>1</sub>	27,92125	26,94472	29,0229
P <sub>2</sub>	17,95562	16,96011	19,05369
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	9,9865	10,00575	9,98914
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02087	0,02114	0,01993
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20898213	0,21127851	0,19951668
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10*6	2089,82126	2112,78515	1995,16675
media		2065,92439	

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	18,09318	18,58039	20,18831
P <sub>1</sub>	28,10542	28,59279	30,20906
P <sub>2</sub>	18,1126	18,59975	20,20923
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01224	10,0124	10,02075
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,01942	0,01936	0,02092
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,19396259	0,19336023	0,20876681
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10*6	1939,6259	1933,60233	2087,66809
media		1986,96544	

	fecha	hora
2308-FG L-1459	21/03/2016	9:50-10:20

T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	17,93453	16,93841	16,84515	20,18897
P <sub>1</sub>	27,94549	26,95018	26,90192	30,19452
P <sub>2</sub>	17,95339	16,96	16,865	20,20965
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01096	10,01177	10,05677	10,00555
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,01886	0,02159	0,01985	0,02068
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,18839352	0,21564618	0,19737948	0,20668529
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	1883,93521	2156,46184	1973,79477	2066,8529
		media	2004,73061	

	fecha	hora
2308-FG L-1603	15/04/2016	10:15-10:45

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	18,58073	18,36705	18,09347
P <sub>1</sub>	28,59144	28,35645	28,10114
P <sub>2</sub>	18,60203	18,38801	18,11421
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01071	9,9894	10,00767
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,0213	0,02096	0,02074
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,21277212	0,20982241	0,20724105
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2127,72121	2098,22412	2072,41046
		media	2099,45193

	fecha	hora
2308-FG L-1603	15/04/2016	11:15-11:45

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	16,93954	18,09375	19,06225
P <sub>1</sub>	26,94655	28,10531	29,07496
P <sub>2</sub>	16,9593	18,11367	19,08245
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00701	10,01156	10,01271
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,01976	0,01992	0,0202
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,19746158	0,19896999	0,20174358
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	1974,61579	1989,69991	2017,43584
		media	1993,91718

	fecha	hora
2308-FG L-1459	21/03/2016	12:10-12:40

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	18,36659	19,06202	19,03359
P <sub>1</sub>	28,36176	29,05883	29,04917
P <sub>2</sub>	18,38655	19,08278	19,05497
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	9,99517	9,99681	10,01558
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,01996	0,02076	0,02138
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,19969645	0,20766625	0,21346742
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	1996,96453	2076,66246	2134,67418
		media	2069,43372

	fecha	hora
2308-FG L-1599	14/04/2016	19:30-20:00

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	17,93525	19,03391	16,93917
P <sub>1</sub>	27,95126	29,04007	26,94293
P <sub>2</sub>	17,95579	19,05462	16,95929
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01601	10,00616	10,00376
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02054	0,02071	0,02012
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20507168	0,2069725	0,20112438
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2050,7168	2069,72505	2011,24377
		media	2043,89521

	fecha	hora
2308-FG L-1599	14/04/2016	18:20-18:50

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	17,93566	18,3672	18,58101
P <sub>1</sub>	27,94909	28,37242	28,58828
P <sub>2</sub>	17,95627	18,38686	18,59949
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01343	10,00522	10,00727
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02061	0,01966	0,01848
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20582358	0,19649743	0,18466575
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2058,23579	1964,97428	1846,65748
		media	1956,62252

	fecha	hora		
2308-FG L-1296	21/02/2016	19:10-19:40		
T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	19,20433	19,06171	16,84287	18,36564
P <sub>1</sub>	29,27097	29,071321	26,83443	28,36194
P <sub>2</sub>	19,22636	19,08302	16,86491	18,38703
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,06664	10,009611	9,99156	9,9963
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02203	0,02131	0,02204	0,02139
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,218841639	0,21289539	0,22058617	0,21397917
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2188,416393	2128,95386	2205,86175	2139,79172
		media	2165,75593	

	fecha	hora		
2308-FG L-11	20/01/2016	19:00-19:30		
T=500°C	1	2	3	
P <sub>0</sub>	19,06125	19,06116	18,57967	
P <sub>1</sub>	29,0824	29,0692	28,56962	
P <sub>2</sub>	19,08252	19,0817	18,60021	
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,02115	10,00804	9,98995	
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02127	0,02054	0,02054	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	0,21225109	0,20523499	0,20560663	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	2122,51089	2052,34991	2056,06635	
		media	2076,97572	

	fecha	hora		
2308-FG L-1120	21/01/2016	14:00-14:30		
T=500°C	1	2	3	
P <sub>0</sub>	16,93765	19,06114	19,03184	
P <sub>1</sub>	26,93384	29,06145	29,0358	
P <sub>2</sub>	16,95887	19,08341	19,05266	
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	9,99619	10,00031	10,00396	
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02122	0,02227	0,02082	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,212280879	0,2226931	0,20811759	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2122,80879	2226,93097	2081,17585	
		media	2143,63854	

	fecha	hora		
2308-FG L-14	20/03/2016	8:00-8:30		
T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	19,20506	18,09274	19,20488	20,18778
P <sub>1</sub>	29,21883	28,09019	29,21619	30,39452
P <sub>2</sub>	19,22543	18,1101	19,22553	20,20768
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01377	9,99745	10,01131	10,20674
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02037	0,01736	0,02065	0,0199
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	0,20341989	0,17364428	0,20626671	0,19496921
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	2034,19891	1736,44279	2062,66712	1949,69207
		media	1944,43627	

	fecha	hora		
2308-FG L-1115	21/01/2016	17:30-18:00		
T=500°C	1	2	3	
P <sub>0</sub>	19,0321	16,93799	19,20482	
P <sub>1</sub>	29,04721	26,93649	29,20772	
P <sub>2</sub>	19,05311	16,95867	19,22539	
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01511	9,9985	10,0029	
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02101	0,02068	0,02057	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,209783018	0,20683102	0,20564036	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2097,830179	2068,31025	2056,40364	
		media	2074,18136	

	fecha	hora		
2308-FG L-14	21/03/2016	20:00-20:30		
T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	20,18846	16,84351	18,36593	16,84388
P <sub>1</sub>	30,18448	26,8523	28,37138	26,82942
P <sub>2</sub>	20,20898	16,86624	18,38709	16,86502
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	9,99602	10,00879	10,00545	9,98554
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02052	0,02273	0,02116	0,02114
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	0,2052817	0,22710038	0,21148474	0,21170613
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	2052,81702	2271,00379	2114,84741	2117,06127
		media	2146,22274	

	fecha	hora		
2308-FG L-1459	21/03/2016	15:00-15:30		
T=500°C	1	2	3	
P <sub>0</sub>	16,93937	17,93454	19,20529	
P <sub>1</sub>	26,94443	27,94597	29,19244	
P <sub>2</sub>	16,95959	17,95602	19,22471	
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00506	10,01143	9,98715	
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02022	0,02148	0,01942	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,202097739	0,21455476	0,19444987	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2020,977385	2145,54764	1944,49868	
		media	2037,0079	

	fecha	hora		
2308-FG L-14	20/03/2016	11:30-12:00		
T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	16,93881	20,18786	18,36598	18,57977
P <sub>1</sub>	26,94176	30,19358	28,36697	28,57859
P <sub>2</sub>	16,96224	20,21149	18,38532	16,8629
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00295	10,00572	10,00099	9,99882
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02343	0,02363	0,01934	0,0207
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	0,2342309	0,23616491	0,19338086	0,19192958
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	2342,30902	2361,64914	1933,80855	1919,29576
		media	2071,58448	

	fecha	hora		
2308-FG L-1452	20/03/2002	9:30-10:00		
T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	18,58073	18,36638	18,36676	18,5805
P <sub>1</sub>	28,60368	28,38312	28,36173	28,58352
P <sub>2</sub>	18,60368	18,38577	18,38622	18,59897
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,02295	10,01674	9,99497	10,00302
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02295	0,01939	0,01946	0,01847
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,228974504	0,19357595	0,19469793	0,18464424
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2289,745035	1935,75954	1946,97933	1846,44237
		media	2057,49463	

	fecha	hora		
2308-FG L-14	20/03/2016	8:30-9:00		
T=500°C	1	2	3	
P <sub>0</sub>	18,58014	19,20592	19,06184	
P <sub>1</sub>	28,61325	29,21664	29,0848	
P <sub>2</sub>	18,60055	19,22651	19,0823	
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,03311	10,01072	10,02296	
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02041	0,02059	0,02046	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	0,20342646	0,20567951	0,20413131	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	2034,26455	2056,79512	2041,31315	
		media	2044,12427	

	fecha	hora		
2308-FG L-1454	20/03/2016	20:00-20:30		
T=500°C	1	2	3	4
P <sub>0</sub>	18,36656	20,1883	18,58056	19,20574
P <sub>1</sub>	28,37107	30,19473	28,59715	29,20649
P <sub>2</sub>	18,38579	20,20711	18,6007	19,22505
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00451	10,00643	10,01659	10,00075
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,01923	0,01881	0,02014	0,01931
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,192213312	0,18797913	0,20106643	0,19308552
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	1922,133118	1879,79129	2010,66431	1930,85519

	fecha	hora		
2308-FG L-14	21/03/2016	11:00-11:30		
T=500°C	1	2	3	
P <sub>0</sub>	19,06173	16,84469	18,74766	
P <sub>1</sub>	29,06265	26,85933	28,75385	
P <sub>2</sub>	19,08084	16,86553	18,7693	
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00092	10,01464	10,00619	
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,01911	0,02084	0,02164	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	0,19108242	0,20809535	0,21626613	
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )	1910,8242	2080,95348	2162,66131	



media	1937,52957
-------	------------

media	2051,47967
-------	------------

	fecha	hora
2308-FG L-1603	15/04/2016	12:15-12:45

	fecha	hora
2308-FG L-16	15/04/2016	11:45-12:15

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	19,20606	18,58089	18,09351
P <sub>1</sub>	29,22452	28,59535	28,09929
P <sub>2</sub>	19,22601	18,60155	18,11366
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,01846	10,01446	10,00578
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,01995	0,02066	0,02015
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,199132402	0,20630169	0,2013836
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	1991,324016	2063,01688	2013,836
media		2022,72563	

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	19,20621	20,18885	19,06234
P <sub>1</sub>	29,21426	30,18978	29,0749
P <sub>2</sub>	19,22714	20,20925	19,08302
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00805	10,00093	10,01256
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,02093	0,0204	0,02068
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,20913165	0,20398103	0,20654059
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2091,31649	2039,8103	2065,40585
media		2065,51088	

	fecha	hora
2308-FG L-1603	15/04/2016	10:45-11:15

T=500°C	1	2	3
P <sub>0</sub>	19,20619	20,18872	16,84505
P <sub>1</sub>	29,21102	30,17315	26,85486
P <sub>2</sub>	19,22739	20,21015	16,86576
P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub>	10,00483	9,98443	10,00981
P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub>	0,0212	0,02143	0,02071
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*100	0,211897653	0,21463419	0,20689703
(P <sub>2</sub> -P <sub>0</sub> )/(P <sub>1</sub> -P <sub>0</sub> )*10 <sup>6</sup>	2118,976534	2146,34185	2068,97034
media		2111,42958	

