



Desenvolupament i validació d'un mètode de calibratge per la monitorització de benzè, etilbenzè i 1,3-butadiè utilitzant equips en línia

Grau de Química 2024/25

Tarragona

Autor: Sergi Boada Amela

Tutor: Francesc Borrull Ballarín

Data: 24 de gener de 2025

Agraïments

Primerament, agrair a la Universitat Rovira i Virgili per donar-me l'oportunitat de dur a terme aquest projecte amb ells.

Als companys del laboratori per l'ajuda, el suport i les rialles que m'han proporcionat en tot moment i que han facilitat enormement la realització d'aquest treball.

Al Dr. Francesc Borrull Ballarín i la Dra. Laura Vallecillos Marsal per guiar-me i aconsellar-me al llarg d'aquests dos mesos, tot i l'allau de preguntes i dubtes que han hagut de suportar.

A la meva família i amics, que sempre m'han recolzat des de l'inici del grau, tant en els bons moments com en els dolents, i sense els quals no hauria sigut possible arribar a aquest punt.

Índex

1. Resum.....	1
2. Objectius.....	2
3. Introducció.....	2
4. Fonaments.....	5
4.1. Mostrejadores de l'aire	5
4.1.1. Mostrejadores actius	6
4.1.2. Mostrejadores passius	6
4.1.3. Avantatges i inconvenients	7
4.1.4. Cromatògrafs de gasos en línia	8
4.1.4.1. Característiques generals dels cromatògrafs en línia	8
5. Procediment experimental.....	12
5.1. Productes utilitzats.....	12
5.2. Sistema de dilució dinàmica MCV CAL-110/P	14
5.3. Equips en línia	16
5.3.1. Components	17
5.3.2. Funcionament dels equips	21
5.4. Calibratge del cromatògraf de detecció de benzè i etilbenzè.....	22
5.5. Calibratge dels cromatògrafs de detecció d'1,3-butadiè.....	23
5.6. Monitorització de la concentració d'1,3-butadiè.....	24
6. Resultats i discussió	25
6.1. Calibratge del cromatògraf de detecció de benzè i etilbenzè.....	25
6.2. Calibratge del cromatògraf de detecció d'1,3-butadiè.....	28
6.3. Monitorització	31
6.4. Discussió dels resultats	36
7. Conclusions	38
8. Bibliografia.....	39

1. Resum

Català

La monitorització de la composició de l'aire atmosfèric en zones amb forta presència de la indústria química és una tasca imprescindible per a comprovar que aquest no suposa un perill per a les poblacions properes. Per dur a terme aquest procediment s'utilitzen equips que permeten analitzar la presència de certs compostos en l'aire, com els mostrejadors passius o els cromatògrafs de gasos en línia.

En aquest treball s'han desenvolupat i validat mètodes de calibratge per a dos equips en línia, encarregats de determinar la concentració atmosfèrica de BTEX (concretament benzè i etilbenzè) i d'1,3-butadiè respectivament. També s'ha monitoritzat la presència d'1,3-butadiè en les localitats d'El Morell i Sant Pere i Sant Pau utilitzant aquests equips en línia. A partir dels resultats, s'ha realitzat un estudi comparatiu entre les poblacions i, posteriorment, els resultats d'El Morell s'han contrastat amb les dades obtingudes a partir d'un estudi extern que ha utilitzat mostrejadors passius a la mateixa població durant el mateix període de monitorització.

English

The monitorization of atmospheric air in areas with a heavy presence of the chemical industry is an essential task to ensure that it can't cause problems to the nearby populations. To carry out this task, analysis with devices that can determine the presence of certain compounds in air, like passive samplers or online gas chromatographs, are conducted.

In this project, calibration methods have been developed for two online gas chromatographs, responsible for monitoring BTEX (specifically benzene and ethylbenzene) and 1,3-butadiene respectively. Monitorization of 1,3-butadiene has also been conducted in the towns of El Morell and Sant Pere i Sant Pau using these online systems, and once the results were obtained, different comparative studies have been carried out between locations and between the results obtained by an external study that used passive samplers in El Morell during the same time period.

2. Objectius

Els objectius principals d'aquest treball són:

- Dissenyar i validar un mètode de calibratge per cadascun dels dos cromatògrafs de gasos en línia (equip d'1,3-butadiè i equip de benzè i etilbenzè).
- Desenvolupar el mètode de calibratge tant per a concentracions baixes com, en el cas del cromatògraf de detecció d'1,3-butadiè, per a concentracions elevades.
- Monitoritzar la concentració atmosfèrica d'1,3-butadiè mitjançant aquests equips en línia a les poblacions d'El Morell i de Sant Pere i Sant Pau, i calcular els nivells d'immissió en cada zona a partir de les dades obtingudes.
- Comparar els nivells d'immissió de les dues poblacions i, en el cas d'El Morell, contrastar els resultats amb els obtinguts per un altre projecte, que ha utilitzat mostrejadors passius per determinar el nivell d'1,3-butadiè a la mateixa zona durant el mateix període de monitorització, per determinar si els resultats són comparables.

3. Introducció

El treball s'ha realitzat al grup d'investigació Cromatografia. Aplicacions mediambientals, situat al Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili.

La contaminació atmosfèrica és una de les principals problemàtiques ambientals a nivell global, amb conseqüències molt greus tant per a la salut humana com per al medi ambient. Es coneix com a contaminació atmosfèrica la presència de compostos d'origen químic o biològic que alteren les característiques naturals d'aquesta. Els principals agents contaminants presents a l'aire són el monòxid de carboni, l'ozó, el diòxid de nitrogen, el diòxid de sofre i les partícules en suspensió (compostos orgànics volàtils o COVs, entre d'altres).^{1,2}

El terme compostos orgànics volàtils (COVs) comprèn tots aquells compostos que contenen carboni, es troben en estat gasós i tenen una volatilitat molt alta a temperatura ambient, exceptuant carbonats, carbonats d'amoni, diòxid de carboni, monòxid de carboni i àcid carbònic.³ Generalment, qualsevol compost que, a temperatures de 20°C aproximadament, té una pressió de vapor igual o major a 0.01 kPa tant si es troba a l'aire

lliure com si es troba en unes condicions d'ús específiques, és considerat compost orgànic volàtil.⁴

La WHO (World Health Organization) classifica els COVs en quatre divisions segons el seu punt d'ebullició tal com es mostra en la taula 3.1.⁴

Taula 3.1. Classificació dels COVs segons la WHO

Classificació	Punt d'ebullició (°C)
Matèria orgànica particulada (POMs)	≥ 400
COVs semivolàtils (SVOCs)	260 ~ 400
COVs	50 ~ 260
COVs altament volàtils (VVOCs)	< 50

La presència de COVs a l'atmosfera pot esdevenir en greus problemes tant relatius a la salut humana com relatius al medi ambient. Degut a la seva elevada toxicitat, l'exposició perllongada a altes concentracions d'aquests compostos pot provocar problemes respiratoris, irritacions oculars, marejos, i a llarg termini poden afectar greument el fetge, els ronyons, el sistema nerviós i, fins i tot, provocar l'aparició de càncer. [3] Respecte al medi ambient, els COVs són precursors de l'ozó troposfèric, poden causar l'aparició de l'smog fotoquímic (boira de color marró ataronjat), i poden afavorir la disminució de la capa d'ozó.⁵

Tot i que la seva presència a l'aire es pot associar en part a fenòmens naturals (COVs biogènics), el principal focus d'emissió d'aquests compostos és en forma de residus que provenen d'aquelles indústries on s'empren dissolvents orgànics, com poden ser les indústries de producció de vernissos i pintures, siderúrgiques, fusteres, cosmètiques, farmacèutiques, etc.⁴

En l'àmbit de la contaminació ambiental, la presència de compostos a l'aire atmosfèric es pot determinar segons els nivells d'emissió o d'immissió. L'emissió de COVs fa referència a l'alliberament a l'atmosfera d'aquests compostos per part de les diverses fonts emissores en un període de temps determinat, mentre que el terme immissió de COVs es defineix com la concentració d'aquests contaminants en l'aire o la superfície en un moment o interval temporal determinat.⁶

Al Tarragonès, degut a la forta presència de la indústria petroquímica (tal i com es pot observar en la figura 3.1), als productes fabricats per les diferents empreses que es troben al territori i al transport d'aquests, ja sigui a través de tubs subterranis o per carretera, fins als seus punts de distribució respectius (com el port de Tarragona), els nivells d'emissió i d'immissió de COVs estan molt controlats, especialment per alguns dels compostos de major producció i toxicitat com el benzè. No obstant, en casos com el de l'etilbenzè i

l'1,3-butadiè, al tractar-se de compostos no regulats a Espanya, els nivells d'immissió no estan controlats.⁷



Figura 3.1. Vista per satèl·lit del complex petroquímic de Repsol a la zona del Tarragonès

En el complex petroquímic de Repsol, indicat a la figura 3.1, es troben les dues plantes de producció d'1,3-butadiè que hi ha actualment a Espanya, juntament amb altres plantes d'etilbenzè, de benzè, d'estirè, etc. Tot i la gran varietat de compostos que es produeixen en aquesta zona, aquest treball es centrarà només en tres d'ells: el benzè, l'etilbenzè i l'1,3-butadiè.

El benzè és un dels components principals dels fums d'escapament dels vehicles i dels fums del tabac. S'utilitza freqüentment en la indústria química com a matèria prima en la fabricació de diversos productes, com plàstics, reïnes, fibres sintètiques, detergents, pesticides, lubricants, etc. També s'usa com a dissolvent en empreses de productes químics i farmacèutics.⁹

Les emissions d'aquest compost a l'atmosfera són molt nocives ja que pot originar malformacions i alteracions de l'organisme en la vida animal. Degut a la seva perillositat, la concentració màxima de benzè present a l'atmosfera està regulada per llei. El valor límit d'immissió mitjana anual d'aquest compost a la Unió Europea és de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.⁸

L'etilbenzè és un compost molt utilitzat en la indústria química per a fabricar productes com l'estirè, o per a produir pintures, tints, plaguicides, combustibles, etc. El seu ús com a dissolvent també està molt estès.^{10,11}

Respecte a les regulacions d'immissió d'etilbenzè a l'aire, a Espanya no hi ha cap valor límit establert segons el Reial Decret 508/2007.¹²

L'1,3-butadiè és un compost molt utilitzat en la fabricació de cautxú sintètic (com l'estirè-butadiè o SBR), a partir del qual es fabriquen els neumàtics de camions i cotxes, i en la fabricació de plàstics i fibres sintètiques com el nylon. Les principals fonts d'emissió de butadiè a l'atmosfera són les indústries que l'utilitzen com a matèria prima, però també els tubs d'escapament dels cotxes, el fum dels cigarrets i de la combustió de la fusta emeten grans quantitats d'aquest gas.^{13,14}

Actualment, l'1,3-butadiè no està sotmès a cap tipus de restricció d'immissió a Espanya, tot i que alguns països com Canadà, Regne Unit i Nova Zelanda ja han començat a monitoritzar-ne la seva presència en l'aire atmosfèric. Degut a la seva perillositat per a la salut, algunes organitzacions d'arreu del món com la EPA (Environment Protection Agency) recomanen que el nivell d'1,3-butadiè present a l'aire es trobi per sota de 0.9 ppb ($\approx 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). No obstant, al no tractar-se de regulacions establertes per llei, el compliment d'aquests nivells recomanats no és obligatori, exceptuant als tres països esmentats anteriorment.^{15,16,20}

Aquest treball s'ha dut a terme arran de la necessitat de crear un mètode que permeti determinar la presència i la concentració dels contaminants descrits anteriorment durant la monitorització de la qualitat de l'aire de forma coherent i representativa, sobretot en el cas de l'etilbenzè i l'1,3-butadiè, ja que la creació de lleis envers la regulació d'aquests compostos en l'aire atmosfèric a Espanya es troba cada cop més pròxima.

4. Fonaments

4.1. Mostrejadors de l'aire

Actualment existeix una gran diversitat de mostrejadors per a l'anàlisi de l'aire, que es poden classificar generalment en tres tipus: els mostrejadors actius, els mostrejadors passius i els equips en línia.

Per tal d'obtenir una mostra d'aire prou representativa, independentment de l'equip utilitzat, cal tenir en compte que a l'hora de mostrejar sempre s'haurà de realitzar un pas previ de preconcentració d'aquesta, ja que la concentració dels analits en l'aire atmosfèric és molt baixa.

4.1.1. Mostrejadores actius

Els mostrejadores actius basen el seu mètode de mostreig en la circulació activa d'aire mitjançant una bomba a través d'un col·lector que conté un adsorbent en el qual queden retinguts els compostos d'interès. D'aquesta manera, aquests mostrejadores permeten obtenir mostres representatives en un interval de temps reduït (minuts), fet que els converteix en una bona eina per a determinar la presència sobtada de compostos en l'aire atmosfèric o per a recollir mostres d'aire en moments concrets.¹⁶

En el camp de l'anàlisi ambiental, al tractar amb mostres d'aire complexes (amb presència de molts compostos diferents), els mostrejadores actius utilitzats ofereixen una gran diversitat de configuracions que varien en funció de l'analit a determinar. En el cas dels gasos en els quals es centra aquest treball (COVs), s'utilitzen principalment tubs de carbó connectats directament a la bomba d'aire per a obtenir les mostres.

4.1.2. Mostrejadores passius

Els mostrejadores passius realitzen el mostreig mitjançant el fenomen de la difusió. Aquest té lloc a partir de la creació d'un gradient de concentració entre la superfície d'adsorció i l'aire, que fa que els analits es desplacin des de l'exterior a l'interior del mostrejador, quedant retinguts a l'adsorbent. Quantitativament, la difusió es pot definir mitjançant la primera llei de Fick (1),

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

on J equival al flux de partícules (en mol/m²s), D és el coeficient de difusió (en m²/s), C és la concentració de partícules (en mol/m³), i x és el paràmetre de posició (en m).^{16,17}

Aquests mostrejadores són una bona opció per a dur a terme anàlisis a gran escala durant períodes de temps llargs (mesos o anys) o per a monitoritzar la concentració de determinats compostos en l'aire atmosfèric. Els adsorbents més utilitzats amb aquest tipus de mostrejadores a l'hora de mostrejar COVs són el carbó actiu (degut al seu baix cost econòmic i la capacitat d'adsorbir una gran quantitat de compostos) o el Tenax.²¹

El seu ús està molt estès, sobretot en estudis relacionats a la prevenció de riscos general o en ambients laborals.^{7,16}

4.1.3. Avantatges i inconvenients

Abans d'escollir el mostrejador adient cal determinar diversos aspectes com l'objectiu de l'anàlisi a realitzar, que és el principal factor a tenir en compte, però també les condicions ambientals i el nivell de contaminació aèria de la zona, la duració del període de mostreig i el pressupost del que es disposa.

Com s'ha esmentat en l'apartat 4.1.1, els mostrejadors actius permeten obtenir mostres representatives en un interval de temps curt respecte als mostrejadors passius. No obstant, aquests mostrejadors solen ser equips complexos, de cost econòmic elevat, i que requereixen la presència d'una font de corrent elèctric per a la bomba d'aire i la supervisió activa d'una persona durant el temps en que l'equip està treballant. Els mostrejadors actius també requereixen manteniments i revisions periòdiques, augmentant així el cost econòmic.

Per altra banda, tot i que els mostrejadors passius tenen un funcionament més senzill i un cost econòmic molt inferior, el temps de mostreig d'aquests és notablement superior en comparació amb els equips actius. Un altre inconvenient que presenten els mostrejadors passius és la influència dels canvis meteorològics en la mostra captada, ja que la quantificació d'aquesta es pot veure afectada per alguns fenòmens com les variacions de la temperatura, la direcció i la intensitat del vent, la pluja, etc.

Respecte a les tasques de monitorització de l'aire atmosfèric, tant els mostrejadors passius com els actius presenten un problema principal: la incapacitat de detectar augments puntuals de la concentració d'un compost durant el període d'anàlisi. En el cas dels mostrejadors passius, els equilibris d'adsorció i desorció entre l'adsorbent i el medi són lents, per tant, l'increment de concentració hauria de mantenir-se durant un temps per a que es trobés reflectit en la mostra obtinguda al final del període de monitorització. Per altra banda, els mostrejadors actius només podrien detectar correctament els augments de concentració sobtats en el cas de que s'iniciés el mostreig tan bon punt augmenta la concentració del compost, fet que implicaria la presència d'una persona monitoritzant activament de forma continuada. Això es completament inviable tant econòmicament com des del punt de vista de l'eficiència del treball realitzat.

4.1.4. Cromatògrafs de gasos en línia

La monitorització de la presència de compostos contaminants en l'aire requereix realitzar-ne anàlisis de forma contínua. Per aquesta raó, la utilització de cromatògrafs de gasos en línia s'ha estès considerablement, ja que aquests permeten a dur a terme un seguiment automàtic i continuat de la composició de l'aire a temps real des de punts específics del territori.

El funcionament dels equips en línia és el mateix que el dels cromatògrafs convencionals, amb la particularitat de que aquests equips poden realitzar l'anàlisi d'una mostra i, alhora, preparar i preconcentrar la següent. D'aquesta forma els resultats obtinguts són representatius de tot el període d'anàlisi enlloc de tenir en compte únicament l'interval de temps en que s'ha preparat la mostra. També permeten observar en cada moment els valors de concentració dels compostos que es monitoritzen. En el cas de disposar d'accés a internet, els resultats poden obtenir-se de forma remota a través d'aplicacions externes, eliminant la necessitat d'acudir presencialment al punt de mostreig. La connexió remota als equips en línia també permet comprovar si aquests estan funcionant correctament o si s'ha donat algun tipus d'error.

En el cas d'aquest treball, els cromatògrafs que s'han calibrat estan específicament destinats a la monitorització contínua de la concentració de benzè, etilbenzè i 1,3-butadiè a les localitats d'El Morell i Sant Pere i Sant Pau.

4.1.4.1. Característiques generals dels cromatògrafs en línia

Tot i que els equips en línia poden diferir respecte a alguns components o algunes especificacions, generalment, els components i paràmetres més importants són els següents:

- Gas portador: les seves funcions principals són conduir la mostra a través de la columna, formant la fase mòbil, i servir de referència pel detector a l'hora de mesurar els compostos de la mostra. Al tractar-se sempre d'un gas inert, aquest no reaccionarà amb la columna ni amb la mostra.

Per a poder utilitzar-se com a gas portador, és necessari que el gas tingui un grau de puresa molt elevat (major al 99%), ja que la presència d'impureses com l'oxigen o l'aigua poden provocar reaccions amb la fase estacionària de la columna i destruir-la. Aquestes impureses es poden reduir mitjançant la instal·lació de filtres d'aigua i d'oxigen. Els gasos portadors utilitzats més habitualment són l'heli i el nitrogen.¹⁸

- Flux de gas portador: el control d'aquest paràmetre és imprescindible per a mantenir la eficiència de la columna i poder dur a terme l'anàlisi qualitatiu. És molt important que el flux sigui constant i reproduïble ja que, en cas de no ser-ho, els temps de retenció dels compostos podrien variar.¹⁸

- Columna capil·lar: és la part principal del cromatògraf ja que s'encarrega de generar la separació dels diferents compostos de la mostra mitjançant reaccions d'equilibri entre la fase mòbil i la fase estacionària. Aquestes columnes tenen una capa fina de fase líquida adherida a la superfície interior, que actua com a fase estacionària. La longitud d'aquesta columna pot variar depenent dels compostos a determinar i de la composició de la mostra, podent arribar fins als 100 metres, cosa que permet obtenir una separació dels analits molt eficient en el cas de l'anàlisi de mostres complexes.¹⁸

- Injector de mostra: és l'encarregat de rebre la mostra injectada i dirigir-la cap a la columna. Normalment és necessària la presència d'un espai (cambra de vaporització o *liner*) on s'evapori i es mescli la mostra amb el gas portador abans d'entrar a la columna. Les característiques de l'injector poden variar depenent de les particularitats de la mostra i de la columna que s'utilitza.

En les columnes capil·lars, la quantitat de fase estacionària és molt inferior, per tant, la injecció d'1 µL de mostra pot provocar problemes de saturació. En aquest cas, existeixen dos tipus principals de sistemes d'injecció: *split* i *splitless*.

Els sistemes *split* permeten injectar una fracció de la mostra a la columna i eliminar la sobrant, ajustant el flux de gas portador que arriba a la cambra de vaporització en dues direccions: la pròpia columna i el conducte residual, al qual s'accedeix a través d'una vàlvula de purga. Aquests injectors s'escalfen per a evitar que quedin fraccions de mostra en estat líquid que no es mesclin amb el gas portador. La injecció *split* s'utilitza principalment al treballar amb mostres concentrades (ppm o superior).

Els sistemes *splitless* utilitzen els mateixos components que els *split*, però un cop injectada la mostra al *liner*, aquesta entra quasi totalment a la columna en lloc de dirigir-se cap al conducte de purga. Aquests injectors s'utilitzen principalment per a detectar traces en mostres de concentracions baixes (ppb).^{18,19}

- Detector: és l'encarregat de donar una informació química que permeti identificar els analits que arriben des de la columna. Ha de ser capaç de respondre molt ràpidament a la presència dels compostos ja que l'estada d'aquests en el detector és molt breu. La senyal proporcionada pel detector correspon a alguna propietat química o física dels analits monitoritzats. A l'hora de determinar el tipus de detector que es vol utilitzar s'han de tenir en compte diversos paràmetres, com

el soroll de fons, el temps de resposta, la senyal, la sensibilitat i el límit de detecció.

Els detectors poden classificar-se segons un gran nombre de criteris, com el tipus de mesura de l'analit, la selectivitat o el tractament que s'aplica als analits, etc. Actualment, existeix un gran nombre de detectors basats en diferents tècniques d'anàlisi dels analits. Alguns dels més utilitzats habitualment són els següents:

- *FID (Flame Ionization Detector)*: és el detector més utilitzat en cromatografia de gasos. La fase mòbil sortint de la columna es dirigeix cap a una flama d'hidrogen, formant un corrent de ions que proporcionen el senyal. Els compostos orgànics es degraden formant espècies d'un sol àtom de carboni, i la resposta del detector és proporcional al nombre de carbonis enlloc del pes o dels mols del compost. Tot i així, el mecanisme de degradació dels analits orgànics no està del tot definit, encara que s'han proposat diversos esquemes de reacció. Els compostos que no contenen àtoms de carboni, com l'aigua, no es cremen al entrar en contacte amb la flama, per tant, no es detecten.

L'esquema general de l'estructura d'un detector FID està representat a la figura 4.1.^{18,19}

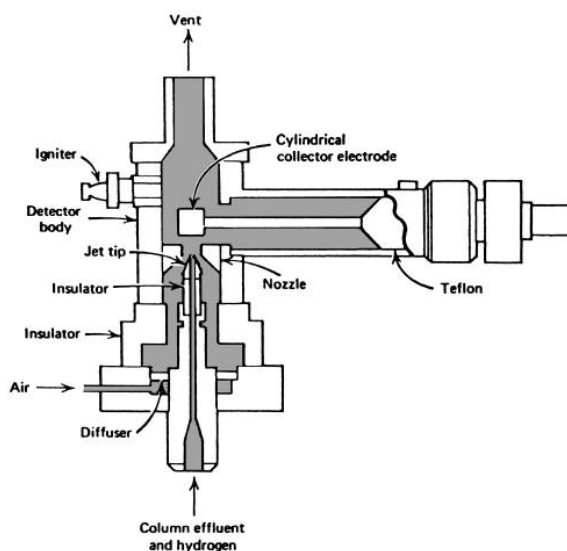
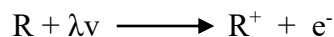


Figura 4.1. Esquema general d'un detector FID

- PID (*Photoionization Detector*): els analits sortints de la columna s'ionitzen mitjançant llum ultraviolada provinent d'una làmpada. Al absorbir un fotó suficientment energètic, l'analit es dissocia en un ió i un electró, seguint la reacció següent:



Els ions formats es recullen en un elèctrode, generant un corrent proporcional a ells. Els compostos ionitzables seran aquells que tinguin un potencial de ionització per sota de l'energia de la làmpada de llum UV. Aquestes fonts de llum poden disposar d'una major selectivitat utilitzant gasos com el criptó o el xenó, ja que només podran excitar uns compostos determinats (làmpades de baixa energia). Per altra banda, les làmpades que treballen amb argó o hidrogen permeten la ionització d'un rang molt ample de compostos, normalment amb potencials de ionització d'entre 8,3 i 11,7 eV.

La làmpada de llum UV es disposa en una cel·la a temperatura controlada i separada de la cambra de ionització per una finestra transparent. La sortida de la columna es connecta a un corrent de gas que dirigeix els analits cap a la cambra de ionització i l'elèctrode. L'esquema de l'estructura general d'un detector PID es detalla en la figura 4.2.

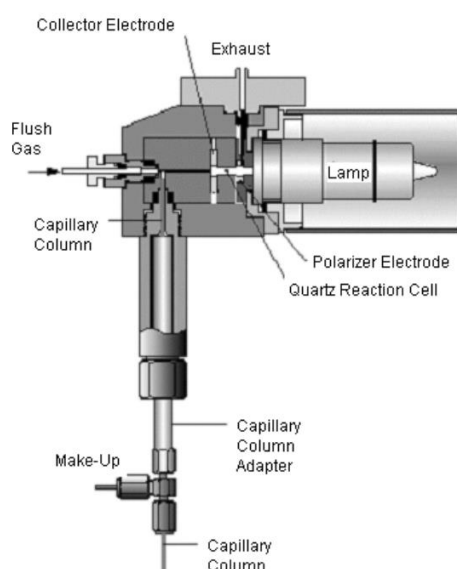


Figura 4.2. Esquema general d'un detector PID

Aquest detector s'utilitza principalment per a la detecció d'hidrocarburs aromàtics, compostos organosulfurats i organofosforats. Els equips utilitzats en aquest treball disposen d'aquest detector per a identificar benzè, etilbenzè i 1,3-butadiè.^{18,19}

5. Procediment experimental

5.1. Productes utilitzats

Per a preparar els patrons que s'utilitzaran en el calibratge dels cromatògrafs s'han fet servir bòtils de diferent concentració del gas patró i un corrent de N_2 gas per diluir-lo. Tant el nitrogen utilitzat com a gas portador com els bòtils de benzè i etilbenzè i d'1,3-butadiè s'han comprat a Carbueros Metálicos (Tarragona, Espanya).

Per al cromatògraf destinat a la monitorització del benzè i l'etilbenzè, els patrons s'han preparat a partir d'un bòtil de 10L de volum total, amb concentracions de 200 ppb de benzè i 200 ppb d'etilbenzè. Els dos gasos estan diluïts en N_2 d'una puresa major al 99%.

En el cas de l'equip designat per a monitoritzar l'1,3-butadiè, al treballar a concentracions baixes (1-10 ppb) i a concentracions altes (10-100 ppb), s'han preparat els patrons a partir de bòtils amb diferent concentració d'1,3-butadiè de la següent forma:

- Baixes concentracions: bòtil de 10L de volum total, amb una concentració d'1,3-butadiè de 200 ppb diluïts en N_2 de puresa superior al 99% (figura 5.1).
- Altes concentracions: bòtil de 10L de volum total, amb una concentració d'1,3-butadiè de 2000 ppb diluïts en N_2 de puresa superior al 99% (figura 5.2).



Figura 5.1. Bòtil de 200 ppb d'1,3-butadiè



Figura 5.2. Bòtil de 2000 ppb d'1,3-butadiè

Les principals característiques de seguretat d'aquests gasos es descriuen a continuació en les taules 5.1, 5.2 i 5.3.

Taula 5.1. Característiques de seguretat del benzè i l'etilbenzè

Perillositat	Manipulació
 Líquids i vapors molt inflamables (H225)	Mantenir a distància de fonts de calor i d'ignició (P210)
 Toxicitat aguda, provoca irritacions oculars i cutànies (H304, H315, H319)	Utilitzar ulleres, guants, roba i mascareta de seguretat (P280)
 Substància cancerígena (H340, H350, H372)	

Taula 5.2. Característiques de seguretat de l'etilbenzè

Perillositat	Manipulació
 Líquids i vapors molt inflamables (H225)	Mantenir a distància de flames obertes o superfícies calentes (P210)
 Toxicitat aguda, nociu per inhalació, (H304, H332)	No respirar els vapors o aerosols (P260)
 Pot provocar danys als òrgans auditius (H373)	

Taula 5.3. Característiques de seguretat de l'1,3-butadiè

Perillositat	Manipulació
 Gas extremadament inflamable (H220)	Mantenir a distància de fonts de calor i d'ignició (P210) Utilitzar ulleres, guants, roba i mascareta de seguretat (P280)
 Gas a pressió, explosiu si s'escalfa (H280)	
 Substància cancerígena (H340, H350)	

5.2. Sistema de dilució dinàmica MCV CAL-110/P

Per a preparar els patrons s'ha utilitzat un sistema de dilució dinàmica portàtil marca MCV i model CAL-110/P (figura 5.3), comprada a MCV (Collbató, Barcelona, Espanya). Entre d'altres especialitats, aquesta empresa es dedica a la fabricació d'equips de calibratge amb aplicacions en els àmbits del cabal, la concentració i la química tant de l'aire com dels fluids, seguint les normatives ISO corresponents (ISO/IEC 17025:2017).

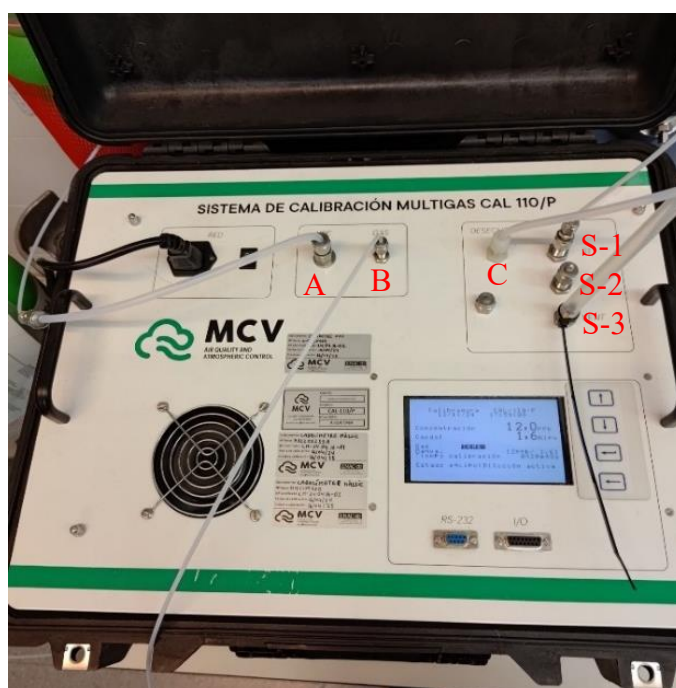


Figura 5.3. Sistema de dilució dinàmica MCV CAL-110/P

El sistema de dilució dinàmica o sistema de calibratge utilitzat en aquest treball permet la realització de calibratges multipunt i multiparàmetre mitjançant la preparació de patrons a partir de bòtils de gasos d'alta concentració, utilitzant com a dissolvent un corrent de N_2 o d'aire sintètic. També permet programar rampes de dilució i seqüències de calibratge per a realitzar-los de forma automatitzada. Aquests equips estan dissenyats específicament per al calibratge d'analitzadors automàtics de l'aire i per a regular i verificar els instruments amb finalitats de control i mesura presents en llocs de treball.

L'equip disposa de dues entrades d'aire, una per al gas portador (entrada B), en aquest cas N_2 , i una per al gas de mostra (entrada A). També presenta quatre sortides d'aire, dues per al gas de calibratge (S-1 i S-2), una de venteig (S-3) i una per al corrent de residus (sortida C). A la part superior es troba el taulell de control, que permet establir els paràmetres de concentració de gas de mostra i el flux de gas de sortida.

L'esquema de funcionament del sistema de calibratge és el representat en la figura 5.5.

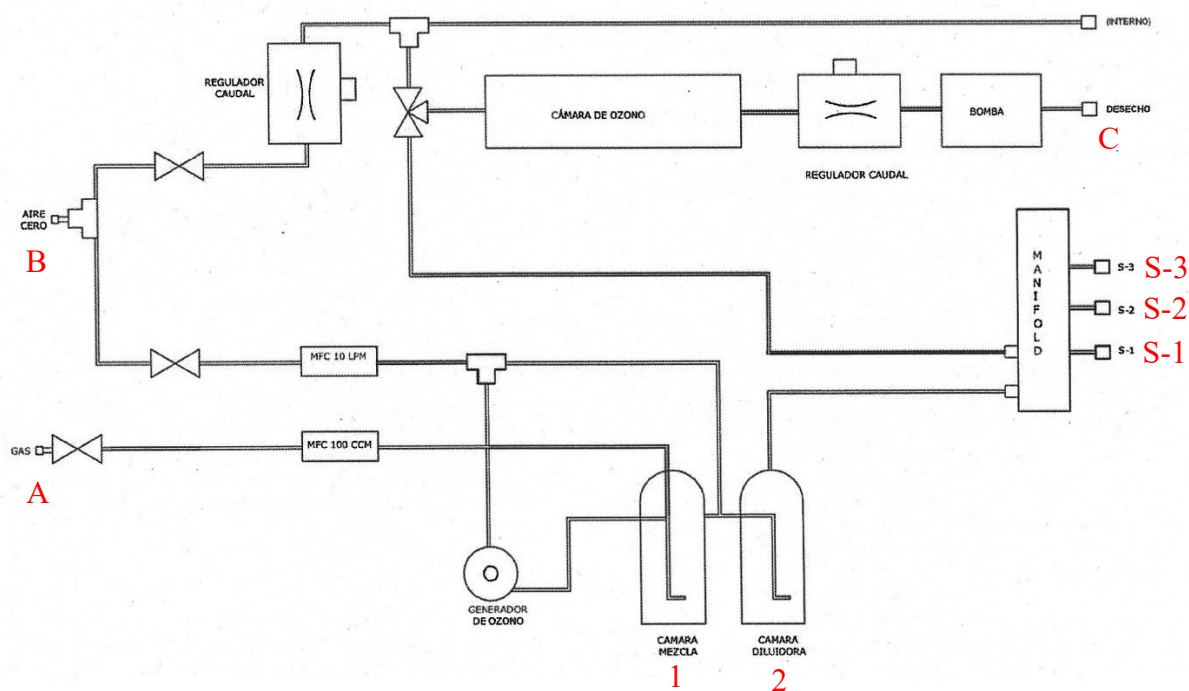


Figura 5.5. Funcionament del sistema de calibratge dinàmic

Primerament, es connecten tant el bòtil de gas patró com el gas portador mitjançant tubs de Tefló a les seves respectives entrades (A i B). Els gasos es circulen a través d'una cambra mescladora (1), on es realitza una primera dilució i, seguidament, arriben a una cambra de dilució (2), on el patró preparat es dilueix per segona vegada fins a la concentració establerta en els paràmetres inicials. Un cop preparat, el patró final es dirigeix a la sortida de gas S-1 (la sortida S-2 s'utilitza en cas de calibrar dos equips simultàniament) i, mitjançant tubs de Tefló, s'injecta a l'equip que es vol calibrar. Aquesta

funció permet evitar la possible contaminació dels patrons prèviament a la injecció d'aquests en el cromatògraf i permet realitzar els calibratges amb patrons de diferents concentracions en sèrie sense necessitat de parar el cromatògraf per a injectar-los individualment.

5.3. Equips en línia

Els equips a calibrar són dos cromatògrafs de gasos GC-PID en línia marca Synspec (Groningen, Països Baixos), dissenyats per a analitzar mostres d'1,3-butadiè i de BTEX (benzè, toluè, etilbenzè, xilè), tot i que aquest últim només es calibrarà respecte al benzè i l'etilbenzè. Cada cromatògraf conté una sèrie d'especificacions determinades per el fabricant, com la temperatura del forn, els materials que formen la trampa de preconcentració i la fase estacionària de la columna cromatogràfica, i el tipus de detecció. D'aquesta manera, l'equip pot detectar i quantificar uns certs compostos de forma concreta. Les característiques d'aquests aparells permeten que es pugui treballar amb mostres preses de forma contínua, per tant, s'ha acoblat cada cromatògraf al sistema de dilució dinàmica mencionat anteriorment per realitzar el calibratge.

L'equip en línia de detecció de BTEX és un cromatògraf model Spectras GC-955, configurat específicament per a la detecció i quantificació de benzè, etilbenzè, toluè i xilè en aire atmosfèric (figura 5.6.).



Figura 5.6. Cromatògraf Synspec Spectras GC-955 en el punt de mostreig d'El Morell

L'equip en línia de detecció d'1,3-butadiè és un cromatògraf model Alpha 400/800 configurat específicament per a la detecció i quantificació d'1,3-butadiè en aire atmosfèric (figura 5.7.).

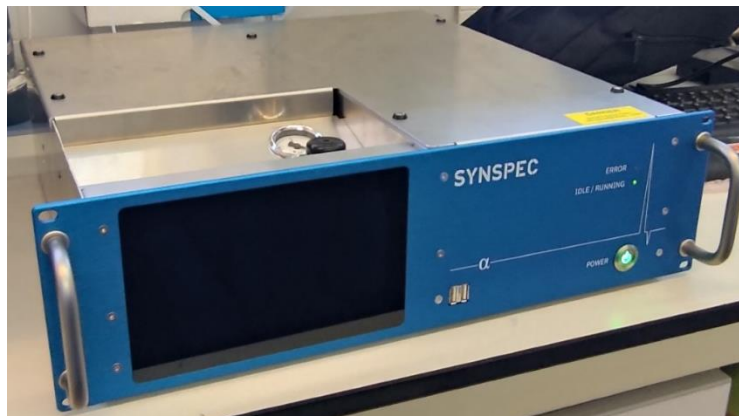


Figura 5.7. Cromatògraf Synspec Alpha 400/800

5.3.1. Components

Els components dels cromatògrafs de gasos en línia utilitzats en aquest treball, indicats a la figura 5.8, són els següents:

- Entrades de gas de mostra i de gas portador (figures 5.11 i 5.12).
- Dessecant de gas de mostra (figura 5.13).
- Trampa de preconcentració: recipient on es preconcentra la mostra (figura 5.13).
- Bomba d'aire: s'encarrega de bombejar l'aire cap a l'interior de l'equip.
- Forn: s'encarrega d'escalfar la columna i mantenir la temperatura d'aquesta constant durant tot el funcionament de l'equip.
- Vàlvula de 10 ports: vàlvula amb 4 posicions diferents que dirigeix el flux tant d'entrada de mostra a l'equip com de la fase mòbil, depenent de l'etapa de l'anàlisi en la que es troba (figura 5.9).

- Columna de separació: columna on els compostos de la fase mòbil es separen abans d'arribar al detector (figura 5.10). Es desconeix el material del qual està formada la fase estacionària ja que aquest no es troba especificat per el fabricant en el manual de característiques de l'equip.

Aquesta columna es divideix en dues subunitats:

- Columna d'extracció: columna d'empaquetament de 2 m de llargada que interacciona amb els compostos no desitjats presents a la mostra, evitant que aquests entrin a la columna d'anàlisi. Un cop entrada tota la mostra, aquesta columna es neteja canviant el sentit del flux de gas portador a través de la vàlvula de 10 ports.
 - Columna d'anàlisi: columna capil·lar de 13 m de llargada que interacciona amb els analits abans de que aquests arribin al detector.
- Detector PID: detector de fotoionització de 10.6 eV amb una cel·la de mesura de 50 μ L. Aquest detector té una font de llum ultraviolada (UV) emplenada d'un gas noble no especificat que proporciona els fotons necessaris per a la ionització dels analits de les mostres. L'emissió de la font és d'uns 100 μ watts de fotons amb un potencial de ionització de 10.6 eV i un angle de raig d'uns 6 graus.
- En aquest cas, la fotoionització s'inicia quan una molècula de la mostra (amb un potencial de ionització de 10.6 eV) absorbeix un fotó. Per als analits amb potencials de ionització superiors a aquest valor la resposta obtinguda al detector serà menor.
- El límit de detecció d'aquest detector per a hidrocarburs, alcadiens i compostos sulfurats és de l'ordre de 150 ppt, permetent així detectar concentracions molt baixes d'analits.
- Ordinador integrat: permet seguir les anàlisis a temps real, canviar-ne paràmetres en cas de ser necessari, visualitzar anàlisis realitzats anteriorment, obtenir i arxivar els resultats, etc.

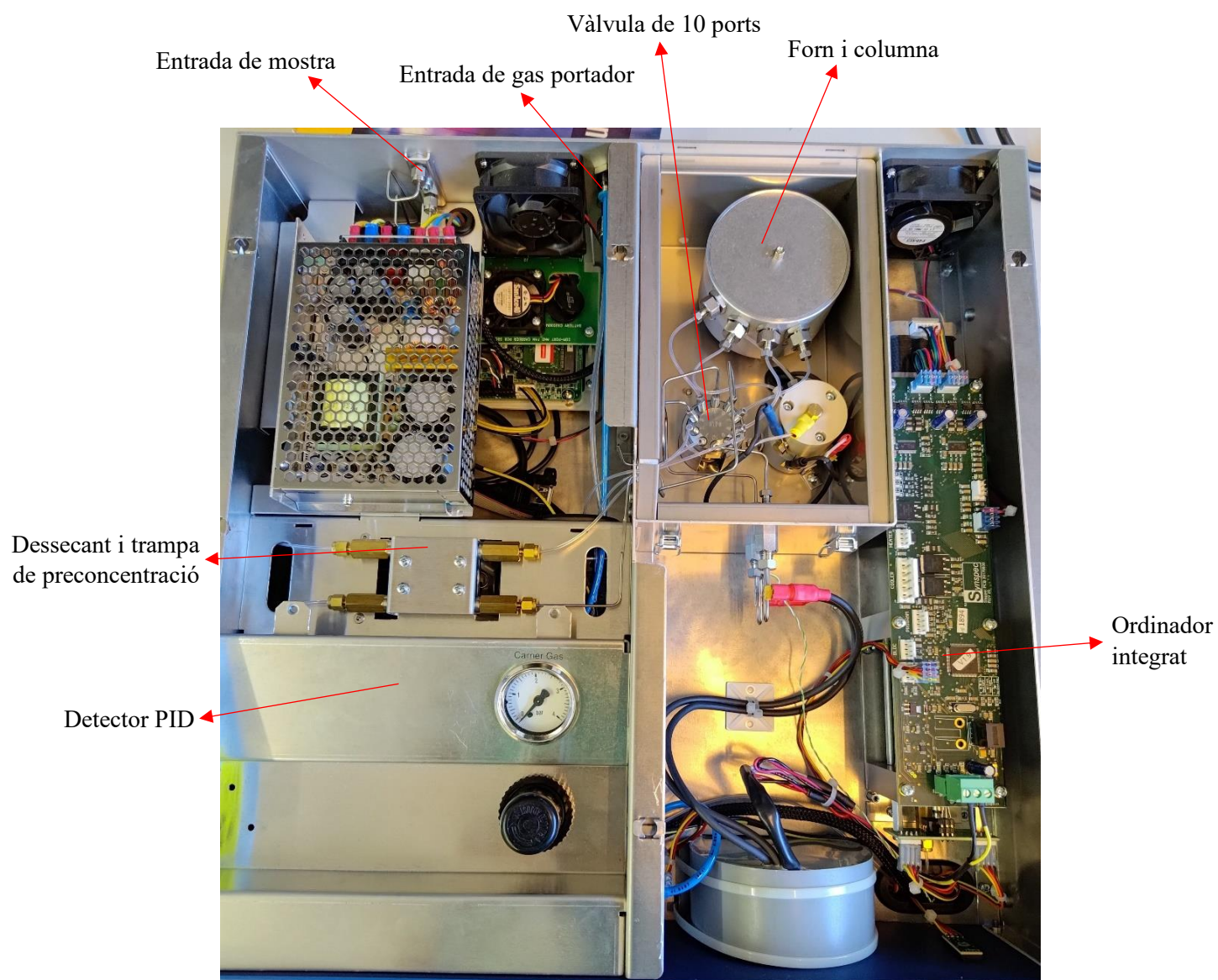


Figura 5.8. Interior dels cromatògrafs Synspec



Figura 5.9. Vàlvula de 10 ports dels equips

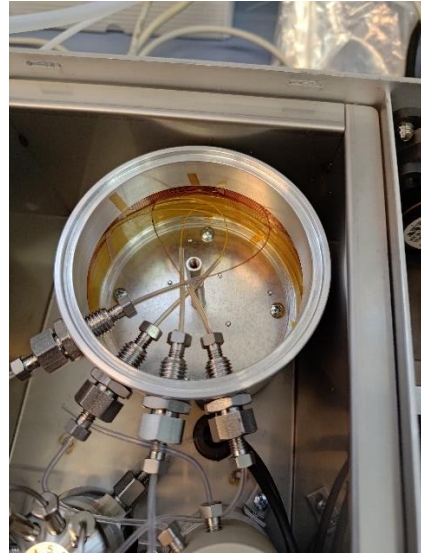


Figura 5.10. Columna de separació dels equips



Figura 5.11. Entrada de gas de mostra



Figura 5.12. Entrada de gas portador

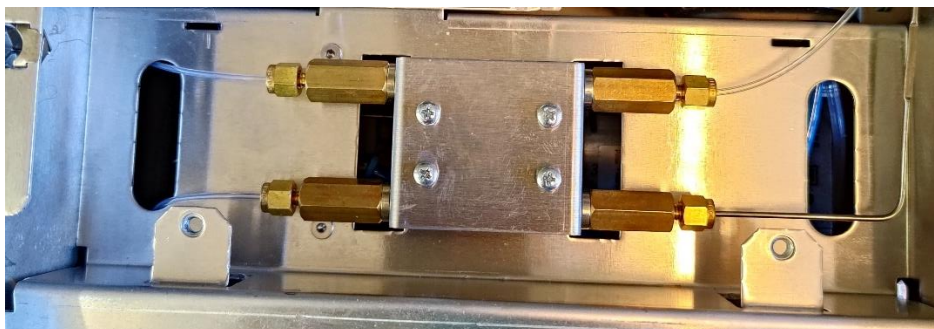


Figura 5.13. Dessecant i trampa de preconcentració dels equips

5.3.2. Funcionament dels equips

Prèviament a la utilització de l'equip, s'ha de comprovar que es compleixen les condicions prèvies necessàries indicades pel fabricant al manual d'instruccions. Aquests requeriments estableixen els paràmetres de temperatura de la sala, humitat de l'aire, pressió, puresa i cabal del gas portador, etc. La temperatura de la sala ha d'estar entre els 5 i els 40 °C, la humitat relativa ha de ser d'entre un 20 i un 95 %, i el gas portador (N₂) ha d'estar a una pressió d'entrada d'entre 3 i 5 bar, i ha de tenir un cabal màxim de 20 ml/min.

Tant el cromatògraf de detecció de benzè i etilbenzè com el de detecció d'1,3-butadiè operen de la mateixa forma, seguint les etapes indicades a l'esquema general de funcionament (figura 5.14).

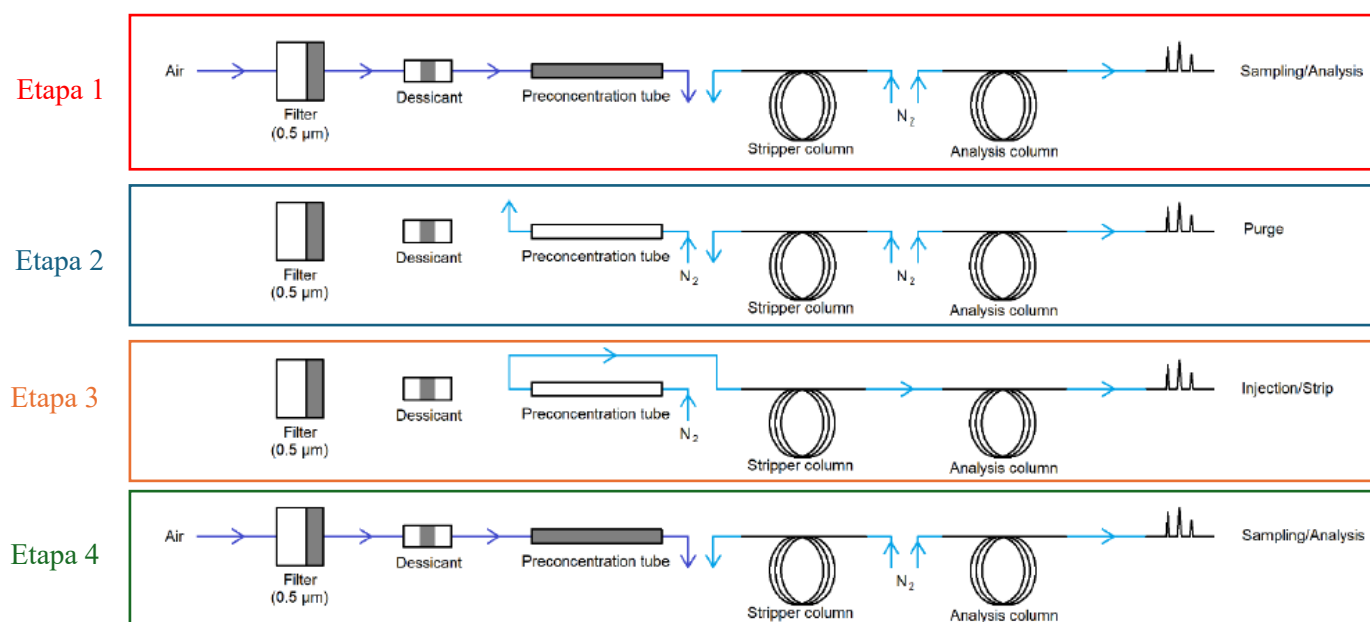


Figura 5.14. Esquema de funcionament dels cromatògrafs Synspec dividit per etapes

L'anàlisi s'inicia amb l'etapa de preconcentració (etapa 1). La bomba d'aire s'obre i, amb la vàlvula de 10 ports en la posició 1, es preconcentra un volum de 35 ml de mostra en la trampa a baixa temperatura (25 °C). Prèviament, aquesta mostra passa a través d'un dessecant per a eliminar algunes impureses. Un cop finalitzada la preconcentració, s'apaga la bomba d'aire i es circula gas portador en sentit contrari per a purgar la trampa fins que hagi finalitzat l'anàlisi de la mostra anterior (etapa 2).

A continuació, es duen a terme les etapes de desorció i injecció (etapa 3). La trampa de preconcentració s'escalfa breument fins a 45 °C per a provocar la desorció dels compostos i es bombeja gas portador per a transportar-los fins a la columna de separació, amb la vàlvula en la posició 3. El temps que dura aquest procés està programat per a permetre que els analits d'interès entrin completament a la columna d'extracció.

Amb la vàlvula de 10 ports en la posició 4, els compostos sortints de la columna d'extracció entren a la columna d'anàlisi, on s'augmenta la separació entre els compostos que ja s'havia creat a la columna anterior. El flux de gas portador que passa a través de la columna d'extracció (columna d'empaquetament) s'ha de mantenir entre 12 i 25 mL/min, mentre que el flux que passa a través de la columna d'anàlisi (columna capil·lar) s'ha de mantenir entre 1 i 5 mL/min. Finalment, aquests compostos arriben al detector, on s'ionitzen mitjançant la làmpada de llum UV i es mesura la senyal obtinguda pel corrent d'ions recollits en l'elèctrode.

Un cop esgotat el temps d'entrada dels compostos d'interès a la columna d'anàlisi, la vàlvula (en posició 3) inverteix el sentit del flux de gas portador a netejar la columna d'extracció i evitar que altres compostos no desitjats entrin a la segona columna, podent arribar a danyar-la (etapa 4). Alhora, s'inicia novament el cicle de treball amb la preconcentració de la pròxima mostra a analitzar (torna a començar l'etapa 1).

Un cop acabat l'anàlisi, els resultats es mostren a la pantalla de l'equip. A partir dels cromatogrames obtinguts, el software del cromatògraf en línia permet calcular la recta de calibratge a partir d'un nombre limitat de punts. En el cas de realitzar més anàlisis, per obtenir la recta completa amb tots els resultats s'ha d'utilitzar un full de càlcul extern, com s'ha dut a terme en aquest treball.

5.4. Calibratge del cromatògraf de detecció de benzè i etilbenzè

Primerament, s'han connectat tant el bòtil de benzè i etilbenzè com el corrent de gas portador al sistema de calibratge mitjançant els corresponents tubs de Tefló i, a través d'un manoreductor, s'ha regulat el flux d'entrada del patró a la calibradora. S'ha revisat la pressió i el flux de gas del bòtil per a comprovar que ambdós es mantenen constants durant la preparació dels patrons. S'han connectat els tubs de sortida tant del sistema de calibratge com del cromatògraf de forma que els gasos residuals dels equips s'orientin cap a fora de l'espai de treball. Finalment, s'ha purgat l'interior dels tubs amb N₂ per a eliminar qualsevol residu que pogués romandre a l'interior d'aquests.

A continuació, s'han establert els paràmetres de preparació de patrons al sistema de calibratge. S'han iniciat les anàlisis amb patrons de concentració 2 ppb de benzè i etilbenzè, i amb un flux de 2 mL/min. Com la calibradora està connectada directament al cromatògraf en línia, el primer patró que s'analitza no es té en compte en els càlculs de

les rectes ja que la concentració d'aquest no correspon exactament al valor que s'ha establert als paràmetres del sistema de calibratge. Es realitzen 5 anàlisis per cada concentració, augmentant-la de forma progressiva fins a arribar a 12 ppb i eliminant els resultats corresponents als canvis de concentració. Cada cicle d'anàlisi té una duració de 15 minuts.

La concentració màxima de patró preparat s'ha establert en 12 ppb ja que no és habitual que es detectin valors superiors a aquesta concentració durant els períodes de monitorització de benzè i etilbenzè. A més, l'interval d'1 a 12 ppb és el que utilitza la Generalitat de Catalunya, per tant, els seus resultats es podran comparar amb els mesurats per aquest equip.

Un cop obtinguts els resultats, es calcula la recta de calibratge mitjançant un document d'Excel i s'eliminen els punts corresponents als valors de concentració de patró més allunyats de la línia de tendència (*outliers*) fins a obtenir una recta de calibratge amb un màxim de 3 punts per cada concentració diferent.

5.5. Calibratge dels cromatògrafs de detecció d'1,3-butadiè

Un cop acabat el calibratge del cromatògraf de detecció de benzè i d'etilbenzè, s'ha començat amb el de l'equip de butadiè. El procediment que s'ha seguit és fonamentalment molt semblant al descrit anteriorment en el calibratge de l'equip de detecció de BTEX.

Primerament, s'han purgat els tubs utilitzats en el calibratge anterior i la calibradora per a eliminar les possibles restes de benzè i etilbenzè que encara perduressin a l'interior d'aquests. Un cop purgats, els tubs s'han connectat al bòtil de 200 ppb d'1,3-butadiè, i s'ha regulat el flux i la pressió del gas amb el manoreductor.

Quan aquests dos paràmetres s'han estabilitzat, s'inicia la preparació dels patrons introduint els paràmetres al sistema de dilució dinàmica. Inicialment es parteix d'una concentració d'1 ppb d'1,3-butadiè, i aquesta s'augmenta progressivament fins a arribar a 9 ppb. Per a obtenir els punts de concentració superiors a aquesta, s'analitzaran patrons preparats a partir del bòtil de 2000 ppb d'1,3-butadiè ja que, per especificacions tècniques del sistema de calibratge dinàmic, aquest no permet treballar fora de l'interval de concentració que està establert de forma predeterminada al software de l'equip (1 - 9 ppb aproximadament). L'anàlisi de cada patró es repeteix entre 3 i 4 vegades, amb una durada de 30 minuts cadascun.

Un cop obtinguts els resultats, aquests s'anoten en un full de càlcul i es calcula la recta de calibratge corresponent als valors de concentració baixa, eliminant els punts discordants (*outliers*) que puguin afectar la linealitat de la recta.

Posteriorment, es realitza el canvi de bòtil per a treballar amb el de 2000 ppb. En aquest cas, al tractar-se del mateix gas però de major concentració, no cal realitzar el pas de

purga abans d'iniciar la preparació dels patrons. S'inicia el calibratge amb la injecció d'un patró de 10 ppb d'1,3-butadiè i s'augmenta la concentració progressivament fins a arribar a 100 ppb. Finalment, els resultats dels cromatogrames s'anoten en un full de càlcul i es calcula la recta de calibratge corresponent als valors de concentració alta, eliminant també els *outliers*.

Un cop obtingudes les dues rectes, els punts seleccionats per a formar les dues rectes es combinen en una única recta per a comprovar si es conserva la linealitat i determinar si els equips poden treballar a partir d'una única recta de calibratge que englobi concentracions baixes i altes.

5.6. Monitorització de la concentració d'1,3-butadiè

Les dades d'anàlisi de l'aire s'han obtingut de dos punts de monitorització: les poblacions d'El Morell i de Sant Pere i Sant Pau. L'elecció d'El Morell es deu a la proximitat amb les plantes de producció d'1,3-butadiè presents al complex petroquímic situat a pocs kilòmetres del municipi. A més, la URV ja disposava d'una instal·lació des d'on s'ha estat monitoritzant la concentració de benzè, etilbenzè i 1,3-butadiè prèviament a la realització d'aquest treball.

La monitorització de la qualitat de l'aire a la zona d'El Morell s'ha dut a terme durant els mesos de Novembre i Desembre mitjançant l'ús d'un segon cromatògraf en línia, calibrat prèviament a la data d'inici d'aquest treball i novament durant el mes de Desembre. Els resultats obtinguts s'han extret en un full de càlcul i s'han revisat per a evitar la presència de possibles errors.

Alhora, un cop calibrat l'equip de detecció d'1,3-butadiè del que s'ha parlat en els apartats anteriors, s'ha realitzat també la monitorització de l'aire des de la Universitat Rovira i Virgili utilitzant-lo i, aplicant les rectes obtingudes durant el període de calibratge dels equips, s'ha determinat la presència d'1,3-butadiè en el punt de mesura de Sant Pere i Sant Pau. Un cop obtinguts els resultats, aquests s'han comparat amb les dades d'El Morell per a determinar la diferència en els nivells d'immissió de cada punt.

El procés de monitorització es realitza de forma automàtica. Un cop preparats i instal·lats els equips en els punts designats, aquests capten, preconcentren i analitzen mostres d'aire de forma periòdica, seguint el procediment descrit en l'apartat 5.3.2. Els resultats es registren en un document de text, al qual es pot accedir de forma remota, ja sigui mitjançant un software que permeti connectar-se a l'equip a través d'un ordinador extern, o de forma presencial, copiant el document en una memòria portàtil des de l'equip.

Finalment, s'obtenen dos documents de resultats per cada localitat, corresponents als mesos de Novembre i Desembre respectivament. A partir d'aquests, s'han representat les dades en forma de gràfics que mostren els valors de concentració d'1,3-butadiè de cada

anàlisi i permeten identificar ràpidament la presència de puntes, que influiran a l'hora de calcular els nivells d'immissió corresponents a cada població.

6. Resultats i discussió

6.1. Calibratge del cromatògraf de detecció de benzè i etilbenzè

Les dades obtingudes per l'equip en línia que s'han utilitzat per al càlcul de les rectes de calibratge de cada gas es troben representades en les taules 6.1 i 6.2. Els valors de les àrees corresponen als resultats proporcionats pel cromatograma, mentre que la concentració de patró teòrica ($[\text{Patró}]_{\text{teòrica}}$) correspon a la concentració introduïda al sistema de dilució dinàmica a l'hora de preparar els patrons. Per tal de facilitar la lectura dels valors de les àrees i, donat que els equips en línia mostren els resultats en aquest format, s'ha dividit el valor obtingut entre 10000.

Taula 6.1. Resultats del cromatògraf en línia per al benzè

Àrea	Àrea/10000	$[\text{Patró}]_{\text{teòrica}}$ (ppb)
87547	87,55	1
89227	89,23	1
89121	89,12	1
159576	159,58	2
159428	159,43	2
159727	159,73	2
257177	257,18	4
257516	257,52	4
259537	259,54	4
431654	431,65	8
432409	432,41	8
431466	431,47	8
533202	533,20	10
514770	514,77	10
532968	532,97	10
608323	608,32	12
608623	608,62	12
610505	610,51	12

Taula 6.2. Resultats del cromatògraf en línia per a l'etilbenzè

Àrea	Àrea/10000	[Patrò] _{teòrica} (ppb)
50880	5,09	1
53115	5,31	1
53497	5,35	1
95461	9,55	2
97962	9,80	2
97786	9,78	2
153872	15,39	4
154428	15,44	4
153032	15,30	4
253158	25,32	8
253237	25,32	8
256600	25,66	8
321028	32,10	10
319109	31,91	10
331642	33,16	10
370366	37,04	12
371031	37,10	12
371504	37,15	12

Les rectes de calibratge calculades a partir de les dades anteriors estan representades a continuació en les figures 6.1 i 6.2 (pàgina 27).

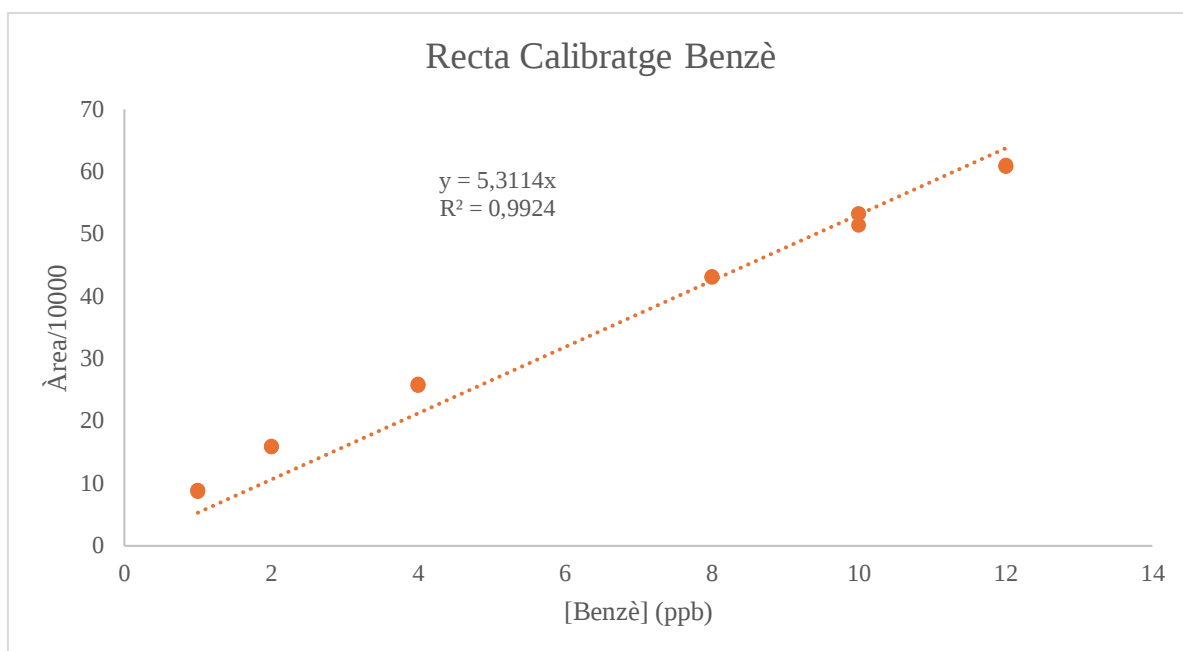


Figura 6.1. Recta de calibratge per al benzè

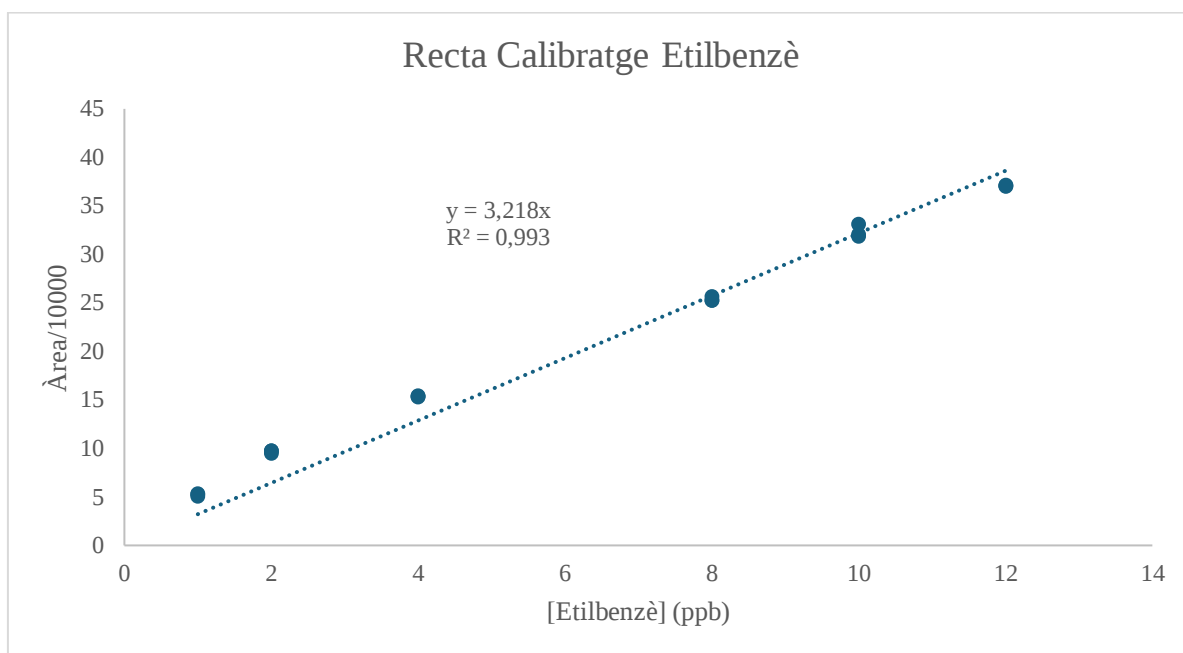


Figura 6.2. Recta de calibratge per a l'etilbenzè

6.2. Calibratge del cromatògraf de detecció d'1,3-butadiè

Les dades obtingudes a partir de les quals s'han construït les rectes de calibratge d'1,3-butadiè, tant per a concentracions baixes com per a altes, es troben representades en les taules 6.3 i 6.4. Altre cop, els valors de les àrees obtinguts s'han dividit entre 10000 per tal de facilitar la lectura dels resultats i seguir amb el mateix format de treball dels equips en línia.

Taula 6.3. Resultats per a concentracions baixes d'1,3-butadiè

Àrea	Àrea/10000	[1,3-butadiè] _{teòrica} (ppb)
205587	20,56	1
198889	19,89	1
202285	20,23	1
197653	19,76	1
484293	48,43	2
460103	46,01	2
458076	45,81	2
824443	82,44	3
805401	80,54	3
792084	79,21	3
1166285	116,63	4
1171780	117,18	4
1176217	117,62	4
1920648	192,06	6
1956739	195,67	6
1888419	188,84	6
2742663	274,27	8
2729307	272,93	8
2649603	264,96	8
2644073	264,41	8
3105869	310,59	9
3134857	313,49	9
3036577	303,66	9

Taula 6.4. Resultats per a concentracions altes d'1,3-butadiè

Àrea	Àrea/10000	[1,3-butadiè] _{teòrica} (ppb)
3661264	366,13	10
3663405	366,34	10
3684450	368,45	10
3699697	369,97	10
7548750	754,88	20
7428077	742,81	20
7374967	737,50	20
7488722	748,87	20
11105826	1110,58	30
11288097	1128,81	30
11322402	1132,24	30
11345348	1134,53	30
16273615	1627,36	40
16266200	1626,62	40
16348059	1634,81	40
16169137	1616,91	40
16566788	1656,68	40
17217920	1721,79	50
17682769	1768,28	50
17789867	1778,97	50
18108405	1810,84	50
16588053	1658,81	50
18937104	1893,71	60
22256563	2225,66	60
21511024	2151,10	60
21431276	2143,13	60
21217548	2121,75	60
23058124	2305,81	75
22686608	2268,66	75
22684552	2268,46	75
22132604	2213,26	75
25107409	2510,74	100
25242626	2524,26	100
25050923	2505,09	100
25107315	2510,73	100

Les rectes de calibratge obtingudes a partir de les dades anteriors es troben representades a continuació en les figures 6.3, 6.4. La recta global per a tot l'interval de concentracions s'indica en la figura 6.5.

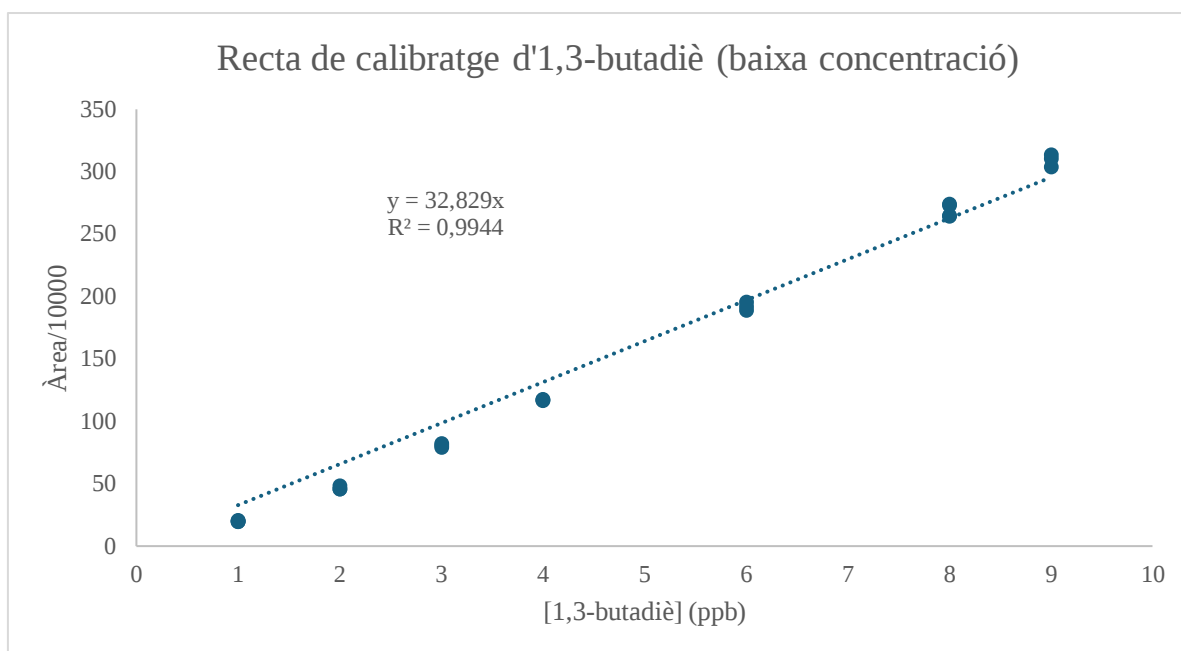


Figura 6.3. Recta de calibratge per a concentracions baixes d'1,3-butadiè

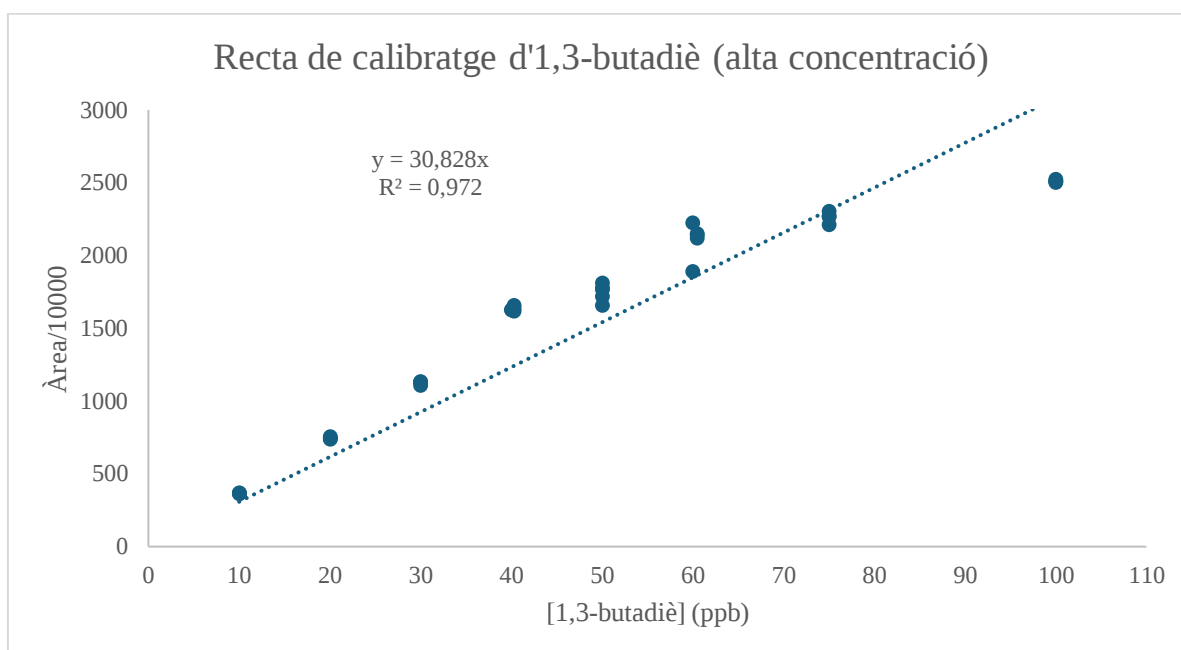


Figura 6.4. Recta de calibratge per a concentracions altes d'1,3-butadiè

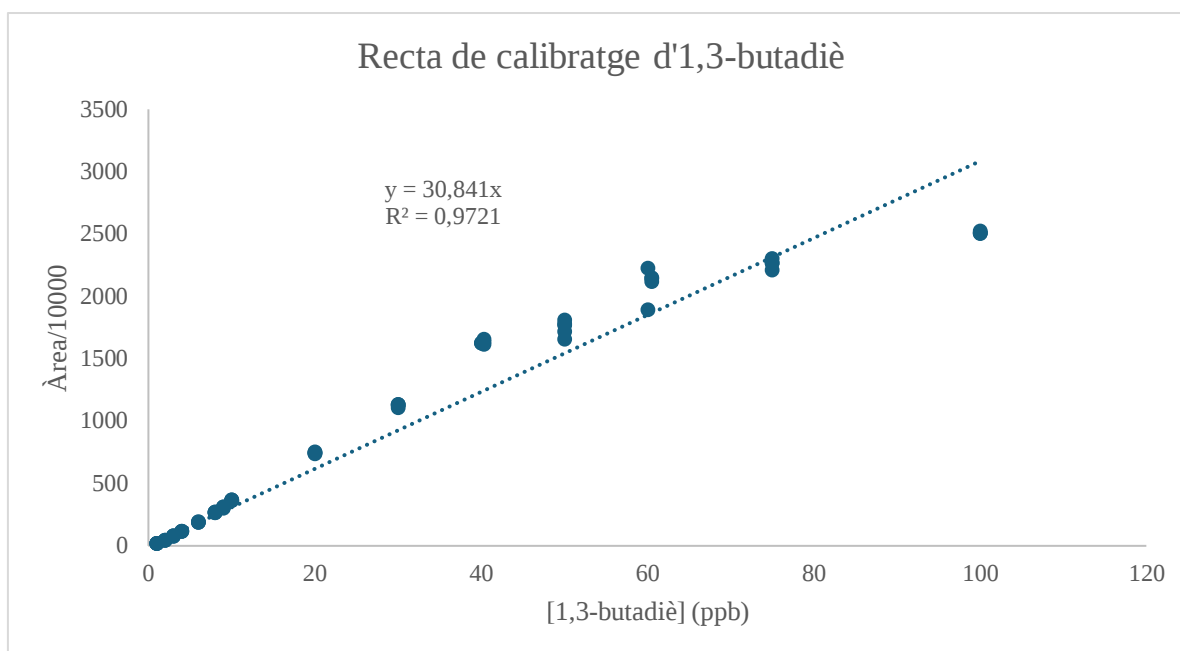


Figura 6.5. Recta de calibratge global per a l'1,3-butadiè

6.3. Monitorització

Per al càlcul de la concentració d'1,3-butadiè a la localitat d'El Morell, al utilitzar un equip en línia calibrat anteriorment a l'inici d'aquest treball i novament durant el mes de Desembre, s'han utilitzat les rectes de calibratge introduïdes en l'equip, que s'indiquen en la taula 6.5.

Taula 6.5. Rectes de calibratge utilitzades per l'equip d'1,3-butadiè d'El Morell

Mes de calibratge	Recta
Octubre	$\text{Àrea} = 12921 \times [1,3\text{-butadiè}]$
Desembre	$\text{Àrea} = 20216 \times [1,3\text{-butadiè}]$

Les taules 6.6 i 6.7 mostren un resum dels documents Excel on s'han recollit les dades de monitorització dels mesos de Novembre i Desembre a les localitats d'El Morell i de Sant Pere i Sant Pau. El límit de detecció (LOD) dels equips està fixat a $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i el límit de quantificació (LOQ) a $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Taula 6.6. Resum de les dades de monitorització d'El Morell

Període	Total mostres	Valors de concentració ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
		<LOD	<LOQ	0,25 - 2	2 - 20	≥ 20
Novembre	1308	886	133	232	56	21
Desembre	1341	940	182	148	70	1
Total	2649	1806	315	380	126	22

Taula 6.7. Resum de les dades de monitorització de Sant Pere i Sant Pau

Període	Total mostres	Valor de concentració ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
		<LOD	<LOQ	0,25 - 2	2 - 20	≥ 20
Novembre	244	228	4	8	4	0
Desembre	1317	1190	66	44	17	0
Total	1561	1418	70	52	21	0

A partir d'aquests resultats s'han indicat els nivells d'immissió d'1,3-butadiè mensuals i total per a les dues poblacions en la taula 6.8.

Taula 6.8. Nivells d'immissió de l'1,3-butadiè mensuals i mitjà durant el període de monitorització

Localitat	Unitats	Novembre	Desembre	Total
El Morell	ppb	1,67	0,22	0,94
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,63	0,48	2,04
Sant Pere i Sant Pau	ppb	0,11	0,08	0,09
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,24	0,19	0,20

Els gràfics de monitorització de la concentració d'1,3-butadiè a la localitat d'El Morell durant els mesos de Novembre i Desembre es troben representats en les figures 6.6 i 6.7 respectivament (pàgines 33 i 34). El gràfic de monitorització de la població de Sant Pere i Sant Pau està representat en la figura 6.8 (pàgina 35).

Dades monitorització 1,3-butadiè El Morell (Novembre)

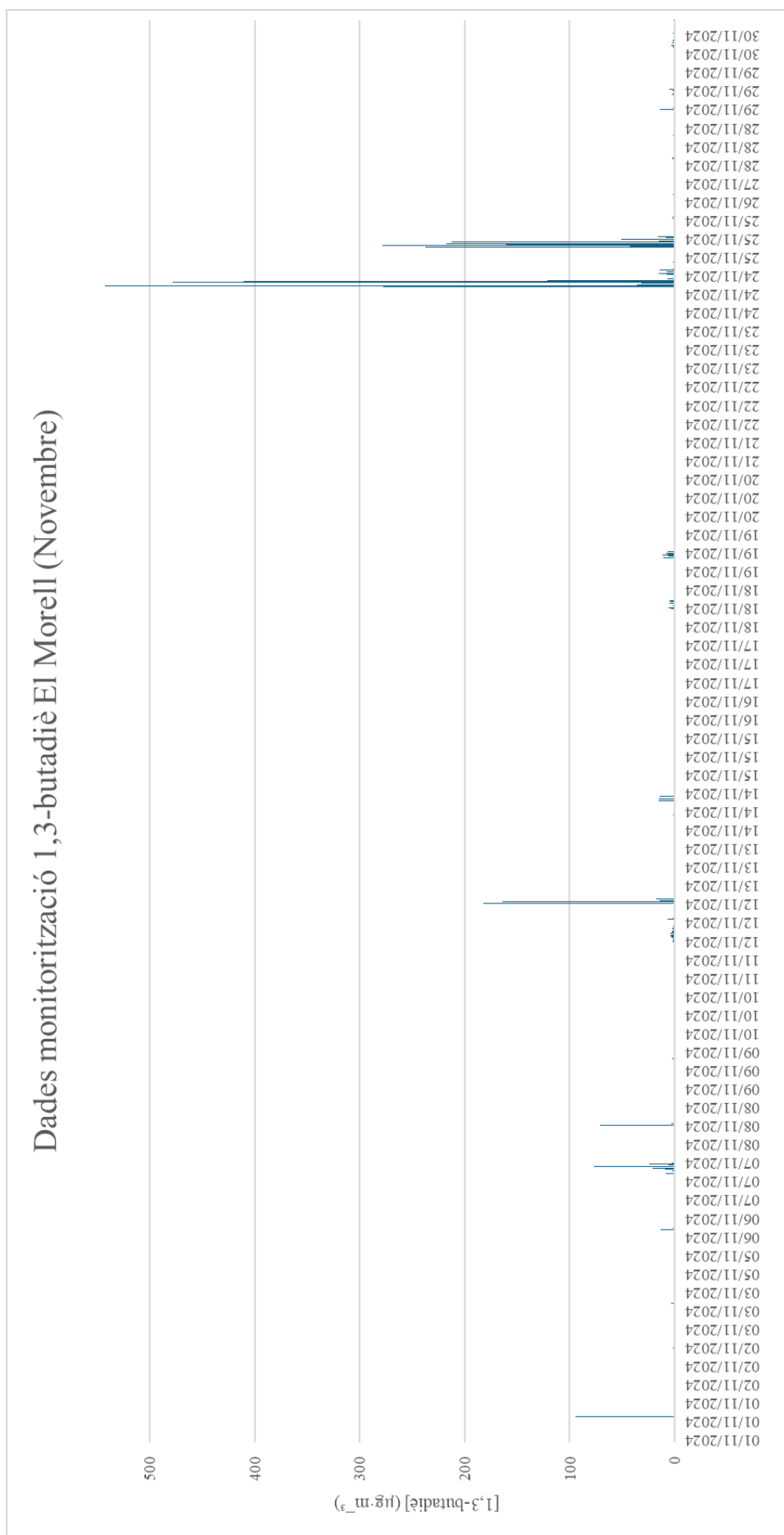


Figura 6.6. Resultats de la monitorització de l'1,3-butadiè a El Morell durant el mes de Novembre

Dades monitorització 1,3-butadiè El Morell (Desembre)

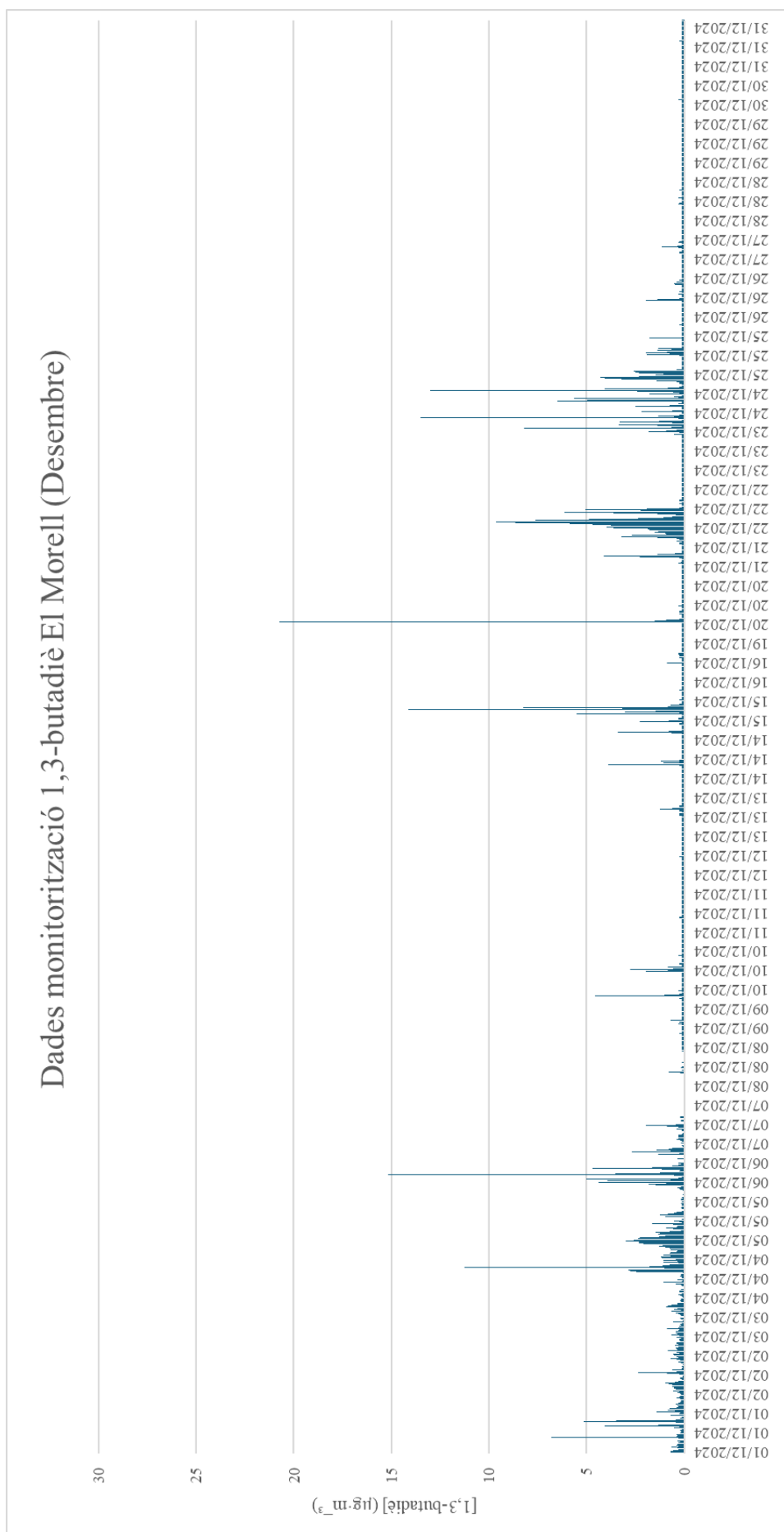


Figura 6.7. Resultats de la monitorització de l'1,3-butadiè a El Morell durant el mes de Desembre

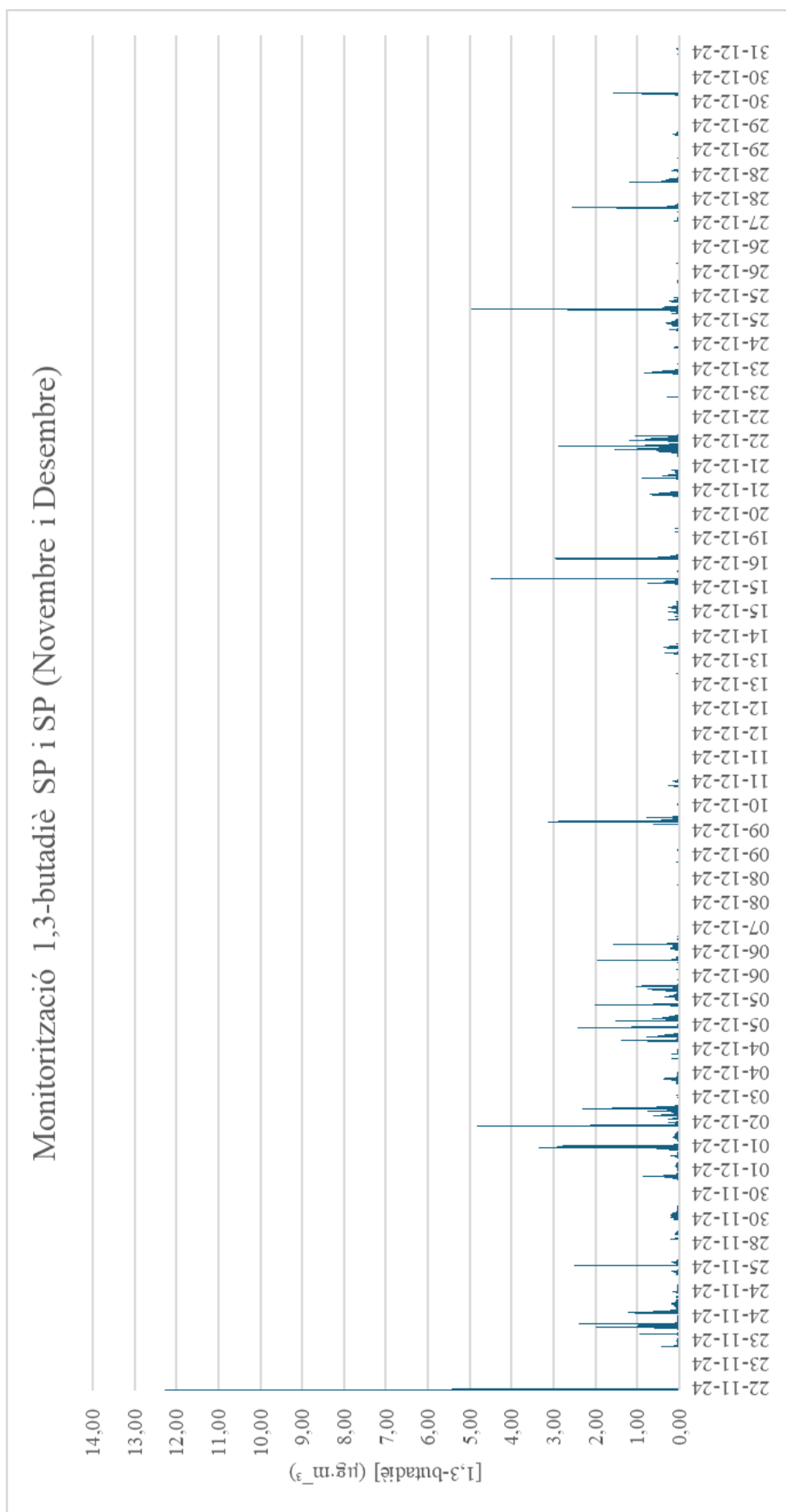


Figura 6.8. Resultats de la monitorització de l'1,3-butadiè a Sant Pere i Sant Pau durant els mesos de Novembre i Desembre

Un cop obtinguts els resultats de la monitorització a la població d'El Morell, aquests s'han comparat amb un estudi extern a aquest treball i conduït simultàniament a la monitorització amb els equips en línia en la mateixa ubicació, però utilitzant mostrejadors passius. El període de mostreig d'aquests equips comprèn des del 15 de Novembre fins al 5 de Desembre, per tant, s'han extret les dades dels equips en línia corresponents a aquest període.

Els nivells d'immissió obtinguts per l'estudi amb mostrejadors passius i els calculats a partir de les dades dels equips en línia s'han representat en la taula 6.9. La comparació entre els dos valors s'ha desenvolupat a l'apartat de discussió dels resultats d'aquest treball (apartat 6.4).

Taula 6.9. Nivells d'immissió de la zona d'El Morell durant els dies de mostreig dels equips passius

	<u>Nivell d'immissió ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)</u>
Equips en línia	4,40
Mostrejadors passius	5,82

6.4. Discussió dels resultats

Els resultats obtinguts un cop finalitzat el calibratge del cromatògraf de detecció de benzè i etilbenzè han proporcionat rectes amb una bona linealitat per a l'interval de concentracions proposat. Els coeficients de correlació són superiors a 0.99 (0.9924 per al benzè i 0.993 per a l'etilbenzè), per tant, la relació lineal entre la concentració del patró i l'àrea del pic mesurada per l'equip respecte als dos compostos és elevada. Això permet determinar que l'equip podrà detectar i quantificar adequadament la presència de benzè i etilbenzè un cop instal·lat en el punt de monitorització.

Respecte al calibratge de l'equip de detecció d'1,3-butadiè, els resultats obtinguts a partir de les anàlisis realitzades a concentracions baixes proporcionen una recta de calibratge amb un coeficient de correlació de 0.9944, per tant, l'equip pot detectar aquest compost a concentracions per sota dels 10 ppb de forma fiable.

Per altra banda, la recta obtinguda a partir de les anàlisis per a concentracions altes presenta un coeficient de correlació de 0.972. Aquesta baixada és provocada per la pèrdua de linealitat de la recta un cop introduïts els patrons de 75 i 100 ppb. No obstant, donat que els equips en línia només poden treballar amb una única recta de calibratge, aquesta haurà de comprendre valors de concentració tant alts com baixos, ja que aquests últims són els més habituals durant els períodes de monitorització. Per tant, l'equip haurà de ser més precís a l'hora de determinar les concentracions baixes respecte les altes.

Aleshores, com la recta de calibratge calculada a partir dels patrons amb concentracions inferiors presenta una linealitat adequada, i l'objectiu de la monitorització de l'1,3-butadiè no és quantificar-ne la concentració exacta sinó determinar quan els nivells d'aquest compost són superiors a 20 ppb per tal d'alertar a les plantes responsables, s'ha decidit donar per vàlida la recta de calibratge global.

Finalment, els resultats obtinguts un cop acabat el període de monitorització a la localitat d'El Morell mostren que el nivell d'immissió mitjà durant els dos mesos es troba al voltant dels $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ recomanats per l'EPA ($2,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$). No obstant, durant el mes de Novembre s'observen uns pics de concentració puntuals molt elevats (superiors a $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) que provoquen que el nivell d'immissió per a aquest mes ($3,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$) es trobi per sobre del recomanat. De tota manera, aquestes puntes no són habituals, tal i com es mostra en el gràfic del mes de Desembre.

Per altra banda, els nivells d'immissió mesurats a la zona de Sant Pere i Sant Pau presenten valors molt inferiors a $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Aquest resultat és coherent, ja que degut a l'augment de distància respecte al complex petroquímic i a la influència del vent, que predominantment té direcció nord o nord-oest, el nivell d'immissió hauria de ser molt inferior al d'El Morell. També s'observen puntes de concentració puntuals, però el valor d'aquestes és significativament inferior ($12,28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $\approx 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) al de les puntes observades en els gràfics de l'anterior punt de monitorització, per tant, no influeixen de forma significativa en el nivell d'immissió resultant.

Al comparar els nivells d'immissió extrets de l'estudi amb mostrejadors passius i els obtinguts a partir dels cromatògrafs en línia, s'observa que aquests presenten el mateix ordre de magnitud i, per tant, es pot concloure que l'ús de qualsevol dels dos tipus de mostrejadors permet monitoritzar correctament la presència de l'1,3-butadiè en l'aire.

Tot i presentar resultats semblants respecte als valors de concentració, s'observa una diferència d' $1,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ entre ells. Aquest fet pot associar-se al gran nombre de mostres que s'analitzen al monitoritzar un compost en l'aire utilitzant equips en línia (en aquest cas 2649) en comparació amb els mostrejadors passius, que només proporcionen un valor de concentració mitjana representatiu de tot el període de mostreig per cada equip. Aleshores, en el moment en el que apareguin puntes de concentració d'1,3-butadiè, aquestes quedaran dividides entre el gran nombre d'anàlisis, augmentant-ne la mitjana total (nivell d'immissió). No obstant, al disposar d'un nombre molt elevat de mostres, aquest increment del valor mitjà serà molt petit, per tant, el nivell d'immissió resultant no variarà en excés.

7. Conclusions

Català

En relació amb els objectius plantejats a l'inici d'aquest treball, s'han validat els mètodes de calibratge dels equips en línia, tant de BTEX com d'1,3-butadiè, desenvolupant-los per a concentracions baixes i obtenint unes rectes amb bona linealitat que permeten quantificar aquests compostos en l'aire atmosfèric de forma coherent i precisa. Per a concentracions altes d'1,3-butadiè, tot i la pèrdua de linealitat en la recta de calibratge, el mètode també s'ha validat.

Per altra banda, s'ha dut a terme la monitorització i la determinació dels nivells d'immissió d'1,3-butadiè en les localitats plantejades inicialment (El Morell i Sant Pere i Sant Pau). S'ha observat que els resultats de les dues poblacions no superen els límits recomanats i, al comparar-los entre ells, s'ha comprovat la diferència dels nivells d'immissió degut a l'augment de la distància entre els punts de monitorització i a la direcció del vent. Finalment, al contrastar els resultats dels equips en línia amb els dels mostrejadors passius a la zona d'El Morell, s'ha determinat que els equips en línia permeten determinar correctament el nivell d'immissió de l'1,3-butadiè i són una bona alternativa per a realitzar monitoritzacions d'aquest compost, ja que els resultats obtinguts són coherents amb els dels mostrejadors passius.

English

Going back to the objectives set at the beginning of this project, the calibration methods have been successfully validated for each online chromatograph. These methods have also been developed for low compound concentrations, obtaining lineal calibration lines that allow for the precise and coherent quantification of benzene, ethylbenzene and 1,3-butadiene. Regarding the 1,3-butadiene analyzer, even with the loss of linearity experienced by the obtained line, the calibration method has also been developed and validated for high concentrations of said compound.

Meanwhile, 1,3-butadiene monitoring in El Morell and Sant Pere i Sant Pau has also been conducted, and the immission levels for each location have been successfully determined. Both results have not exceeded the recommended limits and, once compared, the difference between them has been associated with the increase in distance between monitoring points and the direction in which the wind has blown during this period. Finally, the comparison between immission levels obtained in this project and the ones measured by passive samplers in El Morell has shown that online analyzers are a great alternative for monitoring 1,3-butadiene, as the results obtained are consistent with those extracted from passive sampling.

8. Bibliografia

- [1] *Contaminantes atmosféricos*. (n.d.). Retrieved November 12, 2024, from <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/prob-amb.html>

- [2] *El impacto de los compuestos orgánicos volátiles en la calidad del aire interior | US EPA*. (n.d.). Retrieved November 12, 2024, from <https://espanol.epa.gov/cai/el-impacto-de-los-compuestos-organicos-volatiles-en-la-calidad-del-aire-interior>

- [3] Li, X., Zhang, L., Yang, Z., Wang, P., Yan, Y., & Ran, J. (2020). Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. *Separation and Purification Technology*, 235, 116213. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2019.116213>

- [4] Zheng, G., Wei, K., Kang, X., Fan, W., Ma, N. L., Verma, M., Ng, H. S., & Ge, S. (2023). A new attempt to control volatile organic compounds (VOCs) pollution - Modification technology of biomass for adsorption of VOCs gas. *Environmental Pollution*, 336, 122451. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2023.122451>

- [5] Liang, X., Chen, X., Zhang, J., Shi, T., Sun, X., Fan, L., Wang, L., & Ye, D. (2017). Reactivity-based industrial volatile organic compounds emission inventory and its implications for ozone control strategies in China. *Atmospheric Environment*, 162, 115–126. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2017.04.036>

- [6] *Concepto - Portal de Calidad del aire*. (n.d.). Retrieved November 12, 2024, from <https://airedemadrid.madrid.es/portales/calidadaire/es/Contaminacion-atmosferica/Concepto/?vgnextfmt=default&vgnextchannel=4b3e471c5c503710VgnVCM1000008a4a900aRCRD>

- [7] Vallecillos, L., Riu, J., Marcé, R. M., & Borrull, F. (2024). Air monitoring with passive samplers for volatile organic compounds in atmospheres close to petrochemical industrial areas. The case study of Tarragona (2019–2021). *Atmospheric Pollution Research*, 15(2), 101986. <https://doi.org/10.1016/J.APR.2023.101986>

- [8] Rovira, J., Nadal, M., Schuhmacher, M., & Domingo, J. L. (2021). Environmental impact and human health risks of air pollutants near a large chemical/petrochemical complex: Case study in Tarragona, Spain. *Science of The Total Environment*, 787, 147550. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147550>

- [9] Benceno | PRTR España. (n.d.). Retrieved November 15, 2024, from <https://prtres.es/Benceno,15649,11,2007.html>

- [10] Etilbenceno | PRTR España. (n.d.). Retrieved November 15, 2024, from <https://prtres.es/Etilbenceno,15652,11,2007.html>

- [11] Lundberg, Per. (1996). *Ethylbenzene*. 101.

- [12] *Real Decreto 508/2007, de 20 de abril, por el que se regula el suministro de información sobre emisiones del Reglamento E-PRTR y de las autorizaciones ambientales integradas*. (n.d.). Retrieved November 15, 2024, from <https://www.boe.es/buscar/pdf/2007/BOE-A-2007-8351-consolidado.pdf>

- [13] Luttrell, W. E., & Sizemore, C. E. (2013). 1,3-Butadiene. *Journal of Chemical Health and Safety*, 20(3), 54–56. <https://doi.org/10.1016/J.JCHAS.2013.04.006>

- [14] *Resumen de Salud Pública: 1,3-Butadieno (1,3-Butadiene)* | PHS | ATSDR. (n.d.). Retrieved November 15, 2024, from https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs28.html

- [15] Gallego, E., Roca, F. J., Perales, J. F., & Gadea, E. (2018). Outdoor air 1,3-butadiene monitoring near a petrochemical industry (Tarragona region) and in several Catalan urban areas using active multi-sorbent bed tubes and analysis through TD-GC/MS. *Science of The Total Environment*, 618, 1440–1448. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.09.280>

- [16] Strandberg, B., Bergemalm-Rynell, K., & Sallsten, G. (2014). Evaluation of three types of passive samplers for measuring 1,3-butadiene and benzene at workplaces. *Volume 16, Issue 5, Pages 1008 - 1014*, 16(5), 1008–1014. <https://doi.org/10.1039/c3em00697b>

- [17] Paul, A., Laurila, T., Vuorinen, V., & Divinski, S. v. (2014). Fick's Laws of Diffusion. *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*, 115–139. https://doi.org/10.1007/978-3-319-07461-0_3/FIGURES/1

- [18] McNair, H. M., Miller, J. M., & Snow, N. H. (2019). Basic gas chromatography. *Basic Gas Chromatography*, 1–265. <https://doi.org/10.1002/9781119450795>
- [19] Modern Practice of Gas Chromatography. (2004). *Modern Practice of Gas Chromatography*. <https://doi.org/10.1002/0471651141>
- [20] RfD, & -Butadiene. (2002). *I. Chronic Health Hazard Assessments for Noncarcinogenic Effects I.A. Reference Dose for Chronic Oral Exposure*.
- [21] Miyake, Y., Tokumura, M., Wang, Q., Wang, Z., & Amagai, T. (2017). Comparison of the volatile organic compound recovery rates of commercial active samplers for evaluation of indoor air quality in work environments. *Air Quality, Atmosphere and Health*, 10(6), 737–746. <https://doi.org/10.1007/S11869-017-0465-0/FIGURES/1>