

Lidia Santiago Acién

Implementació d'un mètode per a la determinació d'anti-aglomerant en mostres aquoses, mitjançant anàlisi potenciomètric

Treball de Fi de Grau

Grau de Química

Dirigit per Coen de Graaf

Tutora Cristina Lluch



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2019

ÍNDIX

1 ABSTRACT	4
2 OBJECTIU	5
3 INTRODUCCIÓ.....	5
3.1 Antecedents.....	5
3.2 Fonaments teòrics	7
4 PART EXPERIMENTAL.....	13
4.1 Equip.....	13
4.2 Software	15
4.3 Material i reactius.....	16
4.4 Seguretat	17
4.5 Procediment	17
4.6 Càlculs.....	19
4.6.1 F factor.....	19
4.6.2 Mostres.....	19
4.7 Gestió de residus	20
5 RESULTATS I DISCUSSIÓ	21
5.1 Optimització del mètode	21
5.1.1 Avaluació potenciomètrica	24
5.1.2 Paràmetres de titració	24
5.2 Validació del mètode	26
5.2.1 Exactitud	26
5.2.2 Precisió i repetibilitat	29
5.2.3 Linealitat	32
5.2.4 Límit de detecció LOD.....	34
5.2.5 Límit de quantificació LOQ.....	35
5.2.6 Turbidesa vs Concentració d'anti-aglomerant.....	35

6 CONCLUSIONS	38
7 BIBLIOGRAFIA	40

1 ABSTRACT

L'anti-aglomerant Tergitol™ és un additiu que s'afegeix a l'aigua de tall per tal de controlar la correcta formació dels pellets en la fabricació de polietilè i polipropilè (productes que es fabriquen a Dow Tarragona).

Tenir un coneixement més precís de la concentració d'anti-aglomerant en l'aigua de tall, permetrà tenir un millor control del procés i a la llarga, abaratir costos al poder ajustar de manera més adequada la concentració de l'additiu en el procés de producció.

Per tant, la necessitat d'implementar un mètode per a l'anàlisi d'anti-aglomerant en aigua de tall a l'empresa era elevada, donat que el mètode actual per a la determinació d'aquest additiu era de manera indirecta (mitjançant l'anàlisi de turbidesa en les mostres).

Aquest treball tracta sobre l'optimització i posterior validació d'un mètode per poder analitzar de manera exacta i precisa, la concentració d'anti-aglomerant en mostres d'aigua de tall de planta mitjançant una valoració potenciomètrica.

The anti-cluster Tergitol™ is an additive that is added to the pellet cooling water in order to control the correct formation of pellets in the fabrication of polyethylene and polypropylene (products that are manufactured in Dow Tarragona).

Having a more precise knowledge of the concentration of anti-cluster in the pellet cooling water, will allow to have a better control of the process and reduce costs adjusting more adequate the concentration of the additive in the production process.

Therefore, the need to implement a method for the analysis of anti-cluster in pellet cooling water in the company was high, given that the present method for the determination of this additive was indirectly (using the analysis of turbidity in the samples).

The project consisted of the optimization and subsequent validation of a method to be able to analyze accurately and precisely, the concentration of anti-cluster in samples of pellet cooling water by means of a potentiometric evaluation.

2 OBJECTIU

Els objectius d'aquest treball s'enumeren a continuació:

- El primer pas era optimitzar el mètode descrit a l'informe *Anti-cluster determination in pellet cooling water via titration*¹ proporcionat per Dow Poly-B (Plaquemine, Estats Units), per tal d'ajustar el mètode a les necessitats de planta.
- El segon objectiu era la validació del mètode, mitjançant proves d'exactitud, precisió i linealitat per tal de poder implementar el mètode en el Laboratori de Solució de les plantes de poliolefines de la companyia a Tarragona.
- L'últim pas va ser comprovar si la correlació entre el mètode actual (mètode indirecte mitjançant la mesura de la turbidesa) i el nou mètode a implementar era bona o no.

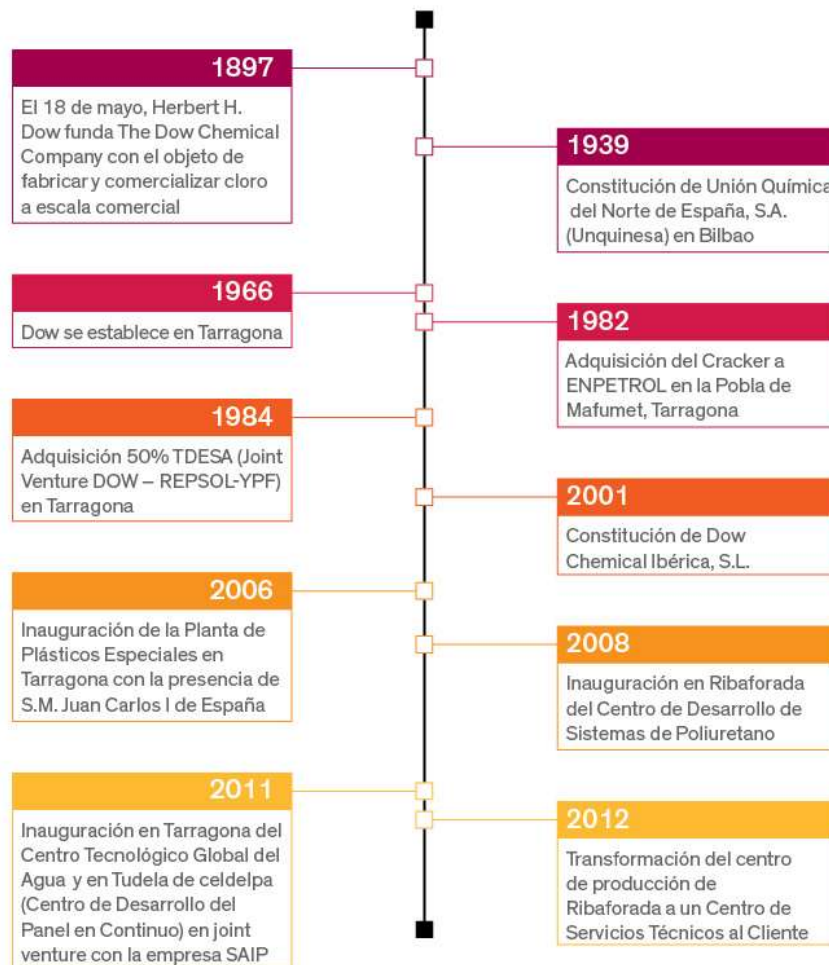
3 INTRODUCCIÓ

3.1 Antecedents

Aquest treball s'ha realitzat a l'empresa Dow, companyia present a la Península Ibérica des de l'any 1960 (Il·lustració 1), que s'ha consolidat com a una empresa clau en el desenvolupament d'innovació tecnològica. Dow aporta solucions basades en la ciència i aposta per la regió a través d'inversions constants a les plantes del territori.²

Des dels seus inicis a l'any 1897, Dow sempre s'ha guiat per uns principis sòlids i valors que han marcat el seu camí. L'aposta de la companyia és per la ciència com la base del seu creixement, tenint molt present els seus principis en la pressa de decisions.³

La companyia considera que connectant química i innovació es poden generar noves formes d'afrontar reptes i satisfer les necessitats dels clients. I s'esforça cada dia per tal de crear una cultura que impulsi la innovació, la responsabilitat i la diversitat.⁴



Il·lustració 1. Trajectòria històrica de Dow Chemical a la Península Ibèrica

La seu central es troba a Madrid, des d'on es gestionen 4 centres, un d'ells a Tarragona⁵.

El complex industrial de Dow a Tarragona està compost per dos subpolígons de producció: la fàbrica d'Olefines (complex Nord), situat a la Poble de Mafumet, i la Planta de Derivats d'Etilè (complex Sur), a on es fabriquen, entre d'altres productes:

- Resines de polietilè de baixa densitat (LDPE) per fer-los servir en envasos, tubs o films.
- Resines de polietilè d'alta densitat (HDPE), per a la fabricació d'envasos, caixes i contenidors.
- Resines de polietilè lineal de baixa densitat per a l'envasat i l'embalatge.
- Plastòmers i elastòmers (polipropilè) per a la indústria de l'automòbil.

3.2 Fonaments teòrics

En el procés de fabricació de les resines de polietilè, juga un paper molt important en la formació dels pellets, i per tant, en la seva correcta granulometria, la temperatura i el pH de l'aigua de tall, però també els additius que se li afegeixen.

Els dos components principals que es poden trobar a l'aigua de tall són l'anti-aglomerant Tergitol™ (un tipus de surfactant) i l'anti-espumant Polidimetilsiloxà PDMS.

És important poder controlar la composició de l'aigua de tall per dos motius:

- Pot tenir impacte en la eficiència dels sistemes d'assecat de la planta. Per tant, si no es coneix la quantitat d'additius que conté l'aigua de tall, pot ocasionar un problema d'alts nivells d'humitat en el producte final, derivant en possibles reclamacions de clients.⁶
- El contingut d'additius en l'aigua de tall, i més concretament, la concentració d'anti-aglomerant, és vital per assegurar el correcte sistema de formació de pellets i evitar que es formin aglomeracions en el producte.⁶

Hi ha una gran necessitat d'obtenir els coneixements i el control dels sistemes de l'aigua de tall de la planta, sobretot l'ús dels additius, com l'anti-aglomerant i l'anti-espumant.⁷

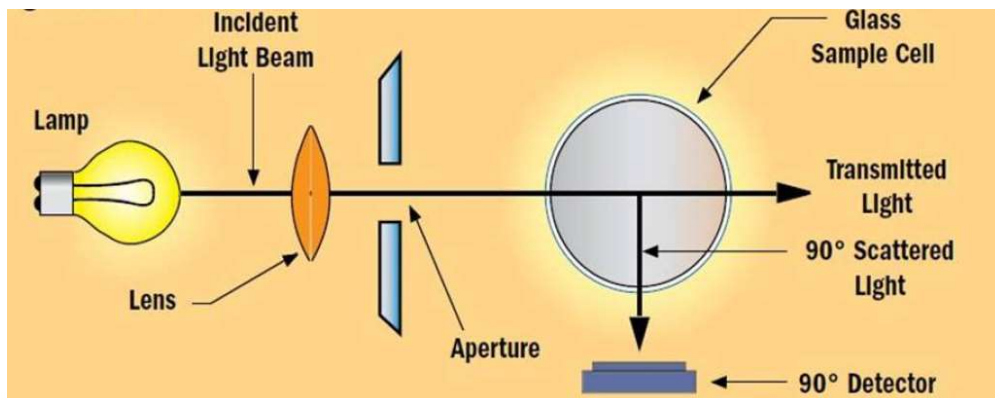
Degut a la falta d'un mètode efectiu de mesura, la concentració d'aquests additius no es pot controlar de manera correcta. En el cas de que la quantitat d'additius sigui baixa, pot derivar en la formació d'aglomerats en la mostra final, mala formació dels pellets i pèrdua de producció. I en el cas de que la concentració d'additius sigui molt elevada, generarà un augment en el cost de les matèries primeres, potencial contaminació del producte final i restringirà l'alliberament de les aigües residuals.⁷

El cost estimat anual del control deficient dels sistemes d'aigua de tall és de 500.000 dòlars americans, només per al negoci d'elastòmers.⁷

Fins el moment, la determinació de l'anti-espumant es realitzava per turbidimetria, mètode que es va desenvolupar al 2014. El problema d'aquest mètode és que no és específic, ja que moltes

espècies (sorra, restes de polímer...) a l'aigua de tall poden donar turbidesa a l'aigua. Addicionalment, té un èxit limitat al correlacionar-se amb les condicions del procés.⁷

El fonament de la tècnica és que la turbidesa d'una solució o emulsió s'expressa com la relació entre la llum que incideix sobre la mostra a 90° i la llum que travessa la mostra a 180° (Il·lustració 2).⁸



Il·lustració 2. Disseny òptic d'un turbidímetre

Sabent la turbidesa de una mostra y el seu pH, es pot correlacionar amb la concentració de anti-espumant (ppm). I tenint en compte que la relació d'anti-espumant:anti-aglomerant és 12:1, es pot calcular de manera aproximada la concentració d'anti-aglomerant en l'aigua de tall.

Es sap que aquest mètode no acaba de ser del tot exacte, ja que la concentració de l'anti-aglomerant TergitolTM actualment es basa en correlacions. Per aquest motiu es pretén implementar un mètode per la determinació potenciomètrica de l'anti-aglomerant.

En una valoració potenciomètrica, el potencial d'un elèctrode ve determinat per la concentració o per l'activitat d'una o més espècies químiques presents en la dissolució a on està submergit l'elèctrode.⁹

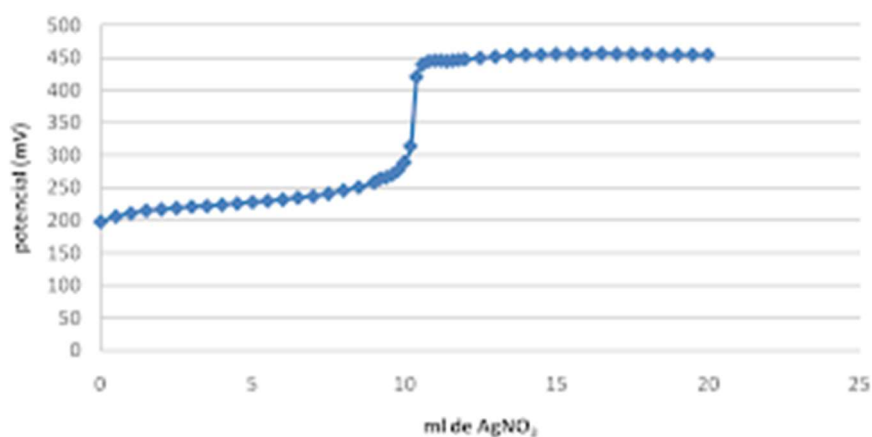
S'utilitzen dos tipus d'elèctrodes:

- Elèctrode indicador: determina la concentració d'analit, per tant, ha de respondre ràpidament i de manera reproducible als canvis en la concentració d'analit.
- Elèctrode de referència: el seu potencial és independent de la concentració d'analit o d'altres ions presents en la dissolució. Hi ha diversos tipus d'elèctrodes de referència, però en el present projecte es va utilitzar un elèctrode de plata-clorur de plata, que consisteix bàsicament en un elèctrode de plata submergit en una dissolució de KCl saturada amb AgCl.

L'ió a determinar es valora i el potencial es mesura en funció del volum d'agent valorant, per detectar el punt d'equivalència de la valoració. Si es compara aquest tipus de valoració amb les que utilitzen indicadors químics visuals, els punts finals potenciomètrics proporcionen dades més exactes, essent particularment útils per valorar dissolucions amb color o amb turbidesa (com és el cas).

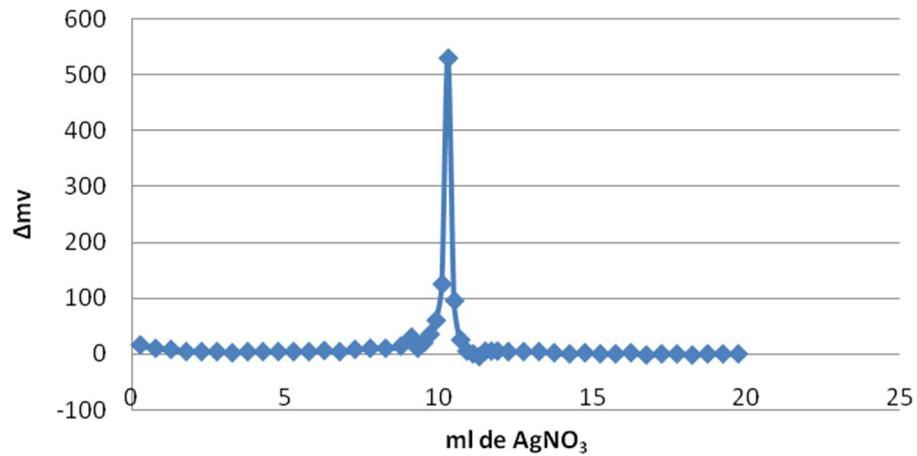
Per tal de determinar el punt final d'una valoració potenciomètrica es poden fer servir diversos mètodes¹⁰:

- Mètode directe: es basa en la representació del potencial en funció del volum de reactiu. El punt mig de la part ascendent de la corba es determina visualment i s'agafa aquest punt com a punt final (Il·lustració 3).



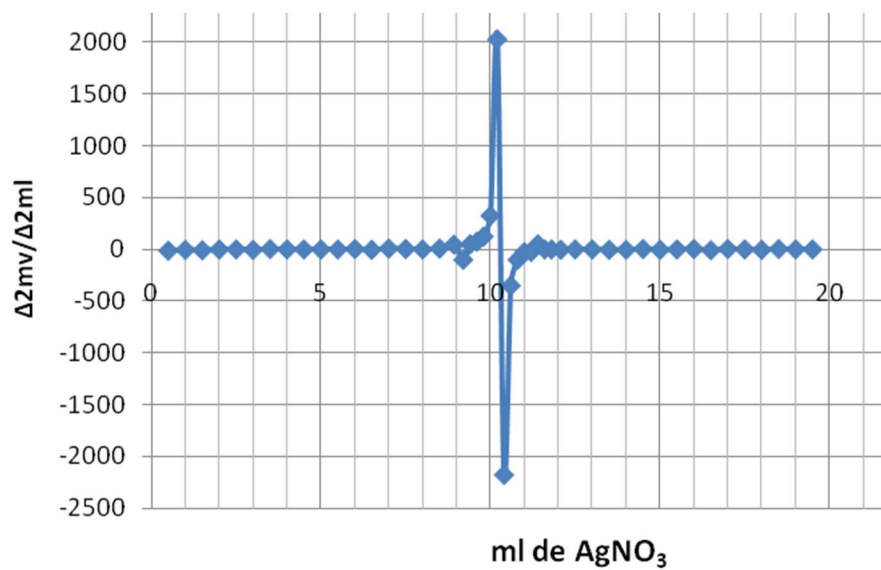
Il·lustració 3. Valoració potenciomètrica de KCl amb AgNO₃, mètode de determinació directe

- Mètode de primera derivada: consisteix en calcular la variació de potencial per unitat de volum valorant ($\Delta E/\Delta V$). La representació de les dades en funció del volum promig, origina una corba amb un màxim que correspon al punt final, i per tant, al punt d'inflexió (II·lustració 4).



II·lustració 4. Mètode de la primera derivada per a determinar el punt d'equivalència

- Mètode de segona derivada: $\Delta^2 E/\Delta V^2$ es representa en front al volum d'agent valorant, mostrant que es produeix un canvi de signe en el punt d'inflexió (II·lustració 5).



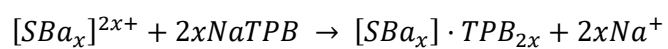
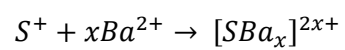
II·lustració 5. Mètode de la segona derivada per a determinar el punt d'equivalència

La nova tècnica que es vol implementar es basa en una valoració potenciomètrica, en la qual el punt final de la valoració es determina pel mètode de la primera derivada. Es produeix la conversió de l'anti-aglomerant en un compost pseudo-catiònic, fent servir com a reactiu clorur de bari, BaCl_2 . El punt final de la reacció es determina fent servir un elèctrode no iònic (indicador) i com a solució valorant tetrafenilborat de sodi (NaTPB), fins a precipitació del compost pseudo-catiònic.¹

El grup hidròfil de l'anti-aglomerant, és qui determina les característiques en quant a l'aplicació i l'anàlisi del producte. Aquest grup hidròfil és el que es fa servir per a classificar els diferents tensioactius. Aquest projecte s'ocupa d'analitzar el grup dels tensioactius NIO (Non-ionic Surfactants), que són substàncies que presenten propietats tensioactives però que no formen ions.¹¹

En el primer pas del procés de titració, s'afegeix a la solució a valorar ions de Bari (que provenen del BaCl_2). Aquest ions en contacte amb l'anti-aglomerant (surfactant NIO), formen el compost pseudo-catiònic. En el segon pas de la titració, aquest compost pseudo-catiònic es valora fent servir tetrafenilborat de sodi, moment en el qual es forma un precipitat de color blanc (Il·lustració 6).¹¹

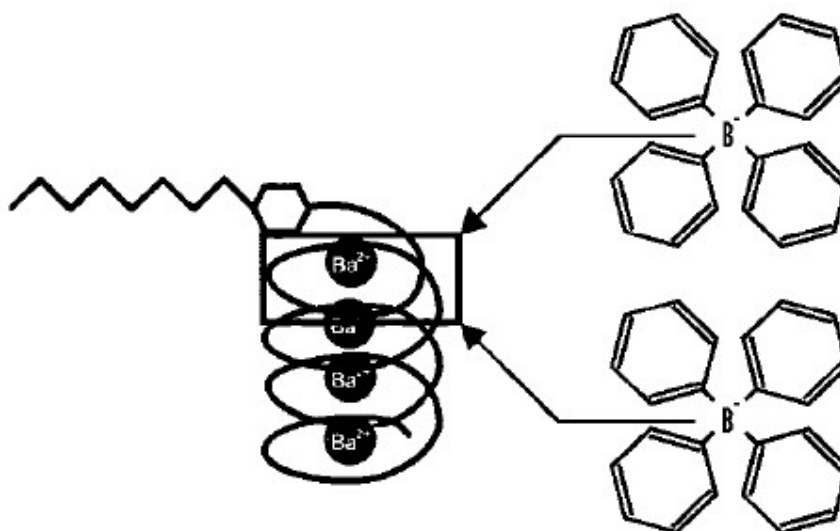
Les equacions que descriuen el procés són les següents:



A on:

S: surfactant

NaTPB: Tetrafenilborat de Sodi



Il·lustració 6. Model del compost format (precipitat)

4 PART EXPERIMENTAL

4.1 Equip

L'equip que s'ha fet servir per a la determinació de la concentració d'anti-aglomerant en mostres aquoses és un titrador compost per una unitat de valoració i una altra de dosificació (Il·lustració 7), un auto-mostrejador (Il·lustració 8) i una bomba connectada a dos dipòsits, un pels residus i un altre per aigua destil·lada (Il·lustració 9)¹², tots ells del fabricant Mettler.



Il·lustració 7. Unitats de valoració. A la esquerra, la unitat central de valoració, 904 Titrando. A la dreta, la unitat de dosificació, 805 Dosimat.



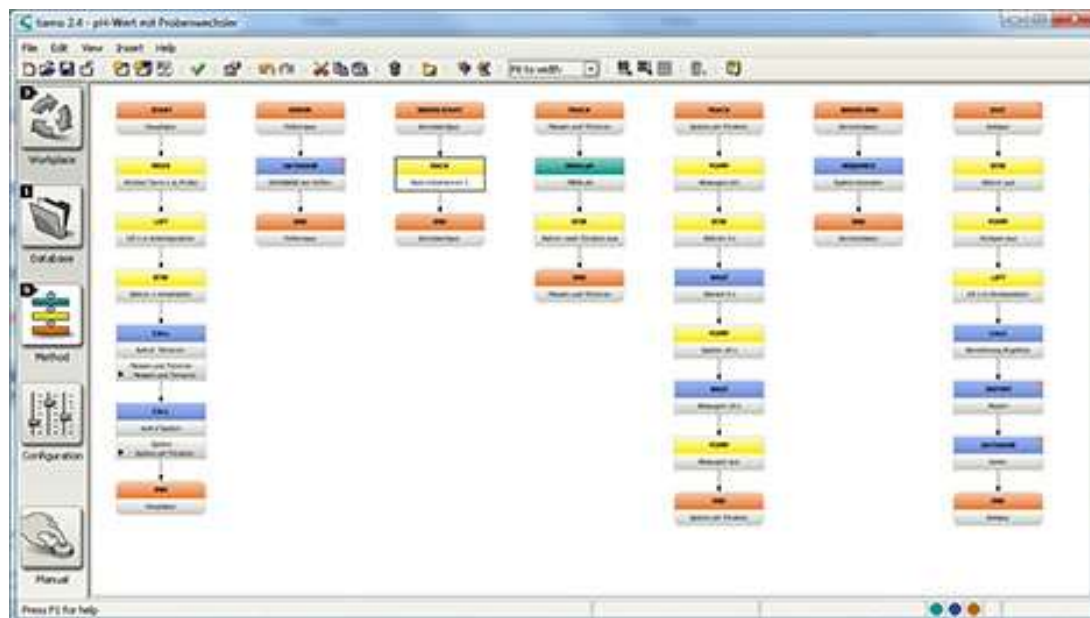
Il·lustració 8. Auto-mostrejador, 814 Sample Processor



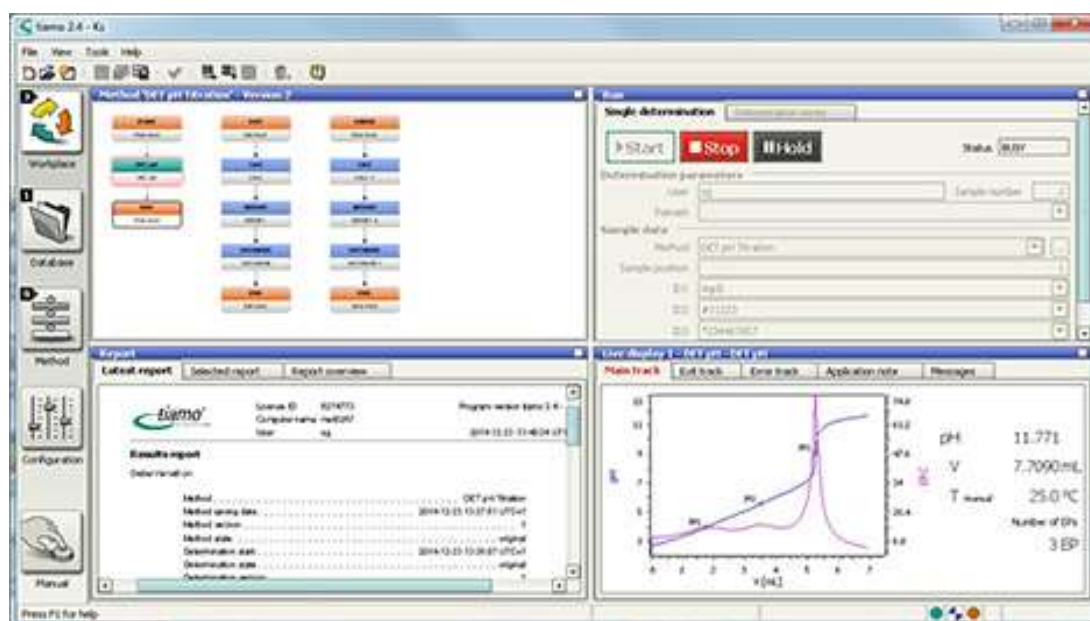
Il·lustració 9. A la esquerra, bomba de succió, 772 Pump Unit. A la dreta, garrafa per dipositar aigua destil·lada i residus.

4.2 Software

El software que s'ha fet servir durant el projecte és el proporcionat per Metrohm, Tiamo™ - Software¹² (Il·lustració 10 i Il·lustració 11).



Il·lustració 10. Tiamo™ - Software, permet fer modificacions al mètode de valoració



Il·lustració 11. Pantalla de treball del Tiamo™ - Software

El software permet tenir el control en tot el procés de valoració, especificant el mètode i controlant tots els components del sistema: valorador, dosificador, processador de mostres i dispositius auxiliars. A més, permet programar seqüències, estalviant molt temps a l'analista de laboratori.

Per aquest cas concret, s'ha creat una seqüència automàtica de verificació, anàlisi de mostres i rentat dels vasos. Aquesta seqüència es detalla en l'apartat 4.5, Procediment.

4.3 Material i reactius

El material utilitzat per dur a terme el projecte és el material típic de qualsevol laboratori analític: balança analítica i granatària, vasos de precipitats, matraços aforats, entre d'altres.

Els reactius que s'han fet servir es llisten a continuació:

- Tetrafenilborat de sodi 10g $C_{24}H_{20}BNa/L$ d' H_2O (0.03M) Chem-Lab Ref.: CL07.1420.1000
- Clorur de bari 0.1M Chem-Lab Ref.: CL05.0207.1000
- Metanol (Ultra) Gradient HPLC Grade J.T.Baker Ref.: 8402
- Detack EC9440D (TergitolTM), additiu de procés
- Fortis® EC9052A, anti-espumant, additiu de procés
- Clorur de Potassi 3M en solució aquosa Ref.: 83605.260
- Aigua destil·lada VWR Chemicals Ref.: 23597.410

4.4 Seguretat

A excepció del metanol, la resta dels reactius que es fan servir en aquest projecte no són perillosos per la salut ni pel medi ambient. Tot i així s'han de manipular amb guants, ulleres de seguretat i amb roba NOMEX, ja que es normativa d'obligat compliment de la companyia.

En el cas del metanol, s'ha de tenir en compte que és un producte inflamable, tòxic i perillós per al cos (mutagènic, carcinogènic).

S'ha de manipular amb guants, ulleres de seguretat, amb roba NOMEX i dins de la campana extractora.

4.5 Procediment

Abans de començar a treballar, s'ha de netejar l'elèctrode NIO amb un paper impregnat amb metanol (veure apartat 4.4 per saber com manipular de manera segura el reactiu). Seguidament, s'ha de comprovar que l'elèctrode de referència tingui al seu interior suficient solució de KCl 3M (en el cas de que no tingui suficient, afegir més solució amb l'ajut d'una pipeta Pasteur), netejar l'elèctrode amb un paper mullat amb aigua destil·lada i connectar-lo a l'equip.

S'ha de mirar també que a les ampolles de solució valorant hi hagi suficient quantitat per tal de realitzar les mesures pertinents. En cas contrari, canviar l'ampolla de solució valorant per una de nova. Per últim, comprovar que el bidó de residus no es troba ple i que hi ha suficient aigua destil·lada al bidó corresponent, per poder fer la neteja de l'equip (elèctrodes) i dels vasos de precipitats.

Si l'ordinador es troba apagat s'ha d'encendre i esperar a que connecti amb l'equip (ho fa de manera automàtica).

Seleccionar la icona del programa Tiamo 2.5, i a la pantalla principal, a la secció Run – Determination Series, carregar la seqüència següent:

- Preparació de reactius. serveix per fer un buidat de les buretes per tal de poder substituir les ampolles d'aigua que es troben als titradors per les ampolles de solució valorant.
- Probe Conditioning: fa un assaig per tal d'acondicionar l'elèctrode.
Per tal de fer l'acondicionament de l'equip es pesen entre 0.25-0.50mg de Tergitol™ pur en un vas de valoració (s'anota el pes), i s'afegeixen dos gotes de anti-espumant (per tal de prevenir la formació d'escuma durant la valoració). S'afegeix al vas aproximadament 200mL d'aigua destil·lada i es procedeix a la seva valoració, anotant en l'equip la quantitat pesada d'anti-aglomerant.
- Determination F factor US: per tal de determinar el factor F, serveix per verificar que l'equip es troba en les condicions òptimes per realitzar les mesures de les mostres.
Es segueix el mateix procediment que en l'apartat anterior.
- Determination AC US: per l'anàlisi de mostres.
Es pesa, directament a un vas de valoració, uns 150g de mostra d'aigua de tall. S'anota el pes. Es procedeix a la seva valoració, anotant en l'equip la quantitat pesada de mostra.
- Buidat de buretes: torna a buidar les buretes per tal de substituir les ampolles de solució valorant per ampolles d'aigua.

És molt important que abans d'iniciar l'anàlisi de cap mostra, es faci l'acondicionament i la verificació de l'equip, per tal d'assegurar la fiabilitat dels resultats obtinguts.

En cas que el valor del factor F no estigui dins del rang establert, comprovar que els dos elèctrodes es troben correctament connectats i nets, i revisar que hi ha suficient solució valorant a les ampolles corresponents. Tornar a repetir l'anàlisi del factor F i si torna a donar malament, contactar amb el servei tècnic per demanar suport.

Un cop finalitzada la seqüència d'anàlisi, es desconnecta l'elèctrode de referència i es renta amb aigua destil·lada. Es deixa al seu lloc de repòs, submergit en aigua destil·lada. Es renta l'elèctrode NIO amb un paper mullat amb metanol (veure precaucions de seguretat al manipular el metanol, en l'apartat 4.4).

Per últim s'apaga l'ordinador, i automàticament també s'apaga l'equip.

4.6 Càlculs

4.6.1 *F factor*

El factor F és una dada molt important, perquè serveix per a verificar que l'equip es troba en les condicions òptimes per tal de procedir a l'anàlisi de les mostres.

Per tal de calcular el Factor F es fa servir la següent fórmula:

$$f = \frac{m_s \cdot 1000}{V_{EP_1}}$$

f: factor de calibració F (mg/mL)

m_s : massa de TergitolTM pesada (g)

V_{EP_1} : volum que marca el final de la valoració (final endpoint)

1000: factor de correcció per passar de g a mg.

4.6.2 *Mostres*

Per la determinació de la quantitat de TergitolTM en les mostres d'aigua de tall, s'ha de fer servir la següent fórmula:

$$\% = \frac{V_{EP_1} \cdot f \cdot 100}{1000 \cdot m_s}$$

V_{EP_1} : volum que marca el final de la valoració (final endpoint)

f: factor de calibració F (mg/mL)

m_s : massa de TergitolTM pesada (g)

El resultat final es dona en %, per tal de convertir-lo a ppm, s'ha de multiplicar per 10000 aquest resultat.

4.7 Gestió de residus

El residu generat durant l'anàlisi és aigua destil·lada, barrejada amb anti-aglomerant i anti-espumant, tetrafenilborat de sodi i clorur de bari. Pot contenir algunes traces de metanol.

Els residus són enviats a una empresa externa a Dow per al seu tractament.

5 RESULTATS I DISCUSSIÓ

El mètode per a la determinació de anti-aglomerant en mostres aquoses mitjançant valoració potenciomètrica ja estava pre-definit, ja que estava validat i implementat a un altre laboratori de la companyia. Però donat que un dels reactius que es fa servir per realitzar la valoració era d'una concentració diferent, es va haver de procedir a realitzar la optimització del mètode.

A continuació es mostren els resultats obtinguts durant la optimització del mètode, i la posterior validació que es va realitzar, que va incloure proves de precisió, exactitud, linealitat i determinació del límit de detecció i quantificació amb el mètode optimitzat.

5.1 Optimització del mètode

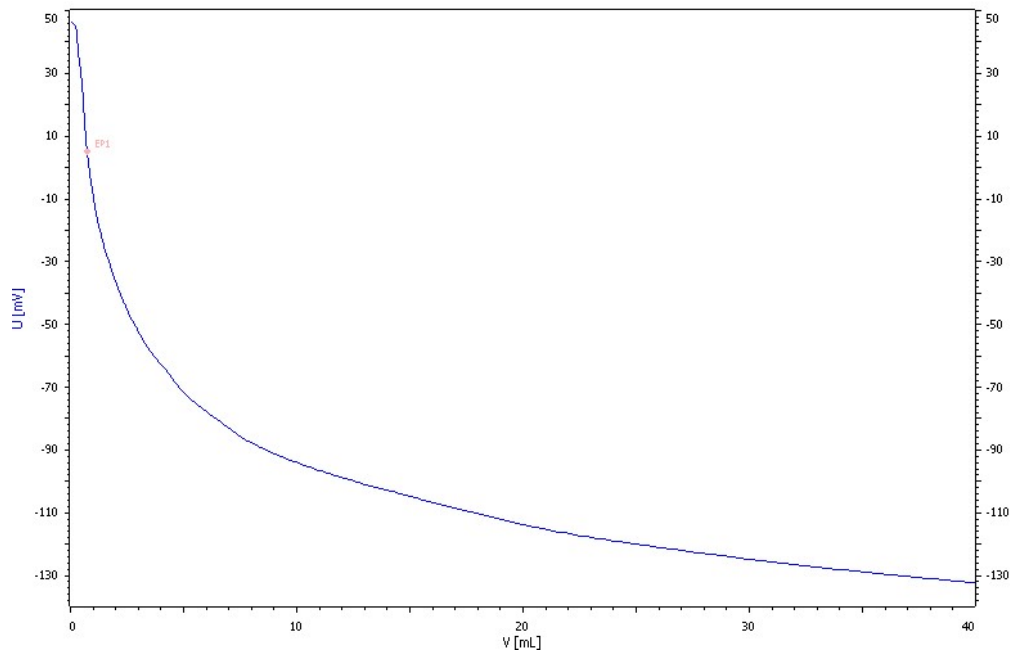
Aquesta tècnica ja estava implementada en Poly B, a Plaquemine (Estats Units), un altre laboratori de la companyia, però la concentració de tetrafenilborat de sodi (NaTPB) que fan servir era diferent a la nostra. En el mètode validat, la concentració de NaTPB és 0.01M, mentre que en el nostre cas la concentració és de 0.03M, ja que al nostre país no es troba disponible comercialment la concentració 0.01M del NaTPB.

Es va observar que aquest canvi en la concentració de NaTPB afectava en el valor obtingut per al factor F (paràmetre per a verificar l'equip), i era aproximadament 3 vegades major que en l'altre laboratori.

Tenint en compte que per tal de calcular el factor F es considera el volum de solució valorant consumit en la valoració (veure apartat 4.6.1), és lògic que al consumir menys quantitat de reactiu degut al canvi en la concentració, el factor F en el nostre cas sigui superior.

Un altre problema que es va observar va ser que fent servir les mateixes condicions establertes prèviament, amb la solució de NaTPB 0.03M, l'equip no era capaç de determinar el punt final de la valoració de manera automàtica a concentracions baixes d'anti-aglomerant (aproximadament 50ppm), cosa que a Plaquemine detectaven de manera automàtica concentracions del rang de

20ppm. A la Il·lustració 12 es mostra la gràfica obtinguda per a una mostra amb baixa concentració d'anti-aglomerant. El punt final de la valoració (EP1) s'ha de seleccionar de manera manual.



Il·lustració 12. Valoració d'una mostra de baixa concentració de anti-aglomerant

El canvi en la concentració de Tetrafenilborat de sodi va tenir un impacte en la sensibilitat del mètode. Però com a part positiva, al utilitzar una solució més concentrada de NaTPB va fer que el consum d'aquest reactiu durant l'anàlisi fos menor, produint un estalvi econòmic i una millora en seguretat.

A la Taula 1 i a la Taula 2 es mostren, respectivament, els paràmetres de titració i els paràmetres per a l'avaluació potenciomètrica, proporcionats per Poly-B, per a la valoració de les mostres. Aquests dos paràmetres són els que afecten al resultat final de la valoració.

Taula 1. Paràmetres de titració establerts en el mètode de Poly-B

Titration parameters	
Titration rate	user
Measured value acceptance	
Signal drift	15 mV/min
Min. waiting time	0 s
Max. waiting time	43 s
Dosing of increments	
Measuring point density	2
Min. increment	150 µL
Max. increment	off µL
Dosing rate	maximum mL/min
Temperature	
Temperature	25.0 °C

Taula 2. Avaluació potenciomètrica establerta en el mètode de Poly-B

Potentiometric evaluation	
Evaluation without window	on
EP criterion	10
EP recognition	greatest
Evaluation with measured value window (U)	off
Evaluation with volume window (mL)	off

Per tant, el primer pas del projecte va ser la optimització del mètode per tal de poder determinar la concentració d'anti-aglomerant en un rang relativament ampli de concentracions: des de 20 fins a 800ppm, que era el rang implementat a Plaquemine i són les concentracions que s'espera trobar en les mostres d'aigua de tall de planta.

Es van fer diverses proves, canviant les condicions de la valoració que es mostren a la Taula 1 i a la Taula 2 per poder trobar quina era la que millor funcionava en el nostre cas concret, abans de procedir a la validació del mètode.

5.1.1 Avaluació potenciomètrica

En el programa que controla l'equip hi ha tres opcions dins de l'apartat avaluació potenciomètrica:

- *Evaluation without window*: el software avalua els punts d'equivalència que hi hagi en tot el gràfic de la corba, des de l'inici de la valoració fins al final. Aplica els paràmetres programats a l'apartat *Evaluation Parameters* en tota la corba.
- *Evaluation with measured value window (U)*: es defineix un rang de mV o de pH en el qual ha d'aparèixer el punt d'equivalència. El software només busca el punt d'equivalència en aquell interval. Per exemple, si es defineix que el punt d'equivalència ha d'aparèixer entre 3 i 5mL, només avaluarà els punts d'equivalència que existeixin en aquest interval.
- *Evaluation with volume window (mL)*: es defineix un rang de volum en el qual ha d'aparèixer el punt d'equivalència. El software només busca el punt d'equivalència en aquell interval. Per exemple, si es defineix que el punt d'equivalència ha d'aparèixer entre pH 4 i pH 7, només avaluarà els punts d'equivalència que existeixin dins d'aquell interval.

Es va analitzar un patró de baixa concentració (aproximadament 20ppm) per tal de veure les diferències entre els tres mètodes.

El fet de canviar els paràmetres d'avaluació potenciomètrica no va tenir cap millora a l'hora de detectar i quantificar de manera automàtica concentracions baixes d'anti-aglomerant. Per poder obtenir un valor, s'havia de seleccionar de manera manual el EP corresponent.

Sembla que el problema no està en el tipus d'avaluació, sinó que fa la valoració molt ràpidament, i es perd la informació a la part inicial de la corba.

5.1.2 Paràmetres de titració

A l'apartat *Titration Rate* dins de la opció *Titration Parameters*, es va provar de canviar la opció *Defined by user* per la opció *Slow*.

Fent aquest canvi, la valoració es fa a una velocitat molt baixa, afegint la solució de tetrafenilborat de sodi de manera molt lenta. Això fa possible la obtenció de més punts a la corba de valoració, i obtenint una corba de valoració més completa des de l'inici de l'assaig.

Això va permetre que l'equip fos capaç de detectar el punt final de la valoració EP a concentracions baixes d'anti-aglomerant de manera automàtica.

Finalment, es va analitzar la mateixa mostra patró, d'una concentració de 21.15ppm, i es van comparar els resultats obtinguts fent servir els tres mètodes avaluats a l'apartat 5.1.1, amb la opció *Slow* dels paràmetres de titració. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 3.

Taula 3. Resultats obtinguts tras la finalització de la optimització d'un patró de 21.15ppm

Concentración patrón (ppm)	Evaluation without window	Evaluation with measured value window	Evaluation with volumen window
21.15	20.24	23.8	19.13
21.15	23.49	24.99	23.13
21.15	21.87	26.28	24.58
21.15	22.31	22.61	17.08
Mitjana	21.98	24.42	20.98
Desviació Estàndard	1.35	1.58	3.47

Per tant, al modificar els paràmetres de titració i fent que la valoració fos més lenta, va fer possible obtenir més punts a la corba de valoració, sobretot al inici de la mateixa. Aquesta part va ser clau per poder detectar i quantificar concentracions baixes d'anti-aglomerant.

Analitzant els resultats que es mostren a la Taula 3 es va establir que el mètode final es faria amb la opció *Slow* dels paràmetres de titració i amb la opció *Evaluation without window* a l'apartat d'avaluació potenciomètrica. Ja que, tot i que el valor mitjà obtingut amb la opció *Evaluation with volume window* és més proper al teòric, la desviació estàndard obtinguda és molt elevada.

5.2 Validació del mètode

El següent objectiu era validar el mètode, i determinar si és lo suficientment robust com per determinar la quantitat d'anti-aglomerant en mostres d'aigua de tall, per poder fer un correcte seguiment de la concentració de l'additiu durant el procés de producció.

Per aquest motiu es van fer assajos de l'exactitud, la precisió i la linealitat del mètode.

A més, es va establir el límit de detecció LOD i el límit de quantificació LOQ.

Per a la determinació de tots aquests paràmetres es va fer servir la eina estadística de la companyia, anomenada AIQ_Tool (Analytical Instrument Qualification Tool), que proporciona dades estadístiques sobre els resultats obtinguts en cada una de les mesures, i dona informació de si la tècnica es precisa, exacte i lineal.

5.2.1 Exactitud

La primera prova realitzada va ser la mesura de la exactitud, per comprovar la proximitat entre el resultat d'una mesura i el valor real obtingut per l'equip (combinació entre precisió i veracitat).¹³

Per a poder determinar el grau d'exactitud de l'equip es van preparar 3 patrons de concentració coneguda (20, 200 i 800ppm) i es van realitzar 10 mesures a cada un d'ells. Es van escollir aquestes concentracions perquè és el rang de concentració que s'espera obtenir en les mostres d'aigua de tall recollides de planta.

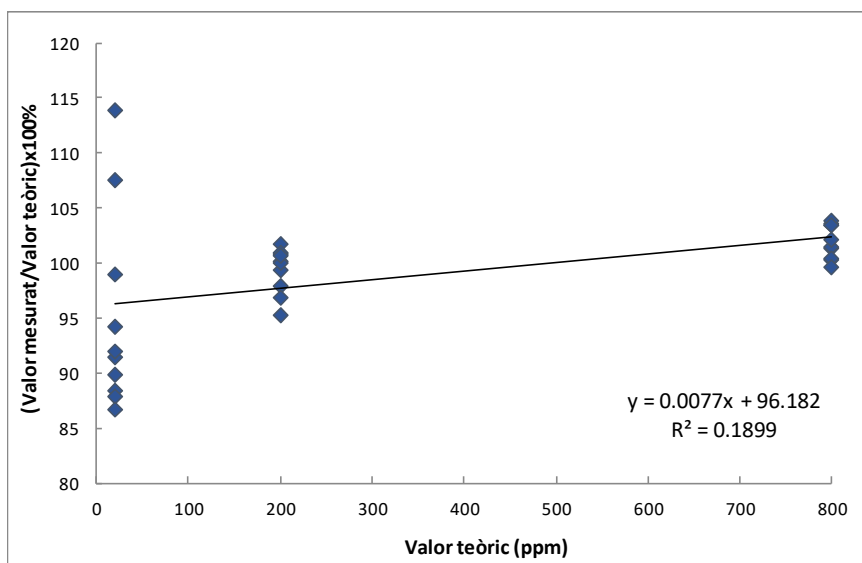
Per a la preparació dels patrons, es va calcular quina era la quantitat necessària d'anti-aglomerant que s'havia de pesar per tal de preparar 2 litres de les solucions de concentració desitjada.

Per exemple, en el cas de la preparació del patró de 20ppm:

$$2000\text{mL Solució} \cdot \frac{20\text{mg d'anti - aglomerant}}{1000\text{mL Solució}} = 40\text{mg d'anti - aglomerant}$$

Els resultats de l'experiment es troben a la Il·lustració 13 i la Taula 4.

També es va realitzar un anàlisi estadístic dels resultats obtinguts, que es mostren a la Taula 5.



Il·lustració 13. Resultats de la prova d'exactitud a 20, 200 i 800ppm

Taula 4. Resultats obtinguts a la prova d'exactitud

Mostra		Resultats	
Número de mostra	Descripció de la mostra	Concentració teòrica (ppm)	obtinguda (ppm)
1	20ppm_1	20.00	21.50
2	20ppm_2	20.00	17.67
3	20ppm_3	20.00	19.78
4	20ppm_4	20.00	22.77
5	20ppm_5	20.00	18.29
6	20ppm_6	20.00	18.85
7	20ppm_7	20.00	17.58
8	20ppm_8	20.00	17.35
9	20ppm_9	20.00	17.97
10	20ppm_10	20.00	18.38
11	200ppm_1	200.00	203.46
12	200ppm_2	200.00	198.68
13	200ppm_3	200.00	195.92
14	200ppm_4	200.00	190.43
15	200ppm_5	200.00	200.29
16	200ppm_6	200.00	201.52
17	200ppm_7	200.00	201.92
18	200ppm_8	200.00	200.15
19	200ppm_9	200.00	201.38
20	200ppm_10	200.00	193.62
21	800ppm_1	800.00	810.95
22	800ppm_2	800.00	802.21
23	800ppm_3	800.00	811.94
24	800ppm_4	800.00	803.01
25	800ppm_5	800.00	796.58
26	800ppm_6	800.00	829.06
27	800ppm_7	800.00	827.13
28	800ppm_8	800.00	830.89
29	800ppm_9	800.00	827.90
30	800ppm_10	800.00	817.45

Taula 5. Resultats estadístics obtinguts per a la prova d'exactitud.

Descripció	Exactitud [%]
Mitjana	98.80
Desviació estàndard	6.00
Exactitud mínima	86.75
Exactitud màxima	113.85
Nombre d'experiments	30
Graus de llibertat	29

Paired t-test	
Ratio t	1.10
Probabilitat p_t	0.28
Evaluació del p_t	Exactitud del 100%

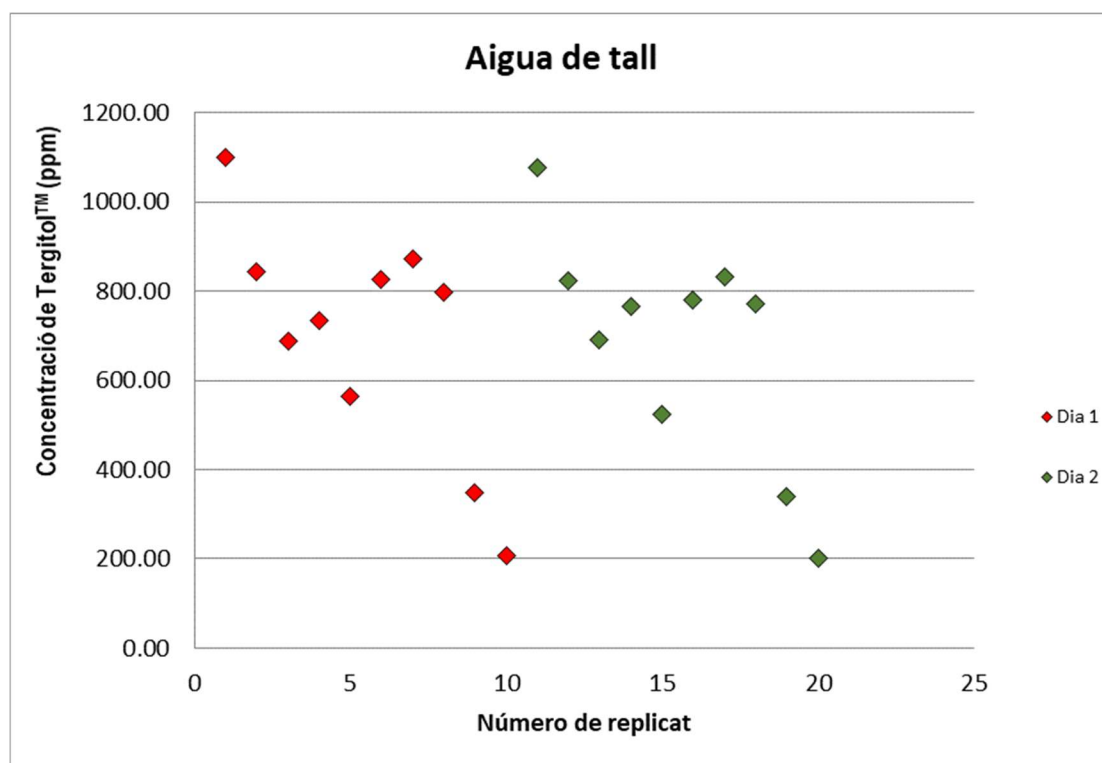
5.2.2 Precisió i repetibilitat

La segona prova que es va realitzar va ser per tal de comprovar la precisió del mètode, que fa referència a la proximitat entre resultats de mesures independents obtinguts sota les condicions estipulades.¹³

Per tal de determinar la precisió del mètode, es van analitzar en dos dies diferents, 10 mostres d'aigua de tall obtingudes del procés de fabricació, i es van comparar els resultats. D'aquesta manera també es va poder comprovar la repetibilitat del mètode, que és la precisió obtinguda aplicant un mateix procediment, sobre la mateixa mostra, amb el mateix operador, en intervals curts de temps, fent servir el mateix equip i dins del mateix laboratori.¹³

Els resultats obtinguts es mostren a la Il·lustració 14 i a la Taula 6.

També es va realitzar un anàlisi estadístic dels resultats obtinguts, que es mostren a la Taula 7, Taula 8 i Taula 9.



Il·lustració 14. Resultats obtinguts per a la precisió del mètode

Taula 6. Resultats de les proves de precisió

Replicat	Resultats		Replicat
	Dia 1	Dia 2	
1	1098.73	1077.52	11
2	843.78	824.62	12
3	687.18	691.39	13
4	734.94	766.65	14
5	564.26	523.91	15
6	825.46	780.43	16
7	873.34	830.90	17
8	797.00	772.55	18
9	347.48	339.96	19
10	207.57	202.63	20

Taula 7. Resultats generals de precisió

Comparació de la repetibilitat de les desviacions estàndards del dia 1 i del dia 2	Les desviacions estàndard són iguals
Comparació de les mitjanes del dia 1 i del dia 2	No es detecta cap tendència
Comprovació de outliers	No es detecten outliers
Nombre de punts n_i	20

Taula 8. Resultats de la repetibilitat del mètode

Descripció	Dia 1	Dia 2
Mitjana	697.97	681.06
Desviació Estàndard	262.76	257.31
Variança	69042	66207
Nombre de replicats	10	10
Graus de llibertat	9	9

	F test
Ratio	1.04
Probabilitat	0.95
Comparació de les desviacions estàndard	Les desviacions estàndards són iguals

	Diferències en les dades
t Test aplicat	Two-sample t test
Diferència en les mitjanes	16.92
Desviació estàndard	116.30
Graus de llibertat	18

	Two-sample t test
Ratio	0.1455
Probabilitat	0.8860
Comparació de les mitjanes	No es detecta cap tendència

Taula 9. Resultats de la precisió de dos dies

Descripció	Dia 1 + Dia 2
Mitjana	689.52
Desviació estàndard	253.26
Desviació estàndard relativa (%)	36.73
Número de replicats	20
Graus de llibertat	19

	Test de Grubb
Valor extrem	202.63
Estadística de Grubbs	1.92
$Z_{crítica} (\alpha = 0.01)$	3.00
$Z_{crítica} (\alpha = 0.05)$	2.71
Comprovació	No es detecten outliers

5.2.3 Linealitat

La tercera prova va ser la mesura de la linealitat, que és la capacitat d'un mètode analític de produir resultats que siguin directament, o mitjançant una transformació matemàtica definida, proporcionals a la concentració d'analit de la mostra.¹³

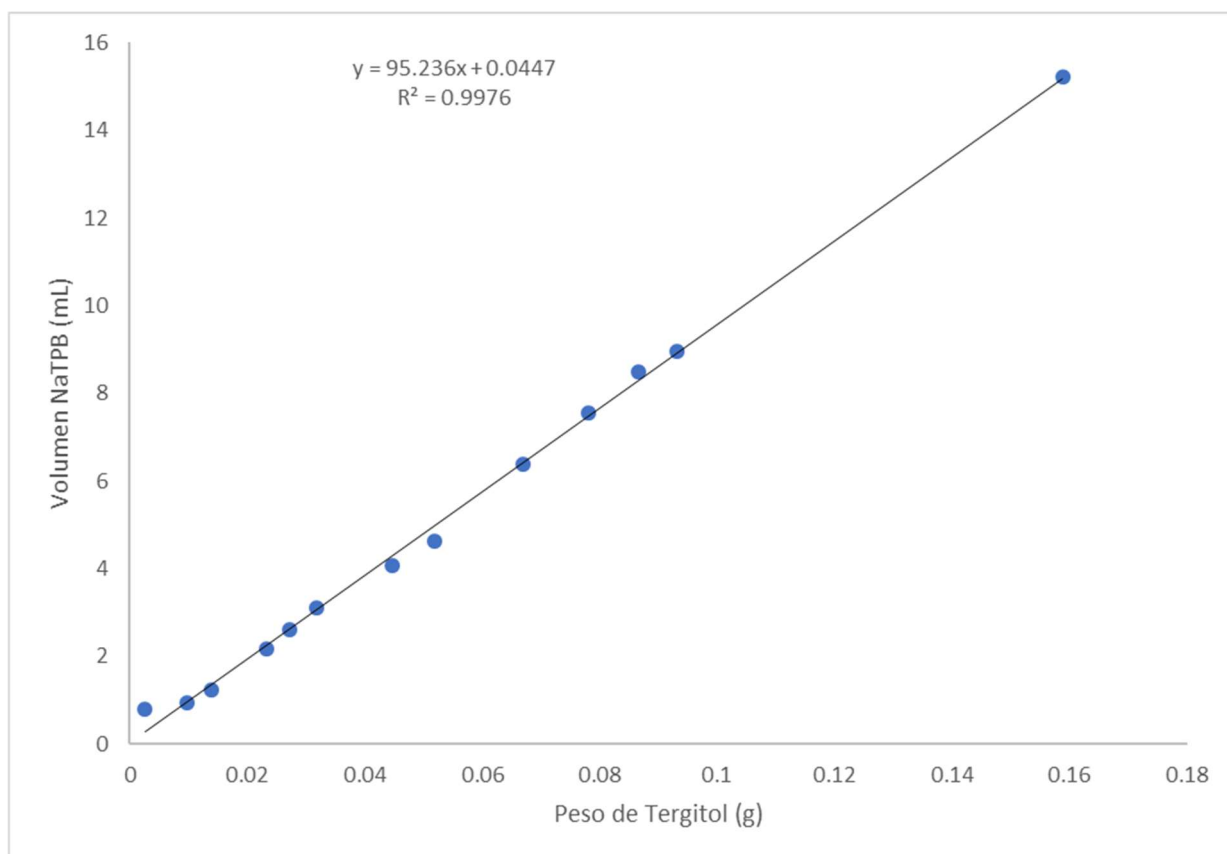
Per tal de comprovar si el mètode era lineal o no, es van pesar diferents quantitats d'anti-aglomerant (entre 0 i 0.16g) i es van dissoldre en aproximadament 150mL d'aigua destil·lada. D'aquesta manera, i tal i com es pot veure a la Taula 10, el rang de treball va estar entre 18 i 1079ppm.

Es van valorar les solucions i es va anotar la quantitat de solució valorant (NaTPB) es consumia per a cada una d'elles, per poder veure si el consum de reactiu era proporcional a la concentració d'anti-aglomerant. La representació gràfica es troba a l'il·lustració 15.

També es va realitzar un anàlisi estadístic dels resultats obtinguts, que es mostren a la Taula 11.

Taula 10. Resultats per a la prova de linealitat

Anàlisis	Variable independent	Pes d'aigua (g)	Concentració d'anti-aglomerant (ppm)	Variable dependent
	Pes de Tergitol (g)			Volum NaTPB (mL)
1	0.0026	147.8	18	0.7916
2	0.0098	146.3	67	0.9345
3	0.0138	149.0	93	1.2329
4	0.0233	153.4	152	2.1729
5	0.0272	146.2	186	2.6235
6	0.0319	148.2	215	3.1157
7	0.0447	151.5	295	4.0687
8	0.0518	147.7	351	4.6295
9	0.067	157.5	425	6.3969
10	0.0782	151.6	516	7.5612
11	0.0866	147.3	588	8.4875
12	0.0931	152.0	613	8.9613
12	0.1589	147.3	1079	15.2134



Il·lustració 15. Representació gràfica de la linealitat del mètode

El límit d'acceptació per al coeficient de correlació R^2 és de 0.985 i s'ha obtingut un valor de R^2 igual a 0.9976.

Taula 11. Resultats estadístics de la linealitat

Pendent	95.236	0.0447	Ordenada a l'origen
Coefficient de determinació	0.9976	0.2132	Desviació estàndard estimada de y
F-estadística (F observada)	4549	11	Graus de llibertat
Suma de quadrats, regressió lineal	206.7	0.4998	Suma residual de quadrats
Coefficient de correlació	0.9988	13	Nombre d'anàlisis
Valor mínim de x	0.0026	0.1589	Valor màxim de x
Valor mínim de y	0.7916	15.21	Valor màxim de y
Evaluació de la pendent	Pendent significativa ≠ 0	La intersecció és = 0	Evaluació de la O.O.
El coeficient de determinació aconsegueix el requisit d'acceptació mínim (0.985)			

5.2.4 Límit de detecció LOD

El límit de detecció LOD es defineix com el valor de concentració més baix de l'analit d'interès que es pot distingir del fons amb una certesa raonable.¹⁴

Hi ha diverses maneres d'estimar el LOD, però en aquest cas s'ha calculat tenint en compte la desviació estàndard (Stdev) obtinguda al analitzar diversos replicats d'una mostra de baixa concentració d'analit (20ppm), veure Taula 12.

$$LOD = 3 \cdot Stdev$$

Taula 12. Resultats al realitzar diversos replicats d'un patró de 20ppm d'analit

Replicat	Concentració d'anti-aglomerant (ppm)
1	21.50
2	17.67
3	19.78
4	22.77
5	18.29
6	18.85
7	17.58
8	17.35
9	17.97
10	18.38
Mitjana	19.01
Desviació estàndard	1.812

Per tant, tenint en compte que la desviació estàndard obtinguda ha estat de 1.812, s'estableix un límit de detecció de 5.44ppm.

5.2.5 Límit de quantificació LOQ

El límit de quantificació LOQ determina la concentració més baixa de l'analit d'interès que es pot quantificar amb una adequada precisió i exactitud.¹⁴

Al igual que en l'apartat anterior, el LOQ es pot estimar de diverses maneres, però s'ha seguit el mateix criteri que a l'hora de calcular el LOD.

$$LOQ = 10 \cdot Stdev$$

A partir dels resultats obtinguts a la Taula 12, i tenint en compte que la desviació estàndard obtinguda ha estat de 1.812, s'estableix un límit de quantificació igual a 18.12ppm.

5.2.6 Turbidesa vs Concentració d'anti-aglomerant

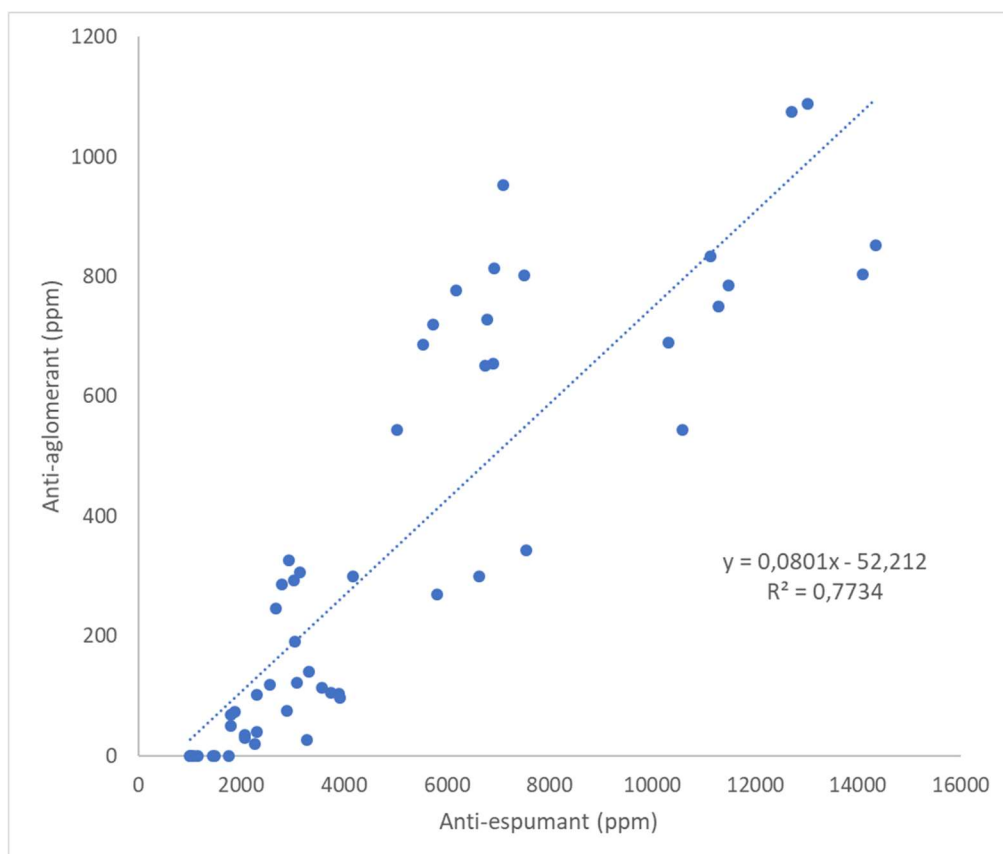
Adicionalment, es van fer mesures de la turbidesa de mostres d'aigua de tall de planta (mètode actual per tal d'estimar la concentració d'anti-aglomerant), que proporciona la concentració d'anti-espumant, i es van comparar amb les mesures obtingudes de concentració d'anti-aglomerant amb el titrador, per tal de veure si hi ha algun tipus de correlació en les dos mesures.

Es van analitzar un total de 54 mostres. Els resultats comparatius es poden veure a la Taula 13 i a la Il·lustració 16.

Taula 13. Comparativa entre la concentració d'anti-espumant i la concentració d'anti-aglomerant

Mostra	Anti-espumant A (ppm)	Anti-aglomerant B (ppm)	Ratio A:B
1	13027	1088.13	11.97
2	11137	834.20	13.35
3	10311	689.29	14.96
4	11293	750.80	15.04
5	10579	544.09	19.44
6	14088	802.95	17.55
7	14339	852.12	16.83
8	11476	784.78	14.62
9	7544	343.72	21.95
10	12715	1074.41	11.83
11	2293	101.41	22.61
12	2303	39.70	58.02
13	3264	26.90	121.36
14	1009	<loq	56.06
15	1076	<loq	59.80
16	2066	35.04	58.96
17	1748	<loq	97.09
18	1433	<loq	79.61
19	2257	19.37	116.52
20	2885	74.56	38.69
21	1157	<loq	64.28
22	1483	<loq	82.39
23	1000	<loq	55.56
24	1800	67.81	26.54
25	1792	50.18	35.71
26	1869	73.32	25.49
27	1009	<loq	56.06
28	2066	29.81	69.31
29	6751	651.96	10.36
30	6779	728.45	9.31
31	6919	813.87	8.50
32	7094	952.30	7.45
33	6894	654.00	10.54
34	5033	544.48	9.24
35	5526	686.03	8.05
36	7501	802.57	9.35
37	6176	777.12	7.95
38	5736	719.70	7.97
39	2928	326.92	8.95
40	2796	286.97	9.74
41	4174	299.26	13.95
42	3322	140.61	23.63
43	3748	104.53	35.86
44	3925	96.61	40.63
45	3890	103.35	37.64
46	3573	114.28	31.27
47	3074	121.85	25.23
48	2559	118.59	21.58
49	3031	191.57	15.82
50	2673	245.54	10.89
51	3016	292.39	10.32
52	3137	306.91	10.22
53	6628	298.81	22.18
54	5810	270.12	21.51

A la Taula 13 es pot veure el càlcul del ratio entre la concentració d'anti-espumant i la concentració d'anti-aglomerant (ratio A:B), que tal i com s'ha indicat a l'apartat introducció, hauria de ser 12:1. Com es pot observar, el ratio obtingut no s'ajusta molt bé al valor teòric desitjat.



Il·lustració 16. Correlació entre la concentració d'anti-espumant i la concentració d'anti-aglomerant

La correlació entre els valors obtinguts per les dos tècniques actuals, mesura d'anti-espumant per turbidimetria i mesura d'anti-aglomerant mitjançant anàlisi potenciomètric, ha estat de 0.7734 (veure Il·lustració 16).

6 CONCLUSIONS

Les conclusions que s'han pogut extreure al finalitzar el projecte són les següents:

- Després de la realització de diversos canvis en el mètode inicial, es va aconseguir la optimització del mètode per tal de poder analitzar la concentració d'anti-aglomerant i complir amb les expectatives de planta.
 - La validació del mètode va servir per confirmar que aquest era exacte, precís i lineal en un rang d'entre 18 i 1079ppm d'analit, que és el rang de concentracions que s'espera obtenir en les mostres d'aigua de tall del procés de producció.
 - La correlació entre el mètode actual (anàlisi d'anti-espumant per turbidimetria) i el mètode d'estudi (anàlisi d'anti-aglomerant per valoració potenciomètrica) no ha sigut gaire bona (0.7734). Això encara dona més pes al fet d'implementar el nou mètode, per tal de poder determinar la concentració d'anti-aglomerant en l'aigua de tall d'una manera més exacta.
 - Implementar aquesta nova tècnica podrà generar un gran estalvi econòmic per la companyia en el *site* de Tarragona.
-

The conclusions that could be drawn at the end of the project are the following:

- After the realization of several changes in the initial method, the method optimization was achieved in order to analyze the concentration of anti-cluster and meet the expectations of the plant.
- The method validation confirmed that it was accurate, precise and linear in a range between 18 and 1079 ppm of analyte, which is the range of concentrations expected to be obtained in pellet cooling water.
- The correlation between the current method (analysis of anti-foaming by turbidimetry) and the study method (analysis of anti-cluster by potentiometric evaluation) has not been very good (0.7734). This gives more importance to the implementation of the new method, in order to be able to determine the concentration of anti-cluster in pellet cooling water in a more exact manner.

- The fact of implement this new technique can generate great economic savings for the company in the Tarragona site.

7 BIBLIOGRAFIA

- (1) Jordan, B.; Petzetakis, N.; Engler, N.; Cyr, A. S. *Anti-Cluster Determination in Pellet Cooling Water via Titration*; 2017.
- (2) <https://es.dow.com/es-es/sobre-dow/dow-en-iberica>. Data de consulta: 10 d'abril de 2019.
- (3) <https://es.dow.com/es-es/sobre-dow/vision-mision-y-valores>. Data de consulta: 10 d'abril de 2019.
- (4) <https://es.dow.com/es-es/sobre-dow/cultura>. Data de consulta: 10 d'abril de 2019.
- (5) <https://es.dow.com/es-es/sedes/tarragona>. Data de consulta: 10 d'abril de 2019.
- (6) Dutta, P.; McAlpin, C.; Petzetakis, N. *Analysis of Anti-Foam Additives in Pellet Water: Sustainability and Validation Study for the Epsilon 1 Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer*; 2016.
- (7) Burns, D.; Dutta, P.; Lewis, T.; Fosdick, S.; Ferrari, D. *Evaluation of Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence of Anti-Foam Additive in Pellet Waters Using Filter Deposition*; 2017.
- (8) <http://www.metas.com.mx/guiametas/La-Guia-MetAs-10-01-Turbidez.pdf>. Data de consulta: 10 d'abril de 2019.
- (9) <https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=2ahUKEwi776CBtPzhAhUM6RoKHfa9AfKQFjABegQIAhAC&url=http%3A%2F%2Fwww.ugr.es%2F~clinares%2Fwebexp%2Ffundamentos%2FSEMINARIO%25206.doc&usg=AOvVaw1R49wrpSLm2pRsnFuHBkhH>. Data de consulta: 02 de maig de 2019.
- (10) <http://farmupibi.blogspot.com/2011/07/valoracion-potenciometrica-de.html>. Data de consulta: 30 de maig de 2019.
- (11) *Potentiometric Determination of Nonionic Surfactants Based on Polyoxyethylene Adducts Using the NIO Electrode*. Application Bulletin 230/2. Metrohm

- (12) <https://www.metrohm.com/es/productos/valoracion/tiamo/>. Data de consulta: 16 d'abril de 2019.
- (13) Acreditación, O. A. de. OAA Organismo Argentino de Acreditación GUIA PARA VALIDACION DE METODOS DE ENSAYO. **2013**, 11.
- (14) Lindstrom R.M. *Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination*, in: D.R. Linden (Ed.), *A century of Excellence in measurements, Standards, and Technology*, U.S. Govt. Print. Office, Washington, pp. 164-166, 2001.