

**Estratègies per a la  
monitorització de plom en  
mostres mediambientals  
emprant sensors  
electroquímics i  
(micro)sistemes analítics.**

**EVA ARASA PUIG**

**Tesi Doctoral**

**Doctorat en Química  
Director: Julián Alonso Chamarro**

**Departament de Química  
Facultat de Ciències**

**2015**

**ESTRATÈGIES PER A LA MONITORITZACIÓ DE PLOM EN  
MOSTRES MEDIOAMBIENTALS EMPRANT SENSORS  
ELECTROQUÍMICS I (MICRO)SISTEMES ANALÍTICS**

MEMÒRIA PRESENTADA PER OPTAR AL GRAU DE DOCTOR PER:

**EVA ARASA PUIG**



VIST I PLAU:

JULIÁN ALONSO CHAMARRO

Catedràtic

BELLATERRA, 25 DE MAIG DEL 2015



El treball realitzat a la present memòria ha estat finançat pels següents projectes:

**Desarrollo y Evaluación de Analizadores de Parámetros de Aplicación Medioambiental**, projecte concedit per Adasa Sistemas, S.A. i la Societat General d'Aigües de Barcelona (2003-2007).

**Microsistemas analíticos integrados ( $\mu$ TAS) con tecnología LTCC y de silicio** (TEC2006-13907-C04-04/MIC), projecte concedit per MEC. C.I.C.Y.T. (2006-2009).

**Nuevas plataformas de microfluídica para la miniaturización de sistemas (bio)analíticos integrados e intensificación de procesos de producción de nanomateriales** (CT2009-12128), projecte concedit per MEC. C.I.C.Y.T. (2009-2012).

**Miniaturización, integración y paralelización de ensayos químicos mediante nuevas plataformas de microfluídica** (CTQ12012-36165), projecte concedit per Mineco (15/11/2012-15/12/2015).

**Desarrollo de sensores para la medición de metales pesados y su aplicación en la monitorización de suelos**, projecte concedit per Grupo Metalúrgico Químico de Met-Mex Peñoles S.A. (30/09/2001-20/09/2017).



**Als meus xiquets, Joaquín i Agustí**



## **AGRAÏMENTS**

Hi ha moltíssima gent a la qual li voldria agrair l'ajuda i el suport rebuts per a recórrer aquest llarg camí que m'ha portat fins aquí.

Primer donar les gràcies a Julián per l'oportunitat que m'ha donat com també per ser millor persona que jefe. També voldria mencionar al professor Francisco Valdés per l'ajuda prestada amb celeritat sempre quan se li ha demanat. A la Mar Puyol i a la Mireia Baeza per la seva ajuda, suport incondicional i donar forces quan flaqueixen els ànims. També agrair la seva ajuda a l'Ignasi Villarroya (quanta terra!).

Voldria donar les gràcies a la gent que ha passat pel grup durant tots aquests anys (Mariona, Núria, Aleix, Omi, Oriol, Pedro, Chyntia, Rosa, Sara, Tony, Miguel, José, Raquel, Natàlia, Àlex...), als amics de la UAB (Jordi, Carles, Erika, Anna, Mercè, Carol...) i als de tota la vida (Miriam, Claudio, Dani...).

Com no, donar les gràcies i el reconeixement a tota una vida d'esforç als meus pares, Paco i Pepita. També al meu germà Francesc i a les meues nebodes (la Nur i l'Ona). Com no a Pepe, Victoria, Donato i Conchita.

Finalment donar les gràcies als homes de la meua vida. A Joaquín perquè ell millor que ningú sap tot el que han estat aquesta anys, sempre ha estat al meu costat donant ànims i ajuda per a seguir endavant en tots els aspectes de la meua vida. I com no, als meus tresorers, Joaquín i Agustí, que són els que donen sentit a tot.

A tots moltíssimes gràcies!!





# Índex

---

Índex .....	i
Resum .....	xi
Summary .....	xiii
Abreviatures i símbols .....	xv

---

<b>1. INTRODUCCIÓ .....</b>	<b>1</b>
1.1. CONTAMINACIÓ AMBIENTAL PER PLOM .....	3
1.1.1. Fonts de contaminació .....	4
1.1.2. Usos i contaminació d'origen antropogènic .....	5
1.2. ANÀLISI DE PLOM EN MOSTRES MEDIAMBIENTALS .....	7
1.2.1. Mètodes de referència .....	7
1.2.2. Sensors químics .....	12
1.2.3. Mètodes de cribatge ( <i>screening</i> ) .....	13
1.2.4. Automatització del procés analític .....	17
1.2.5. Sistemes automàtics d'anàlisi i monitorització ambiental .....	20
1.3. SISTEMES ANALÍTICS MINIATURITZATS .....	23
1.3.1. Tecnologies de microfabricació .....	24
1.3.1.1. Tecnologia microelectrònica .....	24
1.3.1.2. Tecnologia multicapa .....	26
1.3.1.3. Integració electrònica en microsisitemes .....	29

---

<b>2. OBJECTIUS.....</b>	<b>35</b>
--------------------------	-----------

---

<b>3. MONITORITZACIÓ DE PLOM EN AIGUA DE CONSUM .....</b>	<b>37</b>
3.1. INTRODUCCIÓ .....	37
3.1.1. La directiva 98/83/CE .....	37
3.1.1.1. Què es considera aigua destinada al consum humà .....	39
3.1.1.2. Punts de compliment del control de qualitat de les aigües .....	39
3.1.1.3. Els sistema de distribució domiciliària .....	40
3.1.2. Canonades de plom .....	40
3.1.2.1 Mecanisme de lixiviació del plom .....	41
3.1.2.2. Aspectes que influencien a la concentració de plom .....	42
3.1.3. Legislació específica per al plom .....	44

3.1.4. Extracció en fase sòlida .....	45
3.1.4.1. Modalitats d'extracció en fase sòlida .....	46
3.1.4.2. Avantatges de la tècnica .....	47
3.1.4.3. Selecció de l'adsorbent sòlid .....	48
3.1.4.4. Extracció de plom en fase sòlida .....	49
3.2. OBJECTIUS .....	54
3.3. EXPERIMENTAL .....	55
3.3.1. Descripció de l'AQUAPLOM i muntatge experimental per a l'avaluació dels protocols de mostreig .....	55
3.3.2. Materials i reactius .....	59
3.3.3. Protocol de mostreig .....	59
3.3.4. Metodologia de construcció i activació de columnes .....	60
3.3.4.1. Fabricació de les columnes .....	60
3.3.4.2. Preparació i condicionament de les columnes .....	62
3.3.5. Metodologia de preconcentració i elució de la mostra. Càlcul teòric de la quantitat de resina necessària .....	62
3.3.6. Metodologia d'avaluació de la capacitat d'adsorció de la columna .....	64
3.4. RESULTATS I DISCUSSIÓ .....	64
3.4.1. Avaluació i optimització de l'AQUAPLOM .....	65
3.4.1.1. Optimització de les característiques de la columna de preconcentració .....	65
3.4.1.2. Avaluació del funcionament de les columnes en condicions normals de treball .....	73
3.4.2. Avaluació del protocol de mostreig. Estudi de la lixiviació de plom procedent d'una canonada nova .....	75
3.5. CONCLUSIONS .....	79

---

## **4. MONITORITZACIÓ DE PLOM EN SÒLS CONTAMINATS.....81**

4.1. INTRODUCCIÓ.....	82
4.1.1. La contaminació del sòl per metalls pesants .....	82
4.1.1.1. Procedència dels metalls pesants en sòls .....	86
4.1.1.2. Remeiació de sòls contaminats per metalls pesants .....	87
4.1.1.3. Dinàmica dels metalls pesants en el sòl .....	89

4.1.2. Pla de mostreig .....	90
4.1.3. Especiació i fraccionament .....	92
4.1.3.1. Esquemes de fraccionament discontinus clàssics .....	94
4.1.3.2. Extraccions dinàmiques .....	98
4.1.4. Contaminació del sòl per plom .....	99
4.1.5. Cas en estudi .....	100
4.1.5.1. Característiques geogràfiques i climàtiques del cas en estudi .....	104
4.1.5.2. Legislació mexicana .....	105
4.2. OBJECTIUS .....	107
4.3. MÈTODES I PROCEDIMENTS EXPERIMENTALS DE LES ACTIVITATS DE CAMP .....	108
4.3.1. Disseny del pla de mostreig.....	108
4.3.2. Metodologia de mostreig.....	109
4.3.3. Processament de la mostra.....	111
4.4. METODOLOGIA D'ANÀLISI DE LES MOSTRES.....	112
4.4.1 Metodologia d'anàlisi del plom total.....	114
4.4.2. Metodologia d'anàlisi seqüencial del plom bioaccessible.....	114
4.4.2.1. Metodologia d'anàlisi del plom biodisponible .....	115
4.4.2.2. Metodologia d'anàlisi de plom bioextraïble.....	115
4.4.3. Metodologia d'anàlisi directe del plom bioaccessible .....	116
4.5. RESULTATS I DISCUSSIÓ .....	116
4.5.1. Avaluació de les accions de remeiació. Evolució de la concentració de plom.....	116
4.5.2. Isòtops de plom .....	136
4.5.3. Distribució probabilística del plom.....	139
4.5.3.1. Distribució probabilística del plom total en sòls no tamisats.....	140
4.5.3.2. Distribució probabilística del plom biodisponible en sòls no tamisats.....	142
4.5.3.3. Distribució probabilística del plom bioextraïble en sòls no tamisats.....	144
4.5.3.4. Distribució probabilística del plom total en sòls tamisats.....	146
4.5.3.5. Distribució probabilística del plom biodisponible en sòls tamisats.....	148

4.5.3.3. Distribució probabilística del plom bioextraïble en sòls tamisats.....	150
4.5.4. Comparació entre l'esquema seqüencial d'extracció i el sistema d'extracció directa.....	151
4.5.5. Desenvolupament d'un mètode simplificat per a la determinació de plom de la fracció bioaccessible en sòls contaminats .....	155
4.6. CONCLUSIONS.....	161

---

## 5. **SENSORS POTENCIOMÈTRICS PER A LA DETERMINACIÓ DE PLOM.....165**

5.1. INTRODUCCIÓ.....	166
5.1.1. Elèctrodes selectius d'ions.....	167
5.1.1.1. Elèctrodes de portador mòbil (o matriu amb lloc mòbil carregats).....	169
5.1.1.2. Elèctrodes selectius a plom. Revisió bibliogràfica. ....	172
5.1.1.3. Mesures potenciomètriques .....	178
5.1.2. Dels macroelèctrodes als microelèctrodes: Evolució històrica dels transductors “all-solid-state” potenciomètrics.....	179
5.1.2.1. Dels elèctrodes amb referència líquida als contactes sòlids. Interfase transductor/membrana.....	179
5.1.2.2. Procés de transducció ió-electró en macro i microelèctrodes .....	183
5.1.3. Caracterització superficial de transductors potenciomètrics: Tècniques emprades.....	185
5.2. OBJECTIUS.....	190
5.3. EXPERIMENTAL .....	191
5.3.1. Materials i reactius.....	191
5.3.1.1. Materials i reactius per a la construcció dels dispositius .....	191
5.3.1.2. Reactius per a la preparació de les membranes.....	193
5.3.1.3. Reactius per a la preparació de les dissolucions .....	192
5.3.2. Metodologia de fabricació de dispositius.....	193
5.3.2.1. Elèctrodes de configuració convencional (o <i>bulk</i> ) cilíndrica o planar per a mesures discretes .....	193
5.3.2.2. Microsistemes de flux .....	195
5.3.3. Membranes selectives d'ions. Còctels sensors.....	202
5.3.3.1. Composició dels còctels sensors .....	202

5.3.3.2. Preparació i deposició dels còctels sensors .....	203
5.3.3.3. Condicionament dels còctels sensors .....	204
5.3.4. Estructures de microfluídica per a integrar una etapa de preconcentració.....	204
5.3.4.1. Preparació, activació i introducció de la resina en columnes LTCC.....	206
5.3.5. Instrumentació i muntatges experimentals .....	206
5.3.5.1. Mesures discretes (tipus <i>batch</i> ) .....	206
5.3.5.2. Instrumentació i gestió de fluids en micro sistemes de flux .....	207
5.3.5.3. Gestió de fluids en micro sistemes de flux amb preconcentració <i>on line</i> .....	208
5.3.6. Metodologia de calibratge dels dispositius discrets i dels micro sistemes .....	211
5.3.6.1. Calibratge dels ESIs de configuració convencional cilíndrica i Planar (tipus <i>bulk</i> ).....	211
5.3.6.2. Calibratge dels ESIs integrats en (micro)sistemes de flux .....	211
5.4. METODOLOGIA DE CÀLCUL .....	212
5.4.1. Corbes de calibratge .....	212
5.4.2. Tractament matemàtic de les corbes de calibratge dels ESIs en elèctrodes de configuració cilíndrica o planar (tipus <i>bulk</i> ) .....	214
5.4.2.1. Ajust lineal .....	214
5.4.2.2. Ajust no lineal .....	215
5.4.2.3. Coeficient de selectivitat potenciomètrica .....	216
5.4.2.4. Temps de resposta .....	218
5.4.2.5. Addició estàndard .....	218
5.4.3. Tractament matemàtic de les corbes de calibratge dels ESIs integrats en (micro)sistemes de flux .....	219
5.5. RESULTATS I DISCUSSIÓ .....	220
5.5.1. Avaluació de nous elèctrodes selectius a l'ió plom .....	221
5.5.1.1. Avaluació d'elèctrodes selectius de l'ió plom basats en l'ionòfor TBPP. Optimització i caracterització de la composició de les membranes .....	221
5.5.1.2. Avaluació d'elèctrodes selectius a plom emprant ariltiourees com a ionòfor. Avaluació de nous additius iònics.....	230

5.5.1.3. Avaluació comparativa de les característiques de resposta de totes les membranes emprades. Avaluació de la seva potencial aplicació en el disseny de sistemes de cribatge .....	236
5.5.2. Avaluació de transductors potenciomètrics sòlids (miniaturitzables) compatibles amb la tecnologia de microfabricació LTCC .....	239
5.5.2.1. Caracterització superficial de transductors i membranes .....	248
5.5.2.2. Comparació dels diferents transductors sòlids .....	252
5.5.3. Optimització de la configuració de la cel·la de detecció en microsisitemes de flux .....	253
5.5.3.1. Configuració de la cel·la de detecció tipus I .....	253
5.5.3.2. Configuració de la cel·la de detecció tipus II .....	257
5.5.3.3. Configuració de la cel·la de detecció tipus III .....	260
5.5.3.4. Comparació dels diferents transductors i de les diferents configuracions de les cel·les de detecció emprades en microsisitemes de flux .....	263
5.5.4. Validació de (micro)sistemes de cribatge en mostres reals.....	265
5.5.4.1. Sistemes de cribatge per a mesures discretes en condicions <i>batch</i> .....	267
5.5.4.2. Sistemes de cribatge per a realitzar mesures en condicions de flux continu .....	269
5.6. CONCLUSIONS .....	273

---

## **6. SENSORS VOLTAMPEROMÈTRICS PER A LA DETERMINACIÓ DE PLOM .....275**

6.1. INTRODUCCIÓ .....	276
6.1.1. Tècniques voltamperomètriques .....	278
6.1.2. Elèctrodes de treball voltamperomètrics.....	280
6.1.2.1. Microelèctrodes .....	282
6.1.2.2. Elèctrodes de treball per a la detecció de plom .....	284
6.1.2.3. Del laboratori a les mesures <i>in situ</i> .....	285
6.1.2.4. Elecció de l'elèctrode de treball. Compatibilitat amb la tecnologia de microfabricació LTCC .....	287
6.1.3. Deposició a baix potencial .....	288
6.2.OBJECTIUS .....	291

6.3. EXPERIMENTAL .....	292
6.3.1. Materials i reactius.....	292
6.3.2. Metodologia de construcció d'elèctrodes i la seva integració en microsistemes de flux .....	293
6.3.3. Instrumentació i muntatge experimental .....	297
6.3.4. Tècniques voltamperomètriques utilitzades .....	299
6.3.5. Procediments d'activació i neteja dels elèctrodes .....	300
6.3.6. Procediments per a la construcció de les corbes de calibratge i de caracterització .....	303
6.4. METODOLOGIA DE CÀLCUL .....	305
6.4.1. Avaluació del senyal analític .....	305
6.4.2. Tractament matemàtic de les corbes de calibratge .....	306
6.5. RESULTATS I DISCUSSIÓ .....	306
6.5.1. Avaluació dels elèctrodes per a mesures discretes en condicions <i>batch</i> .....	306
6.5.1.1. Caracterització d'elèctrodes de Pt integrats a un substrat ceràmic .....	306
6.5.1.2. Caracterització d'elèctrodes de Au integrats a un substrat ceràmic .....	313
6.5.1.3. Caracterització d'elèctrodes de Ag integrats a un substrat ceràmic. Elèctrode de Ag renovat .....	315
6.5.1.4. Caracterització d'elèctrodes de Au construïts amb tecnologia microelectrònica .....	326
6.5.2. Avaluació dels elèctrodes en microsistemes de flux .....	331
6.5.2.1. Elèctrodes de Pt en microsistemes de flux .....	331
6.5.2.2. Elèctrodes de Au construïts amb tecnologia microelectrònica integrats en microsistemes de flux .....	334
6.6. CONCLUSIONS .....	337

---

## 7. CONCLUSIONS .....341

---



# ANNEXOS

## **Annex A: Química del plom, Cicles biogeoquímics, Acumulació i bioaccessibilitat de plom en sòls i Toxicitat del plom .....347**

A.1. Química del plom .....	347
A.2. Cicles biogeoquímics: Transport i Mobilització .....	349
A.3. Comparació de la concentració de plom natural i l'actual .....	352
A.3.1. El plom en sòl com a marcador històric .....	354
A.4. Factors que influencien en l'acumulació i bioaccessibilitat dels metalls en sòls .....	356
A.4.1. Espècies, fraccionament i biodisponibilitat de plom en sòls .....	361
A.5. El plom en els éssers humans .....	363
A.5.1. La captació de metalls pesants pels éssers humans .....	364
A.5.2. La toxicitat del plom per als éssers humans .....	367

## **Annex B: Components d'un $\mu$ -TAS .....371**

B.1. Plataformes microfluídiques .....	371
B.2. Etapes de pretractament .....	374
B.3. Gestió de fluids: microbombes i microvàlvules .....	375
B.4. Microactuadors .....	378
B.5. Sistemes de detecció .....	379

## **Annex C: Punts de mostreig emprats per a la monitorització del sòls de la ciutat de Torreón .....381**

## **Annex D: Contingut total i bioaccessible de plom i cadmi en sòls de la ciutat de Torreón .....385**

D.1. Campanya 2004-1 .....	385
D.2. Campanya 2004-2 .....	393
D.3. Campanya 2005.....	400

D.4. Campanya 2006-1 .....	407
D.5. Campanya 2006-2 .....	414
D.6. Campanya 2007 .....	421
D.7. Campanya 2008 .....	428
D.8. Campanya 2009 .....	435
D.9. Campanya 2012 .....	442
D.10. Campanya 2013 .....	449

## **Annex E: Metodologia general de fabricació d'estructures amb ceràmiques verdes i polímers .....457**

E.1. Metodologia general de fabricació LTCC .....	457
E.1.1. Materials LTCC .....	458
E.1.2. Disseny del dispositiu .....	459
E.1.3. Mecanitzat de les capes .....	462
E.1.3.1. Mecanització amb una microfresadora CNC .....	462
E.1.3.2. Mecanització làser .....	463
E.1.4. Serigrafia .....	465
E.1.5. Integració d'altres components .....	468
E.1.6. Laminació .....	470
E.1.7. Sinterització .....	470
E.1.8. Interconnexió externa del dispositiu i integració d'elements electrònics discrets .....	471
E.2. Metodologia general de mecanització amb polímers .....	474
E.2.1. Disseny de la peça .....	474
E.2.2. Mecanitzat de les capes .....	475



# RESUM

El plom s'ha emprat per a múltiples propòsits durant segles (canalitzacions d'aigua, pintures, bateries, etc.). Actualment, degut a la seva toxicitat i al seu caràcter bioacumulatiu, el seu ús es troba en recessió. No obstant, degut a la seva gran persistència en el medi, aquest encara es pot trobar en quantitats apreciables.

La present tesi té com a objectiu principal proporcionar la informació i/o les eines necessàries per tal de conèixer si es compleix amb la legislació vigent referent a la concentració de plom en diferents medis. Aquesta tesi es divideix en dos blocs principals. Al primer bloc es monitoritza la contaminació per plom en l'aigua de consum i en sòls emprant bàsicament les tècniques analítiques clàssiques.

La contaminació de l'aigua per plom és una problemàtica existent encara en algunes llars degut a l'existència de canonades de plom com a sistema de distribució domiciliaria d'aigua. En aquesta tesi, i sota un conveni de col·laboració amb l'empresa Societat d'Aigües de Barcelona i Adasa Sistemas, es dissenya i optimitza un sistema automàtic emprant l'extracció en fase sòlida i es proposa un protocol de mostreig per avaluar la ingesta de plom per l'aigua de consum seguint els requeriments de la directiva 98/83/CE. Per altra banda, s'avalua la lixiviació del plom en una canonada nova per a estudiar la ingesta de plom que es va fer en un passat per aquesta via. Una breu introducció com la descripció del desenvolupament, la caracterització i la validació de l'equip es presenten al capítol 3.

La contaminació, aquest cop en el sòl, es presenta en zones properes a la indústria metal·lúrgica. Aquesta situació queda exemplificada en aquesta tesi en el cas de la ciutat de Torreón (Mèxic). Així, en el marc d'un conveni de col·laboració amb l'empresa Met-Mex Peñoles, es monitoritza de forma periòdica (2000-2013) aquesta zona i s'avaluen les accions dutes a terme per l'empresa per tal de minimitzar les fuites fugitives i remeiar la zona afectada. La informació relativa a aquest estudi es troba al capítol 4.

Degut als inconvenients (retràs en la informació, cost econòmic elevat, només operatives en ambients controlats) que presenten les tècniques analítiques clàssiques alhora de satisfer la gran demanda d'informació que seria desitjable per a la monitorització ambiental, l'objectiu del segon bloc es buscar alternatives que solucionin/minimitzen aquests inconvenients. Així, es desenvolupen sistemes de cribatge emprant sensors electroquímics (potenciomètrics i voltamperomètrics) com a sistemes de detecció tot aprofitant les avantatges que proporcionen les noves tecnologies de miniaturització. Aquests sistemes s'han desenvolupat per a què siguin operatius tant en condicions de flux continu com en condicions discretes (*batch*).

Per aconseguir aquest objectiu, al capítol 5 s'avaluen elèctrodes selectius de plom (comercials o sinteritzats en el Grup de Recerca), diferents transductors conductors sòlids compatibles amb la tecnologia de microfabricació LTCC (serigrafiats, modificats sota diferents condicions d'electrodeposició) i s'optimitza la configuració de la cel·la de detecció per a microsistemes de flux. Al capítol 6 s'avaluen diferents materials d'elèctrodes, alguns d'ells obtinguts per tecnologia microelectrònica, com a sensors voltamperomètrics per a la determinació de plom.

# SUMMARY

Lead has been used for multiple purposes during centuries (water pipes, paint, batteries, etc.). Currently, due to their toxicity and their bioaccumulative nature, its use is in recession. However, due to its high persistence in the environment, it can still be found in significant amounts in the environment and water sources.

The main objective of the present work is to provide information and/or tools necessary to ascertain whether the legislation relating to the concentration of lead in different media is complied. This thesis is divided into two main parts. The first is the monitoring of lead contamination in drinking water and soils, basically using classical analytical techniques.

Water pollution by lead is a problem that still exists in some households due to the presence of old lead pipes as domiciliary water distribution system. In this thesis, and under a contract agreement with the companies Societat d'Aigües de Barcelona and Adasa Sistemas, an automated system based on solid phase extraction is designed and optimized and a protocol to assess the sampling intake of lead for drinking water is proposed, following the requirements of Directive 98/83/EC. On the other hand, in order to assess the ingestion of lead during the use of a pipe, a study of the lead leaching of a new lead pipe has been done. A brief introduction on this field and the description of the development, characterization and validation of the equipment are presented in Chapter 3.

On the other hand, soil pollution usually appears in areas close to metallurgical industry. This situation is exemplified in this thesis in the case of the city of Torreon (Mexico). Thus, in the framework of a cooperation agreement with the company Met-Mex Peñoles, the area near the company is monitored periodically during years (2000-2013) in order to evaluate the actions taken by the company to minimize fugitive emissions and leaks and to remediate the affected area. The information on this study can be found in Chapter 4.

Due to the problems (information delay, high cost, and operability only in controlled environments) that classical analytical techniques present to meet the desired high information demands for environmental monitoring, the main goal of the second part of this thesis is focused into finding alternatives to solve/minimize these drawbacks. Thus, screening systems have been developed using electrochemical sensors (potentiometric and voltammetric) as detection systems, while taking advantage of the features that miniaturization technologies can offer. These systems have been developed to operate in both continuous flow and discrete (batch) conditions.

To achieve this goal, different selective lead electrodes (commercial and synthesized in the GSB research group) as well as various solid conductor transducers, compatible with the microfabrication technology and the LTCC technology (screen printed, modified under different electroplating conditions) have been evaluated. Moreover, the configuration of the detection cell in microfluidic systems has been optimized. All this information is detailed in Chapter 5. After that, different electrode materials, some of them obtained by microelectronics (for instance voltammetric sensors) have been tested for lead determination. All this work is described in Chapter 6.

# Abreviatures i Símbols

<b>A</b>	constant de l'equació de Debye-Hückel (5.7)	<b>B<sub>2</sub></b>	pendent ajust no lineal (5.10) en condicions <i>batch</i>
<b>a</b>	àrea elèctrode (6.1) radi iònic en l'expressió de Debye-Hückel (5.7)	<b>B<sub>3</sub></b>	pendent ajust lineal (5.17, 5.18) en sistemes de flux
<b>a. C.</b>	abans de Crist	<b>B<sub>4</sub></b>	pendent ajust no lineal (5.19) en sistemes de flux
<b>a<sub>i</sub></b>	activitat ió principal	<b>BBPA</b>	adipat de bis(1-butilpentil)
<b>a<sub>j</sub></b>	activitat ió interferent	<b>BCR</b>	<i>Community Bureau of Reference</i>
<b>a<sup>M</sup></b>	activitat metall	<b>B<sub>p</sub></b>	bomba peristàltica
<b>a<sup>Mn+</sup></b>	activitat metall oxidat	<b>B<sub>g</sub></b>	bomba general
<b>a<sub>±</sub></b>	activitat dissolució	<b>BiFE</b>	pel·lícules de bismut
<b>AdSV</b>	redissolució adsortiva	<b>BQT</b>	Bomba Química del Temps
<b>ADN</b>	àcid desoxiribonucleic	<b>C</b>	concentració trobada a l'eluat (3.1)
<b>AFM</b>	<i>Atomic Force Microscopy</i>	<b>C<sub>A</sub></b>	concentració antropogènica (1.1) concentració de l'analít (6.1)
<b>ALAD</b>	àcid δ-aminolevulínic dehidrasa	<b>C<sub>0</sub></b>	concentració calculada per a l'eluat (3.1)
<b>Ampl.</b>	Amplitud	<b>C<sub>N</sub></b>	concentració natural (1.1)
<b>ASTM</b>	<i>American Section of the International Association for Testing Materials</i>	<b>C<sub>1</sub></b>	paràmetre per ampliar l'aplicabilitat de l'equació de Debye-Hückel (5.7)
<b>ASV</b>	<i>Anodic Stripping Voltammetry</i>	<b>C*</b>	límit de detecció emprant l'ajust no lineal (5.19)
<b>B</b>	constant de l'equació de Debye-Hückel (5.7)		
<b>B<sub>1</sub></b>	pendent ajust lineal (5.9, 5.16) en condicions <i>batch</i>		



<b>C'</b>	capacitància	<b>D<sub>A</sub></b>	coeficient de difusió (6.1)
<b>c<sub>i</sub></b>	concentració de l'analit	<b>DBP</b>	ftalat de dibutil
<b>c<sub>±</sub></b>	concentració dissolució (5.5)	<b>DBP</b>	ftalat de dibutil
<b>CAD</b>	<i>Computer Assisted Design</i>	<b>DDTP</b>	0,0-dietil-ditiofosfat
<b>CA</b>	columna acumulació acetat de cel·lulosa	<b>dèc</b>	dècada
<b>CDC</b>	<i>Centers for Diseases Control</i>	<b>DMM</b>	ESI de doble matriu
<b>CE</b>	elèctrode auxiliar ( <i>Counter Electrode</i> )	<b>DOS</b>	sebacat de bis-(2-etilhexil)
<b>CFD</b>	computació dinàmica de la fluídica	<b>DP</b>	diferencial de polsos
<b>CI<sub>T</sub></b>	concentració inicial total	<b>E</b>	potencial est
<b>CIC</b>	capacitat intercanvi iònic	<b>E<sup>0</sup></b>	potencial estàndard
<b>CME</b>	elèctrode modificat químicament	<b>E<sub>0</sub></b>	potencial abans addició (5.15)
<b>CN</b>	nitrat de cel·lulosa	<b>E<sup>∞</sup></b>	potencial a un temps teòric infinit (5.15)
<b>CNC</b>	<i>Computer Numerally Controlled</i>	<b>ECS</b>	elèctrode de calomelans saturats
<b>CNM</b>	Centre Nacional de Micorelectrònica	<b>E<sub>cond.</sub></b>	potencial condicionament
<b>COC</b>	<i>Cyclo Olefin Co-polymer</i>	<b>E<sub>D</sub></b>	potencial de difusió
<b>CP</b>	columna parcial	<b>E<sub>dep.</sub></b>	potencial deposició
<b>CR<sub>S</sub></b>	concentració de referència per a la fracció soluble	<b>EDS</b>	espectroscòpia difractiva de raig X
<b>CR<sub>T</sub></b>	concentració de referència total	<b>EDTA</b>	àcid dietilendiaminotetraacètic
<b>CV</b>	voltametria cíclica	<b>E<sub>eq</sub></b>	potencial equilibri (6.)
<b>CWE</b>	<i>coated-wire electrode</i>	<b>E<sub>fi.</sub></b>	potencial final
		<b>E<sub>h</sub></b>	potencial redox
		<b>E<sub>in.</sub></b>	potencial inicial

<b>E<sub>M</sub></b>	potencial elèctrode indicador	<b>GIS</b>	sistema de informació geogràfica
<b>E<sub>MM</sub></b>	potencial interfase mostra/membrana	<b>GSB</b>	Grup de Sensors i Biosensors
<b>EPA</b>	<i>Environmental Protection Agency</i>	<b>GF-AAS</b>	espectrometria d'absorció atòmica usant com atomitzador un forn de grafit
<b>E<sub>ref.int.</sub></b>	potencial referència interna	<b>GPES</b>	General Purpose Electrochemical System
<b>ESI</b>	elèctrode selectiu a ions	<b>GPS</b>	sistema de posicionament global
<b>ETH 5428</b>	N, N, N', N'-tetradodecil-3,6-dioxaoctandiamina	<b>γ±</b>	coeficient d'activitat mig
<b>ETH 5435</b>	N, N, N', N'-tetradodecildioxactonaditiomida	<b>γ+</b>	coeficient d'activitat catiònic
<b>E<sub>ul</sub></b>	potencial unió líquida	<b>H</b>	l'altura de pic
<b>EV</b>	electrovàlvula	<b>HAc</b>	àcid acètic
<b>ε</b>	constant dielèctrica	<b>h</b>	hora
<b>F</b>	constant de Faraday (9.6487·10 <sup>4</sup> C·mol <sup>-1</sup> ) (5.1-5.2, 6.1-6.2)	<b>HMDE</b>	l'elèctrode de gota suspesa de mercuri
<b>F-AAS</b>	espectrometria d'absorció atòmica per atomització de flama	<b>I</b>	força iònica
<b>FET</b>	transistors d'efecte de camp	<b>I<sub>T</sub></b>	índex tecnofílic
<b>FIA</b>	anàlisi per injecció en flux	<b>i</b>	Intensitat (6.1)
<b>FIM</b>	<i>Fixed Interference Method</i>	<b>i<sub>pa</sub></b>	intensitat pic anòdic
<b>F.R.</b>	factor de recuperació	<b>i<sub>pc</sub></b>	intensitat pic catòdic
<b>v</b>	període (freqüència)	<b>Int. Temps</b>	interval de temps
<b>GIME</b>	<i>gel protected voltammetric microelectrode</i>	<b>ICP-MS</b>	plasma acoblat inductivament amb un detector d'espectrometria de masses

<b>ICP-OES</b>	espectrometria d'emissió atòmica amb detecció òptica utilitzant un plasma acoblat inductivament com a font d'ionització	<b>MFE</b>	l'elèctrode de pel·lícula de mercuri
<b>IPPs</b>	<i>Ion Impinted Polymers</i>	<b>Mod. Ampl.</b>	Modulació de l'amplitud
<b>IUPAC</b>	<i>International Union of Applied Chemistry</i>	<b>MPM</b>	<i>Matched Potential Methods</i> )
<b>k</b>	constant equacions (5.9-5.13)  ordenada origen recta de calibratge (5.16)	<b><math>m_{eq}</math></b>	nombre de mil·liequivalents
<b><math>K_{i,j}^{pot}</math></b>	constant selectivitat potenciomètrica	<b><math>\mu</math>TAS</b>	microsistemes totals d'anàlisi
<b>KTpCIPB</b>	tetrakis-p-clorofenilborat de potassi	<b>N</b>	nord
<b>LD</b>	límit de detecció	<b>n</b>	número electrons
<b>LD<sub>ap</sub></b>	límit de detecció aparent (5.11-5.12)		número repeticions
<b>LIRL</b>	límit inferior de resposta lineal	<b>NaDS</b>	dodecil sulfat de sodi
<b>LLE</b>	extracció líquid-líquid	<b>NE</b>	nord-est
<b>LOC</b>	<i>lab-on-a-chip</i>	<b>NO</b>	nord-oest
<b>LOV</b>	<i>lab-on-valve</i>	<b>NS</b>	no s'avalua
<b>LTCC</b>	<i>Low Temperature Cofired Ceramics</i>	<b>O</b>	sistema d'adquisició de dades
<b>LSRL</b>	límit superior de resposta lineal		oest
<b>m</b>	metre	<b>OMS</b>	Organització Mundial de la Salut
<b>MEMS</b>	<i>Micro Electro Mechanical Systems</i>	<b>P</b>	pressió
			potenciòmetre (mesura potencial)
			potenciostat (aplica potencial i mesura intensitat)
		<b>Pb IV</b>	tert-butilcalix[4]arè-tetrakis(N,N-dimetiltioacetamida)

<b>PCR</b>	<i>Polimerase Chain Reaction</i>	<b>rpm</b>	revolucions per minut
<b>PAN</b>	1-(2-pirilidazo)-2-naftol	<b>RSD</b>	desviació estàndard relativa ( <i>Relative Standard Deviation</i> )
<b>PANI</b>	polianilines	<b>S</b>	sud
<b>PCB</b>	<i>Printed Circuit Board</i>	<b>SAM</b>	<i>self-assembled monolayer</i>
<b>PDMS</b>	polidimetilsiloxà	<b>SAQ</b>	Servei d'Anàlisi Químic
<b>PEDOT</b>	poli(3,4-etilendioxitiofè)	<b>SASV</b>	redissolució anòdica sostractiva
<b>PI</b>	precipitació ionòfor	<b>SCP</b>	cronoamperometria de redissolució
<b>PM</b>	pes molecular	<b>SE</b>	sud-est
<b>poliHEMA</b>	(poli(2-hidroxiètil de metacrilat	<b>SEM</b>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
<b>POT</b>	poli(3-octiltiofè)	<b>SES</b>	esquemes d'extracció seqüencial ( <i>Sequential Extraction Scheme</i> )
<b>Ppas</b>	Període de pas	<b>SHE</b>	elèctrode de referència estàndard d'hidrogen
<b>Ppot</b>	Pas de potencial	<b>SIA</b>	anàlisis per injecció seqüencial
<b>ppb</b>	parts per bilió ( $\mu\text{g/l}$ )	<b>SMD</b>	<i>Surface Mounted Device</i>
<b>ppm</b>	parts per milió ( $\text{mg/l}$ )	<b>SM&amp;T</b>	<i>Standard, Measurements and Testing Program</i>
<b>ppt</b>	parts per trilió ( $\text{ng/l}$ )	<b>SO</b>	sud-oest
<b>PROFEPA</b>	Procuraduría Federal de Protección al Ambiente	<b>SPE</b>	extracció en fase sòlida ( <i>Solid Phase Extraction</i> )
<b>PU</b>	poliuretà	<b>SSM</b>	<i>Separated Solution Method</i>
<b>PVC</b>	clorur de polivinil	<b>SVOCs</b>	<i>Semi Volatil Organic Compounds</i>
<b>R</b>	constant dels gasos 8.314 J/K·mol) (5.1-5.2, 6.1-6.2)	<b>SW</b>	ona quadrada
	resistència		
<b>RE</b>	elèctrode de referència ( <i>Reference Electrode</i> )		
<b>r, r<sup>2</sup></b>	coeficient de correlació del ajust per mínims quadrats		
	radi elèctrode		

$\delta$	gruix de la capa de difusió (6.1)	$V_{inj}$	volum injecció
<b>T</b>	temperatura absoluta expressada en graus Kelvin	<b>VOCs</b>	<i>Volatile Organic Compounds</i>
$T_{1/2}$	temps de semivida	<b>W</b>	Residus ( <i>Waste</i> )
<b>t</b>	temps t-student	<b>WE</b>	elèctrode de treball ( <i>Working Electrode</i> )
$t_{95\%}$	temps per a què una membrana arribi al 95% de la variació total (5.15)	<b>XPS</b>	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>
<b>TBPP</b>	tetrabenzil pirofosfat	$z_i$	càrrega ió principal
<b>TEHP</b>	fosfat de tris-(2-etilhexil)	$z_j$	càrrega ió interferent
$T_g$	temperatura de transició vítria	<b>z+z-</b>	càrrega del catió i del anió de l'electròlit
<b>THF</b>	tetrahidrofurà	<b>2-NPOE</b>	2-nitrofenil octil èter
<b>THP</b>	<i>Through Hole Plate</i>	<b>2-NDPE</b>	2-nitrodifenil èter
$t_{calc}$	t calculada	$\emptyset$	diàmetre
$t_{mod}$	temps de modulació		
$t_{tab}$	t tabulada		
<b>UAB</b>	Universitat Autònoma de Barcelona		
<b>UMEA</b>	<i>Ultramicroelectrode arrays</i>		
<b>UPD</b>	<i>Under Potential Deposition</i>		
<b>V</b>	vàlvules selectores		
$V_0$	volum mostra problema		
$V_{add}$	volum patró afegit		



Contaminació mediambiental per plom.

Sensors electroquímics com a alternativa a les tècniques de referència per a la monitorització ambiental.

Sistemes automàtics d'anàlisi miniaturitzats.

**A**ctualment, la contaminació ambiental, tant dels sòls com de l'aigua o de l'aire, no és un fet puntual sinó que s'estén en diferents graus per tot el planeta. Fins fa relativament pocs anys, hem aprofitat tots els recursos que la Terra ens proporciona sense preocupar-nos dels efectes d'aquesta explotació desmesurada per tal d'augmentar l'estat del benestar.

Hem agafat aquests recursos, els hem transformat i abocat al medi, tant en forma de fums, a través de xemeneies industrials i de cotxes, com en vertits a l'aigua i als sòls. Els contaminants que es poden trobar al medi natural provenen d'òrgens molt diferents i són molt diversos. Aquests poden ser resultat de residus industrials, domèstics o, entre d'altres, d'activitats agrícoles i ramaderes. Un cop el contaminant entra al medi, aquest es pot dispersar propagant la contaminació a altres medis. Aquesta contaminació acostuma anar lligada a les activitats que allí s'hi realitzen, al nombre de la població, amb el desenvolupament tecnològic del país i, en gran mesura, a la legislació existent. La creixent industrialització ens condueix a la generació de nous compostos difícilment biodegradables. Alguns dels principals contaminants són els productes derivats del petroli, fertilitzants, pesticides, isòtops radioactius i metalls pesants entre d'altres. Aquests últims són uns dels que major preocupació mediambiental generen degut al seu caràcter tòxic, persistent i bioacumulatiu. A més, alguns d'ells, com ara el plom, analit central d'aquesta memòria, tenen un ampli ús i, per tant, es poden trobar en quantitats considerables.

Fa relativament pocs anys, la contaminació de les aigües provocada pels vertits industrials i domèstics, la infertilitat dels sòls i l'augment de malalties respiratòries i cancerígenes en la població, van fer sorgir els corrents ecologistes actuals, més responsables amb el medi ambient. El grau evident de pol·lució, junt amb el major coneixement dels seus efectes adversos per a la salut, ha generat una major preocupació social. Aquesta major preocupació ha forçat a les administracions competents a la promulgació de lleis més restrictives per limitar els abocaments industrials, ramaders i agrícoles, i per mantenir la qualitat de l'aire, l'aigua i el sòl.

A més, els avenços científics i tècnics han impulsat el desenvolupament d'una nova instrumentació per a controlar els efectes negatius de la contaminació, tant a la salut com al medi ambient. Aquesta nova instrumentació constitueix una alternativa als mètodes d'anàlisi de referència que, tot i proporcionar una elevada selectivitat i sensibilitat, només són operatius al laboratori. L'objectiu d'aquesta instrumentació alternativa és la monitorització continua dels contaminants en diversos punts del procés industrial, a l'aigua que consumim o a l'aire de zones urbanes, per mitjà d'equips que proporcionin una resposta ràpida, siguin portables, robustos i de baix cost. Aquesta nova instrumentació pretén donar informació del contaminant en qüestió per prendre les mesures correctives pertinents amb el menor temps possible, limitant així l'afectació de la contaminació tant al medi com als éssers vius en general. L'obtenció d'aquesta nova instrumentació passa per la integració de les operacions unitàries del procés analític, dotant de connectivitat a les diferents etapes d'aquest procés. D'aquesta manera es minimitza la intervenció humana, els costos, les dimensions, el temps d'anàlisi i la necessitat de mà d'obra especialitzada. Una manera flexible i senzilla de dotar de connectivitat (total o parcial) a les operacions unitàries és mitjançant els sistemes de flux en continu. Aquests permeten, entre altres, la integració d'etapes de preconcentració i de tècniques de detecció, obtenint-se sistemes totals d'anàlisi (TAS). No obstant, aquests sistemes clàssics presenten alguns inconvenients com una gran complexitat instrumental, un elevat consum de reactius i una reduïda portabilitat. Aquestes desavantatges poden ser solventades amb la miniaturització dels analitzadors, donant lloc a microsisemes totals d'anàlisi ( $\mu$ -TAS), dels quals Manz en va ser el pioner a la dècada dels 90.<sup>1</sup>

---

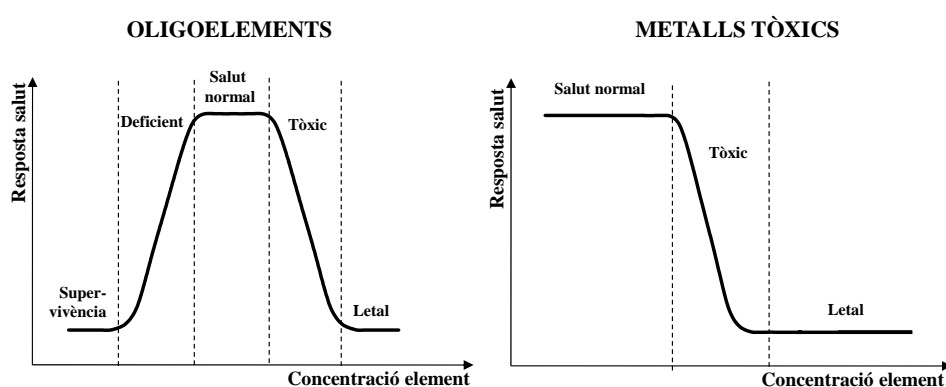
<sup>1</sup> Manz, A.; Graber, N.; Widmer, H.M.; *Sens. Actuators B-Chem*, **1990**, 1, 244.

## 1.1 CONTAMINACIÓ AMBIENTAL PER PLOM

Es considera metall pesant aquell element que té una densitat igual o superior a  $5 \text{ gr/cm}^3$  quan està en forma elemental o que el seu nombre atòmic és major de 20 (excloent els alcalins i els alcalinoterris). La seva presència en l'escorça terrestre és inferior al 0.1%. Hi ha altres elements químics, que encara que són metalls lleugers o no metalls, es poden englobar en la mateixa categoria per tenir orígens i comportament similars, com ara el As, el Ba i el Se.<sup>2</sup> Entre els metalls pesants potencialment tòxics es poden diferenciar els:

- **Oligoelements** o micronutrients: aquests són requerits en petites quantitats, normalment a nivell de traces, i són essencials per als organismes per a tancar el seu cicle vital. No obstant, aquests esdevenen tòxics quan es supera un cert valor límit i són principalment el As, el Co, el Cr, el Cu, el Mo, el Mn, el Ni, el Se i el Zn.
- Metalls pesants **sense funció biològica coneguda** on la presència en organismes vius condueix a disfuncions del sistema biològic. Són altament tòxics i tendeixen a acumular-se als organismes. Bàsicament són el Cd, el Hg, el Pb, el Si i el Bi.

La corba de la figura 1.1. no suggereix que a baixes concentracions l'element tòxic sigui essencial, només que no sembla que tingui efectes adversos obvis. Hi ha un gran debat sobre quins nivells són els que es consideren adversos però la situació canvia contínuament a mesura que la sensibilitat de les mesures augmenta i poden ser reconeguts efectes a més baixes concentracions.



**Figura 1.1.**  
Comparació de la resposta en la salut en funció de la concentració dels oligoelements i dels metalls tòxics.

<sup>2</sup> Pérez, G.; *Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados*. Tesis Doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, **2005**.



El mercuri i el plom són coneguts i aïllats des de temps remots degut a les baixes temperatures necessàries per a la reducció dels seus òxids amb carbó. Durant la història de la humanitat, metalls pesants com el plom han estat àmpliament utilitzats per a múltiples propòsits degut a les seves propietats intrínseques com ser dúctil, mal·leable i amb un baix punt de fusió (327.5 °C). En l'actualitat, es coneix millor la seva toxicitat i durant els últims anys s'ha anat eliminant aquest metall de la vida quotidiana. Tot i això, la contaminació per aquest metall és manifesta encara en molts llocs i es pot trobar la seva presència en l'aigua, en els sòls i en l'aire.

### 1.1.1 Fonts de contaminació

El plom existent al medi natural pot provenir tant de fonts naturals (o endògenes) com antropogèniques (o exògenes).

Les fonts naturals provenen de l'erosió dels sòls que contenen aquest metall. No obstant, la concentració en què es poden trobar procedents d'aquesta via rarament arriba a ser tòxica per als éssers vius. Aquesta erosió pot ser més accentuada en sòls àcids i climes humits on la meteorització del sòl és més acusada.<sup>3</sup> Es coneixen uns 200 tipus diferents de minerals de plom però només tres tenen una importància significativa. Aquest són la galena (PbS), la cerussita (PbCO<sub>3</sub>) i l'anglesita (PbSO<sub>4</sub>). D'aquests, la galena és el que s'empra per a l'extracció del plom.<sup>4</sup> Una altra via d'emissió natural del plom són les erupcions volcàniques.

No obstant, les fonts antropogèniques són en diferència les fonts d'emissió més grans de plom<sup>5</sup> ja que aquest s'ha emprat i encara es continua emprant per a múltiples aplicacions industrials.

Un paràmetre que caracteritza l'aportació antropogènica dels metalls és l'índex tecnofilic (I<sub>T</sub>).<sup>6</sup> Aquest concepte fa referència a la contribució

---

<sup>3</sup> Curso de edafología. Universidad de Granada en línea (<http://edafología.ugr.es>) (21/12/2009).

<sup>4</sup> Fergusson, J.E.; *The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*; Pergamon Press, Oxford, **1990**.

<sup>5</sup> Nriagu, J.O.; Pacnya, J.M.; *Nature*, **1988**, 333, 134.

<sup>6</sup> Föstner, U.; *Changing metal cycles and human health*; Ed. Springer Verlag, Heidelberg, **1984**.

antropogènica ( $C_A$ ) comparada amb la concentració del metall en medis naturals ( $C_N$ ) expressat per la fórmula 1.1.

$$I_T = \frac{C_A}{C_N} \quad (1.1)$$

A la taula 1.1. es mostra aquest índex en ordre creixent per a diferents metalls pesants. En aquesta es pot veure que el plom és un dels metalls amb un índex tecnofílic més elevat.

Metall	Mn	Fe	Ni	Cr	Zn	Cu	Ag	Hg	Pb	Au	Cd
	1	= 1	< 2	< 4	< 10	< 20	= 20	< 30	= 30	< 60	< 140

**Taula 1.1.**  
Índex tecnofílic en ordre creixent per a una sèrie de metalls pesants.

D'altra banda, podem dividir les fonts de contaminació de plom antropogèniques, i en general de tots els contaminants, en primàries o secundàries, en funció de si s'addicionen directament al medi o són conseqüència de qualsevol altra activitat propera. Així, la utilització de fertilitzants i pesticides, que poden contenir plom i altres metalls en la seva composició, es considera una font primària mentre que la contaminació provinent de fonderies o activitats mineres es considera secundària.

### 1.1.2 Usos i contaminació d'origen antropogènic

Alguns exemples de l'ús del plom es remunten a l'època del egipcis on l'utilitzaven per a pintar-se al voltant dels ulls. També està descrit el seu ús als Jardins Penjants de Babilònia (segle VI a. C.). La civilització que més contacte va tenir amb el plom van ser els Romans. Aquests l'empraven en els conductes de l'aigua i com a material per a utensilis de cuina. Es creu que l'enverinament per plom dels líders romans va contribuir a la caiguda del gran Imperi Romà. Durant l'època medieval i períodes posteriors s'afegia plom al vi per tal de millorar el gust i matar els bacteris.<sup>4</sup>

El consum de plom es va incrementar dramàticament, especialment des de la dècada dels 40 a la dels 70 del segle XX. La indústria de l'automòbil consumia una gran quantitat de plom, tant per a bateries de cotxes com per a additiu per a la benzina (tetraetilplom i tetrametilplom).

Per altra banda, el plom té una sèrie de propietats com resistència a la corrosió, baix punt de fusió i absorció del so, de la radiació i de la radioactivitat. Totes aquestes propietats l'han fet molt útil per a la indústria de la construcció.

També s'ha emprat per a la fabricació de canonades d'aigua i encara es possible trobar-ne en cases antigues. També s'ha emprat per a revestiment de cables, per a munició i com a escuts per a la protecció d'energies d'alta radiació.

El plom també s'utilitza com aliatge de baix punt de fusió per a soldadures. Actualment, aquests aliatges ja no s'utilitzen en llaunes d'aliments.<sup>7</sup> Un altre ús en recessió del plom és en pintures. Les pintures de plom tenen bones propietats com a material de recobriment i anticorrosiu. Alguns compostos de plom s'han usat com a pintura resistent a l'oxidació, com a pigment groc per a marcar carreteres i per a pintar sobre ferro galvanitzat. Degut a les altes concentracions de plom en els films de pintura seca és necessari assegurar que les pintures no són utilitzades on infants puguin consumir-les. Desafortunadament, aquesta no és una situació del passat i encara hi ha pintures de plom en moltes cases, sobretot de l'Amèrica Llatina i el Carib. Fins i tot, alguns pigments de plom s'han usat per a colorejar dibuixos en revistes i llibres infantils.

El plom també s'empra per a la fabricació de vidriats de ceràmica, vidres, joguines i finestres i com a estabilitzant de PVC. També s'empra durant el refinat del petroli per eliminar el sulfur. Altres usos que s'han donat a aquest metall és en insecticides però la seva utilització es troba en recessió. També s'ha emprat l'acetat de plom en mescles per enfosquir els cabells.

El gran nombre d'usos que s'ha donat al plom ha fet que aquest es trobi present al medi ambient, amb els conseqüents perills per a la salut. No obstant, la toxicitat d'un metall no bé regida només per la seva presència al medi, entès com a quantitat de metall total. La forma química en la que es troba, és a dir, la seva especiació, marcarà el seu grau de bioaccessibilitat i, per tant, el possible grau d'afectació per als sistemes biològics. L'annex A recull més informació respecte la química del plom i als cicles biogeoquímics d'aquest.

Els efectes adversos per a la salut causats pel plom (§ Annex A), principalment per als nens, la població ocupacionalment exposada o per a la població que viu prop de foneries o àrees mineres, són greus i molt diversos depenent del grau d'exposició a aquest metall. Tot i què el plom no és el metall pesant més tòxic, la seva ampla utilització ha fet que es trobi més freqüentment en el medi ambient que altres metalls com el Hg o el Cd.

---

<sup>7</sup> Finkelman, J.; *Env. Health Pres.*, **1996**, 104, 1.

D'aquí, la importància del controlar la seva presència en mostres mediambientals

## 1.2 ANÀLISIS DE PLOM EN MOSTRES MEDIAMBIENTAL

### 1.2.1 Mètodes de referència

Les tècniques espectroscòpiques són les més emprades per a la determinació de plom en mostres mediambientals i se les considera mètodes de referència. En concret, s'utilitzen les basades en fenòmens d'absorció o d'emissió atòmica.

D'entre aquestes tècniques podem distingir les següents:

- Espectrometria d'absorció atòmica per atomització de flama (**F-AAS**): aquesta tècnica és simple, lliure d'interferències i permet assolir límits de detecció de 1 ppb.
- Espectrometria d'absorció atòmica usant com atomitzador un forn de grafit (**GF-AAS**): aquesta tècnica és selectiva, necessita menors volums de mostra i permet baixar el límit de detecció (de l'ordre de 0.01 ppb).
- Espectrometria d'emissió atòmica amb detecció òptica utilitzant un plasma **acoblat** inductivament com a font de ionització (**ICP-OES**): permet la determinació simultània de 60 elements amb un temps d'anàlisi molt curt. El seu límit de detecció està al voltant de 0.1 ppb, no obstant, el seu cost econòmic és important.
- Plasma acoblat inductivament amb un detector d'espectrometria de masses (**ICP-MS**): aquesta tècnica és la més sensible de totes i permet assolir límits de detecció de 1 ppt.

Per complir les legislacions vigents i cobrir la gran demanda d'informació que reclama la societat, resulta necessari disposar d'equips robustos, portàtils i econòmicament assequibles que proporcionin informació pràcticament en temps real. Les tècniques d'espectroscòpia atòmica, tot i les avantatges que proporcionen, com fiabilitat dels resultats, elevada selectivitat i baix límit de detecció, són només operatives en ambients controlats, sota la supervisió de mà d'obra especialitzada i no són capaces de proporcionar informació *in situ* ni en temps real.

Una altra desavantatge d'aquestes tècniques és que, en general, la informació que proporcionen és sobre la concentració total del metall i, per tant, no subministren informació de la toxicitat real del contaminant en qüestió que depèn moltes vegades del seu estat d'oxidació (o especiació).<sup>8</sup>

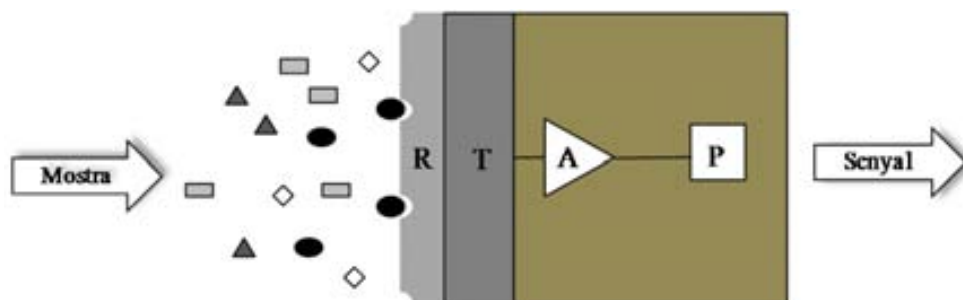
Tots aquests fets han fomentat el desenvolupament d'una instrumentació alternativa als mètodes d'anàlisi de referència per a la monitorització continua, *in situ* i *on line*, dels contaminants mediambientals que pugui inclús discernir les diferents formes en les que es troba present l'element.

Durant els últims anys, els sensors químics han estat molt estudiats ja que són potencials candidats per a la monitorització de contaminants ambientals. Aquest fet queda plasmat en el gran nombre de literatura que es pot trobar al respecte.<sup>9</sup>

## 1.2.2 Sensors químics

Un sensor químic es pot definir com un dispositiu robust, portàtil i fàcil d'utilitzar que proporciona informació continua sobre l'analit d'interès al medi. Idealment, un sensor químic proporciona un tipus de resposta que està directament relacionada amb la quantitat d'una espècie química específica. Podem distingir dues parts que constitueixen un sensor químic: un element de reconeixement, que interacciona selectivament amb un determinat analit de la mostra, i un transductor que transforma la resposta a un senyal mesurable normalment de domini elèctric.<sup>10</sup> Aquestes dues parts es poden trobar físicament separades o integrades en el transductor pròpiament dit (veure figura 1.2.).

**Figura 1.2.** Diagrama esquemàtic del funcionament d'un sensor químic (R-receptor o sistema de reconeixement, T-transductor, A-amplificador del senyal i P-processador del senyal).



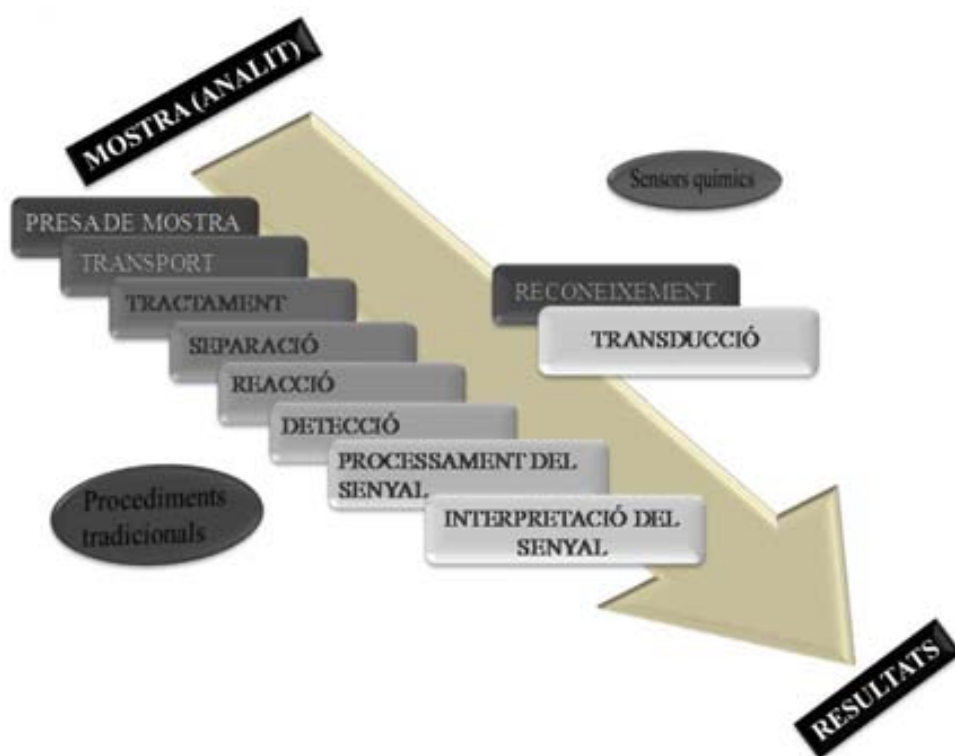
<sup>8</sup> Mikkelsen, Ø.; Strasunskiene, K.; Skogvold, S.; *et al.*; *Electroanalysis*, **2007**, 19, 2085.

<sup>9</sup> Bakker, E.; Qin, Y.; *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 3965.

<sup>10</sup> Stradiotto, N.R.; Yamanaka, H.; Zanoni, M.V.B.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14(2), 159.

L'element de reconeixement, ja sigui sintètic (quimiosensors) o biològic (biosensors), ha de permetre la generació d'un senyal primari relacionat amb la concentració de l'analít. Posteriorment, l'element de transducció s'encarrega de transformar el senyal de reconeixement primari en un senyal secundari fàcilment mesurable. La informació transmesa per aquest senyal serà del tipus quantitatiu, ja que la magnitud de la mateixa podrà ser relacionada amb la concentració o l'activitat de l'espècie reconeguda en l'etapa prèvia.

Els sensors químics, a més de proporcionar una resposta ràpida, ser econòmics i suficientment selectius, també són idealment capaços de simplificar dràsticament les etapes del procediment analític, reduint-les al reconeixement selectiu de l'analít i la transducció del senyal generat per aquest reconeixement (veure figura 1.3.).



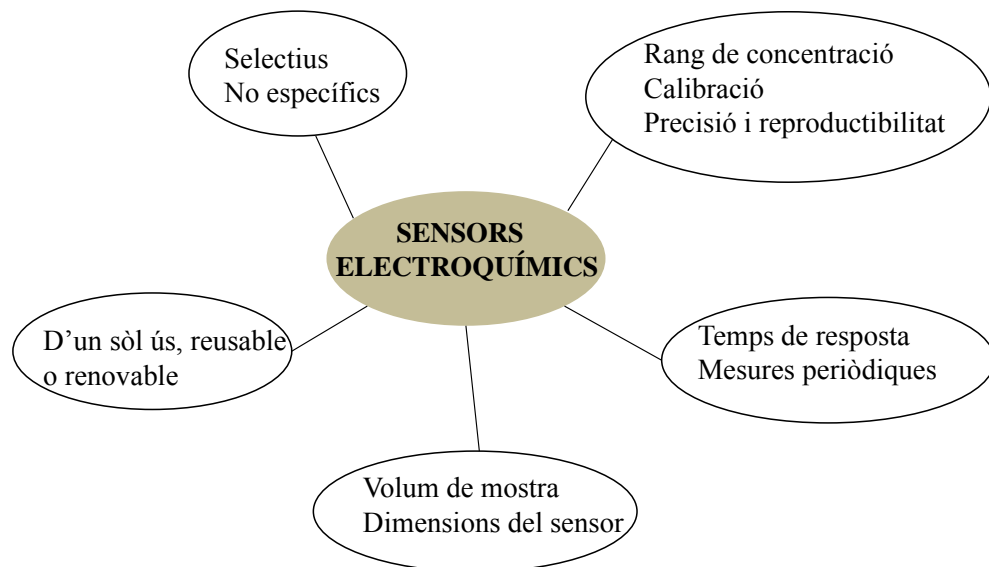
**Figura 1.3.** Integració del procés analític. **A:** Etapes del procés quan s'empren procediments tradicionals. **B:** Etapes procés analític quan s'empren sensors químics.

Els sensors químics també ofereixen la possibilitat de realitzar mesures *in situ* i *on line*. D'aquesta manera es pot evitar l'etapa de presa de mostra, el transport i l'emmagatzematge d'aquesta, reduint temps i costos. Així, amb les mesures *in situ* s'eviten errors deguts a la contaminació de la mostra, pèrdues d'analít (per exemple adsorció en el recipient de mostra) o canvis

en la concentració d'aquest per alteració dels equilibris en què participa (àcid-base, solubilitat, etc.) durant el transport o l'emmagatzematge.<sup>11</sup>

A més, el fet que els sensors químics siguin selectius, encara que no específics, fa que molts cops el pretractament de la mostra i la separació siguin passos innecessaris o es redueixin dràsticament. En el cas que aquests passos fossin necessaris, hi ha una ampla varietat de tècniques, com l'extracció en fase sòlida, que es poden integrar *on line* amb els sensors.

D'altra banda, els sensors químics es poden classificar segons el senyal primari que generen com a elèctrics, òptics, màssics o tèrmics i estan dissenyats per a detectar i respondre a un analit tant en l'estat sòlid, líquid com gasós.<sup>12</sup> Comparats amb els sensors òptics, màssics i tèrmics, els sensors electroquímics són especialment atractius degut a la seva simplicitat experimental i baix cost. Aquests sensors han assolit un estadi comercial i es poden emprar per un gran nombre d'aplicacions en àmbits diversos com el clínic, industrial, mediambiental i agrícola. A la figura 1.4. es resumeixen alguns dels paràmetres que defineixen la qualitat analítica dels sensors electroquímics.



**Figura 1.4.**  
Aspectes importants per a escollir els sensors electroquímics per a la monitorització ambiental.

<sup>11</sup> Wang, J.; Tian, B.; Lu, J.; *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 385, 429.

<sup>12</sup> Alegret, S.; del Valle, M.; Merkoçi, A.; *Sensores electroquímicos*, Servei de publicacions UAB, Bellaterra, **2004**.

Hi ha tres tipus de sensors electroquímics els quals ofereixen diferents graus de selectivitat:<sup>13</sup>

- **Conductimètrics:** Mesuren el contingut iònic a través de la mesura de la resistència de la dissolució. Aquests sensors són inespecífics i poden ser útils en situacions on es vol assegurar que la concentració total d'ions està per sota del màxim nivell permisible.
- **Potenciomètrics:** En aquests sensors s'estableix un equilibri local en la interfície de l'elèctrode indicador i es mesura la diferència de potencial respecte un elèctrode de referència usant un voltímetre d'alta impedància. Si l'elèctrode indicador és un material redox inert, com el platí, el potencial mesurat és un potencial mixt que és funció de totes les espècies presents en dissolució i de la seva concentració. En canvi, si s'escull acuradament el material de l'elèctrode, com en el cas dels elèctrodes selectius de ions (ESIs), es genera una variació del potencial de membrana que depèn de la concentració de l'analit a la dissolució. Així, es pot selectivitzar la resposta del dispositiu observant-se una interferència mínima dels altres ions.
- **Voltamperomètrics:** Aquests sensors mesuren la corrent generada quan s'oxida o es redueix una espècie electroactiva en funció del potencial aplicat. Seleccionant el material de l'elèctrode i el potencial aplicat s'aconsegueix fer selectiva la resposta ja que certes espècies no reaccionen amb determinats materials i a segons quin potencial aplicat.

Els sensors electroquímics ofereixen la possibilitat d'obtenir resultats en temps real (o quasi) utilitzant un control computeritzat i sistemes de flux en continu per a la monitorització *on line*. A més, és possible la seva miniaturització i implementació en una instrumentació portable, alimentada per bateries, la qual és operatiu fora del laboratori. La miniaturització dels sensors electroquímics es tractarà amb més detall als capítols 5 i 6 de la present memòria.

Una altra avantatge dels sensors electroquímics és que es caracteritzen per donar informació de l'ió lliure i de la seva activitat (i no del contingut total d'aquest). D'aquesta manera proporcionen major informació sobre la bioaccessibilitat de l'analit d'interès.

No obstant, el seu principal desavantatge per al seu ús en la monitorització en continu és l'enverinament de la superfície de l'elèctrode degut a

---

<sup>13</sup> Brett, C.M.A.; *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73(12), 1969.



L'adsorció de substàncies o per la presència d'altres elements que degraden la superfície de l'elèctrode. Per minimitzar aquest problema s'han desenvolupat estratègies com ara el recobriment de la superfície amb membranes que eviten l'adsorció de substàncies indesitjades, la modificació de la superfície o la utilització d'elèctrodes d'un sòl ús fabricats massivament amb les tecnologies *thick i thin film* (§ 1.3.1.3).

D'altra banda, degut al fet que les mesures en camp mai no poden ser tan acurades com aquelles realitzades en un laboratori (molts factors poden influenciar en la resposta i la poden fer canviar amb el temps) per a alguns propòsits, com per exemple el mediambiental, és millor considerar aquests sensors com de diagnòstic o com a mètodes de cribatge. És a dir, que proporcionen una informació qualitativa més que quantitativa.

### 1.2.3 Mètodes de cribatge

La informació és un aspecte clau a la societat, l'economia, la ciència i la tecnologia ("La informació és poder"). Així, la informació (bio)química d'objectes o sistemes pot ser considerada com una part important de la informació que es necessita per prendre decisions ben fundades i oportunes.

Els laboratoris analítics reben i rebran cada cop un major nombre de mostres per analitzar i l'ús de les aproximacions clàssiques esdevindrà obsoleta durant els pròxims anys. Per tant, s'han de buscar noves maneres d'obtenir informació (bio)química consistent amb la demanda d'informació creixent.

Els principals objectius de la Química Analítica són aconseguir informació metrològica d'alta qualitat (traçabilitat, precisió, exactitud, sensibilitat i selectivitat) i proporcionar la informació que necessita el client per a un problema analític determinat a un cost assequible. No obstant, entre aquests dos objectius principals sorgeixen punts de fricció.

El primer conflicte sorgeix entre obtenir informació metrològica de qualitat i la productivitat d'aquesta informació. A més, ha d'haver coherència entre la informació que es proporciona i la que es necessita com també coincidència entre la informació proporcionada i la de referència. Així, que un repte permanent de la Química Analítica és transformar aquests conflictes en un compromís de qualitat entre la metrologia i la solució del problema analític concret.

L'obtenció d'informació metrològica de qualitat acostuma a estar relacionada amb tècniques sofisticades que requereixen d'una forta inversió en instrumentació i la necessitat de mà d'obra especialitzada. Els resultats que s'obtenen amb aquestes tècniques de referència són resultats quantitius convencionals amb una llarga llista d'analits amb els seus intervals d'error associat ( $R \pm E$ ). Aquesta forma d'expressar la informació analítica és la més freqüent i la més àmpliament acceptada.<sup>14</sup>

No obstant, des del punt de vista pràctic i per a satisfer les necessitats del client, és necessiten noves estratègies analítiques que siguin capaces de proporcionar ràpidament informació, per exemple, mitjançant la simplificació del procés analític. A més, s'ha de donar només la informació que el client necessita per aquell problema analític concret i de forma entenedible, a un cost assequible i amb concordança entre la informació proporcionada i aquella que s'obtidria per un mètode de referència. Aquestes noves estratègies analítiques se les anomena d'avantguarda (*vanguard*)<sup>15</sup> i els mètodes de cribatge (*screening*) en són un exemple.

El concepte de mètode de cribatge ha estat definit per la Comunitat Europea com "l'avaluació de la presència o absència d'un o més analits a la mostra degut a les seves propietats físiques o químiques"<sup>16</sup>. Per tant, els resultats obtinguts amb els mètodes de cribatge poden ser binaris: presència/absència o sí/no, podent donar informació més útil i entenedora al client. És a dir, més adaptada a les necessitats del món actual.

---

<sup>14</sup> Valcárcel, M.; Simonet, B.M.; *Trends Anal. Chem.*, **2008**, 27(5), 491.

<sup>15</sup> Valcárcel, M.; Cárdenas, S.; *Trends Anal. Chem.*, **2005**, 24(1), 67.

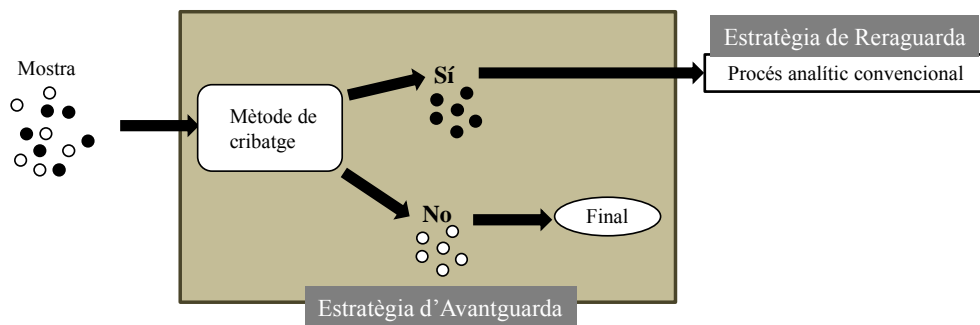
<sup>16</sup> 657/EC: Decisió de la comissió del 12 d'agost del 2002 en aplicació de la directiva del consell 96723/EC en quant al funcionament dels mètodes analítics i la interpretació dels resultats.

Els principals objectius dels mètodes de cribatge són:<sup>17</sup>

- Proporcionar una resposta ràpida i fiable de la propietat de la mostra que es busca per tal d'obtenir la informació requerida (per exemple, evitar el processament d'un gran nombre de mostres, poder prendre decisions ràpidament i/o obtenir informació global de la substància tòxica o contaminant).
- Minimitzar les operacions preliminars dels processos analítics convencionals, que normalment són tediosos i requereixen molt de temps i recursos.
- Minimitzar la necessitat d'instrumentació permanent amb alts preus de compra i de manteniment. Aquesta instrumentació només s'hauria d'emprar en els casos que els mètodes de cribatge donessin positiu i per validar de forma puntual la qualitat de la informació proporcionada pel mètode de cribatge. A aquesta estratègia se l'anomena de reraguarda (*rearguard*) (veure figura 1.5.).

**Figura 1.5.**

Esquema del sistema de cribatge d'una mostra. El punt negre representa mostres que contenen una quantitat límit, el punt blanc les mostres que es troben per sota del límit permès.



Com sovint passa en moltes disciplines no hi ha una classificació general acceptada dels mètodes de cribatge. Trullols *et al.* classifiquen els mètodes qualitius basats en:<sup>18</sup>

- **Detecció sensorial:** Aquests mètodes es basen en la reacció de l'analit d'interès de la mostra amb un reactiu específic. La magnitud d'aquesta resposta pot ser relacionada directa o indirectament amb la concentració de l'analit mitjançant una inspecció visual. Un exemple il·lustratiu d'aquest tipus de detecció és la que s'empra als controls de tràfic per a comprovar si el conductor ha consumit estupefaents. Aquests tests donen

<sup>17</sup> Valcárcel, M.; Cárdenas, S.; Gallego, M.; *Trends Anal. Chem.*, **1999**, 18(11), 685.

<sup>18</sup> Trullols, E.; Ruisánchez, I.; Rius, F.X.; *Trends Anal. Chem.*, **2004**, 23(2), 137.

colors diferents en funció del tipus de droga i la intensitat en la coloració proporciona una idea de la concentració. Si aquest test dóna positiu es realitzen anàlisis amb mètodes de referència per identificar i quantificar les substàncies en sang.

- **Detecció instrumental:** En molts de casos, les mesures que es realitzen són d'absorbància encara que es pot emprar qualsevol principi instrumental, com els sensors electroquímics. La decisió final es pren comparant la resposta de l'analit de la mostra amb una mostra de referència de concentració coneguda. Aquests mètodes enlloc de treballar en el domini de la concentració treballen en el domini de la resposta. Llavors, aquesta resposta instrumental es converteix a una resposta binària del tipus sí/no. Aquests mètodes també es poden emprar per a quantificar en certa manera l'analit de la mostra.

Un altre mètode de cribatge són els índex totals. Aquesta mesura descriu un grup de compostos químics o bioquímics de naturalesa similar i/o comportament operacional similar. La informació que proporcionen aquests índexs és consistent en un 50-70% amb la composició real de la mostra i resulta útil per a prendre decisions amb rapidesa, tot emprant eines analítiques econòmicament més assequibles. Hi ha una gran varietat d'índex totals que es poden classificar seguint diversos criteris. Una d'aquestes classificacions es basa en:<sup>19</sup>

- **Estructures químiques similars:** els índexs totals poden ser proporcionats per a una família de substàncies d'estructura similar, per la seva naturalesa orgànica o inorgànica, (hidrocarburs poliaromàtics o metalls pesants). Com a exemple de mètodes de cribatge basats en aquest criteri es pot citar un analitzador de tensoactius (aniònic i no iònics) desenvolupat al Grup de Recerca.<sup>20</sup> Els índex totals també poden ser proporcionats per a diferents compostos formats per un element concret (especiació)<sup>21</sup> o per famílies que comprenen els precursors i els derivats d'una substància (especialment rellevant en estudis de degradació).<sup>22</sup>

<sup>19</sup> Baena, J.R.; Valcárcel, M.; *Trends Anal. Chem.*, **2003**, 22(10), 641.

<sup>20</sup> Martínez-Barrachina, S.; *Desenvolupament d'analitzadors de tensoactius aniònics i no iònics per l'aplicació mediambiental*. Tesis doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, **2002**.

<sup>21</sup> Onyatta, J.O.; Huang, P.M.; *Geoderma*, **1999**, 91(1-2), 87.

<sup>22</sup> Bastida, F.; Moreno, J.L.; García Izquierdo, C.; *Soil Biology and Biochemistry*, **2006**, 38(12), 3463.

- **Comportament operacional similar:** compostos amb diferent estructura química o bioquímica també es poden definir com a índex total quan tenen propietats físico-químiques similars i/o produeixen el mateix efecte en el marc del problema analític sota estudi (índex de toxicitat).<sup>23</sup>

A la classificació anterior un tipus de mètode no exclou un altre ja que, de fet, hi pot haver moltes relacions entre ells. Els compostos amb estructura o naturalesa similar sovint tenen característiques físico-químiques similars i el seu impacte al sistema també és comparable (metalls pesants/toxicitat).

Així, enlloc de presentar una llarga llista de contaminants presents a la mostra es pot donar un índex total, essent aquesta una informació que l'analista pot donar al client de forma més entenedible i apta per a solucionar el problema.

Els mètodes de cribatge, ja proporcionin informació de tipus binari o d'índex total, són sistemes a tenir en compte degut a què són ràpids i fiables i permeten obtenir la informació que realment es necessita.

Per al disseny i desenvolupament de sistemes de cribatge, les característiques intrínseques dels sistemes de flux en continu els fan especialment adients. Aquests permeten simplificar la realització de les operacions preliminars de la metodologia analítica mitjançant la interconnexió de etapes i la seva automatització i miniaturització. A més, aquests sistemes són barats, versàtils, proporcionen una elevada velocitat d'anàlisi i minimitzen els errors de l'operador.

#### 1.2.4 Automatització del procés analític

El concepte de sistemes de flux en continu, en concret de l'anàlisi per injecció en flux (FIA), va ser introduït l'any 1975 per Ruzicka *et al.* i va produir un gran impacte en els procediments analítics moderns. Així, a mitjans del 2006 es van publicar més de 16.500 articles que utilitzaven sistemes de flux. La raó d'aquest èxit és que aquests són capaços d'executar de forma automatitzada procediments complexos o, fins i tot, impossibles de realitzar amb els mètodes discontinus tradicionals.<sup>24</sup>

---

<sup>23</sup> Luan, J.; Li, A.; Su, T.; *et al.*; *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 166(2-3), 1109.

<sup>24</sup> Hansen, E.H.; Miró, M.; *Trends Anal. Chem.*, **2006**, 26(1), 18.

Els sistemes FIA van ser la primera generació dels sistemes de flux en continu no segmentat. El principi en què es basa la tècnica FIA d'acord amb els seus autors queda recollit en la següent definició:<sup>25</sup> “La tècnica FIA té com a base la injecció d'una mostra líquida dintre d'un canal continu i no segmentat d'una dissolució líquida portadora apropiada. La mostra injectada forma un segment o zona, que es transportada fins al detector, on contínuament es registra l'absorbància, el canvi de potencial o qualsevol altre paràmetre físic mesurable que canviï al moment de passar la mostra pel detector muntat en una cel·la de flux”. Aquesta tècnica proporciona una línia base que s'utilitza com a referència per verificar l'estabilitat del sistema instrumental. Això permet reduir el nombre de calibratges i la replicació de mostres, augmentant així velocitat d'anàlisi. A més, és versàtil (fàcilment modificable per a les noves situacions), econòmic i permet la integració no només del sistema de detecció sinó també d'etapes de pretractament de la mostra, tot aconseguint la automatització del procés i disminuint els errors deguts al factor humà. Tots aquests avantatges han fet que sorgissin noves generacions de sistemes d'injecció en flux. Així, als anys 90 va sorgir la segona generació anomenada “anàlisi per injecció seqüencial (SIA)”. A l'any 2000 va aparèixer una nova generació de la tècnica FIA anomenat *lab-on-valve* (LOV) on s'aconsegueix una major miniaturització del sistema.<sup>26</sup>

L'última generació de sistema FIA han estat els  $\mu$ -TAS. Aquests sistemes són molts cops sistemes FIA miniaturitzats els quals integren plataformes microfluídiques que serveixen de suport per a l'automatització de totes les etapes del procediment analític. La miniaturització dels components que conformen un sistema de flux permet que aquestes sistemes es comportin com un sensor.<sup>27</sup>

Exemples i aplicacions d'aquests microsistemes es veuran en aquest treball (§ 5 i 6).

El muntatge experimental per a realitzar anàlisi d'injecció en flux consta d'un sistema de propulsió que s'encarrega d'impulsar els diferents fluids fins al detector. També consta d'un sistema d'injecció (vàlvules) que s'utilitza per a introduir periòdicament, de forma precisa i exacta, un petit

---

<sup>25</sup> Ruzicka, J.; Hansen, E.H.; *Flow Injection Analysis*; John Willey & Sons, Inc., **1981**.

<sup>26</sup> Gómez, V.; Callao M.P.; *Trends Anal. Chem.*, **2007**, 26(8), 767.

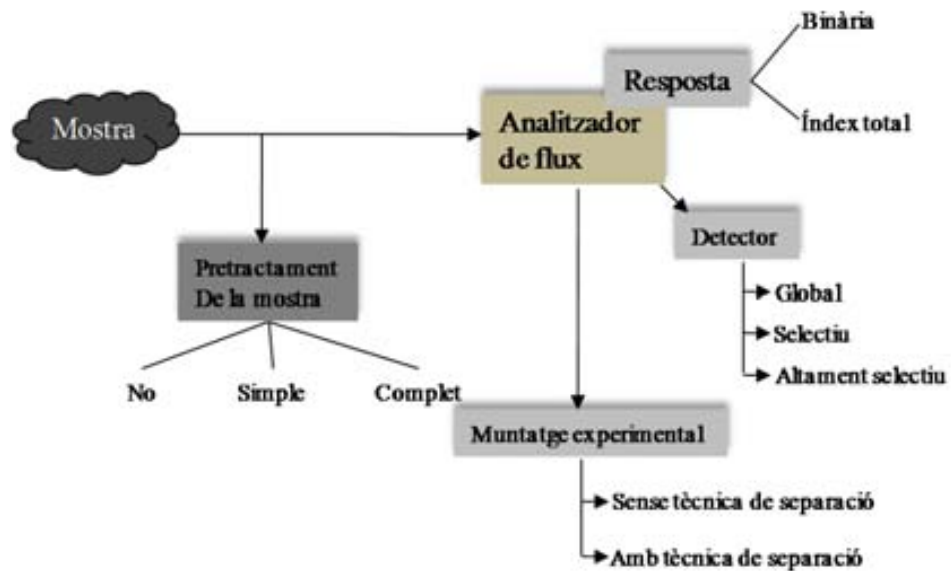
<sup>27</sup> Reyes, D.R.; Iossifidis, D.; Aureau, P.-A.; *et al.*; *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 2623.

volum de mostra en el si de la dissolució portadora. Un altre component és el sistema de distribució i gestió de fluids, normalment tubs de tefló, tot i que més recentment i degut a les avantatges de la miniaturització, també s'empren altres sistemes, com ara les plataformes microfluídiques obtingudes amb diferents tecnologies de microfabricació (§ Annex B).

Finalment, hi ha el sistema de detecció. El pas de la mostra pel detector genera un senyal transitori en forma de pic i l'alçada d'aquest és proporcional a la quantitat d'analit. Així, introduint mostres de concentració coneguda es pot relacionar matemàticament el senyal amb la concentració (corba de calibratge). En l'actualitat, els sistemes estan controlats a través d'un ordinador, millorant la capacitat de manipulació i l'adquisició de les dades.

Els sistemes de flux emprats en els mètodes de cribatge es poden dividir en:<sup>28</sup>

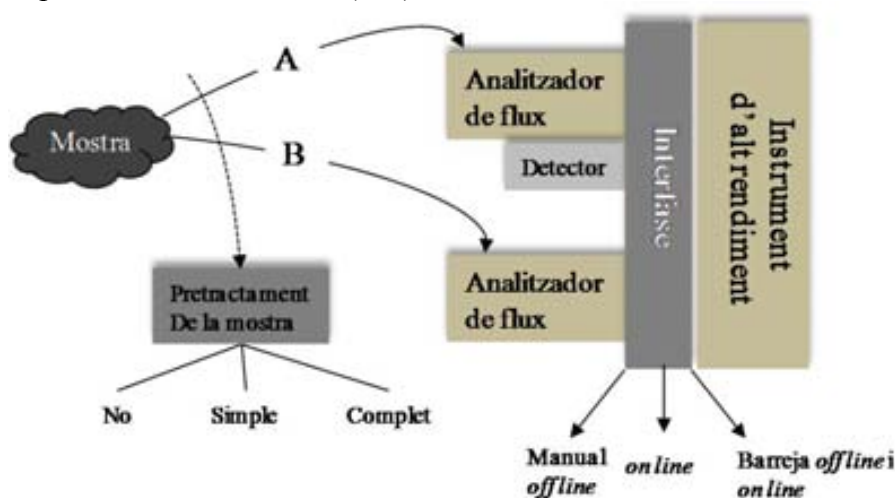
- **Analitzadors de flux independents:** Els analitzadors de flux s'usen directament per a obtenir la resposta desitjada. Actualment s'empren en mostres mediambientals, alimentàries i clíniques. A la figura 1.6. es pot veure una classificació d'aquests analitzadors segons diferents criteris.



**Figura 1.6.**  
Classificació dels sistemes de flux independents segons diferents criteris.

<sup>28</sup> Valcárcel, M.; Cárdenas, S.; Gallego, M.; *Trends Anal. Chem.*, **2002**, 21(4), 251.

- **Analitzadors de flux acoblats *on line* amb instruments d'alt rendiment:** Les aplicacions descrites a la bibliografia es poden dividir en dos grups segons si l'analitzador de flux utilitza o no un detector diferent al d'alt rendiment per al cribatge de la mostra. En el cas en què l'analitzador utilitzi un detector diferent al d'alt rendiment (veure figura 1.7.A) i si la resposta és positiva, la mostra s'introdueix a través d'una interfase (manual o *on line*) a un instrument d'alt rendiment. En l'altre cas, primer es realitza un cribatge de la mostra (veure figura 1.7.B) i si és necessari s'analitza de forma més acurada. La majoria de detectors d'alt rendiment reportats en la bibliografia són d'espectrometria de masses (MS).



**Figura 1.7.** Esquema general d'analitzadors de flux acoblats *on line* amb instruments d'alt rendiment per a sistemes de cribatge.

Mentre que els analitzadors de flux acoblats *on line* amb instruments d'alt rendiment no poden ser emprats fora del laboratori, els analitzadors de flux independents serien adients per a la monitorització ambiental. Aquests últims permeten l'obtenció d'informació *in situ* i en temps real. No obstant, en algunes aplicacions, com per al control dels processos industrials, disposar de dispositius tipus sonda resulta també d'utilitat. En aquests casos, mitjançant tècniques simples, com per exemple l'addició estàndard, es pot quantificar de forma ràpida l'analit present en el medi.



## 1.2.5 Sistemes automàtics d'anàlisi i monitorització ambiental

La monitorització permet obtenir informació analítica de paràmetres que ajuden a descriure sistemes en evolució com el medi ambient. La monitorització ambiental no proporciona una solució a la degradació del medi però representa una eina imprescindible capaç de subministrar la informació necessària de l'estat d'aquest i els canvis en curs per prendre les mesures necessàries. En general, les tasques assignades a la monitorització ambiental són:<sup>29</sup>

- Estimació dels nivells de qualitat mediambiental d'acord amb les legislacions vigents.
- Identificació de les principals fonts de pol·lució i els nivells d'emissió, així com el seu impacte sobre el medi ambient.
- Avaluació dels fenòmens i processos que tenen lloc en l'atmosfera, l'aigua i el sòl (transport i descomposició de contaminants).
- Elucidació de les vies de transport dels contaminants.
- Determinació dels efectes dels contaminants al medi ambient i a la salut humana (monitorització combinada amb estudis ecotoxicològics).
- Determinació dels nivells basals i la seva evolució.

En l'aplicació més clàssica, la monitorització ambiental es du a terme mitjançant un mostreig puntual (*grab sampling*) en zones accessibles i després les mostres es transporten a un laboratori equipat per a la seva mesura. Això comporta que s'allargui el temps d'anàlisi i que s'obtinguin resultats de forma discontinua. Les principals limitacions d'aquest abordatge són la necessitat de mostreig, conservació i transport de les mostres. Al mateix temps, en funció del paràmetre a monitoritzar, es fa imprescindible l'ús d'instrumentació sofisticada caracteritzada per un elevat cost d'adquisició i per la necessitat permanent de personal qualificat. Aquests fets donen lloc a que els procediments siguin lents, introduint una gran demora en l'obtenció de la informació i, a més, resulten costosos. Aquest tipus de monitorització ambiental s'ha emprat en aquest treball per a avaluar l'evolució de plom en sòls contaminats per una foneria i es recull en el capítol 4. El gran nombre de mesures a realitzar i la periodicitat de mostreig que es requereix quan s'estan introduint mesures de remeiació fa que

---

<sup>29</sup> Fonseca, O.; *Desarrollo de un analizador automático para la determinación de ión plomo en muestras medioambientales*. Tesis doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, **2003**.

aquesta aplicació clàssica de monitorització ambiental no tingui la idoneïtat desitjada buscant altres solucions com l'obtenció d'analitzadors automatitzats de flux independents que permetin guanyar en velocitat d'anàlisi.

Així, per a realitzar de forma rutinària un gran nombre de mesures, la monitorització automàtica redueix dràsticament tant el temps d'anàlisi com el cost per mostra. Aquesta monitorització no es pot realitzar de forma rutinària quan la complexitat de la mostra és un factor crític, com ara en mostres de sòl. No obstant, en l'actualitat també s'està avançant de forma considerable en aquest sentit.<sup>30</sup> Exemples de situacions on es vol obtenir informació de forma immediata i continua inclouen, entre altres, la monitorització d'espècies extremadament tòxiques, la detecció de fuites en processos crítics, l'obtenció de perfils continus o periòdics de temps-concentració i la mesura de paràmetres analítics en llocs inaccessibles.

La monitorització automàtica permet la detecció d'episodis puntuals de contaminació que puguin tenir efectes nocius sobre els ecosistemes. Aquesta observació repetitiva i continuada facilita també el seguiment de la pol·lució de baix nivell on els riscos provenen de l'associació d'un temps elevat d'exposició amb els processos de bioacumulació dels productes tòxics. Amb aquesta perspectiva, al present treball s'avaluen protocols de mostreig per a determinar la ingesta de plom a través de l'aigua de consum. Tot i que en la majoria de casos aquesta contaminació podria ser considerada de baix nivell, la ingesta continua pot tenir efectes perjudicials a llarg termini per a la salut. Això té a veure amb el caràcter bioacumulatiu d'aquest metall pesant i a l'elevada absorció en el tracte intestinal del plom provinent de l'aigua.<sup>3</sup> Aquest estudi es recull en el capítol 3.

Sistemes de flux independents que integren molts passos del procés analític han estat àmpliament utilitzats per a la monitorització ambiental remota i autònoma que permeten la mesura *in situ* i en temps real. A aquests sistemes de flux se'ls coneix com a analitzadors automatitzats o sistemes d'anàlisi total (TAS). En general, aquests analitzadors han de complir uns requisits específics com sensibilitat en la mesura, extracció continua de la informació i una elevada resolució dels resultats, caracteritzada per un temps curt de resposta i llargs períodes d'operació sense supervisió. D'altra banda, aquestes característiques impliquen diversos requeriments a la instrumentació des d'un punt de vista purament teòric com l'autocalibració,

---

<sup>30</sup> Miró, M.; Frenzel, M.; *Trends Anal. Chem.*, **2005**, 24(4), 324.

una elevada autonomia i robustesa. Aquests sistemes d'anàlisi total tenen una sèrie d'inconvenients com un alt volum de mostra i reactius i una reduïda portabilitat. Per minimitzar aquests problemes sorgeix el nou concepte de  $\mu$ -TAS o *lab-on-a-chip* (LOC), on la reducció de les dimensions dels analitzadors implica una reducció dràstica del consum de reactius i un augment de la portabilitat.

Al mateix temps, s'ha de tenir en compte que el grau de miniaturització desitjat i/o possible depèn del propòsit de la instrumentació, del volum de mostra a tractar per a tenir un resultat representatiu i de l'estat de la tecnologia actual.

Una exemplificació del grau de miniaturització desitjat, des del punt de vista del propòsit de la instrumentació, es troba comparant l'àmbit clínic i el mediambiental. En aplicacions clíniques, on els reactius emprats (ex. enzims) són cars, una elevada miniaturització és imprescindible ja que comportarà una menor despesa de reactius. A més, dispositius altament miniaturitzats ens permetrien realitzar mesures *in vivo*. En canvi, per aplicacions mediambientals una excessiva miniaturització no és desitjable ja que comportaria que el dispositiu presenti problemes de manteniment greus (per exemple: d'obturació dels microcanals) en entorns agressius, perdent robustesa.

Per a altres propòsits, la miniaturització dels equips no és factible ja que el volum de mostra a tractar per a obtenir un valor representatiu és molt elevat. En aquest cas, els requeriments energètics com la instrumentació necessària per a tractar la mostra són grans i no és possible la miniaturització. Aquest cas el veurem exemplificat en el capítol 3.

Finalment, també hi ha una limitació tecnològica al grau de miniaturització obtingut. Els diferents elements necessaris per a obtenir un  $\mu$ -TAS no han assolit el mateix grau de desenvolupament tecnològic. Així, en la majoria de casos, s'obtenen sistemes híbrids que incorporen elements d'escala micro i altres d'escala macro obtenint-se el que s'anomena mesoanalitzadors (§ Annex B).

Pel que fa als requisits que s'esperen d'un microanalitzador són els mateixos que s'espera d'un TAS (sensibilitat, autonomia, elevada freqüència d'anàlisi, etc.). No obstant, els  $\mu$ -TAS poden ser construïts per a diferents finalitats. Una finalitat pot ser accedir a llocs on els TAS no poden accedir per les seves dimensions. Una altra finalitat pot ser obtenir microanalitzador

de mà,<sup>31,32</sup> fàcilment transportable per a poder mesurar l'analit en qüestió en molts llocs diferents i en poc temps.

D'altra banda, el  $\mu$ -TAS també ha d'incloure el sistema de detecció. Històricament s'espera d'aquest que tingui un temps de vida suficient per a què sigui viable la seva implementació en sistemes automatitzats de flux en continu durant un període de temps determinat. En l'actualitat, degut a les avantatges que aporten les noves tecnologies de fabricació (producció en massa, baix cost i construcció altament reproduïble pel que fa a dimensions, morfologia i materials dels elèctrodes) obre la possibilitat de disposar de sensors d'un sol ús. D'aquesta manera millora reproductibilitat i es minimitzen els problemes d'enverinament de la superfície dels elèctrodes electroquímics. Aquesta aproximació no seria viable en microsisemes dissenyats per a operar de forma continua i autònoma.

### 1.3 SISTEMES ANALÍTICS MINIATURITZATS

Per aconseguir sistemes d'anàlisi total miniaturitzats, aquests haurien de poder integrar el major nombre de passos del procés analític (veure figura 1.3.A.). Per aconseguir aquest objectiu, les plataformes microfluídiques són l'element clau ja que simplifiquen la integració i la interconnexió de les diferents etapes del procés. Aquests sistemes miniaturitzats també haurien d'incloure bombes i vàlvules per a la gestió dels fluids, elements per al pretractament de la mostra, el sistema de detecció i el control electrònic dels senyals generats. A l'annex B es pot trobar l'estat de l'art dels diferents components que hauria d'incloure un  $\mu$ -TAS i alguns exemples dels seus mecanismes de funcionament.

Tant la tècnica de fabricació escollida per a la miniaturització de sistemes analítics com el material emprat com a substrat (silici, polímers, ceràmica) haurien de permetre el desenvolupament de plataformes microfluídiques i la fabricació d'estructures tridimensionals complexes. D'aquesta manera es facilitaria la integració del màxim nombre d'operacions unitàries del procés analític. No obstant, la incompatibilitat entre materials i les tècniques de fabricació ha obstaculitzat el desenvolupament dels  $\mu$ -TAS.

---

<sup>31</sup> Renzi, R.F.; Stamps, J.; Horn, B.A.; *et al.*; *Anal. Chem.*, **2005**, 77, 435.

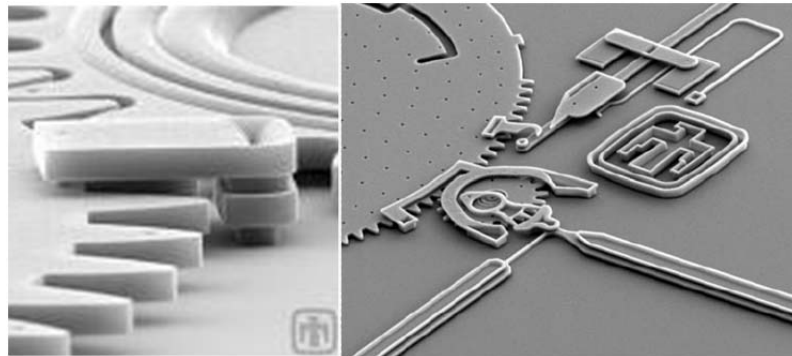
<sup>32</sup> Yarnitzky, C.; Wang, J.; Tian B.; *Talanta*, **2000**, 51, 333.

### 1.3.1 Tecnologies de fabricació

El desenvolupament de microsistemes electromecànics (*Micro Electro Mechanical Systems* – MEMS) s’ha convertit en un camp en expansió continua degut a les avantatges que representa tenir microsistemes que integren en un mateix dispositiu funcions mecàniques, químiques i/o biològiques amb la seva electrònica associada. Actualment existeixen dues metodologies de fabricació de microsistemes: la tecnologia IC (*Integrated Circuits*) -basada en el silici i desenvolupada per a propòsits microelectrònics- i les tecnologies multicapa -com la dels polímers i la LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*).

#### 1.3.1.1 Tecnologia microelectrònica

El silici és el material més emprat per al desenvolupament de microsistemes degut al gran coneixement de les propietats físico-químiques d’aquest material i a la precisió amb la qual es poden construir estructures complexes. El silici ha adquirit una gran importància en el camp de la miniaturització degut a què és un material abundant i econòmic, el qual pot ser produït i processat de manera controlada seguint determinats estàndards de puresa i perfecció. Amb aquesta tecnologia es poden definir i reproduir formes i patrons de dissenys altament precisos<sup>33,34</sup> (veure figura 1.8.) i, a més, de forma massiva.<sup>35</sup>



**Figura 1.8.**  
Dissenys construïts  
utilitzant la  
tecnologia  
microelectrònica.

Existeixen dues metodologies per al mecanitzat del silici: el micromecanitzat en superfície<sup>22</sup> i en volum<sup>23</sup>. A la primera, els elements es defineixen sobre capes depositades o crescudes sobre un substrat mitjançant

<sup>33</sup> Bustillo, J.M.; Howe, R.T.; Muller, R.S.; *Proc. IEEE*, **1998**, 86, 1552.

<sup>34</sup> Kovacs, G.T.A.; Maluf, N.I.; Petersen, K.E.; *Proc. IEEE*, **1998**, 86, 1536.

<sup>35</sup> Spearing, S.M.; *Acta Mater.*, **2000**, 48, 179.

capas sacrificials. Al micromecanitzat en volum es defineixen cavitats en el sí del propi silici.

En ocasions, els dissenys fabricats requereixen de la unió de capes de silici per segellar el motiu mecanitzat o obtenir estructures més complexes. El vidre és un material àmpliament utilitzat per a la fabricació de micro sistemes i també per a segellar les estructures basades en el silici. La soldadura anòdica és el mètode més comunament emprat per a unir vidre amb materials conductors o semiconductors, establint una connexió hermètica i mecànicament sòlida entre ells.<sup>36</sup> Les oblees de silici també es poden unir per enllaç de silici aplicant pressió<sup>37</sup> o mitjançant capes adhesives.<sup>38</sup>

No obstant, aquesta tecnologia també presenta alguns inconvenients com que és necessari l'ús de sales blanques en la majoria d'etapes de fabricació i que aquest procés és llarg, complex i costós. A més, obtenir estructures tridimensionals, de gran utilitat per a l'obtenció de micro sistemes, resulta complex i el propi material tendeix a interactuar amb biomolècules.<sup>24</sup>

Malgrat la potencialitat de la tecnologia del silici per a integrar monolíticament l'electrònica associada a la instrumentació i el control dels micro sistemes, aquesta resulta extremadament complicada. La millor manera de superar aquest inconvenient és desenvolupant sistemes híbrids utilitzant materials de diferent naturalesa i unir-los de manera més senzilla possible amb l'electrònica i la fluídica.

### 1.3.1.2 Tecnologia multicapa

Les tecnologies multicapa, com la tecnologia dels polímers i la LTCC, permeten desenvolupar micro sistemes amb un major nivell d'integració de les etapes del procés analític ja que poden incloure estructures tridimensionals i, en ocasions, la instrumentació electrònica associada. La tecnologia dels polímers resulta econòmica i senzilla. D'altra banda, la tecnologia LTCC i les propietats físico-químiques del material ceràmic permeten desenvolupar estructures tridimensionals complexes altament hermètiques. En tots dos casos, és possible integrar components electrònics

---

<sup>36</sup> Wei, J.; Xie H.; Nai M. L.; *et al.*; *J. Micromech. Microeng.*, **2005**, 15(9), 1607.

<sup>37</sup> Gong, S.C.; *Sens. Mater.*, **2004**, 16(3), 119.

<sup>38</sup> Kim, J.M.; Oh, D.H.; Yoon, J.; *et al.*; *J. Micromech. Microeng.*, **2005**, 15(11), N11.

de manera monolítica mitjançant la serigrafia convencional o *inkjet printing* (§1.3.1.3).

### ▪ Tecnologia de polímers

Els polímers són substàncies macromoleculares que difereixen entre ells en les seves propietats mecàniques, característiques òptiques, estabilitat tèrmica, resistència a compostos químics (àcids, bases, dissolvents orgànics), etc. El seu èxit comercial radica en la potencialitat de producció massiva a un baix cost i que permet la construcció de micro sistemes d'un sol ús.

L'evolució experimentada per les tècniques de fabricació dels polímers permet obtenir dissenys cada cop més precisos. A partir de la dècada dels 90 ha estat possible obtenir dimensions en l'interval de les micres (15-30  $\mu\text{m}$ ) utilitzant diferents tècniques (gravat en calent, moldejat per injecció, litografia tova, ablació làser i fotolitografia de raig X). La unió entre diferents capes de polímers mitjançant diferents tècniques (laminació, adhesió, termocompressió, soldadura làser i soldadura d'ultrasons) permet obtenir dispositius de major complexitat, no obstant, el segellat entre aquestes no és completament satisfactori.<sup>39</sup> Una altra limitació que presenta aquesta tecnologia és que necessita de la fabricació d'un motlle, com al cas de la tecnologia microelectrònica, cosa que limita la versatilitat i allarga el procés de construcció dels equips. No obstant, en el Grup de Recerca s'està treballant en la mecanització de substrats polimèrics mitjançant microfresadores, obtenint-se estructures de gran precisió i que no necessiten la fabricació de cap motlle (§ Annex E). A la figura 1.9. es pot veure un exemple de dispositiu fabricat utilitzant aquesta tecnologia.

---

<sup>39</sup> Martínez-Cisneros, C.; *Microsistemas analíticos basados en la tecnología LTCC*. Tesis doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, 2010.



**Figura 1.9.**  
Dispositiu construït  
utilitzant la tecnologia  
dels polímers.

L'aplicació principal en la Química Analítica d'aquests polímers és en l'àmbit dels microsistemes orientats a les plataformes microfluídiques, existint diversos treballs que així ho demostren.<sup>40,41</sup> Un exemple de material polimèric molt emprat en l'actualitat és el polidimetilsiloxà (PDMS).

La gran demanda de dispositius miniaturitzats complets ( $\mu$ -TAS) fa necessari abordar també la integració dels sistemes de control electrònic i d'adquisició d'informació. Això és immediat en el cas de tecnologia microelectrònica però planteja problemes en el cas d'utilitzar la tecnologia dels polímers. Malgrat que existeixen pastes serigràfiques conductores i semi-conductores, la seva aplicació al camp de l'electrònica no està gaire difosa. No obstant, la utilització d'aquestes pastes sí que es troba àmpliament reportada principalment a la fabricació de sensors voltamperomètrics d'un sol ús.<sup>42</sup>

Durant els últims anys, els dispositius polimèrics han demostrat tenir avantatges sobre el vidre i el silici, com una major velocitat de manufacturació, un fàcil prototipat, aproximació multicapa i un menor cost de fabricació que el que es requereix per al vidre o el silici.<sup>43</sup>

<sup>40</sup> Yu, X.M.; Zhang D.C.; Li, T.; *et al.*; *Sens. Actuator A-Phys.*, **2003**, 108(1-3), 103.

<sup>41</sup> Chien R.D.; *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, **2006**, 33(5), 645.

<sup>42</sup> Gaberlein, S.; Knoll, M.; Spener, F.; *et al.*; *The Analysts*, **2000**, 125, 2274.

<sup>43</sup> Ibáñez-García, N.; Martínez-Cisneros C.S.; Valdes F.; *et al.*; *Trends Anal. Chem.*, **2008**, 27(1), 24.



## ▪ Tecnologia LTCC

Una alternativa a les tecnologies de microfabricació citades és la tecnologia LTCC. Aquesta uneix les avantatges de la tecnologia microelectrònica, com resistència química i bon segellat, amb les de la tecnologia del polímers (fàcil prototipat i la construcció multicapa per a la creació d'estructures 3-D complexes emprant una infraestructura relativament econòmica). A més, la tecnologia LTCC també permet la integració de circuits electrònics i és possible el procés en cadena, la qual cosa redueix de forma significativa els costos.<sup>44</sup>

Aquesta tecnologia va ser desenvolupada originalment per Hugues i DuPont amb finalitat militars. Degut a les propietats elèctriques, tèrmiques i mecàniques intrínseques del material ceràmic, es va utilitzar per a la construcció de circuits electrònics impresos, coneguts com a PCBs (*Printed Circuits Boards*). Aquests circuits presenten un major nivell d'integració i amb dimensions més reduïdes que els circuits convencionals degut a l'aproximació multicapa i a la compatibilitat amb la tecnologia de capa gruixuda o *thick film* (§1.3.1.3). A més, aquesta tecnologia també permet la integració d'elements electrònics discrets (per exemple capacitors) cosa que augmenta la versatilitat de la tècnica. Posteriorment, es va explorar aquest tecnologia per a la fabricació de plataformes microfluídiques.

Una composició habitual dels substrats ceràmics emprats en aquesta tecnologia és un 45% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , un 40% de vidre i un 15% de compostos orgànics. Encara que el material principal és l'alúmina, altres òxids, tipus òxid de beril·li (gran conductor tèrmic), prerovskites, ferroelèctrics o ceràmiques fotovoltaiques i pizeoelèctriques també es podrien emprar. Respecte als compostos orgànics que formen part de la composició, existeixen tres tipus majoritaris:<sup>45</sup>

- El dissolvent: ajuda a dissoldre els additius orgànics. També proporciona una viscositat adient al material i ajuda a dispersar les partícules sòlides.
- El plastificant: dona flexibilitat, de manera que la ceràmica pot ser fàcilment manipulada.
- Aglutinant: permet que les partícules ceràmiques romanguin unides.

---

<sup>44</sup> Góngora-Rubio, M.R.; Espinoza-Vallejos, P.; Santiago-Avilés, J.J.; *Sens. Actuators A-Phys.*, **2001**, 89, 222.

<sup>45</sup> Ibáñez-García, N.; *Sistemas de análisis miniaturizados mediante la tecnología LTCC*. Tesi doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, **2007**.

Molts grups d'investigació treballen en la modificació dels components de la ceràmica amb la finalitat d'adaptar les característiques físico-químiques del material a les seves necessitats, d'aquí que hi hagi una alta variabilitat de materials LTCC al mercat. Les principals empreses que fabriquen ceràmiques són DuPont, Ferro, Heraeus, Ceram Tec, Nikko i Northrop Grumman entre altres.

La metodologia de construcció de les diferents tecnologies multicapa, caracteritzades per ser senzilles i no necessitar d'equips sofisticats ni personal qualificat, es troba detallada a l'annex E.

### 1.3.1.3 Integració electrònica en microsystemes

El desenvolupament de microanalitzadors químics, basats en qualsevol de les tecnologies descrites que integren monolíticament l'electrònica associada, requereix d'una tecnologia auxiliar que permeti depositar metal·litzacions i capes dielèctriques que donin lloc a sistemes electrònics. Dintre d'aquestes tecnologies destaca la de capa prima (*thin film*) i la de capa gruixuda (*thick film*).

#### ▪ Tecnologia *thin film*

La tecnologia *thin film* consisteix en la deposició de capes fines de materials conductors i/o aïllants sobre un substrat de silici. Les capes depositades tenen un gruix que va des de les desenes de nanòmetres als micròmetres. La seva aplicació principal es troba en el camp de la microelectrònica i al desenvolupament de microestructures basades en el silici que requereixen la integració de contactes elèctrics, interconnexions i/o elements dielèctrics i aïllants.

Les capes es formen per condensació dels àtoms o molècules a partir de la fase vapor. Segons Campbell <sup>46</sup> les tècniques de deposició d'un material es poden classificar en: mètodes físics i mètodes químics. Els primers fan referència a tècniques de deposició que depenen de l'evaporació o expulsió de material a partir d'una font (evaporació, *sputtering*). Els mètodes químics, d'altra banda, depenen d'una determinada reacció química, que a la vegada depèn de la separació elèctrica d'ions (*electroplating*, anodització) o d'efectes tèrmics (deposició en fase vapor, deposició tèrmica). La selecció del mètode de deposició més adient es realitza d'acord amb les propietats

---

<sup>46</sup> Dupuy, C.H.S.; Cachard, A.; *Physics of Nanometallic Thin Films*; Plenum Press, New York, 1976.

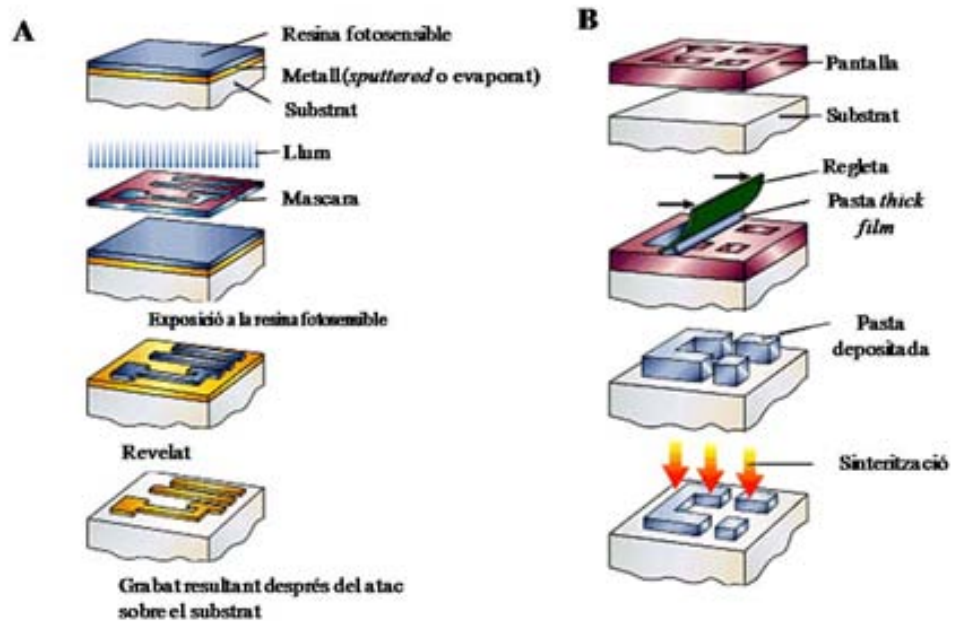
del material que es desitja depositar. A la figura 1.10.A. es mostra de forma gràfica el procés d'integració electrònica utilitzant aquesta tecnologia.

▪ **Tecnologia *thick film***

L'ús de la tecnologia *thick film* es remunta a la dècada dels 50 quan es va plantejar com a una metodologia alternativa al procés PCB per a la fabricació de circuits electrònics.<sup>47</sup> Aquesta tecnologia es basa en la deposició de pastes conductores o dielèctriques sobre substrats com ara polímers o ceràmiques.

La fabricació d'un dispositiu basat en aquesta tecnologia parteix del disseny per ordinador dels motius que el constitueixen. Posteriorment, aquest disseny es trasllada a una pantalla serigràfica mitjançant tècniques fotolitogràfiques i, finalment, aplicant serigrafia la pasta es deposita sobre el substrat definint el motiu desitjat.<sup>37</sup>

Per a què el material *thick film* formi un sòlid i adquireixi les característiques pròpies del material és necessari exposar-los a temperatures elevades (fins a 1000 °C). A la figura 1.10.B. es mostra de forma gràfica el procés d'integració electrònica mitjançant aquesta tecnologia.



**Figura 1.10.** Representació esquemàtica del procés que es segueix per a la integració electrònica mitjançant **A)** la tecnologia *thin film* i **B)** la tecnologia *thick film*

<sup>47</sup> Ji, P.; Wan Y.F.; *International Journal of Computer Applications in Technology*, **2001**, 14(4-6), 136.

Com breument aquí s'ha exposat, la tecnologia LTCC té unes característiques (versatilitat, fàcil prototipat, aproximació multicapa, integració de circuits electrònics, bon segellat, etc.) que la fan adient per a la construcció de microsystemes d'anàlisi. A més, el fet que sigui compatible amb la tecnologia *thick film* i que permeti la integració de components electrònics discrets, és de gran utilitat per tal d'obtenir microsystemes complets que uneixin la part fluidica i de detecció junt amb el sistema d'adquisició de dades en un mateix dispositiu. Així, que en aquest treball s'explorarà les possibilitats que ofereix aquesta tecnologia per a la construcció de  $\mu$ -TAS, així com la possibilitat de compatibilitzar aquesta tecnologia amb altres tecnologies de microfabricació com la dels polímers.

La major consciència social sobre l'efecte nociu dels contaminants sobre el medi i la salut ha promulgat la legislació de lleis més restrictives per tal de limitar la presència de contaminants al medi. A més, tant la societat com la indústria demanda cada cop un major nombre d'informació analítica, pràcticament a temps real i a un baix cost. Així, les tècniques de referència, tot i les avantatges que proporcionen (sensibilitat, selectivitat i baix límit de detecció), no són capaces de complir les necessitats actuals pel que es fa necessari el desenvolupament de mètodes alternatius, com ara el mètode de cribatge. L'objectiu d'aquest mètode és proporcionar de forma ràpida i fiable només la informació que es requereix i a un cost econòmic assequible. A més, la unió d'aquests mètodes amb sistemes de flux en continu utilitzant sistemes miniaturitzats permetria l'obtenció de dispositius portables, amb un baix consum de reactius i una elevada freqüència d'anàlisi, amb les avantatges que això comporta.

A la present memòria es podrà veure l'evolució de la Química Analítica, aplicada a la determinació de plom en mostres mediambientals durant els últims anys (començant per les tècniques d'espectroscòpia atòmica i passant pel desenvolupament del TAS als  $\mu$ -TAS).

Com ja s'ha comentat, el plom es troba dispers per tots els medis. Aquest es pot trobar a l'aigua de consum i esdevé especialment perillós per la ingesta prolongada (normalment d'una baixa concentració) ja que és altament bioacumulatiu. La seva presència acostuma a ser deguda a les canalitzacions de plom que es feien servir fins a la dècada dels 70. La legislació europea (98/83/CE) marca un límit màxim de plom de 10 ppb per al 2013, pel que tant els Estats com les agències distribuïdores d'aigua estan obligats a conèixer l'estat actual per tal de prendre les mesures pertinents en cas que

fos necessari. Fruit d'aquesta necessitat, Aigües de Barcelona i ADASA Sistemas S.L. amb col·laboració amb el grup de Sensors i Biosensors de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) es van proposar la construcció d'un equip automàtic, autònom i econòmicament assequible que complís amb les especificacions de la legislació europea com ara la utilització d'un volum de mostra representatiu, que tingui en compte valors punta i que utilitzi un protocol de mostreig adient. No obstant, no especifica quin és aquest protocol pel què en aquest treball se'n proposa un que intenta simular la ingesta d'aigua que es faria en una llar convencional. La tècnica d'extracció en fase sòlida seria una bona candidata ja que permet la preconcentració *on line*. D'altra banda, degut als grans volums de mostra que s'han de processar, l'equip que es construirà serà del tipus TAS. Com a sistema de detecció s'utilitzaran tècniques de referència i un altre TAS amb detecció potenciomètrica prèviament desenvolupat al Grup de Recerca. La informació d'aquest estudi es troba detallada en el capítol 3.

D'altra banda, el plom també es pot trobar en sòls. Al cas en estudi, la contaminació prové de l'activitat d'una foneria a la ciutat mexicana de Torreón. Així, per tal de veure l'efectivitat dels processos de remeiació aplicats per l'empresa (Met-Mex Peñoles), l'estat dels sòls i les possibles vies de transport del contaminant es realitzaran monitoritzacions periòdiques de la ciutat. Aquesta monitorització es portarà a terme utilitzant tècniques clàssiques, tant d'extracció com d'anàlisi. El que es pretén és estudiar tant la concentració total com la bioaccessible del plom en els sòls. La informació obtinguda s'utilitzarà per a diversos propòsits. Un propòsit serà la generació de mapes probabilístics. Aquests són fàcilment comprensibles per a què tant la població com les autoritats puguin conèixer en un cop d'ull la concentració probable del contaminat en l'àrea concreta del seu interès, podent prendre la decisió corresponent. La informació pertinent a aquest estudi es troba al capítol 4.

L'altre propòsit de l'estudi anterior serà l'adquisició de l'experiència necessària per tal de cercar estratègies alternatives a les aproximacions clàssiques ja que aquestes esdevenen insostenibles degut a l'alt cost, la baixa freqüència de mostreig i el retràs en la informació. Així, l'obtenció de mètodes de criatge, utilitzant sistemes miniaturitzats, que permetin l'obtenció ràpida d'informació *in situ* seria de gran utilitat. Com a sistema de detecció es podrien integrar sensors electroquímics, com els potenciomètrics i voltamperomètrics, cadascuns d'ells amb les seves avantatges i desavantatges inherents.

Les tècniques potenciomètriques estan caracteritzades per ser robustes i ja han demostrat la seva validesa en sistemes de automàtics i autònoms. El principal element de reconeixement d'aquesta tècnica, l'ionòfor, es troba disponible comercialment. No obstant, l'alt cost d'aquest ha impulsat la recerca de nous ionòfors a un cost més accessible.

D'altra banda, la integració de sensors potenciomètrics en sistemes miniaturitzats no és directa ja que s'ha de trobar un transductor compatible i/o integrable amb la tecnologia de microfabricació escollida, en aquest cas la LTCC. Així, s'ha de buscar aquell transductor que proporcioni característiques analítiques de resposta adients (sensibilitat, baix límit de detecció, reproductibilitat i temps de vida elevat).

De totes formes, per molt bones que siguin les característiques de resposta dels sensors integrats, la concentració habitual de plom en mostres mediambientals acostuma a estar per sota del límit de detecció del sensor, pel que és fa necessari la integració d'una etapa de preconcentració. Existeixen diverses possibilitats per a aquest propòsit. Una podria ser la preconcentració mitjançant l'extracció en fase sòlida. Aquesta tècnica és pot implementar *on line* amb el microsistema. Així, aquest sistema podria ser emprat, per exemple, en la determinació de plom en extractes de sòls contaminats (§ 4) de forma ràpida i econòmica. La informació relativa al desenvolupament de microsistemes d'anàlisi amb detecció potenciomètrica es troba detallada al capítol 5.

Una altra alternativa per a la determinació de plom en mostres mediambientals podria ser la utilització de sensors voltamperomètrics (§ 6) integrats en microsistemes. Aquest permeten la preconcentració i detecció simultània de l'analit d'interès, a més d'assolir límits de detecció inferiors als obtinguts amb sensors potenciomètrics. Per tal d'intentar aconseguir un  $\mu$ -TAS amb detecció voltamperomètrica primer s'ha d'estudiar el comportament de diferents materials integrats en diferents tecnologies de microfabricació (microelectrònica i LTCC). No obstant, aquests sensors presenten greus inconvenients, com una ràpida passivació irreversible de la superfície, pel que elèctrodes d'un sol obtinguts amb tecnologies de fabricació en massa seria més aconsellable.

D'altra banda, en ocasions també podria ser d'utilitat realitzar mesures discretes en condicions *batch* fent servir tècniques senzilles com ara l'addició estàndard. Així, també es pretén desenvolupar sistemes d'aquest tipus tant emprant sensors potenciomètrics com voltamperomètrics.





**T**ot i que avui en dia el seu ús es troba clarament en recessió, el plom ha estat emprat per a múltiples propòsits des de temps remots. La seva persistència en el medi i el major coneixement de l'efecte tòxic i bioacumulatiu en els éssers vius, juntament amb els avenços científics i tècnics, han impulsat legislacions més restrictives per tal de limitar la presència d'aquest (i tots els contaminants en general) en el medi. Així, tant el món industrial com la societat en general demanden conèixer si es compleix la normativa pertinent.

Aquesta tesi s'emmarca en una col·laboració entre el Grup de Sensors i Biosensors (GSB) de la Universitat Autònoma de Barcelona i les empreses Adasa Sistemas i Met-Mex Peñoles. L'objectiu general és proporcionar les eines i/o la informació necessàries a aquestes empreses per tal de què puguin complir la legislació pertinent pel que fa a la presència de plom en diferents medis.

La directiva europea 98/83/CE respecte a la qualitat de les aigües de consum diu que el límit màxim de plom per al 2013 serà de 10 ppb. Aquest valor ha de ser obtingut amb un mètode de mostreig adient. No obstant, aquesta directiva no especifica quin ha de ser aquest mètode. Així doncs, el primer objectiu parcial del treball consisteix en la validació d'un protocol de mostreig d'aigües de consum, tot seguint els requisits que marca la directiva prèviament mencionada. L'optimització d'un equip automatitzat i la validació del protocol de mostreig (§ 3) es du a terme amb col·laboració en l'empresa Adasa Sistemas.

La presència de plom en el medi no només es limita a l'aigua, sinó que també es pot trobar en els sòls, on és altament persistent. Un altre objectiu d'aquest treball consisteix, per una banda, en la monitorització periòdica d'una àrea contaminada per plom per tal de controlar l'efectivitat de les mesures correctives per minimitzar les fuites fugitives i les accions de remeiació efectuades per l'empresa Met-Mex Peñoles. Per altra banda, també es vol avaluar si la presència del plom en el medi sobrepasa la legislació vigent. Aquest seguiment es durà a terme usant procediments



clàssics (esquemes d'extracció seqüencial, mètodes d'anàlisi de referència) (§ 4).

L'obtenció del gran nombre d'informació que demanda la societat actual esdevé insostenible des d'un punt de vista econòmic amb els mètodes de referència. A més, en l'actualitat s'està reconsiderant si els resultats quantitius són realment necessaris o si un valor orientatiu de la concentració utilitzant mètodes de cribatge és de més utilitat per al client/població que la informació quantitativa clàssica. Al mateix temps, aquests mètodes de cribatge poden funcionar amb sistemes de detecció relativament senzills, permetent l'obtenció d'un gran nombre de mesures tot utilitzant una instrumentació econòmicament assequible. Així, es podrien prendre decisions amb un mínim retard limitant l'exposició de la població al contaminat. Per tant, un dels objectius principals d'aquesta tesi és el desenvolupament de (micro)sistemes de cribatge que permetin minimitzar els inconvenients que presenten les tècniques de referència.

En aquesta direcció, en el GSB ja es va desenvolupar en anterioritat un sistema automàtic d'anàlisi (TAS) per a la determinació de plom utilitzant mètodes alternatius als de referència. No obstant, aquests tipus d'equips estan caracteritzats per un elevat consum de reactius i una portabilitat reduïda. Les noves tecnologies de miniaturització poden permetre l'obtenció de nous sistemes miniaturitzats (o  $\mu$ -TAS) que redueixin les limitacions anteriors. Així, un altre dels objectius del present treball és el desenvolupament d'una nova instrumentació miniaturitzada basada en sensors electroquímics per a la determinació de plom. En aquest treball, s'avaluarà la resposta de sensors potenciomètrics, en concret, d'elèctrodes selectius a plom en dispositius miniaturitzats construïts principalment amb la tecnologia LTCC. Aquest punt compren tant l'avaluació de diferents transductors sòlids integrats en microsisemes de flux com la recerca de nous ionòfors (§ 5). Per altra banda, s'avaluaran com a sensors voltamperomètrics (§ 6) diferents materials i elèctrodes (integrats en substrats ceràmics o construïts amb la tecnologia *thick film*).

Finalment, cal mencionar que tot i que els sistemes automàtics d'anàlisi *on line* permeten simplificar les operacions preliminars del procediment analític, en algunes situacions podria ser d'utilitat poder realitzar mesures en discontinu utilitzant sensors electroquímics de dimensions reduïdes, robustos i compactes. Així, que un altre objectiu d'aquest treball serà avaluar sistemes d'aquest tipus tant emprant sensors potenciomètrics com voltamperomètrics.



### 3. Monitorització de plom en aigua de consum

**AQUAPLOM:** proposta d'un protocol de mostreig per a l'avaluació de la ingesta de plom per l'aigua de consum.

**L'**aigua constitueix el 70% del nostre planeta i es troba dispersa en oceans, rius, llacs, etc. o en forma sòlida als casquets polars. Del total de l'aigua del món, només el 0.35% és apta per al consum humà. Per tant, l'aigua és un bé escàs que s'ha de protegir.

## 3.1 INTRODUCCIÓ

### 3.1.1 La directiva 98/83/CE

La directiva 98/83/CE del 3 de novembre de 1998 relativa a la qualitat de les aigües destinades al consum humà té com a objectiu protegir la salut de les persones dels efectes adversos derivats de qualsevol tipus de contaminació en aquest medi tot garantint la seva salubritat i neteja. Aquesta directiva comença els expositius amb:

“Considerant que és necessari adaptar la directiva 80/778/CE del consell del 15 de juliol de 1980, relativa a la qualitat de l'aigua destinada al consum humà i al progrés científic i tècnic, l'experiència adquirida en l'aplicació de la directiva demostren la necessitat de crear un marc legal adient, flexible i transparent que permeti als Estats membres abordar els casos d'incompliment de les normes; que deu reexaminar-ne la Directiva en funció del Tractat de la Unió Europea i, en particular, del principi de subsidiarietat.”

En l'expositiu (3): “Considerant la importància per a la salut humana de la qualitat de les aigües destinades al consum humà es fa necessari l'establiment a escala comunitària normes de qualitat bàsiques que deuen complir les aigües destinades a aquest fi”.

Els avenços científics i tècnics han donat lloc a instrumentació capaç de proporcionar informació d'anàlisis presents en mostres en estudi cada cop a més baixa concentració. L'assoliment d'aquests límits ens permet establir millor l'impacte sobre la salut humana de certs contaminants, inclús a molt baixes concentracions. No obstant, avui en dia hi ha certs contaminants que, tot i que es coneix la concentració en sang a partir de la qual els efectes sobre la salut són considerables, encara no s'ha identificat el nivell a partir del qual no s'observen efectes adversos. Per tant, les noves legislacions pretenen limitar la ingesta de productes tòxics.

Els valors paramètrics fixats en aquesta directiva es basen en els coneixements científics disponibles, les recomanacions de la Organització Mundial de la Salut (OMS) i el dictamen del Comitè científic consultiu de la Comissió per a l'estudi de la toxicitat i l'ecotoxicitat dels compostos químics. Aquests valors han estat seleccionats per a què les aigües destinades al consum humà puguin consumir-se amb seguretat durant tota la vida, tenint en compte els coneixements actuals.

### **3.1.1.1 Què es considera aigües destinades al consum humà?**

La directiva europea defineix l'aigua destinada al consum humà com:

- a) Totes les aigües, ja sigui en estat original, ja sigui després d'un tractament, per a beure, cuinar, preparar aliments i altres usos domèstics, sigui quin sigui el seu origen i independentment de què es subministri a través d'una xarxa de distribució, a partir de cisternes o envasada en botelles o altres recipients.
- b) Totes les aigües utilitzades en empreses alimentaries per a fins de fabricació, tractament, conservació o comercialització de productes o substàncies destinades al consum humà, a menys que a les autoritats nacionals competents els consti que la qualitat de les aigües no pot afectar a la salubritat del producte alimentari final.

Aquesta directiva no és aplicable a aigües minerals naturals reconegudes per les autoritats nacionals competents ni a les aigües que són productes medicinals.

### **3.1.1.2 Punts de compliment del control de qualitat de les aigües**

D'altra banda, aquesta legislació estableix on s'han de complir els valors paramètrics:

- a) Aigües subministrades a través d'una xarxa de distribució: en el punt de sortida de les aixetes que són utilitzades habitualment per al consum humà.
- b) Aigües subministrades a partir d'una cisterna: al punt de sortida de la cisterna.
- c) Aigües envasades en botelles o altres recipients destinats a la venda: en el punt d'envasament.
- d) Aigües utilitzades en empreses alimentàries: al punt en què són utilitzades a l'empresa.

### 3.1.1.3 El sistema de distribució domiciliaria

La degradació de la qualitat de l'aigua en el sistema de fontaneria i la seva prevenció és un repte, la dificultat del qual s'ha subestimat i és una prioritat important per a les futures investigacions.

Aquesta directiva posa un especial èmfasi al sistema de distribució domiciliaria i el defineix com: “canonades, connexions i aparells instal·lats a les aixetes que normalment s'utilitzen per al consum humà i la xarxa de distribució, però únicament en el cas de què no sigui responsable d'aquest sistema el distribuïdor d'aigües en el seu caràcter de tal, conforme a la legislació nacional pertinent”

En l'expositiu 30 diu que en la preparació o distribució de les aigües destinades al consum humà pot ser necessari utilitzar algunes substàncies o materials que poden ser perjudicials per a la salut i aquests s'han de regular. L'article 10 diu: “els Estats membres adoptaran totes les disposicions necessàries per a què ninguna substància o material que s'utilitzi en les noves instal·lacions per a la preparació o la distribució de les aigües destinades al consum humà, ni tampoc les impureses associades a aquestes substàncies ni materials, romanguin en aigües destinades al consum humà a concentracions superiors al que marca la legislació”.

Aquest expositiu, només dedicat al sistema de distribució domiciliaria, sorgeix degut a què històricament els materials usats en canonades, com és el cas del plom, han estat una gran font de ingesta de contaminants. Diferents estudis indiquen que la ingesta de plom provinent de l'aigua potable és més important del que es pensava.<sup>1</sup>

### 3.1.2 Canonades de plom

Actualment, la instal·lació de canonades de plom està prohibida però es va emprar comunament durant la dècada dels 70. Els nous sistemes de distribució domiciliaria són de PVC però encara hi ha moltes canonades de plom en molts domicilis i en alguns trams de les xarxes de distribució de les companyies distribuïdores d'aigua. A més, moltes peces d'acoblament de les canonades, com soldadures de bronze o soldadures de plom en canonades de coure, poden donar lloc a la contaminació per plom.

---

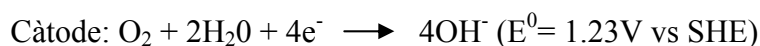
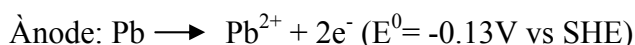
<sup>1</sup> Centers for Disease Control and prevention. Preventing lead poisoning in young children: a statement by the Centers for Diseases Control and Prevention. Atlanta, GA U.S. Department of Health and Human Services, 1991.

Als processos de tractament i de depuració de l'aigua tenen lloc una sèrie de processos com són: control del pH, preoxidació, remineralització, etc., en els quals no intervé cap sal de plom. Per aquesta raó es pot afirmar que els nivells de plom no s'incrementen per aquesta via. La presència de concentracions superiors és deguda a altres causes com la lixiviació del plom present a les canonades d'aigües, sent aquest tipus de canalitzacions la principal font d'incorporació de plom a les aigües potables.

### 3.1.2.1 Mecanisme de lixiviació del plom

La contaminació per plom té lloc quan l'aigua flueix a través de les canonades fabricades amb aquest metall. El mecanisme de lixiviació proposat a la bibliografia consta de dos etapes:<sup>2</sup>

A la primera etapa té lloc l'oxidació del plom de la superfície per l'oxigen dissolt o el clor lliure, tot oxidant el  $\text{Pb}^0$  a  $\text{Pb}^{2+}$ . Aquest procés de corrosió es pot entendre com:

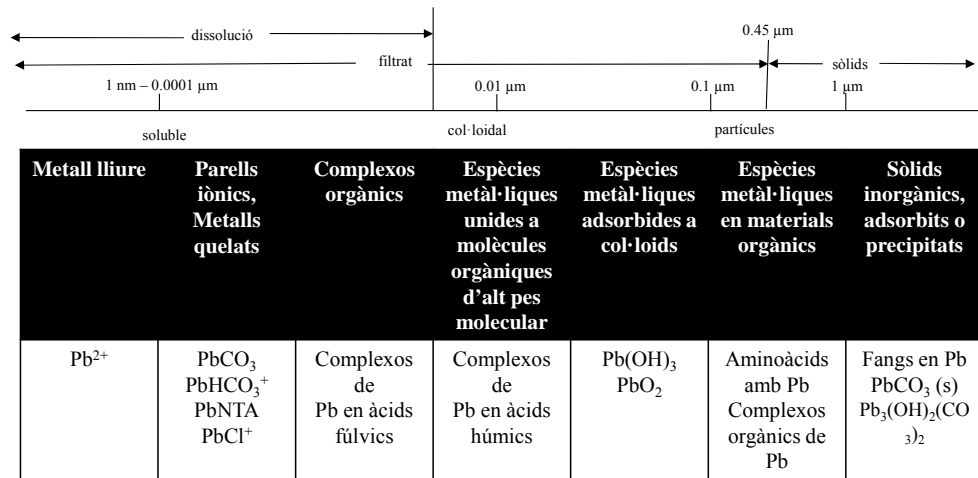


A la segona etapa, el  $\text{Pb}^{2+}$  forma complexos amb els ions presents a l'aigua, principalment amb  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , i amb àcids inorgànics com l'húmic i el fúlvic. El  $\text{Pb}^{2+}$  també es pot adsorbir a partícules i a col·loides. La concentració de plom dissolt estarà limitada per la precipitació de les formes més insolubles com  $\text{PbCO}_3$  (s),  $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (s) i  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  (s).

Per tant, és possible controlar la lixiviació del plom tant durant l'etapa d'oxidació com incidint en el procés de dissolució dels productes de la corrosió.

<sup>2</sup> Clement M.; Seux, R.; Rabarot, S.; *Water Research*, **2000**, 34(5), 1533.

A la figura 3.1. es mostra les diferents espècies de plom que es poden trobar en tot tipus d'aigües:<sup>3</sup>



**Figura 3.1.**  
Especiació del Pb en aigües.

### 3.1.2.2 Aspectes que afecten a la concentració de plom

El grau de contaminació per plom dependrà de:<sup>2,4</sup>

- L'edat de les canonades: amb el temps les canonades es van passivant, és a dir, les parets internes de les canonades es van recobrint amb PbCO<sub>3</sub> (s), Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (s) i Pb(OH)<sub>2</sub> (s) limitant la intensitat de la corrosió.
- La configuració del sistema de distribució d'aigua: el diàmetre, la longitud de les canonades i el cabal influenciarà en la quantitat de partícules de plom que es desprenguin de les parets de la canonada.
- Les complexes interaccions entre els materials de la canonada, la microbiologia i la composició de l'aigua. Un exemple és el procés de nitrificació (induit per la utilització de cloramines com a producte per a la desinfecció de les aigües) que pot augmentar la concentració de plom degut a la disminució del pH.<sup>5,6</sup>

Altres tipus de canalitzacions emprades en l'actualitat, com les de PVC, contenen plom com additiu per a l'estabilització del material. El grau de lixiviació d'aquest també estarà governat per les mateixes reaccions.

<sup>3</sup> Fergusson J.E.; *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects*; Pergamon Press, Oxford, **1990**.

<sup>4</sup> Sublet, R.; Simonnot, M.-O.; Boireau, A.; *et al.*; *Water Research*, **2003**, 37, 4904.

<sup>5</sup> Zhang, Y.; Griffin, A.; Edward M.; *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, 42, 4280.

<sup>6</sup> Zhang, Y.; Griffin, A.; Rahman, M.; *et al.*; *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43, 1890.

Les aigües naturals toves, de pH baix, entre 2-4 i de baixa conductivitat (50  $\mu\text{S}/\text{m}$ ), tenen una agressivitat tal que les fa susceptibles a adquirir un elevat contingut de plom, com a conseqüència del seu atac sobre les canalitzacions per les que passa. Un estudi realitzat a Astúries revela alts nivells de plom en sang de nens de curta edat (superiors a 25  $\mu\text{l}/\text{dL}$ ), producte de la existència de canonades de plom en nombroses cases antigues.<sup>7,8</sup> En aigües dures, com les que es poden trobar a la conca hídrica del Mediterrani, l'atac sobre les canalitzacions és menys agressiu essent la lixiviació del plom de les canonades menys important.

Altres compostos presents en les aigües com els fosfats també influencien en l'alliberació del plom. Aigües amb altes concentracions de fosfats disminueixen la concentració del plom al formar compostos insolubles.

Altres factors que determinen el nivell de contaminació del plom són:

- La temperatura: un augment d'aquesta comporta un augment de la cinètica de les reaccions.
- Contingut de plom al material utilitzat per a la fabricació de les canonades (plom pur o soldadures de bronze): Si tot el sistema de distribució és de plom o només hi ha soldadures de bronze en punts d'unió entre les canalitzacions (PVC, coure, etc.).
- El temps d'estancament de l'aigua dins de la canonada: a mesura que augmenta el temps de contacte entre l'aigua i la canonada es dona més temps per a la lixiviació i dissolució del plom de les canonades.

Per tant, serà molt difícil predir la concentració del plom en cada cas ja que aquesta dependrà dels hàbits de consum d'aquella llar, de la configuració de les canonades i de la composició de les aigües.

---

<sup>7</sup> Loza C.; *Bol. Pediatr.*, **2000**, 40, 27.

<sup>8</sup> Rodríguez Suárez V.; Cañada Martínez A.; Malejón A.; *et al.*; "Plomo en el agua potable de consumo y test de screening de plumbemia en niños de Asturias" Servicio de Salud Pública, Consejería de Servicios Sociales de Principado de Asturias, **1996**.



### 3.1.3 Legislació específica per al plom

La directiva 98/83/CE en l'annex I diu que el nivell màxim de plom en aigües destinades al consum humà ha de ser inferior a 10 ppb al 2013. Aquest valor ha de ser obtingut amb un mètode de mostreig adient i la mostra ha de ser recollida de manera que sigui representativa del valor mig setmanal ingerit pels consumidors. No obstant, a l'octubre del 2013 encara no s'especifica quin ha de ser el mètode adient de mostreig ja que els estudis, degut a què no s'ha trobat un protocol que satisfaci totes les premisses, estan encara en curs. Els estats membres també hauran de tenir en compte la presència de valors punta que poden afectar a la salut humana.

Per a les aigües destinades al consum humà, la directiva s'ha de complir abans del 2013. No obstant, entre el 2003 i el 2013 el límit legal ha estat de 25 µg/L. La mateixa directiva diu que els Estats membres vetllaran per a què s'adoptin totes les disposicions adients per a disminuir la concentració de plom en aquest tipus d'aigües, durant el període necessari, per tal de complir la legislació. Els Estats membres donaran progressivament prioritat a les zones amb màxima concentració de plom.

L'article 7 diu que la presa de mostres ha de ser representativa de la quantitat d'aigua consumida al llarg d'un any però no especifica res més al respecte.

L'apartat 3 d'aquest mateix article diu que són les autoritat competents les que determinaran els llocs de presa de mostra. En principi, seran aquells que siguin susceptibles de patir aquest tipus de contaminació, en aquest cas, llars on les canalitzacions siguin de plom.

Tant els Estats com les companyies distribuïdores d'aigua estan obligats a conèixer la situació actual per prendre les mesures correctives pertinents, i així, complir la directiva dins del període de temps establert.

Com ja s'ha comentat, la prohibició d'emprar plom com a material per a les canalitzacions és relativament recent. El cost que tindria canviar les instal·lacions d'aquest tipus seria molt elevat i, per aquest motiu, s'han desenvolupat diferents estratègies per a disminuir la concentració de plom que ingerim per aquesta via. Una estratègia consisteix en el recobriment intern de les canonades amb làtex com a capa protectora per a evitar-ne la lixiviació.<sup>9</sup> Altres, com és el cas del Regne Unit, estan basades en l'addició

---

<sup>9</sup> Blaise, G.H.; Riess, G.; Marteil, P.; *et al.*; Patents: IR 2854223-A1; WO 2004094890-A2; EP 1620673-A2; Au 2004233421-A1; US 2007160754-A1.

de reactius a l'aigua de consum per a què governin els mecanismes de lixiviació del plom. Exemples d'aquests reactius serien l'ortofosfat (generació d'espècies insolubles de plom) o el  $\text{CaCO}_3$  (per a controlar la alcalinitat de l'aigua). No obstant, molts Estats membres no permeten l'addició d'ortofosfat per la preocupació que aquest pugui originar algun tipus d'impacte ambiental.<sup>10,11</sup>

Finalment, una altra estratègia consisteixen en la extracció de plom en fase sòlida emprant materials que no siguin tòxics en contacte amb l'aigua, com les zeolites naturals o sintètiques, els òxids de metalls (diòxid de manganès), els carbons activats, les resines intercanviadores d'ions i els bioadsorbents (xitina o el xantat de cel·lulosa).<sup>4</sup>

No obstant, també és necessari establir uns protocols de mostreig adients per avaluar la ingesta de plom que es fa per aquesta via i poder decidir així què es fa amb aquelles instal·lacions que provoquin contaminació per plom: si és necessari el canvi, o es poden emprar estratègies per a disminuir la lixiviació o simplement no és necessari cap estratègia per a complir la legislació, ja que les canalitzacions estan suficientment passivades degut al factor temps.

Degut a les baixes concentracions que és habitual trobar, no és possible la mesura directa del plom emprant la majoria de tècniques d'anàlisi, essent necessària una etapa de preconcentració. L'extracció en fase sòlida (*SPE-Solid Phase Extraction*) és un mètode àmpliament utilitzant per aquest propòsit i ens podria ajudar a establir els protocols de mostreig.

### 3.1.4 Extracció en fase sòlida

Tot i la selectivitat i la sensibilitat de tècniques analítiques com l'espectrometria d'absorció atòmica, hi ha un gran nombre de mostres, en especial mostres d'aigua, on és necessari una etapa de preconcentració prèvia a l'anàlisi degut a la baixa concentració en què es troba l'analit.

---

<sup>10</sup> Hayes, C.R.; *Optimisation tolos for achieving the lead standard of 10µg/l in drinking water*, COST Action 637-METEAU, International Conference Proceedings, **2010**, Kristianstad, Sweden.

<sup>11</sup> Hayes, C.; *The need for an integrated approach to control metal and metalloid contamination of drinking water*, COST Action 637-METEAU, International Conference Proceedings, **2010**, Kristianstad, Sweden.

L'extracció líquid-líquid (LLE) és el mètode clàssic de preconcentració d'ions metàl·lics i/o eliminació de la matriu. L'extracció en fase sòlida (SPE) és una altra aproximació que ofereix un gran nombre de beneficis respecte la tècnica clàssica d'extracció líquid-líquid, com ara la reducció del volum de dissolvent emprat i l'exposició a aquest, al mateix temps que es redueix el cost i el temps d'extracció per a la preparació de la mostra.<sup>12</sup> Les primeres aplicacions experimentals van començar fa més de 50 anys però aquest mètode no es va emprar com a alternativa a l'extracció líquid-líquid fins a mitjans dels anys 70. L'extracció en fase sòlida no només serveix per a la preconcentració de l'analit, també és útil per a la purificació de la mostra.

L'aproximació bàsica involucra el pas de la mostra líquida a través d'una columna, un cartutx, un tub o un disc que conté l'adsorbent, el qual reté els analits. Després, l'analit es recupera mitjançant l'elució amb un dissolvent adient.

#### 3.1.4.1 Modalitats d'extracció en fase sòlida

Són conegudes dues modalitats per a realitzar l'extracció en fase sòlida, la modalitat *off line*, que té lloc en dues etapes separades, i la modalitat *on line*, on la columna està unida directament amb el sistema de detecció, amb el qual, tots els processos tenen lloc en una única etapa. Totes dues modalitats d'extracció han estat àmpliament utilitzades en nombroses aplicacions.

Al mètode *off line*, l'analit després de ser eluït de la columna és recollit en un recipient apropiat on pot ser sotmès a altres operacions, com l'evaporació parcial (a fi d'aconseguir un major factor de preconcentració) o la substitució del dissolvent emprat en l'elució per un altre més apropiat per a la detecció. El volum de mostra utilitzat en aquesta modalitat pot anar des de centenars de mil·lilitres fins a dotzenes de litres (dependrà del grau de preconcentració que es pretengui obtenir). Entre les principals avantatges destaca la gran flexibilitat en quan a les condicions de treball (quantitat d'adsorbent, elecció de l'eluent i del volum d'aquest, sistema de detecció, etc.). A més, la instrumentació emprada és molt senzilla i només consta d'una xeringa o un cartutx o una columna d'extracció. En molts casos, s'empra el buit, gas comprimit o bombes peristàltiques per afavorir el pas dels líquids.

---

<sup>12</sup> Camel, V.; *Spectrochimica Acta Part B*, **2003**, 58, 1177.

Generalment, el control dels paràmetres mediambientals requereix de l'anàlisi d'un gran nombre de mostres i aquest mètode d'operació és fa bastant lent. El fet que el procés sigui manual comporta una escassa reproductibilitat i encara més entre diferents operaris. Existeix la possibilitat d'automatitzar el procediment manual mitjançant robots, però aquesta solució implica una inversió econòmica elevada.

A l'extracció en fase sòlida *on line*, l'analit passa directament pel sistema de detecció després de l'elució, on serà quantificat adequadament. En aquest cas, el volum de mostra que es pot passar per la columna va des de 10 fins a 200 mL, depenent del grau de preconcentració necessari. Les avantatges d'aquesta tècnica són considerables. Per una banda, es redueixen de forma notable les etapes manuals (disminució de la pèrdua d'analit i una major sensibilitat i reproductibilitat dels resultats) i, a més, hi ha una disminució del consum dels reactius i del temps d'anàlisi (major freqüència de mostreig).

### 3.1.4.2 Avantatges de la tècnica

L'extracció en fase sòlida proporciona una sèrie d'avantatges que a continuació es mencionen:

- **Preconcentració:** L'ús de l'extracció en fase sòlida permet la preconcentració simultània de metalls traça i l'eliminació d'interferències. A més, l'elució dels components retinguts amb un volum inferior al de la mostra permet la preconcentració dels extractes.
- **Preservació i emmagatzematge de les mostres:** Aquesta tècnica permet el pretractament *on site* seguit de l'emmagatzematge i el transport de la mostra, mantenint l'estabilitat d'aquesta durant diversos dies. Aquest punt és crucial per a la determinació d'elements traça ja que el transport de les mostres cap al laboratori i l'emmagatzematge fins el seu anàlisi pot induir problemes, especialment de canvis en l'especiació. A més, l'espai que ocupa és mínim tot evitant l'emmagatzematge en grans contenidors i la corresponent mà d'obra per a manejar-los.
- **Alta selectivitat:** L'extracció en fase sòlida ofereix la possibilitat d'extraure i preconcentrar selectivament els elements traça d'interès, evitant la presència d'altres ions presents en major concentració. També és possible la retenció selectiva d'algunes espècies metàl·liques permetent l'especiació.

- **Automatització i acoblament *on line* amb tècniques d'anàlisi:** Els procediments *on line* eviten la manipulació de la mostra entre la preconcentració i l'anàlisi evitant la pèrdua d'analit, minimitzant el risc de contaminació i permetent l'obtenció d'una major reproductibilitat.

Només en cas de mostres complexes és preferible la metodologia *off line* degut a què hi ha una major flexibilitat i es pot analitzar el mateix extracte per diverses tècniques. Per la resta de casos és preferible l'acoblament de la metodologia *on line* amb diverses tècniques d'anàlisi com ara la cromatografia líquida, l'espectrometria d'absorció atòmica i espectrofotometria. Al GSB també s'ha acoblat la metodologia *on line* amb tècniques potenciomètriques.<sup>13</sup>

### 3.1.4.3 Selecció de l'adsorbent sòlid

Els adsorbents sòlids poden ser hidrofòbics o polars. S'anomenen adsorbents de fase reversa aquells materials empaquetats que són més hidrofòbics que la mostra i són els que s'usen freqüentment en mostres aquoses. D'altra banda, s'anomena fase normal a aquells materials emprats com a adsorbents que siguin més polars que la mostra i es solen emprar en mostres on els analits d'interès estan continguts en un dissolvent orgànic.

A la pràctica, els principals requeriments d'un adsorbent sòlid són que l'adsorció i l'elució sigui quantitativa i ràpida, que tingui una alta capacitat i que sigui regenerable i accessible. També és desitjable que l'adsorbent sigui capaç d'extreure un gran nombre d'elements traça en un ampli interval de pH.

Els adsorbents es poden dividir en adsorbents orgànics (polímers naturals o sintètics) o inorgànics (el gel de silici, alumina, magnèsia, etc.)

La immobilització de compostos orgànics a la superfície del suport sòlid està normalment enfocada a l'obtenció de major selectivitat en l'extracció tot modificant la superfície amb certs grups funcionals. La selectivitat de les fases sòlides modificades cap a un cert ió metàl·lic està atribuïda a certs factors ben coneguts com: les dimensions dels compostos orgànics utilitzats per a la modificació de l'adsorbent, l'activitat dels grups funcionals carregats i el tipus d'interacció del grup funcional. No obstant, l'extracció completament selectiva d'un únic ió traça de la resta d'ions interferents representa un gran repte encara avui en dia.

---

<sup>13</sup> Fonseca, O.; *Desarrollo de un analizador automático para la determinación del ión plomo en muestras mediambientales*. Tesis Doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, 2003.

### 3.1.4.4 Extracció de plom en fase sòlida

Els estudis realitzats fins el moment estan enfocats a la preconcentració del  $Pb^{2+}$ . Aquest ió, com a espècie catiónica, pot ser retingut en resines d'intercanvi catiónic, com ara l'alúmina bàsica.<sup>14</sup> No obstant, aquest tipus d'adsorbents no són selectius i s'han buscat altres tipus d'adsorbents hidrofòbics recoberts amb reactius quelatants o bé, s'han sintetitzat noves resines quelatants.

Com a exemple d'adsorbents recoberts amb reactius quelatants podríem citar el recobriment de la sílica C18, el carbó activat o l'espuma de poliuretà amb el 0,0-dietil-ditiofosfat (DDTP) el qual forma un complex amb el  $Pb^{2+}$ .<sup>15</sup> Una altra estratègia consisteix en el recobriment de l'adsorbent amb bases de Schiff, les quals també s'empren com a ionòfors en elèctrodes selectius de plom (§ 5.1.1.2.)<sup>16</sup> La retenció del plom en aquest tipus de resines es bastant selectiva, fins i tot en presència d'altres ions interferents. Per a emmascarar alguns cations interferents, principalment  $Cu^{2+}$ ,  $As^{2+}$  i  $Hg^{2+}$  es pot addicionar amoníac a la mostra.

Com a exemples de resines quelatants sintetitzades podríem citar l'Amberlita XAD-2. Aquesta s'ha funcionalitat a través d'espaiadors azo amb molts agents quelatants, com ara l'àcid cromotròpic, el pirocatecol i l'àcid tiosalicílic, i s'ha emprat amb èxit per a la retenció de  $Pb^{2+}$  en mostres d'aigua.<sup>17,18</sup> Un altre exemple d'aquest tipus és la funcionalització de l'Amberlita XAD-7 amb èters corona (també emprats com a ionòfors).<sup>19</sup>

Una altra resina quelatant molt emprada per a la preconcentració del plom i altres metalls pesants en tot tipus d'aigües ha estat la Chelex-100. Aquesta resina no és selectiva per a plom però sí que presenta uns factors de selectivitat que la fan idònia per a la preconcentració de metalls en aigües. A la bibliografia es pot trobar la seva utilització per a la preconcentració de  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$  en aigües de mar i de riu.<sup>20,21,22</sup>

<sup>14</sup> Zhang Y.; Riby P.; Cox A.G.; *et al.*; *Analyst*, **1988**, 113, 125.

<sup>15</sup> Quinaia S.P.; Da Silava J.B.B.; Rollemberg M.C.E.; *et al.*; *Talanta*, **2001**, 54, 687.

<sup>16</sup> Hashemi O.R.; Kargar M.R.; Raoufi F.; *et al.*; *Microchem. J.*, **2001**, 69, 1.

<sup>17</sup> Saxena R.; Singh A.K.; Rathore D.P.S.; *Analyst*, **1995**, 120, 403.

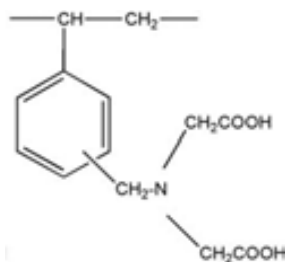
<sup>18</sup> Tewari P.K.; Singh A.K.; *Talanta*, **2001**, 53, 823.

<sup>19</sup> Sooksamiti P.; Geckeis H.; Grudpan K.; *Analyst*, **1996**, 121, 1413.

<sup>20</sup> Pai S.-C.; Whung P.-Y.; Lai, R.-L.; *Anal. Chim. Acta*, **1988**, 211, 257.

### ▪ Característiques de funcionament de la resina Chelex-100

La resina Chelex-100 és una resina d'estirè-divinilbenzè funcionalitzada amb grups iminodiacètics (veure figura 3.2.), els quals actuen com a grups quelatants per a la coordinació de metalls polivalents.



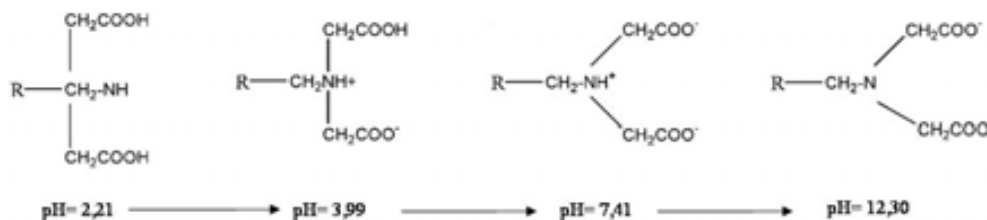
**Figura 3.2.** Resina d'àcid iminodiacètic.

La resina Chelex-100 és una resina intercanviadora d'ions. La selectivitat cap als ions divalents respecte als monovalents és aproximadament de 5000 a 1. Aquest fet és d'importància tenint en compte que l'abundància natural d'aquests últims és força elevada. Una altra avantatge d'aquesta resina és que posseeix molta afinitat cap a alguns metalls divalents ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), i menys afinitat cap a altres ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), tot i que hi pot haver una retenció significativa d'aquests últims degut a l'alta concentració en què es troben a les aigües.

La major limitació d'aquest tipus d'adsorbents és que, degut al caràcter d'àcid feble del grup funcional, el grau de protonació de la resina, tal i com es pot veure a la figura 3.3., afectarà a la seva capacitat per a retenir els cations metàl·lics.

**Figura 3.3.**

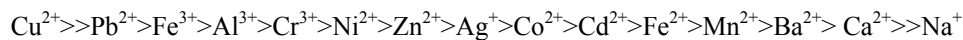
Canvis en l'estructura de la resina Chelex-100 amb el increment del pH.



<sup>21</sup> Liu Y.; Ingle J.D.; *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 525.

<sup>22</sup> Figura P.; McDuffie B.; *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 1433.

Els factors de selectivitat per a qualsevol sistema en particular depenen del pH (màxim grau d'intercanvi a pH 4), de la força iònica i de la presència d'altres espècies que puguin formar complexos. L'ordre de selectivitat per a aquets cations en dissolucions de nitrat és:



Comercialment, aquesta resina es troba disponible en diferents dimensions de malla. La malla més gran (50-100 mesh), tot i que permet treballar a cabals elevats i, per tant, passar grans volums de mostra, dóna lloc a una pèrdua de la resolució. En canvi, amb resines de malla més petita (200-400 mesh) es pot aconseguir una elevada resolució però comporta un augment del temps d'anàlisi.<sup>23</sup>

En el Grup de Recerca, i en col·laboració amb l'empresa ADASA Sistemas, s'ha emprat aquesta resina per a la preconcentració de plom *on line* seguit de l'anàlisi de l'eluat amb un elèctrode selectiu de plom en un equip automatitzat anomenat AQUAMET (límit de detecció de 20 ppb).<sup>13</sup>

La directiva 98/83/CE té com a objectiu avaluar la quantitat de plom que ingerim amb l'aigua de consum degut al sistema de distribució domiciliaria. Aquesta directiva especifica que la mostra s'ha de prendre al punt de sortida, que ha de ser representatiu del volum que s'ingereix i que ha de tenir en compte els valors punta (lligat al temps d'estancament de l'aigua dins de la canonada). No obstant, s'han produït una sèrie de dificultats en l'aplicació d'aquestes normes ja que no és pràcticament possible determinar la concentració mitjana setmanal ingerida. Aquesta, com depèn de tant factors (§ 3.1.2.2), s'hauria d'avaluar en cada cas. Tot i que es va crear una acció COST (*European Cooperation in Science and Technology*) –COST Action 637-, els Estats membres no s'han posat d'acord en un mètode de mostreig harmonitzat per tal de complir els requisits que es marquen. Que es tingui constància, encara a dia d'avui no s'ha establert un protocol de mostreig. No obstant, entre les obligacions de l'Estat i de les companyies distribuïdores d'aigua figura que aquests han d'assegurar un nivell de plom inferior a 10 ppb abans del 2013. A falta d'un protocol estandarditzat, els Estats membres han utilitzat diferents estratègies per tal de complir la normativa.

<sup>23</sup> Bio-Rad Laboratories; *Chelex® 100 and 20 Chelating Ion Exchange Resin: Instruction Manual*; Hercules, USA, 2000.



Així, per exemple, l'agència federal del medi ambient d'Alemanya recomana un mostreig aleatori i un mostreig seqüencial. En aquest procediment tant el local, el dia i l'hora de mostreig s'escull de forma aleatòria i consisteix en prendre 3 mostres d'un litre cadascuna. La primera mostra es pren directament de l'aixeta i proporciona informació sobre la qualitat de l'aigua subministrada per la companyia distribuïdora de l'aigua. Així, si es prengué un gran nombre estadístic de mostres a l'atzar, s'obtidria informació de l'estat de l'àrea sota estudi. A continuació es deixa l'aigua estancada en la canonada entre 2 i 4 hores i es pren una mostra d'aquesta aigua. Aquesta mostra proporciona informació sobre els efectes de la corrent i del sistema de distribució de l'aigua. A continuació d'aquesta aigua estancada es pren una altra mostra que indica els possibles efectes del sistema de distribució. Aquest procediment presenta alguns inconvenients com que el transport de les mostres cap al laboratori pot induir problemes en l'anàlisi de concentracions a nivells de traça, especialment canvis en l'especiació, i que la presa de mostra no està automatitzada. A més, el mostreig aleatori (tant pel que fa al dia com a l'hora de presa de la mostra) no és tal a la pràctica ja que les companyies distribuïdores prenen la mostra en la majoria de casos abans de les 12 del migdia i utilitzen punts de mostreig fixos.<sup>24,25</sup>

En aquest treball es proposa un protocol de mostreig que compleixi els requisits de la directiva. Aquesta s'ha de complir en el punt de sortida de l'aigua a les llars susceptibles de sofrir contaminació per plom. L'ideal seria tenir un sistema miniaturitzat i automatitzat per a la detecció de plom que es pogués instal·lar directament a l'aixeta de les cases. Aquests haurien de ser econòmicament assequibles i amb escàs o nul manteniment. No obstant, els alts límits de detecció dels equips existents, comparats amb la baixa concentració que es pot trobar de forma habitual en l'aigua, faria que es perdés part de la informació. El plom és bioacumulatiu i la ingesta continua d'aquest, encara que sigui per sota del límit legal, pot tenir efectes negatius per a la salut. Per aquest motiu, per a poder avaluar de forma més exhaustiva el plom que s'ingereix per aquesta via, es proposa la construcció

---

<sup>24</sup> Ruebel, A.; Becker, A.; Schwesig, D.; *et al.*; *Water monitoring of water supply systems in Germany- Sampling procedures of tap water and analytical results*, COST Action 637-METEAU, International Conference Proceedings, **2010**, Kristianstad, Sweden.

<sup>25</sup> Slaats, P.G.G.; Blokker E.J.M.; Versteegh, J.F.M.; *Sampling metals on the tap: Analyses of dutch data over the period 2004-2006*, COST Action 637-METEAU, International Conference Proceedings, **2010**, Kristianstad, Sweden.

d'un equip basat en la preconcentració de l'analit emprant l'extracció en fase sòlida.

Segons la legislació, el protocol de mostreig ha d'emprar un volum representatiu de mostra. L'extracció en fase sòlida *off line* és una bona alternativa, ja que permet adaptar la capacitat de la resina en funció del volum de la mostra. En aquest sentit, la utilització de columnes aporta una sèrie d'avantatges, com que és possible empaquetar qualsevol adsorbent i que les dimensions de la columna es poden adaptar a les necessitats requerides tant pel que fa a la capacitat de la resina (major volum) com al cabal de treball (diàmetre de la columna).

A més, el protocol de mostreig ha de ser representatiu de la ingesta de plom procedent de l'aigua que es consumeix a les llars. Així, es proposa una sèrie de columnes de preconcentració per on passen les diferents fraccions de mostra, corresponents a diferents temps d'estancament de l'aigua dins la canonada, i una columna d'acumulació de totes les fraccions. El temps d'estancament estarà fixat pel protocol de mostreig (§ 3.3.6) que en aquest treball es proposa i que intenta simular els hàbits de consum d'una llar convencional.

Així, en col·laboració amb les empreses Adasa Sistemas i Aigües de Barcelona, es crea un equip automatitzat i autònom que ens permeti assolir els nostres propòsits. Aquest està basat en una sèrie de columnes de preconcentració i se l'anomena AQUAPLOM.

A la taula 3.1. es reuneix les necessitats que planteja la legislació amb les avantatges que proporciona l'extracció en fase sòlida. Algunes d'aquestes avantatges també permeten l'automatització del sistema.

**Taula 3.1.**  
Requeriments de la legislació i avantatges de l'extracció en fase sòlida.

Legislació	Extracció en fase sòlida	
10 ppb Pb <sup>2+</sup> de contingut màxim en aigües de consum al 2013.	Permet arribar a aquest nivells de concentració de plom incorporant una etapa de preconcentració.	
El volum de la mostra ha de ser representatiu del consum de l'aigua que s'ingereix.	La metodologia de preconcentració <i>off line</i> permet el pas de grans volums de mostra per la columna.	
Temps d'anàlisi raonable.	Modulació del temps d'anàlisi emprant columnes amb diàmetres adients per permetre cabals elevats. A mesura que augmenta el diàmetre s'afavoreix la partició dels analits i ens permet treballar a cabals més elevats.	
S'ha de tenir en compte el temps d'estancament.	Utilització de diferents columnes.	
El punt de presa de mostra és l'aixeta.	Possibilitat de treballar <i>on site</i> .	Automatització
Alta freqüència de mostreig.	Possibilitat d'acoblament en flux.	
Instal·lació en llars durant un cert període de temps.	Estabilitat de la mostra una vegada preconcentrada a la resina.	

Pel que fa al mètode d'anàlisi, la legislació no especifica quin mètode s'ha d'emprar. En aquest treball les mesures es porten a terme amb mètodes de referència (ICP-OES) i amb l'AQUAMET. Aquest equip automatitzat, basat en mesures potenciomètriques, ha demostrat la seva validesa per a la determinació de plom en aigües potables, essent els resultats obtinguts comparables amb els que s'obtenen utilitzant mètodes de referència (espectroscòpics).

## 3.2 OBJECTIUS

L'objectiu principal que es presenta en aquest capítol és el desenvolupament d'un equip que permeti a establir un protocol automatitzat de mostreig per a la determinació de la ingesta de plom que es fa a través de la xarxa de distribució d'aigua.

Per assolir aquest, s'han de completar una sèrie d'objectius parcials que s'exposen a continuació:

- Construcció i avaluació de columnes de preconcentració basades en l'extracció en fase sòlida utilitzant una resina quelatant. Aquestes columnes han de tenir capacitat suficient per a retenir quantitativament l'analit contingut en un gran volum de mostra, tenint en compte diferents temps d'estancament de l'aigua dins de la canonada. Per aquest propòsit, l'equip consta de cinc columnes de preconcentració lligades a diferents temps d'estancament (columnes puntuals) i una columna d'acumulació per on es preconcentren alíquotes corresponents als diferents temps d'estancament.
- Avaluar si la columna d'acumulació proporciona informació que es pot correlacionar amb l'obtinguda utilitzant les columnes de preconcentració puntuals. D'aquesta manera es podria simplificar significativament l'equip utilitzant una sola columna.
- La validació del protocol de mostreig que es proposa es realitza emprant una circuit fabricat amb una canonada de plom nova. D'aquesta manera, es pot estudiar la quantitat de plom que s'allibera en funció del temps de funcionament d'aquesta. Això podria permetre avaluar la ingesta que s'ha fet mitjançant aquesta via en un passat.

### 3.3 EXPERIMENTAL

En aquest apartat es descriurà la instrumentació associada al sistema de preconcentració (AQUAPLOM). La informació corresponent al sistema de detecció (AQUAMET) es troba detallada en la tesi doctoral d'Omarilis Fonseca realitzada prèviament en el grup de recerca.<sup>11</sup>

#### 3.3.1 Descripció de l'AQUAPLOM i muntatge experimental per a l'avaluació dels protocols de mostreig

L'AQUAPLOM (veure figura 3.4.A.) és un equip que permet la preconcentració del plom present en aigües de consum i està pensat

principalment per a realitzar estudis bàsics de contaminació/lixiviació en xarxes de distribució d'aigües potables.<sup>26</sup>

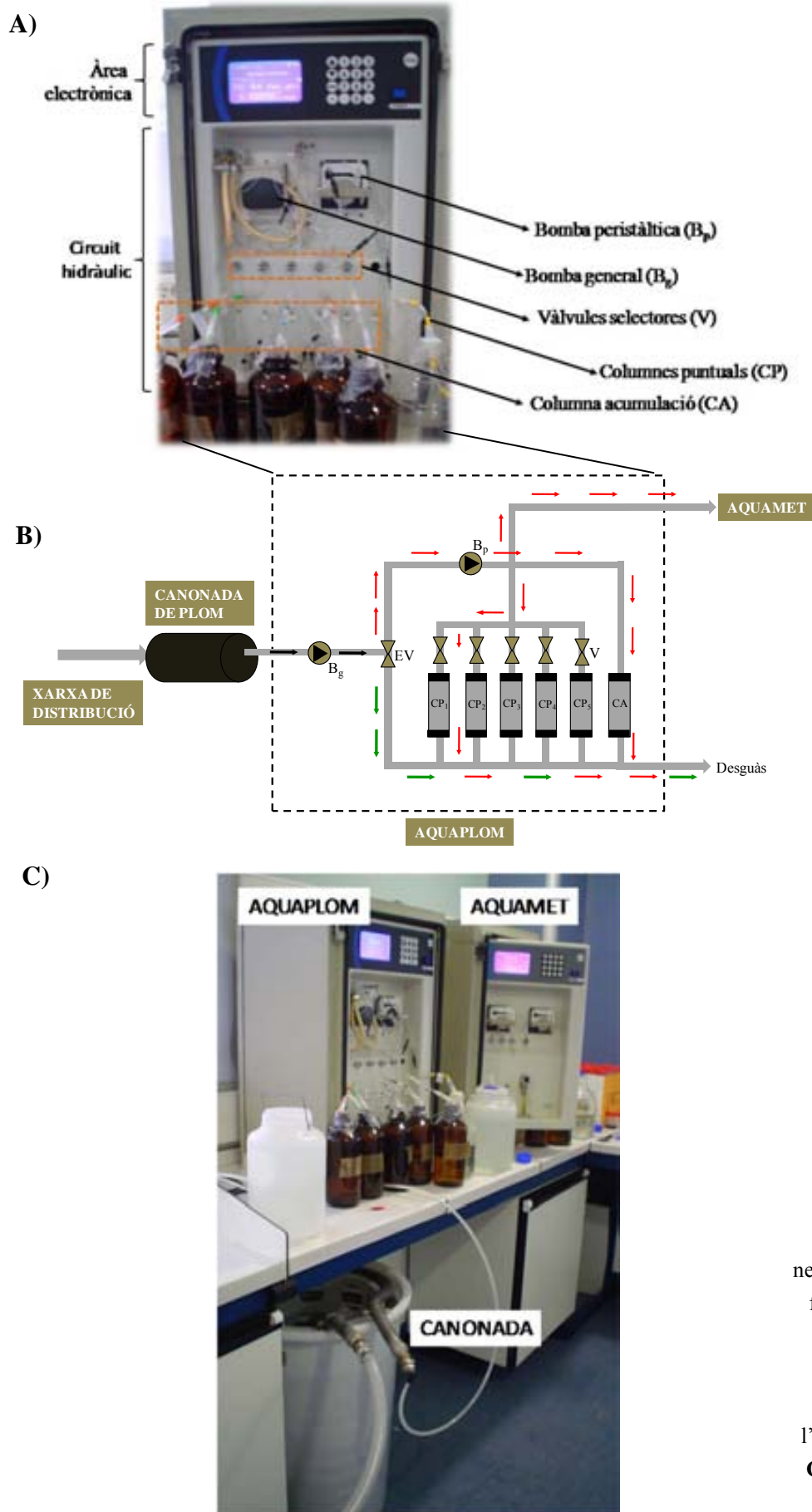
Aquest equip ha estat dissenyat, juntament amb Adasa Sistemas per a poder treballar en continu i de forma automàtica, necessitant tant sols d'alimentació elèctrica, una presa de mostra i un desguàs. Està regulat per un sistema electrònic, que controla el funcionament local i remot, i la comunicació amb altres equips de la mateixa gama es realitza mitjançant la connexió externa amb un mòdem.

L'equip està dividit en dues parts (veure figura 3.4.A i B.):

- Mòdul electrònic: L'equip electrònic està format per un microprocessador i una pantalla amb teclat a la part superior de l'equip. El microprocessador controla la realització de les maniobres de presa de mostra, genera alarmes en funció de l'estat, guarda valors històrics d'alarmes i proves i controla les comunicacions en el funcionament remot i/o en xarxa. Mitjançant el teclat i la pantalla és possible interactuar amb el sistema i visualitzar l'estat actual, així com els diferents històrics i la informació emmagatzemada.
- Circuit hidràulic: Aquest bloc està ubicat a la part inferior de l'equip i està constituït per:
  - Sistema de selecció de columnes. Consta d'una bomba peristàltica (B<sub>p</sub>) de tres canals la qual divideix la mostra en tres fraccions iguals (cabal màxim de 10 mL/min) i cinc vàlvules selectores (V).
  - Columnes de preconcentració: està format per cinc columnes de preconcentració puntuals (CP) i una columna d'acumulació (CA).
  - Sistema de neteja. Està format per una bomba peristàltica general (B<sub>g</sub>) de 500 mL/min i una electrovàlvula (EV).

---

<sup>26</sup> ADASA Sistemas S.A.; *AQUAPLOM PB-103: Manual de Usuario*; Hospitalet de Llobregat, Espanya, 2004.



**Figura 3.4.**  
**A)** Fotografia de l'AQUAPLOM. **B)** Diagrama esquemàtic del circuit hidràulic (fletxes negres: entrada de la mostra; fletxes verdes: circuit de la mostra durant l'etapa de neteja; fletxes vermelles: circuit de la mostra durant l'etapa de preconcentració). **C)** Fotografia del muntatge experimental.

Es poden diferenciar tres fases diferents en el funcionament de l'equip. En la primera fase la bomba general realitza una neteja del sistema. Durant aquesta fase el circuit que segueixen els fluids està representat a la figura 3.4.B. per les fletxes verdes.

La segona fase correspon a la presa de mostra. Durant aquesta etapa, la bomba general continua funcionant i l'electrovàlvula desvia el flux cap una bomba peristàltica de 3 canals. En aquest punt, la mostra es divideix en tres circuits hidràulics independents: un corresponent a la columna puntual (que es seleccionarà activant la vàlvula que correspongui), un altre per a la columna d'acumulació i un últim canal que permet prendre una fracció de la mostra de la canonada. Aquesta última fracció, en el cas en què la concentració ho permeti, pot ser enviada i analitzada directament per l'AQUAMET.

El circuit hidràulic de les cinc columnes puntuals és idèntic. El volum de mostra a processar es un paràmetre programable definit pel cabal i el temps. La mostra impulsada passa a través de la vàlvula activada corresponent i d'aquí, entra a la columna per la part superior i passa través d'ella, quedant-se retinguts els contaminants. Per un altra banda, un volum idèntic de mostra és impulsat cap a la columna d'acumulació. Durant la validació del protocol de mostreig, com s'empra una canonada nova de plom, i degut als alts nivells de lixiviació d'aquesta, les diferents fraccions preconcentrades són analitzades directament per l'AQUAMET. El circuit hidràulic per aquesta segona fase està representat a la figura 3.4.B. per línies vermelles.

A la figura 3.4.C. es mostra una fotografia del muntatge experimental utilitzat per a l'avaluació dels protocols de mostreig. A la mateixa figura es pot veure la canonada de plom nova (enrotllada dins d'un cubell).

Finalment, en la tercera etapa es buida l'aigua residual del circuit refrescant la dissolució. Durant aquesta etapa només estarà activa la bomba general.

El sistema permet programar fins a 25 experiències diferents, incloent la selecció de la columna de preconcentració a utilitzar i l'hora d'inici. Aquestes proves es realitzaran cada dia a la hora indicada, sempre i quan estiguin habilitades.

El volum de mostra i el temps de buidat també són paràmetres configurables. El cabal de les dues bombes s'ha d'indicar en la configuració del sistema.

Aquest equip disposa de quatre proteccions de funcionament corresponents a quatre pressòstats de detecció d'obturació de columnes. Si durant el procés de presa de mostra es genera alguna d'aquestes alarmes el sistema s'atura fins que quedi resolt el problema.

### 3.3.2 Materials i reactius

Per a realitzar aquest treball s'empren dos tipus de columnes amb materials de construcció diferents: tefló (Alltech) i metacrilat (Ferplast). Per retenir el reblliment de les columnes s'han emprat fritats amb un diàmetre de porus de 10 µm de la casa comercial Mobitec. Altres materials usats per a la construcció d'aquestes columnes han estat silicona, juntes tòriques, tubs de tefló amb un diàmetre intern de 0.8 mm (Scharlab) i connectors d'alta pressió (Ismatech).

La resina emprada ha estat la Chelex-100 200-400 mesh (Fluka). Més informació sobre aquesta resina es pot trobar a l'apartat 3.1.1.4. Els diferents reactius utilitzats, tant per a la construcció com per a l'avaluació i optimització de les columnes de preconcentració, han estat HNO<sub>3</sub> 65% (Panreac), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Fluka) i Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Panreac).

Totes les dissolucions han estat preparades utilitzant aigua Milli-Q.

### 3.3.3 Protocol de mostreig proposat

Per poder avaluar quina és la ingesta de plom deguda a la lixiviació que es produeix al sistema domiciliari de distribució, s'ha d'establir un protocol de mostreig que tingui en compte que la concentració de plom que es trobarà dependrà, entre d'altres factors, del temps de contacte de l'aigua amb la canonada. En aquest treball es proposa un protocol de mostreig que intenta seguir els hàbits de consum d'aigua d'una llar convencional. Al llarg del dia es proposa realitzar cinc presses de mostra. El temps de contacte de l'aigua amb la canonada variarà per a cada fracció presa, intentant simular les condicions que es donen en una situació de consum real:

- 8h de contacte amb la canonada: Aquesta presa es realitzaria a les 8h del matí i equivaldria al consum d'aigua que es faria en llevar-se.
- 2h de contacte amb la canonada: Es realitzaria a les 10h i equivaldria al consum que es fa en beure.
- 3h de contacte amb la canonada: Es realitzaria a la 13h, intentant simular el consum que es faria per exemple per a cuinar.



- 6h de contacte amb la canonada: Es realitzaria a les 19h i equivaldria al consum que fem en cuinar i beure.
- 5h de contacte amb la canonada: A les 12 de la nit equivaldria a la ingesta d'aigua que es faria abans d'anar a dormir.

Cada una de les fraccions es preconcentrarà a la columna puntual corresponent i, simultàniament, a la columna d'acumulació. El fet de preconcentrar totes les fraccions a un columna permet comprovar si la mitjana de la concentració de les diferents columnes puntuals equival a la concentració determinada a la sortida de la columna d'acumulació. Addicionalment, una fracció de les mostres s'analitza amb l'AQUAMET i s'avalua si hi ha correlació entre les mesures de cada fracció i l'obtinguda al cap d'una setmana a l'eluat de les diferents columnes parcials.

Possibles sobrepressions al circuit hidràulic o diferents graus de colmatació a les diferents columnes donaria lloc a processaments de volums de mostra diferents dels teòrics. Aquest fet donaria lloc a mesures de concentració poc precises. Per tal de millorar aquest aspecte es mesurarà experimentalment el volum que ha passat per cada columna.

#### **3.3.4 Metodologia de construcció i activació de les columnes**

En principi, a major diàmetre intern de la columna, major cabal podrà suportar la columna. Treballar a cabals superiors permet aconseguir temps d'anàlisi inferiors. Per altra banda, per obtenir informació representativa del consum realitzat per l'usuari, cal processar un volum de mostra significatiu. Això implica treballar a cabals massa elevats, el que pot donar lloc a la compactació del rebliment de la columna i, per tant, a una pèrdua d'eficiència d'aquesta. Pel contrari, treballar a cabals massa petits pot allargar enormement el temps necessari pel processament del volum desitjat fent inviablés els protocols temporals de presa de mostra seleccionats.

##### **3.3.4.1. Fabricació de les columnes**

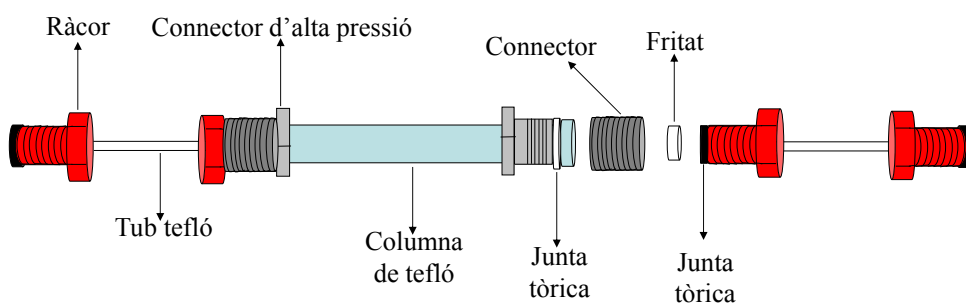
En aquest treball es construeixen columnes de tefló de diferents longituds amb un diàmetre intern de 2.5 mm. Amb aquestes es pretén determinar el pes de resina necessari per obtenir la capacitat de retenció desitjada.

Un cop trobada la quantitat òptima de resina, es construeixen columnes de metacrilat amb un diàmetre intern de 5 mm que incorporen aquest pes de

resina. Utilitzant aquest diàmetre de columna podem treballar a un major cabal de preconcentració.

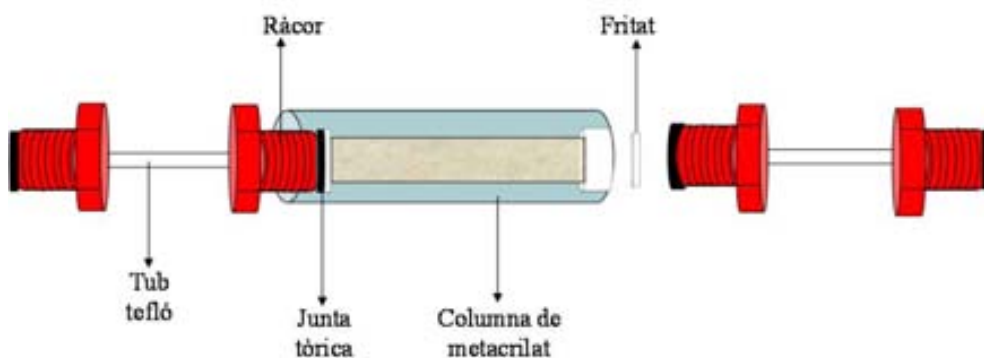
Les columnes amb diàmetre intern 2.5 mm (veure figura 3.5.) es construeixen seguint la metodologia que a continuació s'exposa.

Primer es talla un tub de tefló amb la longitud desitjada per tal d'obtenir un volum de resina determinat. A cada extrem de la columna es col·loca un connector d'alta pressió i una junta tòrica de silicona amb un diàmetre extern de 5.5 mm i un d'intern de 4 mm. A cada extrem de la columna es col·loquen també uns fritats que actuen com a filtres. Per una banda, retenen la resina a l'interior de la columna i per l'altra, retenen petites partícules sòlides que es podem trobar presents a les mostres, evitant o minimitzant així la colmatació de la columna. La connexió de la columna amb el sistema de flux es realitza mitjançant un tub de tefló de diàmetre intern 0.8 mm i ràncors a cada extrem.



**Figura 3.5.**  
Esquema de construcció de les columnes de diàmetre intern 2.5 mm.

Les columnes amb un diàmetre intern de 5 mm estan fetes de metacrilat (veure figura 3.6.) i tenen un longitud de 3.8 cm. Es construeixen seguint una metodologia semblant a les anteriors.



**Figura 3.6.**  
Esquema de construcció d'una columna de metacrilat.

### **3.3.4.2. Preparació i condicionament de les columnes**

En primer lloc, i abans de procedir a omplir la columna, s'ha de dur a terme l'activació de la resina mitjançant la introducció del material adsorbent dispers en una dissolució d'àcid nítric.

Per a l'empaquetament del material adsorbent s'han emprat dues metodologies. La primera, emprada tant per a les columnes de tefló com per a les de metacrilat, consisteix en l'aspiració de la suspensió de l'adsorbent mitjançant una bomba peristàltica. Abans de l'aspiració es col·loca un fritat a un extrem de la columna i tubs de tefló als dos extrems per a impulsar els líquids a través d'aquests. Un cop la columna està empaquetada amb el material adsorbent es col·loca un fritat addicional a l'altre extrem de la columna.

La segona metodologia d'empaquetament només es pot emprar en columnes amb un diàmetre intern suficient (columnes de metacrilat) i té l'avantatge de ser més ràpida que la primera. En aquest cas, també es col·loca un fritat a un extrem de la columna. Aquest mateix extrem s'acobla a una bomba peristàltica. La suspensió es deposita amb una pipeta Pasteur dins de la columna i per aspiració s'elimina l'excés de nítric quedant així la resina empaquetada. Seguidament es col·loca un fritat a l'altre extrem de la columna.

Un cop la columna està empaquetada amb el material adsorbent s'impulsa aigua Milli-Q a través d'ella per tal d'assegurar un perfecte empaquetament. Durant aquesta etapa també es du a terme el condicionament de la resina i s'elimina el possible excés d'àcid. Aquesta etapa dura almenys 30 minuts i s'ha d'evitar que la columna quedi seca ja que es poden generar canals preferencials, amb la conseqüent falta de reproductibilitat del procés de retenció/preconcentració.

### **3.3.5 Metodologia de preconcentració i elució de la mostra. Càlcul teòric de la quantitat de resina necessària**

Tant el volum de mostra preconcentrat com el d'eluent dependrà del cabal i del temps.

Un cop s'ha processat el volum de mostra desitjat es realitza una neteja amb aigua destil·lada per eliminar les possibles impureses que s'hagin pogut quedar retingudes.

L'elució es realitza a contracorrent, és a dir, el sentit del flux és contrari al que s'ha realitzat la preconcentració. Així, s'aconsegueix minimitzar la compactació de la columna i s'assegura la recuperació quantitativa de l'analit.

Les columnes d'intercanvi iònic han de tenir una capacitat suficient com per a poder assegurar la completa retenció dels metalls presents a les mostres. Aquesta es calcula tenint en compte el volum de mostra que es pretén preconcentrar i amb una estimació per excés de la concentració dels metalls que poden estar presents a la mostra.<sup>21</sup>

Per determinar la capacitat teòrica que deurien tenir les columnes es selecciona un volum de 100 mL com el volum mínim representatiu de cada presa de mostra. Per simplificar el procés de fabricació de las columnes es decideix que totes tinguin la mateixa capacitat. Per tant, si passen 100 mL diaris de mostra (700 mL a la setmana) per les columnes puntuals, en la columna d'acumulació passaran 3500 mL setmanals (100 mL x 5 columnes puntuals x 7 dies = 3500 mL).

Pel que fa a la concentració total dels metalls pesants potencialment presents a la mostra es consideren només aquells que poden influir més significativament en la capacitat de la resina. Aquests són el coure, el cadmi, el crom i el plom (un nivell de 1 ppm per als tres primers i 0.5 ppm per al plom). Per tant, el pes conjunt dels diferents metalls en la columna seria de 12.25 mg (3.5 mg/L x 3.5 L). La concentració arbitràriament emprada per a realitzar els càlculs és molt superior a la que es pot trobar de forma natural en aigües potables. No obstant, s'ha de tenir en compte que altres metalls molt abundants en l'aigua com el  $\text{Ca}^{2+}$ , encara que amb un factor baix amb de selectivitat vers la resina, faran disminuir la capacitat de la columna.

Un cop escollit el volum de mostra i la concentració dels metalls es calcula el pes molecular ( $\overline{PM}$ ) mig i el nombre de mil·liequivalents (*meq*) de metall, tenint en compte el seu pes total.

$$\overline{PM} = \frac{\sum PM}{n} = \frac{PM_{\text{Cu}^{2+}} + PM_{\text{Cd}^{2+}} + PM_{\text{Cr}^{3+}} + PM_{\text{Pb}^{2+}}}{4} = 108.79 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$meq = \frac{\frac{pes(mg)}{PM(g/mol)}}{q(eq/mol)} = \frac{12.25mg}{108.79g/mol} = 0.225meq$$

Coneixent que la capacitat de la resina humida és de 0.40 meq/mL es calcula el volum de resina necessari. En aquest cas, el volum de resina adient serà de 0.56 mL (0.225 meq/ 0.4 meq/mL= 0.56 mL). Finalment, sabent que la densitat de la resina és de 0.65 g/mL, es converteix en pes de resina seca. Així, aquest pes teòric serà de 0.37 g (0.56 mL x 0.65 g/ml = 0.37 g). Aquesta quantitat de resina hauria de ser capaç de retenir quantitativament tot el plom present en la mostra sota les condicions experimentals proposades.

### 3.3.6 Metodologia d'avaluació de la capacitat d'adsorció de la columna

El factor de recuperació (F.R.) ens permet avaluar l'eficiència d'extracció/retenció. Aquest s'ha calculat com la relació existent entre la concentració trobada a l'eluat (C) i la concentració calculada (C<sub>0</sub>) per aquest (equació 3.1).

$$F.R. = \frac{C}{C_0} \quad (3.1)$$

Factors de recuperació pròxims a 1 impliquen que tot l'analit que ha passat per la columna s'ha retingut i eluït eficientment.

Per avaluar el volum de ruptura de les columnes es preconcentren volums cada cop més grans d'una mateixa concentració (es preconcentra un volum i s'elueix, a continuació es processa un volum més gran i es torna a eluir, etc.). Quan el factor de recuperació obtingut és inferior a 1 s'entén que s'ha arribat al punt de ruptura i la columna ja no pot adsorbir més analit.

## 3.4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En primer lloc es presenten els resultats obtinguts en l'avaluació i l'optimització de l'equip de preconcentració basat en l'extracció en fase sòlida. Un cop caracteritzat el seu funcionament, aquest s'utilitza per a estudiar la lixiviació de plom en un model de xarxa de distribució construït amb aquest fi. El dispositiu s'ha construït emprant una canonada nova de plom de 18 m de longitud i amb un diàmetre intern de 20 mm. Aquesta canonada està enrotllada en un cubell i la pressió d'entrada d'aigua és de

0.3-0.4 bars. El que es pretén és avaluar el protocol de mostreig proposat (§ 3.3.3). Aquest intenta simular els hàbits de consum que es farien a una llar convencional prenent volums de mostra puntuals i representatius de la ingesta que es podria fer (al llevar-nos al matí, dinar, etc.) tot utilitzant un equip automatitzat.

### 3.4.1 Avaluació i optimització de l'AQUAPLOM

#### 3.4.1.1 Optimització de les característiques de la columna de preconcentració

Un paràmetre important a controlar en l'extracció en fase sòlida és el volum de ruptura. Aquest és el volum màxim de mostra que es pot passar a través d'una quantitat determinada d'adsorbent. Després d'aquest moment, la recuperació de l'analit comença a no ser quantitativa. Aquest volum de ruptura es correlaciona amb la massa de l'adsorbent, amb la configuració del contenidor de la resina (per exemple els contenidors tipus disc solen oferir volums de ruptura més grans que els de format cartutx) i amb la naturalesa de la mostra (per exemple la presència d'altres metalls en la dissolució poden reduir de forma dràstica el volum de ruptura). S'ha calculat quina és la quantitat teòrica (0.37 g) necessària de resina (§ 3.3.5) per a la retenció qualitativa de l'analit. No obstant, com hi ha tants factors que poden afectar a la capacitat d'aquesta, es validarà el comportament de columnes amb diferents pesos de resina (diferents volums de columna).

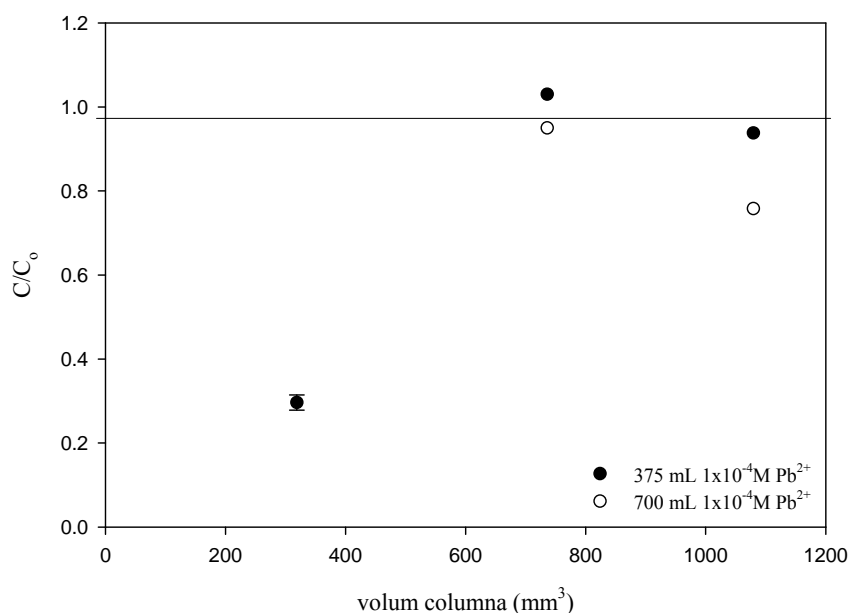
En concret, es construeixen columnes de tefló de 6.5, 15 i 22 cm de longitud amb un  $\varnothing_{int}=2.5$  mm que corresponen a un volum de 319, 736 i 1070 mm<sup>3</sup> (0.21, 0.48 i 0.69 g de resina seca respectivament).

Per altra banda, tant el cabal de preconcentració com el d'elució poden afectar al factor de recuperació. Així, fins que no s'estableixin els valor òptims d'aquests, es fixarà un cabal d'operació relativament baix (1.5 mL/min) per assegurar una correcta preconcentració de l'analit.

Per a tenir una estimació de quina capacitat de retenció ens proporcionaria cada volum de columna avaluat es passen 375 mL i 700 mL d'una dissolució de 20.72 ppm ( $1 \times 10^{-4}$ M) de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El volum d'eluent emprat és de 10 mL HNO<sub>3</sub> 0.3M. Aquest volum arbitrari d'elució s'escull a partir d'informació obtinguda amb experiències prèvies realitzades amb columnes de dimensions inferiors.

Tal i com s'observa a la figura 3.7., els resultats obtinguts permeten concloure que amb la columna de 319 mm<sup>3</sup> se sobrepassa la capacitat d'adsorció al obtenir-se factors de recuperació de 0.3. En canvi, la columna amb un volum de 736 mm<sup>3</sup> és capaç de preconcentrar efectivament tot l'analit present en un volum de 700 mL. Aquest equivaldria a la preconcentració de 3500 mL d'una concentració de plom 4.4 ppm ( $2.1 \times 10^{-5}$  M), concentració molt superior a la màxima que es podria trobar en aigües.

Finalment, cal senyalar que amb la columna de 1070 mm<sup>3</sup> es va observar que els factors de recuperació no eren tant satisfactoris degut a una deficient elució. Donat que volums de columna menors ja han demostrat tenir suficient capacitat es descarta aquest volum per a futures experiències.



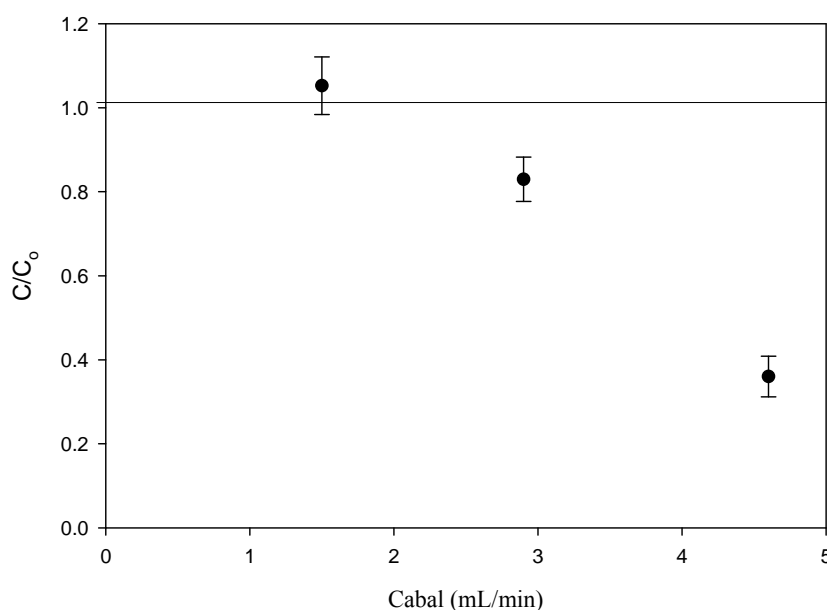
**Figura 3.7.**  
Factor de recuperació en funció del volum de la columna ( $\varnothing_{int} = 2.5$  mm).

Així, s'escull com a volum òptim de columna 736 mm<sup>3</sup>. Aquest equival a 0.48 g de resina seca, pes superior al calculat teòricament (0.37 g). No obstant, es prefereix utilitzar columnes amb un excés de resina per tal assegurar la completa adsorció de tot l'analit. Un cop escollit el volum de columna a emprar, s'optimitzen el cabal de preconcentració, el volum d'eluent i el cabal d'elució.

El cabal de preconcentració s'ha d'optimitzar per tal d'assegurar factors de recuperació quantitius en el mínim temps possible de processament de la mostra. Aquest paràmetre té un efecte directe en el volum de ruptura i cabals elevats poden reduir aquest volum. Per tal d'optimitzar el cabal de preconcentració es fa passar per la columna (736 mm<sup>3</sup>) 100 mL d'una dissolució de 20.72 ppm ( $1 \times 10^{-4}$  M) de  $Pb(NO_3)_2$  a diferents cabals. En tots

aquests casos, l'elució s'ha dut a terme a un cabal de 1.5 mL/min utilitzant 10 mL de HNO<sub>3</sub> 0.3M.

Tal i com es pot veure a la figura 3.8., s'assoleix la completa retenció de l'analit a un cabal de preconcentració de 1.5 mL/min. A mesura que augmenta el cabal disminueix el factor de recuperació. A un cabal de 2.9 mL/min es reté un 83% mentre que a un cabal de 4.6 mL/min només es reté un 32%.



**Figura 3.8.**  
Factor de recuperació en funció del cabal de preconcentració .

El cabal de preconcentració es fixa a 1.5 mL/min per assegurar una completa retenció de l'analit. Aquest cabal està dintre de l'interval operacional de cabals (0.5 - 5 mL/min) recomanats per columnes i cartutxos.<sup>10</sup>

El factor de recuperació obtingut no dependrà només del cabal de preconcentració, també estarà influenciat pel cabal d'elució i el volum d'eluent. En aquest cas, el temps d'elució (relació entre el volum i el cabal) no serà un factor limitant degut als petits volums que s'empren en comparació amb els volums utilitzats per la preconcentració.

Com a regla general, a major cabal d'elució és necessari utilitzar volums d'eluent superiors per arrastrar el plom. Amb cabals d'elució massa elevats no es podria arrastrar eficientment el plom retengut, obtenint-se factors de recuperació inferiors a 1. D'altra banda, treballar a un cabal baix d'elució podria proporcionar resultats més reproduïbles, essent necessaris menors volums d'eluent i, per tant, s'obtidria un major factor de preconcentració.

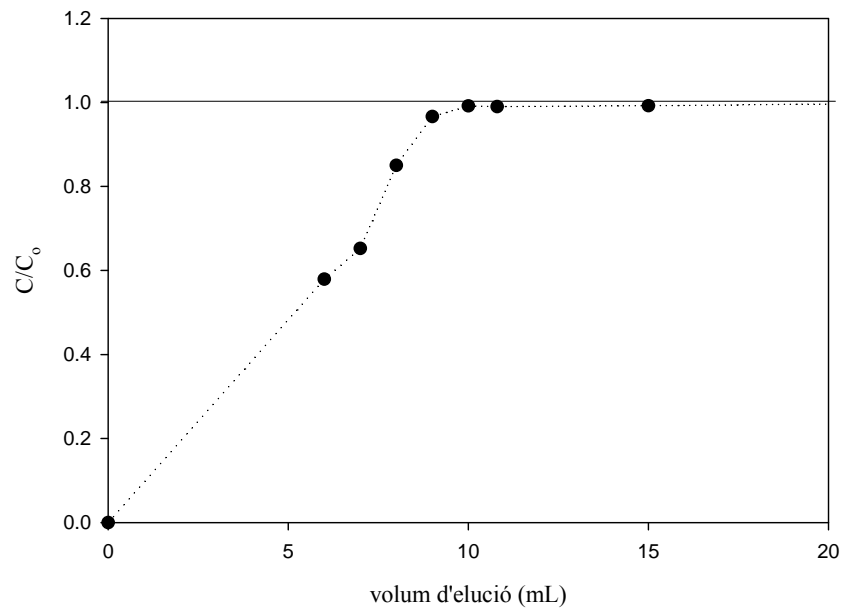


### 3. Monitorització de plom en aigua de consum

En aquest tipus de columnes es decideix realitzar l'elució al mateix cabal que la preconcentració (1.5 mL/min), ja que es considera que és un cabal suficient per assegurar l'elució quantitativa de tot el plom retingut.

Per optimitzar el volum d'elució es preconcentren 100 mL d'una dissolució de 20.72 ppm ( $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ) de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  utilitzant com a eluent  $\text{HNO}_3$  0.3M.

Els resultats obtinguts (veure figura 3.9.) demostren que a partir de 10 mL el volum d'eluent és suficient per eluir tot l'analit retingut



**Figura 3.9.**  
Factor de recuperació en funció del volum d'eluent.

Una altra estratègia que es podria utilitzar per a disminuir el volum d'eluent seria augmentar la concentració de l'àcid nítric emprat com a eluent.

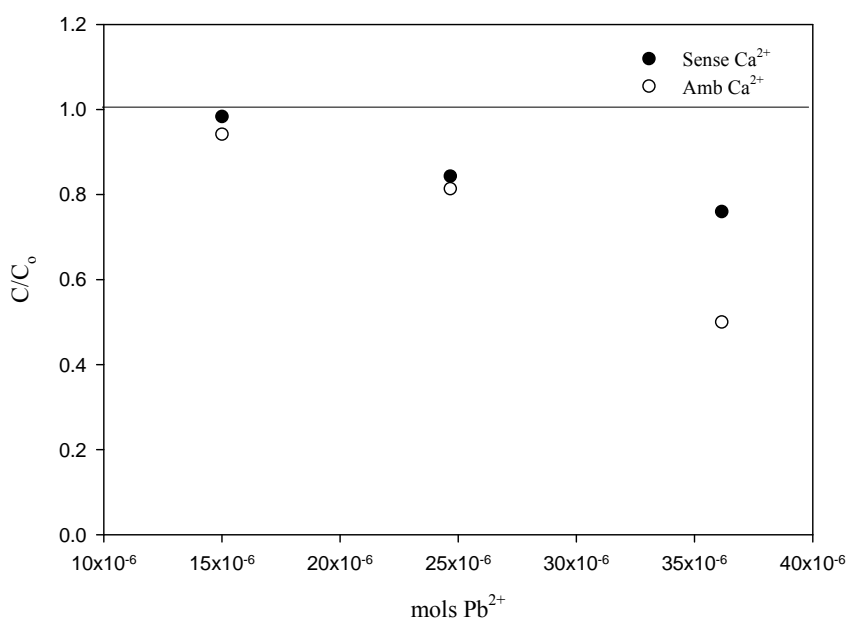
La presència de lligands a la matriu de la mostra pot afectar també a la retenció de l'analit, ja que es poden formar complexos estables dels metalls amb aquests lligands. Aquests complexos no es retindran com a ió lliure en l'adsorbent. En altres casos, fins i tot pot haver competència entre els lligands immobilitzats a la resina i els presents en la matriu de la mostra per a complexar el plom.

D'altra banda, hi ha altres ions, a part de l'analit d'interès a la matriu de la mostra, que poden competir pels llocs actius de la resina. Aquest fet provocarà una disminució de la seva capacitat de retenció efectiva. Podríem distingir dos tipus de metalls en aigües potables, exemplificats pel  $\text{Ca}^{2+}$  i pel  $\text{Cu}^{2+}$ , en funció de l'afinitat d'aquests per la resina i la seva concentració en el medi.

El  $\text{Ca}^{2+}$  representaria aquella fracció de metalls tan divalents como monovalents, com el  $\text{Mg}^{2+}$ , el  $\text{Na}^+$  o el  $\text{K}^+$ , que tot i tenir un factor de selectivitat baix front la resina, són molt abundants a les aigües naturals.

Per avaluar l'efecte que pot tenir la seva presència en la retenció del plom, es va dissenyar una experiència on es preconcentraven 700 mL de concentracions creixents de plom (4.35, 7.24 i 10.77 ppm) i, posteriorment, les mateixes dissolucions amb un fons de 170 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ . Aquesta concentració és la que es pot trobar habitualment a les aigües del riu Llobregat, que seran les emprades per la validació del protocol de mostreig.

A la figura 3.10. es pot observar que la presència de  $\text{Ca}^{2+}$  a les mostres provoca una disminució de la capacitat de la columna per a retenir el plom. Quan hi ha calci al medi, el factor de retenció disminueix un 4% en les dos primeres concentracions de plom avaluades (equivalent al processament de 3500 mL d'una dissolució de 0.87 i 1.45 ppm de  $\text{Pb}^{2+}$  respectivament). A un nivell de concentració de plom superior (equivalent al processament de 3500 mL d'una dissolució 2.15 ppm de  $\text{Pb}^{2+}$ ), s'observa una disminució del 34% en el factor de preconcentració de plom en presència de  $\text{Ca}^{2+}$ . En aquestes condicions, la columna ja no té capacitat suficient per a retenir tot l'analit.



**Figura 3.10.**  
Corba de ruptura en dissolucions amb i sense  $\text{Ca}^{2+}$ .

L'altre grup de metalls, format per el  $\text{Cu}^{2+}$ , el  $\text{Fe}^{3+}$  o el  $\text{Cr}^{2+}$ , són aquells que tenen un factor de selectivitat gran vers la resina però la seva abundància natural és inferior. El  $\text{Cu}^{2+}$  és el metall més abundant dins d'aquest grup i el que té un factor de selectivitat més favorable, essent fins i tot superior al del

$Pb^{2+}$ . No s'han realitzat estudis d'afectació de la capacitat de la resina amb el  $Cu^{2+}$  però, en el cas de què la seva concentració arribés a ser prou elevada com per a disminuir de forma substancial la capacitat de la resina, existeixen estratègies per emmascarar aquest metall. Així es podria utilitzar l'àcid picolínic que ja ha estat emprat amb èxit en condicions similars.<sup>13</sup> L'addició d'un canal auxiliar al sistema de flux amb aquest àcid i l'optimització tant del seu cabal com de la seva concentració permetria eliminar, almenys en part, la influència d'aquest metall sobre la capacitat de la columna, en el cas que fos necessari.

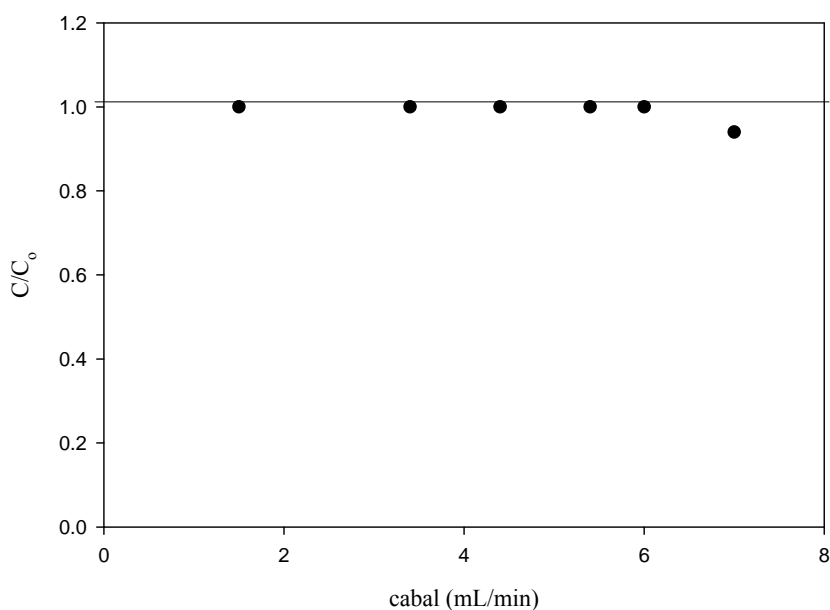
Rarament hi haurà una concentració tant elevada de metalls tipus  $Pb^{2+}$  i  $Cu^{2+}$  com la utilitzada pel càlcul de la capacitat de la columna (0.5 i 1 ppm respectivament). Encara que la concentració de  $Ca^{2+}$  ens pugui fer disminuir la capacitat de retenció de la columna, podem concloure que les columnes de 736 mm<sup>3</sup> tindran capacitat suficient per a retenir efectivament tot el plom present a la mostra.

Degut a què s'han de prendre volums de mostra representatius del consum que es faria en una llar convencional (aprox. 100 mL), l'ús de columnes de tefló ( $\varnothing_{int} = 2.5$  mm) implicaria un temps excessivament llarg (70 minuts) per al processament de la mostra. Per disminuir aquest temps es fabriquen columnes de metacrilat amb el mateix volum de resina (736 mm<sup>3</sup>) però amb un diàmetre intern superior (5 mm).

El primer pas en l'optimització de les noves columnes (amb diàmetre intern superior) és l'optimització del cabal de preconcentració. El que es pretén és la retenció quantitativa de l'analit emprant el menor temps possible de processament de la mostra.

Per tal de fer-ho, es processen 100 mL d'una dissolució de 20.72 ppm ( $1 \times 10^{-4} M$ ) de  $Pb(NO_3)_2$  a diferents cabals (1.5-7 mL/min). El plom preconcentrat s'elueix amb 15 mL de  $HNO_3$  0.3M i a un cabal de 5.6 mL/min.

Tal i com es pot veure a la figura 3.11., s'obtenen factors de recuperació pròxims a 1 fins a un cabal de 6 mL/min. A cabals superiors (7 mL/min), el factor de recuperació disminueix un 5%. Per tant, amb aquesta nova configuració de columna es possible treballar a cabals superiors recuperant quantitativament l'analit. En aquest cas, el temps necessari per a processar el volum de mostra desitjat (100 mL) està al voltant dels 17 minuts.



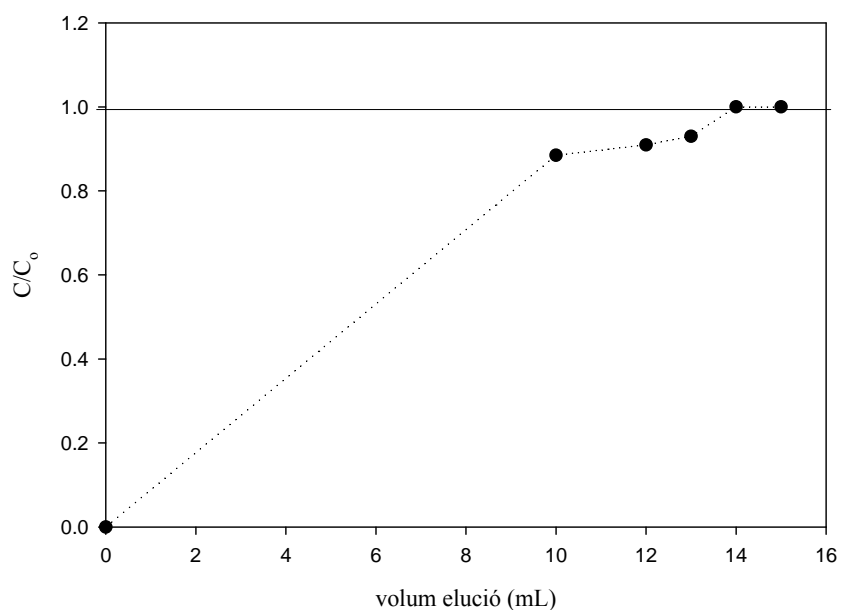
**Figura 3.11.**  
Factors de recuperació  
en funció del cabal de  
preconcentració.

El temps d'elució no és un factor limitant si ens permet guanyar amb preconcentració de la mostra. Es pot pensar que utilitzar un cabal d'elució baix pot comportar un menor volum d'eluent i, per tant, un augment en el factor de preconcentració de la mostra.

El factor de recuperació depèn tant del cabal de preconcentració i d'elució com del volum d'eluent. Per tal de veure quines són les condicions d'elució òptimes es preconcentren 100 mL d'una dissolució de 20.72 ppm ( $1 \times 10^{-4}$  M) de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  a 5.6 mL/min i es calcula el coeficient de recuperació que s'obté per a diferents volum de eluent ( $\text{HNO}_3$  0.3M) i cabals d'elució (1.5 i 5.6 mL/min).

A la figura 3.12. es pot veure que preconcentrant i eluint al mateix cabal són necessaris 14 mL de l'eluent per a recuperar quantitativament l'analit. Els resultats obtinguts amb un cabal de 1.5 mL/min no difereixen significativament dels resultats obtinguts a un cabal de 5.6 mL/min. No obstant, per tal d'assegurar una completa elució de l'analit retingut el volum d'eluent que s'emprarà serà de 15 mL.

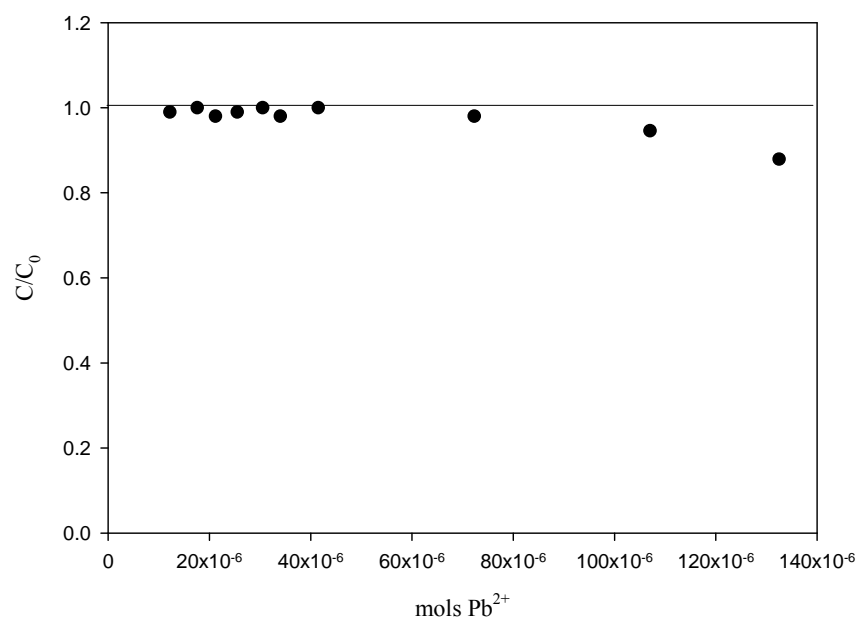
### 3. Monitorització de plom en aigua de consum



**Figura 3.12.**  
Factors de recuperació  
en funció del cabal i  
volum d'elució

Per determinar la capacitat de la columna en aquestes condicions es processen volums creixents d'una dissolució de 20.72 ppm ( $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ) de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  i es representen els resultats per a obtenir la corba de ruptura.

Tal i com s'observa a la figura 3.13., la columna emprada té una capacitat suficient per a retenir  $70 \times 10^{-6}$  mols de plom sota les condicions experimentals utilitzades. Aquest seria l'equivalent al processament de 3500 mL d'aigua amb un contingut aproximat de plom de 4 ppm ( $1.9 \times 10^{-5} \text{M}$ ).



**Figura 3.13.**  
Corba de ruptura de  
les columnes de  
metacrilat.

Assumint el resultat obtingut durant els estudis previs realitzats amb les columnes de diàmetre inferior, altres metalls presents en l'aigua, com el  $\text{Ca}^{2+}$  o el  $\text{Cu}^{2+}$ , no haurien d'afectar la capacitat de la resina vers el plom en condicions normals de treball.

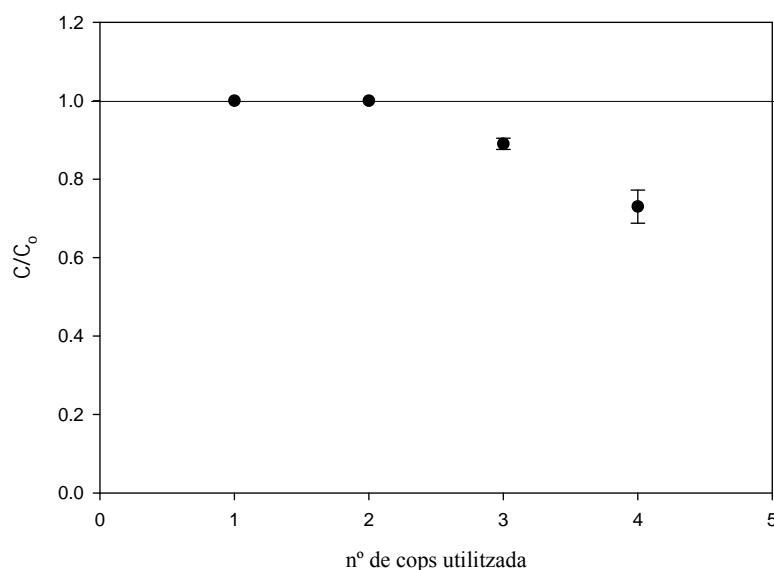
### 3.4.1.2. Avaluació del funcionament de les columnes en condicions normals de treball

#### ▪ Columnes puntuals

Per les columnes utilitzades en mesures puntuals s'han de processar 100 mL de mostra diaris (700 mL de mostra setmanals). S'ha de comprovar, per tant, si la columna es capaç de suportar-ho i, en cas afirmatiu, si es podria tornar a utilitzar la mateixa resina per a experiències successives. S'ha de tenir en compte, que després de l'elució, es necessària la regeneració de la columna. Aquesta regeneració s'aconsegueix amb aigua Milli-Q.

Es precentren 700 mL d'una dissolució de 2.07 ppm ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ) de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  en dues columnes diferents diverses vegades.

Tal i com s'observa a la figura 3.14., els dos primers cops que es realitzen les preconcentracions, els factors de recuperació són pròxim al 100%. Després hi ha una disminució progressiva del factor de recuperació i una major irreproductibilitat entre els resultats obtinguts en les diferents columnes. Aquesta disminució del factor de recuperació podria ser degut tant al bloqueig d'alguns llocs actius de la columna com a una deficient regeneració d'aquesta.



**Figura 3.14.**  
Temps de vida de les columnes puntuals.

Per tant, les columnes anomenades puntuals només es podrien reutilitzar un cop. Alternativament, es podria estudiar en profunditat el procés de regeneració per ampliar el temps d'ús útil.

#### ▪ Columna d'acumulació

Aquestes columnes han de suportar el pas de 3500 mL de mostra. El processament d'aquest gran volum podria fer variar el cabal de preconcentració al llarg del temps degut a la compactació de la resina. Això repercutiria en el volum real de mostra preconcentrada i, en conseqüència, amb la representativitat dels resultats obtinguts.

Amb les columnes de metacrilat ( $\varnothing_{int}= 5$  mm) s'han processat 3800 mL d'una dissolució de 0.21 ppm ( $1 \times 10^{-6}$  M) de  $Pb(NO_3)_2$ . S'ha observat que es manté el cabal constant durant tot aquest procés i el factor de recuperació és del 100%. Per tant, a priori, amb aquesta configuració de columna es podria assegurar la reproductibilitat del procés de preconcentració emprant els 3500 mL de mostra setmanals.

D'altra banda, amb les columnes de tefló, amb un diàmetre intern inferior ( $\varnothing_{int}= 2.5$  mm), i degut a un major temps de preconcentració, s'observa una disminució del cabal de 1.5 a 1.3 mL/min quan han passat entre 2600 i 2900 mL de mostra. Com a conseqüència, el volum real que acabaria passant per la columna seria diferent al calculat, la qual cosa donaria lloc a errors en la concentració de la mostra.

#### ▪ Reproductibilitat en la construcció de les columnes

La reproductibilitat en el procés d'empaquetament de la columna amb el rebliment (resina) marcarà en part la reproductibilitat de la resposta obtinguda a l'avaluar diferents columnes.

Factors de irreproductibilitat en la preparació de les columnes poden venir donats per diferents graus d'empaquetament de la resina dins de la columna, per la existència de volums morts i per la creació de canals preferencials entre d'altres.

Per tal d'avaluar aquest fet es preparen cinc columnes diferents. A continuació es preconcentren 100 mL d'una dissolució de 2.07 ppm ( $1 \times 10^{-5}$  M) de  $Pb(NO_3)_2$  i s'avalua el contingut a l'eluat. El factor de recuperació mitjà ha estat de 0.98 ( $\pm 0.06$ ), fet que permet concloure que tant la

construcció de les columnes com l'empaquetament de la resina són reproduïbles.

### **3.4.2 Avaluació del protocol de mostreig. Estudi de la lixiviació de plom procedent d'una canonada nova.**

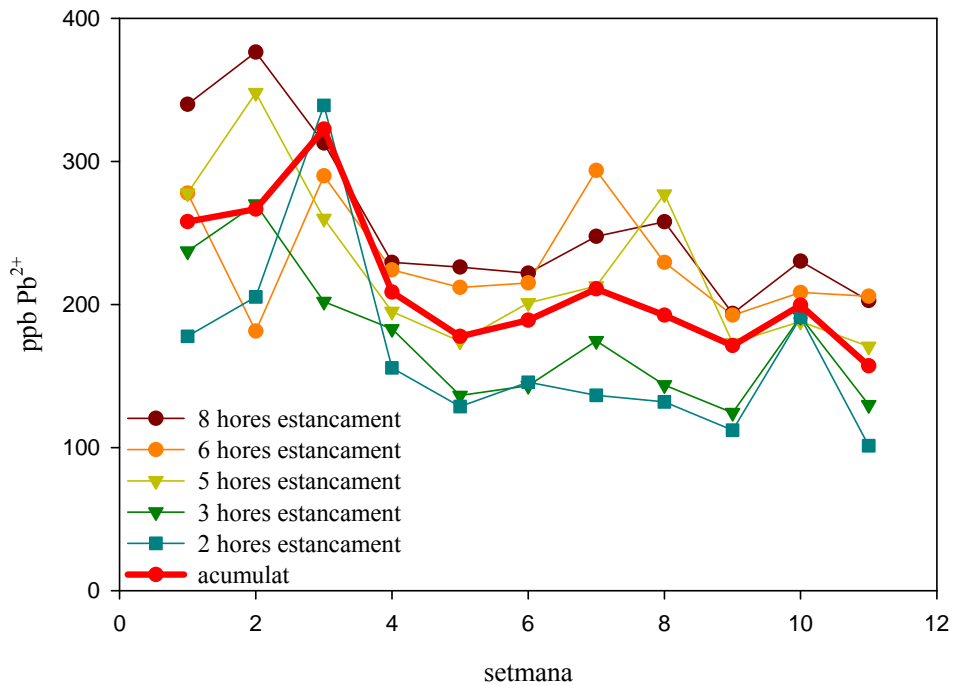
Un cop optimitzades les condicions de preconcentració i elució, i avaluades les característiques de les columnes de preconcentració, es procedeix a utilitzar-les per a estudiar la lixiviació de plom d'una canonada nova utilitzant el protocol de mostreig proposat (§ 3.3.6). Aquest protocol ha de permetre determinar el contingut de plom, provinent de la lixiviació d'una canonada nova d'aquest metall, en una aigua de consum. Aquest estudi es du a terme durant 11 setmanes de funcionament en continu utilitzant aigua d'una xarxa de distribució provinent del riu Llobregat. Aquesta aigua es caracteritza per tenir una elevada conductivitat (1200 – 1800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), fet que provoca una menor lixiviació de plom que altres aigües amb baixa conductivitat.

Un altre paràmetre que també afecta a la lixiviació de plom és la temperatura. Els resultats que es presenten s'han realitzat entre els mesos de novembre i desembre, a temperatures relativament baixes (15 i 18 °C). Possiblement, si aquest estudi s'hagués realitzat durant l'estiu, on la temperatura de l'aigua és superior, la concentració de plom lixiviat també seria major.

Per tal d'estudiar l'evolució de la concentració de plom en funció del temps d'estancament de l'aigua i el temps de funcionament de la canonada es determina el contingut de plom trobat a l'eluat de les diferents columnes (lligades a diferents temps d'estancament de l'aigua) tant per mitjà d'un ICP-OES com per l'AQUAMET. A la figura 3.15. es pot veure que hi ha una relació directa entre la concentració trobada i el temps d'estancament. Al mateix temps, aquesta concentració disminueix a mesura que passa el temps degut a la passivació de la canonada (§ 3.1.2.2.). No obstant, com es pot observar a la figura 3.15., a les 11 setmanes de funcionament en continu la concentració de plom encara és molt elevada. La disminució en el procés de lixiviació per passivació de la superfície és molt lenta (sembla una exponencial) fent-se difícil preveure quan la concentració de plom arribarà a ser inferior a la fixada per la normativa legal.



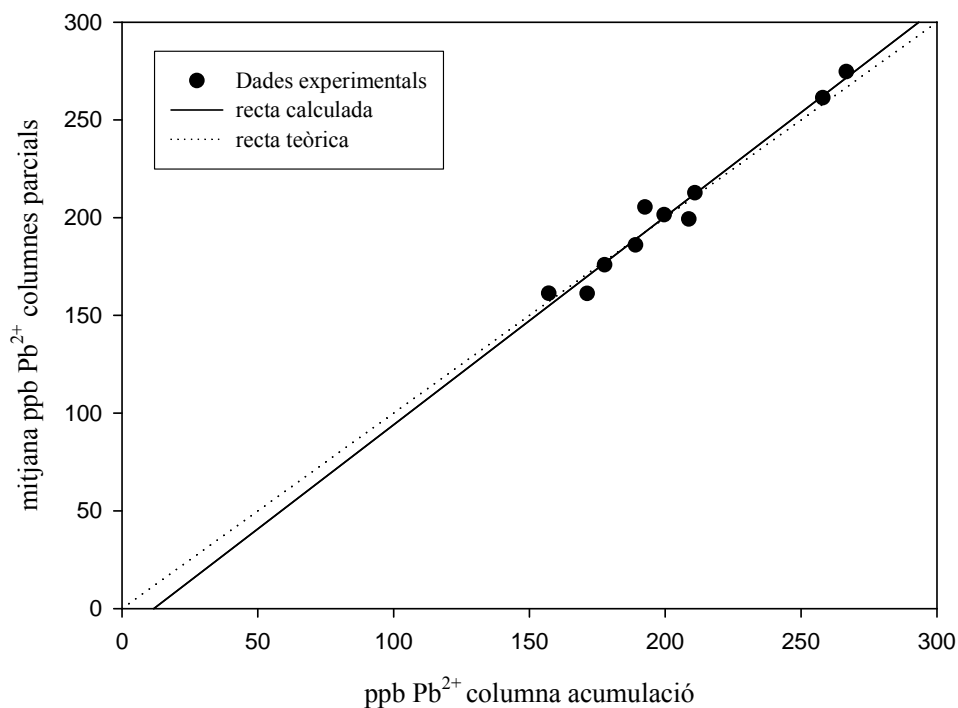
**Figura 3.15.**  
Evolució de la concentració de plom en l'aigua en funció del temps d'estancament dins de la canonada i les setmanes de funcionament d'aquesta. Resultats obtinguts per ICP-OES.



Amb aquestes dades es pot afirmar que la ingesta de plom procedent d'aquest tipus de canonades va ser molt elevada en el passat i probablement durant molt temps. Afortunadament, les canonades de plom que hi ha actualment instal·lades en les llars ja han sofert llargs períodes de passivació. Tot i així, el promig de plom que es va trobar al novembre del 2005 en algunes llars de la ciutat de Barcelona amb canalitzacions de plom era de 165 ppb, molt per sobre del fixat per la legislació vigent. Per tant, s'ha de portar un control molt estricte del contingut de plom en aquestes llars i aplicar protocols de remeiació, si així és necessari. No obstant, aquest valor per si sol no dóna informació suficient del contingut efectiu de plom que s'ingereix per l'aigua que es consumeix. D'aquí la necessitat d'establir un protocol de mostreig.

Teòricament, la concentració obtinguda a la columna d'acumulació hauria de correspondre amb la mitjana de les concentracions de les diferents columnes parcial durant aquella mateixa setmana. Tot i així, poden sorgir diferències degut a diferents graus d'empaquetament de les diferents columnes i a diferents volums processats i/o eluïts. La figura 3.16. mostra la correlació entre la mitjana de la concentració trobada a l'aigua utilitzant les diferents columnes puntuals i la concentració trobada a la columna d'acumulació. Tal i com es pot veure, la concentració mesurada a la columna d'acumulació és semblant a la mitjana de la concentració de les cinc columnes puntuals. Els testos estadístics així ho demostren (veure taula

3.2.). Per tant, podem concloure que es podria utilitzar una sola columna d'acumulació ja que aquesta ens proporcionaria resultats semblants als obtinguts amb les cinc columnes parcials.



**Figura 3.16.**

Comparació per regressió lineal entre la suma dels mols de  $Pb^{2+}$  trobats en els eluïts de les columnes parcials i els mols trobats en l'eluït de la columna d'acumulació. Resultats obtinguts per ICP-OES.

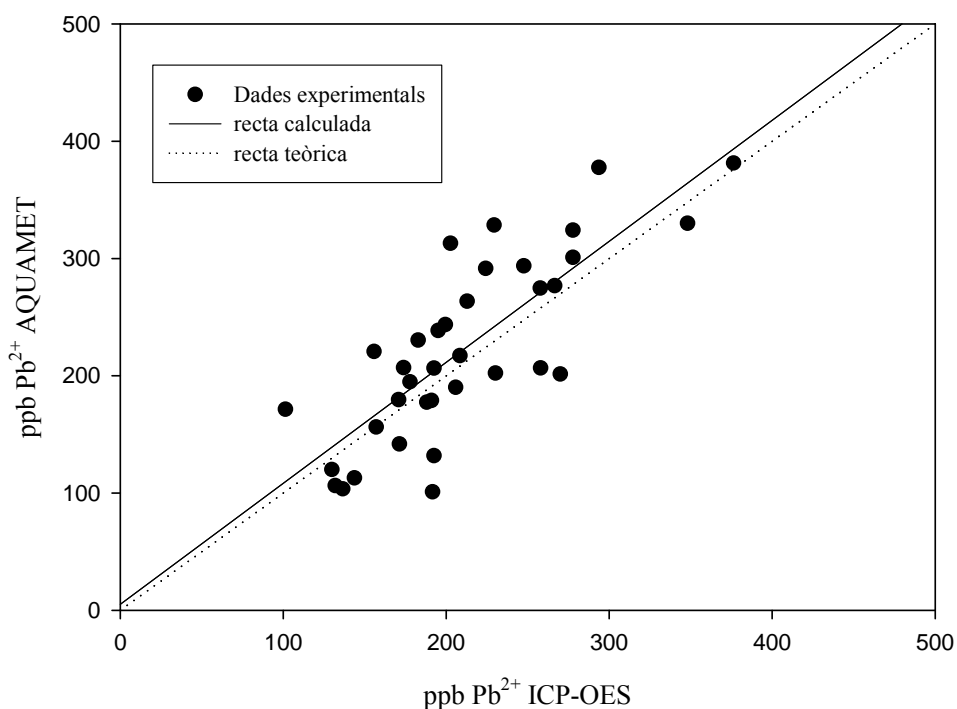
Test estadístic	Nivell de confiança	Valor dels paràmetres	Existeixen diferències significatives?
<b>Proba t per parelles</b>	95%	$t_{cal} = -0.36$ , $t_{tab} = 2.31$ ; $ t_{cal}  < t_{tab}$	NO
	99%	$t_{cal} = -0.36$ , $t_{tab} = 2.90$ ; $ t_{cal}  < t_{tab}$	NO
<b>Regressió directa</b>	95%	Ordenada = $-12 \pm 10$ Pendent = $1.07 \pm 0.05$ $R^2 = 0.9686$	SÍ
	99%	Ordenada = $-12 \pm 15$ Pendent = $1.07 \pm 0.07$ $R^2 = 0.9686$	NO

**Taula 3.2.**

Comparació estadística entre la mitjana de ppb obtinguts en les diferents columnes parcial i la concentració trobada en la columna d'acumulació durant les diferents setmanes que s'ha avaluat el protocol de mostreig proposat. Els resultats s'han obtingut per ICP-OES.

D'altra banda, es pot concloure que la presència d'ions molt abundants en aigües, com el  $\text{Ca}^{2+}$  o el  $\text{Mg}^{2+}$ , no impedeix la completa retenció de l'analit. Tampoc ho fa la presència manifesta (deguda a la coloració blavosa que adquireix la resina) d'ions minoritaris amb una gran afinitat vers la resina com ara el  $\text{Cu}^{2+}$ .

Finalment, tal i com es mostra a la figura 3.17., les concentracions que es troben als eluats de les columnes segons l'AQUAMET i el mètode de referència (ICP-OES) es correlacionen adequadament, tot i que els resultats obtinguts amb l'AQUAMET mostren certa irreproductibilitat. Tests estadístics (veure taula 3.3) també demostren que no existeixen diferències significatives entre els valors obtinguts amb les dues metodologies d'anàlisi emprades.



**Figura 3.17.** Comparació per regressió lineal entre la concentració de  $\text{Pb}^{2+}$  obtinguda dels eluats les columnes i determinats amb l'AQUAMET i el mètode de referència (ICP-OES).

**Taula 3.3.** Comparació estadística entre la concentració trobada als eluïts utilitzant com a analitzador l'AQUAMET i utilitzant un mètode de referència com el ICP-OES.

Test estadístic	Valor dels paràmetres (al 95%)	Existeixen diferències significatives al 95% de confiança?
<b>Proba t per parelles</b>	$t_{\text{cal}} = 1.51$ , $t_{\text{tab}} = 1.69$ ; $ t_{\text{cal}}  < t_{\text{tab}}$	NO
<b>Regressió directa</b>	Ordenada= $5 \pm 8$ Pendent= $1.03 \pm 0.04$ $R^2 = 0.6313$	NO

A la vista dels resultats obtinguts, es pot concloure que emprant una sola columna de preconcentració es podria obtenir informació sobre la quantitat setmanal de plom ingerida per l'aigua de consum. Aquest fet comportaria una reducció substancial de les dimensions, complexitat i cost de l'equip. A més, que els resultats obtinguts amb el mètode de referència (ICP-OES) no difereixin significativament d'aquells obtinguts amb l'AQUAMET (desenvolupat al Grup de Recerca), permet també una reducció del cost de l'anàlisi.

### 3.5 CONCLUSIONS

La legislació 98/83/CE relativa a la qualitat de les aigües destinades al consum humà, més restrictiva amb els contaminants que altres legislacions anteriors, posa una especial èmfasi en la degradació de la qualitat de l'aigua que té lloc degut al sistema de distribució domiciliària. En el passat recent, era habitual emprar canonades de plom, tot i els riscos per a la salut humana, com a sistema de distribució. Aquestes es van utilitzar fins que van altres tipus de canalitzacions.

En aquest treball es proposa un protocol de mostreig per avaluar la ingesta de plom provinent de canonades d'aquest metall tenint en compte els hàbits de consum habituals en una llar. Per avaluar aquest protocol, primer s'ha construït un equip automatitzat per a la preconcentració de plom que consisteix en una sèrie de columnes associades a moments en què s'acostuma a consumir aigua, que a la vegada es poden relacionar amb diferents temps d'estancament de l'aigua dins la canonada. A continuació, s'ha optimitzat el seu funcionament per a treballar sota les condicions experimentals desitjades (processament d'un gran volum de mostra en un temps reduït) tot utilitzant columnes amb un diàmetre intern elevat.

El protocol de mostreig proposat s'ha aplicat per a l'avaluació de la lixiviació de plom en una canonada nova. Els resultats obtinguts demostren que la capacitat de les diferents columnes emprades és suficient per assegurar la completa retenció de l'analit d'interès. A més, la concentració de plom trobada a l'aigua a la columna d'acumulació és semblant a la mitjana de les concentracions trobades a les cinc columnes puntuals. Per tant, la utilització d'una sola columna de preconcentració ens podria proporcionar informació de la quantitat de plom que s'ingereix, tot minimitzant les dimensions, la complexitat i el cost de la instrumentació

### 3. Monitorització de plom en aigua de consum

necessària. Al mateix temps, que els resultats obtinguts amb el mètode de referència (ICP-OES) no difereixin significativament dels trobats amb l'AQUAMET minimitzaria el cost de l'anàlisi.

Actualment, Aigües de Barcelona, una de les majors companyies distribuïdores d'aigües, ha canviat aquells trams de xarxa de distribució, sota la seva responsabilitat, que podien donar lloc a contaminació per plom. Segons dades recents d'aquesta companyia, la concentració de plom que es troba en llars sense canalitzacions de plom és de 5 ppb mentre que a llars amb canalitzacions de plom aquest valor és de 100 ppb (mostres preses a les 8 del matí després que l'aigua hagi estat moltes hores estancada). Aquest últim valor està molt per sobre del que marca la legislació. No obstant, encara avui en dia, no s'especifica que s'ha de fer en aquests casos, on la responsabilitat de la contaminació no és ni de la companyia distribuïdora d'aigües ni de l'Estat.



## 4. Monitorització de plom en sòls contaminats

Monitorització de plom en sòls contaminants per activitats industrials i mineres.

Plom total i bioaccessible.

Remeiació d'una zona contaminada.

**E**l sòl és la superfície de terra on ens movem i a partir de la qual obtenim bona part dels nostres aliments. Els sòls estan cada cop més contaminats, perdent les seves capacitats productives i passant de ser una font de vida a una font de toxicitat. En aquest capítol es tracta la contaminació de sòls per plom deguda a l'activitat industrial i

minera. En concret, es mostren els resultats obtinguts en la monitorització del plom total i bioaccessible en una zona propera a una foneria. D'aquesta manera es pretén determinar si els sòls compleixen amb els nivells de plom que permet la legislació i avaluar si les accions de remeiació que ha dut a terme l'empresa han estat satisfactòries. Al mateix temps, també es desenvolupa un sistema de cribatge per tal d'obtenir informació d'interès de forma ràpida i senzilla.

## 4.1 INTRODUCCIÓ

### 4.1.1 La contaminació del sòl per metalls pesants

El sòl és un sistema obert en l'espai i en el temps el qual evoluciona, transformant-se, fins assolir l'equilibri en unes determinades condicions ambientals. A partir d'aquest moment tendeix a romandre estable. Per altra banda, es pot considerar com un sistema depurador, ja que és capaç de degradar o immobilitzar contaminants.

Un sòl es pot degradar per acumulació de substàncies a uns nivells tals que repercuteixen negativament en el seu comportament. A aquests nivells de concentració, la substància es torna tòxica per als organismes.

El concepte de contaminació de sòls és molt recent. Es comença a parlar d'aquest terme a la dècada dels anys 70-80 del segle XX quan es produeixen una sèrie de catàstrofes de contaminació del sòl.<sup>1</sup> Actualment, la contaminació dels sòls és un fet generalitzat i no puntual.

Els agents contaminants que es poden trobar en el sòl són molt diversos. Els principals són els inorgànics (sals solubles, metalls pesants, cianurs, fluorurs, asbestos, etc.), els orgànics (VOCs -*Volatile Organic Compounds*-, SVOCs -*Semi Volatil Organic Compounds*-, combustibles, etc.) i els isòtops radioactius.

D'altra banda, als estudis de contaminació no n'hi ha prou en detectar la presència de contaminants, també s'han de definir els nivells màxims admissibles i, a més, analitzar possibles factors que poden influir en la resposta dels sòls als agents contaminants. Per exemple, la vulnerabilitat del sòl, el seu poder d'esmoreïment, la mobilitat, la bioaccessibilitat, la persistència i la càrrega crítica del contaminant poden modificar els denominats "llindars de toxicitat". Aquests llindars s'usen per a l'estimació dels impactes potencials i la planificació de les activitats permeses i prohibides en cada tipus de sòl.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Dorronso Fernández, C.; Máster en ingeniería del medio ambiente, módulo de suelos, Dpto edafología y química agrícola, Universidad de Granada en línea (<http://edafología.ugr.es>) (21/12/2009).

<sup>2</sup> Curso de edafología. Universidad de Granada en línea (<http://edafología.ugr.es>) (21/12/2009).

- **Vulnerabilitat:** Representa el grau de sensibilitat (o debilitat) del sòl front a l'agressió dels agents contaminants. Aquest concepte està relacionat amb el poder d'esmoreïment. A major poder d'esmoreïment, menor vulnerabilitat. El grau de vulnerabilitat d'un sòl en front a la contaminació depèn de la intensitat de l'afectació i del temps que ha de transcorre per a què els efectes indesitjables es manifestin en les propietats físico-químiques del sòl. També depèn de la velocitat amb la que es produeixen els canvis seqüencials en les propietats dels sòls com a resposta de l'impacte dels contaminants. Aquest factor permet diferenciar els riscos potencials de diferents activitats o predir les conseqüències, en cas de continuar amb les condicions actuals. No obstant, en moltes ocasions resulta difícil establir el grau de sensibilitat dels sòls en front a un determinat tipus d'impacte degut a la seva forta heterogeneïtat, fins i tot, per a sòls molt pròxims.

- **Poder d'esmoreïment:** El conjunt de les propietats físiques, químiques i biològiques del sòl que fan que actuï com si fos un reactor complex, capaç de realitzar funcions de filtració, descomposició, neutralització, inactivació, emmagatzematge, etc. Per tant, el sòl exerceix com una barrera protectora per a altres medis més sensibles, com els hidrològics i biològics. La majoria dels sòls presenten una elevada capacitat d'autodepuració. Aquesta té un límit diferent per a cada situació i per a cada sòl. Quan s'arriba a aquest límit, el sòl deixa de ser eficaç i, fins i tot, pot ser una font de substàncies perilloses per als organismes que hi viuen o per a altres medis relacionats.

Un sòl contaminat és aquell que ha superat la seva capacitat d'esmoreïment per a una o varies substàncies i, com a conseqüència, passa d'actuar com un sistema protector a ser la causa dels problemes per a l'aigua, l'atmosfera i els organismes. Al mateix temps, es modifiquen els equilibris biogeoquímics i apareixen quantitats anòmales de determinats components que originen variacions importants en les propietats físiques, químiques i biològiques del sòl.

El grau de contaminació d'un sòl no pot ser estimat exclusivament a partir dels valors totals dels contaminants determinats segons valors guia. També és necessari considerar la bioaccessibilitat, la mobilitat i la persistència del contaminant.



▪ **Bioaccessibilitat i biodisponibilitat:** S'entén per bioaccessibilitat un procés dinàmic que inclou tres passos consecutius.

1) Biodisponibilitat com la màxima fracció de contaminants en sòls que són lixiviats al medi líquid.

2) Bioaccessibilitat ambiental com la fracció d'espècies biodisponibles que poden travessar les membranes cel·lulars dels organismes

3) Bioaccessibilitat toxicològica que compren els processos interns a la biota (per exemple: ingesta del contaminat, distribució, metabolització, acumulació i excreció).

S'entén com a compost bioaccessible aquell compost químic del medi ambient que es capaç de travessar la membrana cel·lular de l'organisme. No obstant, aquest producte químic pot ser eliminat físicament de l'organisme o només ser biodisponible després d'un període de temps. En aquest context, eliminat físicament pot referir-se a una substància química que pot estar ocluída en la matèria orgànica del sòl i, per tant, no és disponible en un moment donat o que ocupa un rang espacial diferent de l'organisme en el medi.

D'altra banda, s'entén compost biodisponible com aquell compost que pot travessar lliurement la membrana cel·lular des del medi on habita en un moment donat. Una vegada ha travessat la membrana aquest pot ser emmagatzemat, transformat, assimilat o degradat dins de l'organisme.

En resum, bioaccessibilitat compren el que és realment biodisponible en l'actualitat més el que és potencialment biodisponible.<sup>3</sup> Altres definicions d'aquests termes també es poden trobar en la bibliografia.<sup>4</sup>

El concepte de bioacumulació està relacionat amb el de bioaccessibilitat. Es refereix a l'acumulació de contaminants als organismes i s'expressa com la relació entre la quantitat de contaminants en l'organisme i la concentració d'aquest al sòl. El caràcter acumulatiu depèn de cada element, destacant aquells amb un índex de bioacumulació superior a 1.

▪ **Mobilitat:** S'entén com la velocitat a la què un contaminant es distribueix pel medi. La mobilitat regularà la distribució espacial del contaminant i, per tant, el seu possible transport a altres sistemes.

▪ **Persistència:** La persistència regularà el període d'activitat de la substància i, per tant, és una altra mesura de la seva perillositat.

<sup>3</sup> Semple, K.T.; Doick, K.J.; Jones, K.C.; *et al.*; *Environmental Science & Technology*, **2004**, 229A.

<sup>4</sup> Peijnenburg, W.J.G.M.; Jager, T.; *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **2003**, 56, 63.

- **Càrrega crítica:** Representa la quantitat màxima d'un determinat component que pot ser aportat al sòl sense que es produeixin efectes nocius.

Per molt favorables que siguin les característiques d'un sòl, és evident que la seva capacitat auto-depuradora no és il·limitada. El sòl no pot assimilar, immobilitzar, inactivar i degradar tots els contaminants que rep i, per això, en un determinat moment, quan es superen uns determinats límits, pot transferir els contaminants a altres medis i incorporar-los a les cadenes tròfiques. Es produeix llavors una situació no prevista que ha estat definida com a "Bomba Química del Temps" (BQT). La BQT és un concepte que fa referència a la cadena d'esdeveniments que resulten de la retardada i sobtada presència d'efectes perjudicials als sòls com a resposta a determinades alteracions de l'ambient. Aquestes alteracions estan causades per la mobilització o transformació de compostos químics emmagatzemats.

La BQT depèn de tres grans factors: la vulnerabilitat del sòl, l'entrada de compostos químics i l'ús del sòl. L'impacte mediambiental que es produeix està relacionat amb la quantitat i el tipus de productes químics alliberats. Aquesta quantitat és proporcional a la capacitat d'emmagatzematge. Així, els sòls més perillosos, en quan a la BQT, són aquells amb una alta capacitat per a emmagatzemar productes químics perjudicials. Els productes químics que provoquen els esdeveniments de la BQT són espècies molt resistents a la descomposició química, com ara els metalls pesants i els productes orgànics persistents. Aquests poden ser retinguts durant un temps, però al final s'alliberen al medi, directament o com a productes de descomposició, que poden ser fins i tot més tòxics.

#### 4.1.1.1. Procedència dels metalls pesants en sòls

- **Origen natural**

Els metalls pesants continguts al material original de les roques al meteoritzar-se es van concentrant als sòls. Aquestes concentracions poden arribar a ser tòxiques per al creixement de les plantes i per als animals que les consumeixen. D'altra banda, les activitats volcàniques també emeten metalls pesants tals com el As, el Hg, el Se, etc. al medi.

▪ **Origen antropogènic**

Les activitats humanes han exercit un efecte considerable en la concentració en què el metalls estan presents en els sòls. Aquesta contaminació pot ser deguda a les següents causes:<sup>1,2</sup>

- Productes químics agrícoles i fangs d'aigües residuals.
- Activitats mineres i foneries: El procés de mineria implica l'extracció de menes, el seu processat preliminar, l'evacuació dels residus i el transport dels productes semi-processats. Totes aquestes operacions poden produir una contaminació localitzada. La pols originada pot ser depositada als sòls a molts kilòmetres de distància.
- Generació d'electricitat i altres activitats industrials: La combustió de carbó és una de les principals fonts de deposició de metalls en sòls. Les majors fonts industrials de metalls pesants inclouen les fàbriques de ferro i acer i les de bateries.
- Residus domèstics: Aproximadament el 10% de la brossa està composta per metalls. Un dels problemes més seriosos de les societats modernes és com desfer-se d'aquest volum de brossa. Les dues alternatives són el soterrament o la incineració. La primera pot contaminar les aigües subterrànies, mentre que la incineració pot contaminar l'atmosfera amb alguns metalls en estat volàtil.

En el cas del plom, una eina per tal de discernir entre la contaminació d'origen natural i la d'origen antropogènic és mitjançant la distribució isotòpica. Aquesta es pot usar com a marcador de l'origen del plom degut a l'abundància relativa dels seus quatre isòtops estables ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  i  $^{208}\text{Pb}$ ) coneguts com a signatura isotòpica. Aquesta signatura dependrà de la font d'emissió. Així doncs, la mesura de la relació isotòpica proporciona informació complementària sobre la importància relativa de cada font mentre que els anàlisis elementals no proporcionen informació dels diferents orígens.

Les signatures isotòpiques de plom s'han utilitzat tant per a establir la font d'emissió del plom<sup>5</sup> com per a predir l'antiguitat d'alguns dipòsits.<sup>6,7</sup> Les fonts d'emissió de plom són molt diverses i, per tal d'usar la signatura

---

<sup>5</sup> De la Cruz, M.T.; Laborda, F.; Callen, M.S.; *et al.*; *J. Environ. Monit.*, **2009**, 11, 2052.

<sup>6</sup> Enya, F.; Lofti, M.; Rasa, I.; *Journal of Asian Earth Sciences*, **2010**, 37, 186.

<sup>7</sup> Jonsson, E.; Billström K.; *GFF*, **2009**, 131, 215.

isotòpica com a eina de diferenciació, és necessari que les relacions isotòpiques per a cada font siguin diferents.

A excepció de sòls amb pH àcids, els metalls són poc mòbils i tendeixen a acumular-se a la superfície, que és l'horitzó biològicament més actiu (veure taula A.2.). Aquest fet comporta que els metalls siguin fàcilment accessibles per als vegetals i puguin passar així a la resta de la cadena tròfica. A més, tenen un alt poder bioacumulatiu, són persistents en el medi i no degradables. Per aquests motius és necessari l'aplicació d'algunes tècniques que permetin remeiar en cert grau les zones de sòl contaminades.

#### 4.1.1.2. Remeiació de sòls contaminants per metalls pesants

Les tècniques convencionals per a la remeiació han estat i) remoure la terra contaminada o ii) tapar i contenir l'àrea contaminada. Aquestes tècniques tenen una sèrie d'inconvenients. La primera només mou la contaminació a un altre lloc i provoca riscos durant l'excavació, manipulació i transport dels materials perillosos. A més, és difícil trobar nous llocs on dipositar el material. La segona tècnica és una solució provisional, ja que els contaminants romanen en la zona contaminada, i és necessari la seva monitorització i el manteniment de les barreres d'aïllament, amb tots els costos associats que això comporta. No obstant, degut a la baixa mobilitat dels metalls pesants en el sòl, aquesta última tècnica pot ser adient per a la remeiació.

Una altra tècnica és la remeiació mitjançant tractaments químics. En el cas dels metalls pesants, en concret per al plom, és coneguda l'eficiència d'addicionar ortofosfat o polifosfat per a disminuir la solubilitat del metall, fent-lo per tant, menys biodisponible.<sup>8</sup>

La bioremeiació és un procés en el qual els residus es degraden biològicament (normalment per mitjà de microorganismes), sota condicions controlades, a un estat innocu o a concentracions per sota del que marca la legislació. Aquesta tècnica té un cost relativament baix i compta amb una notable acceptació pública. No obstant, no sempre és un mètode apropiat degut a que només és efectiva en un nombre limitat de contaminants, es necessita un llarg període de temps i les concentracions de metalls en sòl que s'assoleixen no són sempre les apropiades.

<sup>8</sup> Boffardi, B.P.; Sherbondy, A.M.; *Corrosion*, **1991**, 47(12), 966.

La fitoremeiació és una tècnica emergent que utilitza plantes per a extreure contaminants dels sòls i les aigües. Hi ha diversos tipus de fitoremeiació:

- Fitoextracció o fitoacumulació: Els contaminants s'acumulen en les arrels o les fulles. Posteriorment, les plantes contaminades, normalment per metalls, es transporten per a ser eliminades.
- Fitotransformació o fitodegradació: La planta capta els contaminants orgànics i els transforma a altres espècies més estables, menys tòxiques o menys mòbils. D'aquesta forma, el  $\text{Cr}^{6+}$  pot ser reduït a  $\text{Cr}^{3+}$  que és una espècie menys mòbil i no cancerígena.
- Fitoestabilització: Les plantes redueixen la mobilització i la migració dels contaminants en el sòl. Els components més lixiviables són absorbits i lligats a l'estructura de la planta i així, els contaminants no tornen a entrar al medi.

La fitoremeiació és apropiada per aplicar-se en llocs grans on altres mètodes de remeiació són cars o impracticables. No obstant, és aplicable només amb baixes concentracions de contaminants, ja que mantenir viva la vegetació en llocs on la concentració de contaminants és alta, és difícil i requereix d'un llarg període de temps. A més, s'ha de tenir en compte que aquesta tècnica potència la contaminació de la vegetació i, per tant, la seva expansió a la cadena tròfica.<sup>9</sup>

#### 4.1.1.3. Dinàmica dels metalls pesants en el sòl

El comportament i destí dels metalls depositats al sòl, si no es remeia la zona, depenen d'una enorme varietat de processos fisico-químics. Aquests mecanismes que segueixen els contaminants són la redistribució (infiltració, mescla), la retenció (filtració, coprecipitació, adsorció) i la transformació (neutralització, descomposició, degradació). Pel que fa a les reaccions que tenen lloc, inclouen la coprecipitació-dissolució, reaccions de diferent tipus (àcid-base, oxidació-reducció, adsorció-desorció, complexació) i processos metabòlics. D'altra banda, els contaminants poden sortir del sòl per volatilització, bioassimilació, dissolució i erosió.

---

<sup>9</sup> Vivaldi, M.; *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73(7), 1163.

Els metalls incorporats al sòl poden seguir quatre vies diferents les quals s'esquematitzen a la figura 4.1.:

- Poden quedar retinguts a la dissolució del sòl o bé fixats al sòl per processos d'adsorció, complexació i precipitació.
- Poden ser absorbits per les plantes i incorporar-se a la cadena tròfica.
- Poden passar a l'atmosfera per volatilització.
- Poden mobilitzar-se a les aigües superficials o subterrànies.



**Figura 4.1.**  
Dinàmica dels metalls pesants en el sòl.<sup>2</sup>

La monitorització continua d'una zona contaminada subministra informació sobre l'estat d'aquesta zona, l'efectivitat dels processos de remeiació aplicats i la dinàmica del contaminant al medi (§ 1.2.5.). Per a la monitorització d'una zona, el primer pas consisteix en establir el pla de mostreig que s'emprarà. Del pla de mostreig escollit dependrà les conclusions que es podran extreure.

### 4.1.2. Pla de mostreig

El pla de mostreig es refereix a la sèrie o xarxa de llocs seleccionats per al programa de monitoratge. Generalment les estratègies de mostreig es divideixen en dues categories: aleatòries (o probabilístiques) i selectives (o dirigides).<sup>10</sup>

Al **mostreig probabilístic**, la xarxa inclou llocs seleccionats a l'atzar per a proveir una avaluació imparcial de les condicions del medi. En aquesta estratègia és necessari que totes les unitats de mostreig tinguin les mateixes probabilitats de ser seleccionades. Els llocs poden ser seleccionats basant-se en un pla probabilístic o de manera sistemàtica. Algunes d'aquestes estratègies de mostreig es detallen a continuació i la representació gràfica de les mateixes es pot veure a la figura 4.2.

Al *mostreig probabilístic simple* totes les unitats tenen una probabilitat equitativa de ser seleccionades. Aquesta estratègia és apropiada per a estimar mitjanes de variables mediambientals, si la població és homogènia.

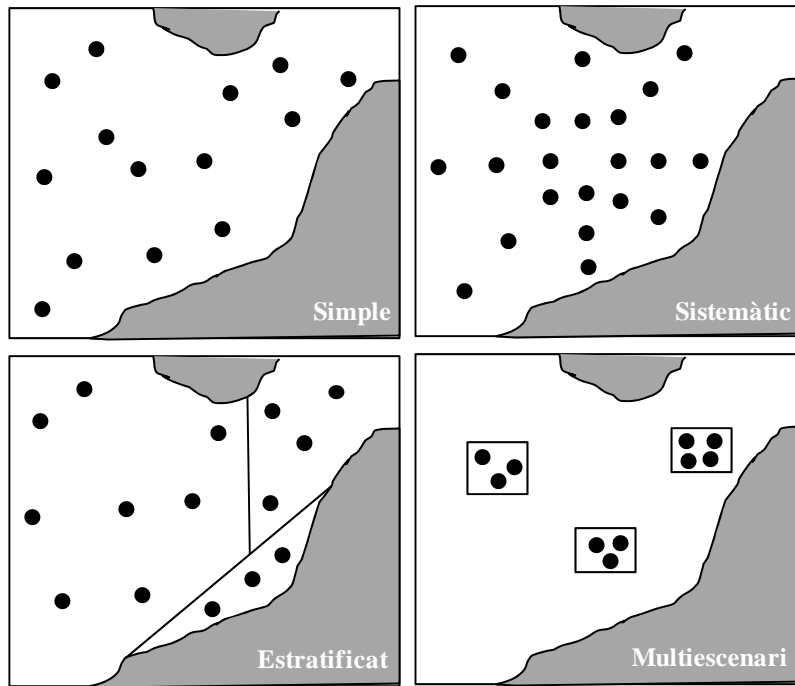
Al *mostreig sistemàtic* la primera localització de mostreig es tria a l'atzar i els següents punts es col·loquen a intervals regulars al llarg de la zona d'estudi. Aquest tipus de mostreig és viable si l'àrea d'estudi és relativament petita i el nombre de mostres són limitades. A més, resulta útil per a detectar punts de risc o calents (*pollution hotspots*) dins de l'àrea en estudi.

El *mostreig estratificat* consisteix en dividir la població en regions, anomenades estrats, per a obtenir una informació mitjana de la població sencera. Les seleccions de mostreig dins de cada estrat es realitza de forma aleatòria.

En el *mostreig multiscenari* es seleccionen grans subàrees dins de l'àrea d'estudi, normalment basant-se en el coneixement professional o el recull previ d'informació. Posteriorment, els punts se seleccionen a l'atzar dins de cada subàrea per a obtenir la mitjana de la variable d'interès dins de cada subàrea.

---

<sup>10</sup> EPA; *Guidance on choosing a sampling design for environmental data collection*, 2002.



**Figura 4.2.**  
Tipus de mostreig  
probabilístic.

Al **mostreig dirigit** la xarxa inclou llocs seleccionats basats en el coneixement del problema existent. Aquest tipus de mostreig és útil per a investigar la presència o l'absència de contaminació a nivells de preocupació. En general, és apropiat per a situacions en les que hi ha una de les següents situacions:

- Els límits del lloc estan ben definits.
- El nombre de mostres és reduït.
- La informació es desitja per a una localització.
- Hi ha un coneixement fiable de les condicions que estan sota estudi.
- L'objectiu és delimitar la presència o l'absència de nivells de contaminació de risc.
- Existeixen limitacions per a implementar un sistema estadístic.
- Es vol comprovar experimentalment el gradient de contaminació per a desenvolupar o verificar els models o els mètodes d'avaluació.

No obstant, el mostreig dirigit limita les conclusions als punts mostrejats i analitzats. L'extrapolació d'aquests punts a la totalitat de la població està subjecte a un marge d'error desconegut.

Si els punts de mostreig es referencien geogràficament amb un sistema d'informació geogràfica (GIS), les dades de pol·lució estan lligades a punts de l'espai. L'anàlisi espacial pot revelar relacions i tendències que no són evidents, analitzant només les dades. Els mapes obtinguts, anomenats mapes



de distribució probabilística, poden ser consultats per les agències mediambientals i la població en general, tenint informació de llocs específics com ara escoles, cases, hospitals, parcs, etc. Si, a més, aquestes dades es van representant al llarg del temps, es poden observar tendències en la mobilitat i la persistència de la contaminació. Així, les dades del laboratori adquireixen una nova dimensió i poden ser emprades com a eina per a prendre decisions a l'abast de tothom.

D'altra banda, tant la forma química del metall, entès com a espècie, com la fracció del sòl al qual es troba lligat determinaran la seva accessibilitat biològica. L'annex A inclou alguns dels factors que influeixen en l'acumulació i la bioaccessibilitat dels metalls en el sòl.

### 4.1.3. Especiació i fraccionament

Donada l'extensa aplicabilitat del terme especiació, a la bibliografia es troben definicions discordants entre si, i degut al gran nombre de significats que engloba, l'ús d'aquest terme està àmpliament discutit. Seguint les recomanacions de la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) es distingirà entre els termes especiació i fraccionament.<sup>11</sup>

L'especiació es refereix a la determinació d'espècies individuals i està limitada a aquells compostos que són clarament identificats. Aquests són suficientment estables per a ser extrets del material sòlid i ser preservats per a la posterior detecció sense risc de conversió.

En canvi, el fraccionament s'entén com a mètode que utilitza procediments de lixiviació específics i s'usa per a estudis mediambientals. Les condicions físico-químiques i biològiques del medi repercutiran en quina fracció del sòl es troba el metall, regulant la seva mobilitat i, per tant, la seva bioaccessibilitat. Les diferents fraccions del sòl són:<sup>9</sup>

- **Fracció soluble:** És la part del sòl en dissolució i conté les espècies solubles en aigua, fonamentalment ions lliures o complexats amb matèria orgànica soluble.
- **Fracció intercanviable:** En aquesta fracció es troben els metalls adsorbits o retinguts a la superfície de les partícules sòlides per interaccions electrostàtiques dèbils. Els metalls poden ser alliberats per processos d'intercanvi iònic i poden coprecipitar en presència de

---

<sup>11</sup> Templeton, D.M.; Ariese, F.; Cornelis, R.; *et al.*; *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1453.

carbonats. Aquesta fracció es pot mobilitzar fàcilment per canvis d'acidesa del medi o de composició iònica.

- **Fracció associada a carbonats:** Els metalls es troben coprecipitats amb minerals carbonatats i adsorbits sobre la superfície de fangs i matèria orgànica. Aquesta fracció també és sensible a canvis de pH, alliberant els metalls a través de processos de dissolució dels carbonats a valors de pH pròxims o inferiors a 5.
- **Fracció associada a òxids de ferro i manganès:** Aquests òxids actuen com a segrestadors de metalls traça a través de diversos mecanismes com la coprecipitació, l'adsorció, l'intercanvi iònic o la penetració a les xarxes cristal·lines. En condicions anòxiques – potencials redox ( $E_h$ ) baixos- s'afavoreixen els processos de reducció dels òxids de Fe i Mn ja que esdevenen termodinàmicament inestables.
- **Fracció associada a matèria orgànica i sulfurs:** Els metalls es troben associats o incorporats a la matèria orgànica o als organismes vius. En aquest últim cas, degut a processos de bioacumulació. El contingut orgànic es troba constituït per àcids húmics i fúlvics, carbohidrats, proteïnes, pèptids, aminoàcids, ceres, grasses i resines. En condicions oxidants ( $E_h$  alts), s'origina la degradació de la matèria orgànica i dels sulfurs, amb la consegüent alliberació dels metalls traça adsorbits.
- **Fracció residual:** Són els metalls que es troben formant part de l'estructura cristal·lina dels minerals. Es caracteritza per ser poc accessible o bé de caràcter inert, ja que la mobilització dels metalls d'aquesta fracció només és possible sota condicions extremes.

Així, la concentració de metall a les fraccions a les que és més mòbil és una mesura directa de la seva perillositat real o actual. Al mateix temps, la concentració total només és vàlida per avaluar la perillositat potencial o futura i representa d'una manera indirecta i aproximada la toxicitat real d'un sòl. No obstant, en els estudis de contaminació s'acostuma a emprar els valors totals per a definir els “llindars de toxicitat” per la facilitat en la mesura i la seva reproductibilitat.

Un risc important de l'acumulació de contaminants en el sòl es produeix en aquelles situacions en les que el contaminant, sense perdre la seva capacitat tòxica, es troba sota unes determinades condicions emmagatzemat de forma inactiva al sòl. En aquesta situació, el sòl actua com una BQT. Un exemple il·lustratiu de la importància del fraccionament sobre la quantitat total del metall va ser descrit per Imura *et al.* (1977) i feia referència a

l'enverinament causat pel Cd procedent de l'arròs al sòl japonès. Amb les tècniques tradicionals de cultiu, al mantenir-se el sòl en condicions reductores tot l'any, no s'observen efectes adversos en la salut humana. Ara bé, el drenatge temporal per a facilitar el treball va causar l'oxidació del  $S^{2-}$  a  $SO_4^{2-}$ , fent disminuir el pH i, per tant, augmentant la concentració de Cd en dissolució. Llavors, el consum de l'arròs va començar a provocar disenteria (*tai-tai*).<sup>2</sup> D'aquí la importància d'establir esquemes de fraccionament per tal de conèixer a quina fracció està lligat el metall i, per tant, el possible grau de biodisponibilitat d'aquest.

#### 4.1.3.1. Esquemes de fraccionament discontinus clàssics

Segons les recomanacions de la IUPAC, el fraccionament de les mostres es defineix com un procediment específic de lixiviació. Els procediments d'extracció seqüencial s'usen per a distingir entre les diferents formes d'unió dels elements (particularment metalls) en sòls, sediments i matèria sòlida en general. L'objectiu és extreure els metalls de la manera més selectiva de les diferents fraccions en les quals es troben retinguts. D'aquesta forma es pot avaluar la mobilitat i la bioaccessibilitat d'aquests en la matriu de la mostra.

Tots els esquemes de fraccionament de materials sòlids tenen en comú l'ús d'una quantitat determinada de mostra recol·lectada (normalment de l'ordre de 0.5 a 5 g). Sota l'acció d'un agent lixiviant es dissol el metall d'una determinada fracció cap a una fase líquida, intentant simular les condicions mediambientals. Als procediments d'extracció seqüencial s'usen diversos reactius extractants, començant pel més suau i continuant progressivament amb dissolucions més agressives. A la figura 4.3. es mostra un exemple de les diferents fraccions considerades i els reactius emprats.<sup>12</sup>

---

<sup>12</sup> Wisotzky, F.; Cremer, N.; *Environmental Geology*, **2003**, 44, 799.

Fraccions i reactius			
soluble	intercanviable	ligat a carbonats	ligat a hidròxids
Aigua destil·lada			
	Clorur d'amoni		
		Acetat sòdic + àcid acètic	
			Oxalat amònic + àcid oxàlic

**Figura 4.3.**  
Exemple dels reactius emprats per a l'extracció de metalls en diferents fraccions.

A la bibliografia hi ha moltes estratègies de caràcter empíric que utilitzen seqüencialment una sèrie de reactius extractants. A aquestes estratègies se les coneix com a esquemes d'extracció seqüencial (SES- *Sequential Extraction Scheme*). Cada esquema considera unes fraccions, utilitza diferents reactius extractants i condicions experimentals per a l'extracció, donant resultats discordants entre sí.<sup>13,14,15</sup> Els esquemes més emprats són el de Tessier<sup>16</sup> i el de la BCR (*Community Bureau of Reference*)<sup>17</sup>, actualment anomenat SM&T (*Standard, Measurements and Testing Program*).

El SES de Tessier diferencia cinc fraccions que es mostren a continuació:

- Metalls en forma d'ions intercanviables.
- Metalls lligats a carbonats.
- Metalls associats a òxids de ferro i manganès.
- Metalls lligats a matèria orgànica.
- Fase residual o litogènica.

<sup>13</sup> Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M. ; *Trends Anal. Chem.*, **2002**, 21(6+7), 451.

<sup>14</sup> Filgueiras, A.V.; Lavilla, S; Bendicho C.; *J. Environ. Monit.*, **2002**,4, 823.

<sup>15</sup> Rao C.R.M. ; Sahuquillo, A. ; López-Sánchez, J.F. ; *Water Air Soil Pollut.*, **2008**,189, 291.

<sup>16</sup> Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M.; *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 844.

<sup>17</sup> Ure, A.M.; Quevauviller, Ph.; Muntau, H.; *et al.*; *J. Environ. Anal. Chem.*, **1993**, 51, 135.

En canvi, el SES de la BCR només considera tres fraccions, excloent la fracció residual. Aquestes fraccions són:

- Soluble en àcids: fracció associada a metalls en dissolució, carbonats i ions intercanviables.
- Fracció reduïble: lligats a òxids de ferro i manganès.
- Fracció oxidable: fracció associada a matèria orgànica i sulfurs.

Comparativament, tots dos mètodes proporcionen un grau d'estratificació similar, a excepció de la fracció soluble en àcids del SES de la BCR que equivaldria teòricament a la suma de les dues primeres fraccions del SES de Tessier.

Es poden trobar versions millorades del protocol de tres passos originals del SM&T degut al interès creixent per a una harmonització dels diferents esquemes de fraccionament i així, poder comparar els resultats entre diferents laboratoris. Fins el moment, cada laboratori emprava el seu esquema de fraccionament, amb diferents reactius extractants i condicions experimentals, obtenint-se resultats de fraccionament discordants entre laboratoris per a una mateixa mostra. Actualment, existeixen materials de referència amb un cert contingut de metalls extractables que permeten mesurar la qualitat dels valors obtinguts.

Una alternativa als SES és el sistema directe d'extracció, el qual consisteix en realitzar l'extracció utilitzant un únic reactiu lixiviant. Aquest sistema d'extracció és una eina útil per a la detecció ràpida de la contaminació i permet avaluar l'accessibilitat dels metalls per ser potencialment captats per les plantes. Els reactius emprats en aquest sistema d'extracció són sals neutres, àcids dèbils i dissolucions complexants fortes.<sup>18,19</sup>

Tot i els esforços per a establir les condicions operacionals per al fraccionament dels metalls (concentració, pH, temperatura per a cada reactiu lixiviant, relació entre el pes de la mostra i el volum d'extractant, temps d'extracció, protocol d'extracció, instrumentació analítica i mètode de separació de les fases) hi ha una manca notòria d'instrumentació automatitzada que permeti simplificar la seva realització. A més, aquests protocols són llargs i laboriosos degut al gran nombre de passos que es requereixen per a identificar i quantificar cada metall. Els passos per a dur a

---

<sup>18</sup> Miró, M.; Hansen, E.H.; Chomchoei, R.; *et al.*; *Trends Anal. Chem.*, **2005**, 24(8), 759.

<sup>19</sup> Kennedy, V.H.; Sanchez, A.L.; Ougton, D.H.; *et al.*; *Analyst*, **1997**, 112, 89R.

terme les extraccions, seguint els esquemes de fraccionament discontinus clàssics, inclouen l'agitació de la mostra amb el reactiu lixiviant, la centrifugació de la fase heterogènia resultant, la decantació de la dissolució sobrenedant i la dilució apropiada de l'extracte per a la detecció de cada element. Així, per exemple, el protocol del SM&T dura més de 50 h mentre que l'esquema de Tessier està pròxim a les 20 h.

Per tal d'accelerar tant les extraccions directes com les seqüencials s'han aplicat diferents mètodes com les microones i els ultrasons. Amb aquest mètodes d'extracció els temps s'han reduït de dies a pocs minuts o hores.

Tot i les millores realitzades, la rellevància de la informació ecotoxicològica obtinguda és qüestionable, ja que els processos naturals són sempre dinàmics. Els protocols manuals intenten simular els escenaris mediambientals i estan basats en l'establiment d'un equilibri únic entre el sòlid i la fase líquida. Els problemes més importants que s'han detectat són:<sup>17</sup>

- Manca de selectivitat de l'agent lixiviant per alliberar els metalls associats amb fases geològiques concretes. Aquest efecte està influenciat pel temps d'exposició amb l'extractant.
- Readsorció i redistribució del metall entre les fases durant l'extracció. Dependent del grau de readsorció, el contingut de metall lligat a una determinada fracció serà subestimat mentre que el contingut de metall en la següent fase estarà sobreestimat.

Per a minimitzar els inconvenients i obtenir un major coneixement de la cinètica del procés d'extracció del metall, és a dir, tenir una major informació del risc mediambiental, la recerca s'ha enfocat al desenvolupament, caracterització i avaluació de mètodes de partició dinàmics (no en equilibri) aplicats a mostres mediambientals sòlides. Els principis fonamentals d'aquestes innovadores estratègies d'extracció estan basats majoritàriament en sistemes de flux continu, degut a què aquests empenen configuracions senzilles, fàcils d'usar, de baix cost i compatibles amb la majoria de sistemes de detecció. A més, la possibilitat d'escalar la quantitat de mostra del protocol de SM&T de 1000 mg a 25 mg, obre les portes a obtenir el contingut del metall extractable *on line*, amb la conseqüent reducció de reactius i del temps de tractament.

### 4.1.3.2. Extraccions dinàmiques

Hi ha diverses tècniques per a realitzar extraccions dinàmiques.<sup>20</sup> Algunes d'elles es descriuen a continuació.

Una tècnica d'extracció dinàmica són les cel·les de flux agitada. Aquesta tècnica consisteix en un sistema de flux continu equipat amb una cambra tancada. Això facilita i millora la precisió dels resultats del fraccionament dels metalls en la mostra sòlida i minimitza el risc de contaminació de la mostra. Amb aquesta tècnica es pesa una quantitat coneguda de mostra i es posa a un reactor agitat magnèticament, a través del qual s'injecta seqüencialment els extractants amb una bomba peristàltica.<sup>21</sup>

Una altra tècnica d'extracció dinàmica està basada en microcolumnes empaquetades. Aquesta s'ha utilitzat amb diverses tècniques de flux continu com la FIA i la SIA. Consisteix en la integració d'un microcartutx, que conté la mostra empaquetada (uns pocs mg), als circuits del sistema de flux. A través d'aquesta columna es bombegen seqüencialment diferents reactius extractants, per obtenir de forma ràpida la distribució del metall entre les diferents fases.<sup>22, 23</sup>

Per altra banda, cal tenir en compte que el mostreig per sí sol és una distorsió del medi natural, ja que pot alterar la composició de la mostra degut a la transformació de l'analit i a canvis en l'equilibri de la interfase sòl/dissolució. Els següents passos, com per exemple l'homogeneïtzació, el secat i la mòlta, incrementen aquest risc i fan qüestionar si la informació obtinguda amb els mètodes clàssics és apropiada pel que fa a la mobilitat dels metalls i la bioaccessibilitat. Així doncs, seria ideal utilitzar tècniques de mesura no invasives o *in situ*, aplicades directament al sòl en el seu estat natural. Per abordar aquest problema s'estan desenvolupant altres tècniques basades en la microdiàlisi de la mostra.<sup>24</sup>

---

<sup>20</sup> Fedetov, P.S.; Fitz, W.J.; Wenrich, R.; *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 538, 93.

<sup>21</sup> Shiowatana, J.; Tantidanai, N.; Nookabkaew, S.; *et al.*; *Environ. Int.*, **2001**, 26, 381.

<sup>22</sup> Chomchoei, R.; Hansen, E.H.; Shiowatana, J.; *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 526, 177.

<sup>23</sup> Chomchoei, R.; Miró, M.; Hansen, E.H.; *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 536, 183.

<sup>24</sup> Miró, M.; Frenzel, W.; *Trends Anal. Chem.*, **2005**, 24(4), 324.

Fins aquest punt hem tractat de forma generalitzada la contaminació dels sòls per metalls pesants i la dinàmica d'aquests al sòl. D'entre els metalls pesants, els que major preocupació mediambiental generen per la seva elevada toxicitat són el Hg, el Cd i el Pb. No obstant, degut a l'ampli ús que s'ha fet del plom, aquest és el que es troba en més quantitat en sòls. Tot i que les menes de Pb contenen altres metalls com ara el Cd, la concentració d'aquest últim en sòls és molt inferior. Aquest capítol es centra en la contaminació de sòls per plom i tot seguit es descriu de forma més explícita la problemàtica d'aquest metall i el cas concret en estudi.

#### 4.1.4. Contaminació del sòl per plom

Actualment, no és possible trobar un sòl lliure de contaminació per plom. No obstant, el nivell de concentració varia considerablement arreu del món. Es considera que una concentració de 1-10 ppm és normal mentre que concentracions superiors a 100 ppm indiquen contaminació. Els sòls orgànics tendeixen a tenir concentracions superiors que els sòls minerals i, en alguns casos extrems, el plom representa entre un 1-10% del sòl.<sup>8</sup>

Malauradament, al llarg de la història s'han succeït casos de contaminació dels sòls i sediments per plom degut a activitats mineres i industrials<sup>25,26</sup> o per abocaments accidentals, com el produït a Aznalcóllar (Sevilla) a l'any 1998.

Com ja hem vist, l'espècie i la fracció del sòl al qual el metall es troba lligat marca la seva bioaccessibilitat i, per tant, l'afectació d'aquest sobre els éssers vius. La figura 4.4. mostra de forma gràfica la relació entre l'especiació, el fraccionament i la mida de les partícules amb la bioaccessibilitat.<sup>27</sup> Tal i com es pot veure, a menor mida de les partícules, major bioaccessibilitat del metall. Més informació al respecte es pot trobar en l'annex A.

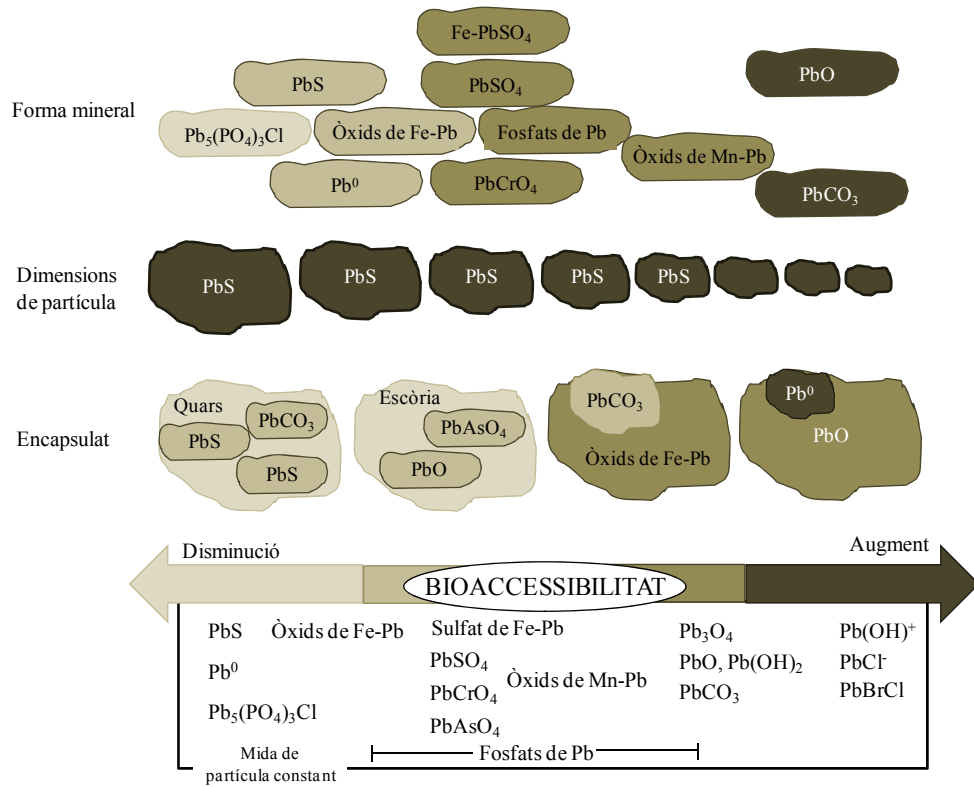
---

<sup>25</sup> McGrath, D.; Zhang, C.; Carton, O.T.; *Environmental Pollution*, **2004**, 127, 239.

<sup>26</sup> Universidad Pontificia de Perú; *Control de calidad de las aguas y sedimentos para el estudio de impacto por metales en la cuenca del Juepeteque*, **2009**.

<sup>27</sup> Reeder, R.J.; Schoonen, M.A.A.; *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2006**, 64, 59.





**Figura 4.4.** Relació entre l'especiació, fraccionament (encapsulat) i mida de la partícula amb la bioaccessibilitat del plom.

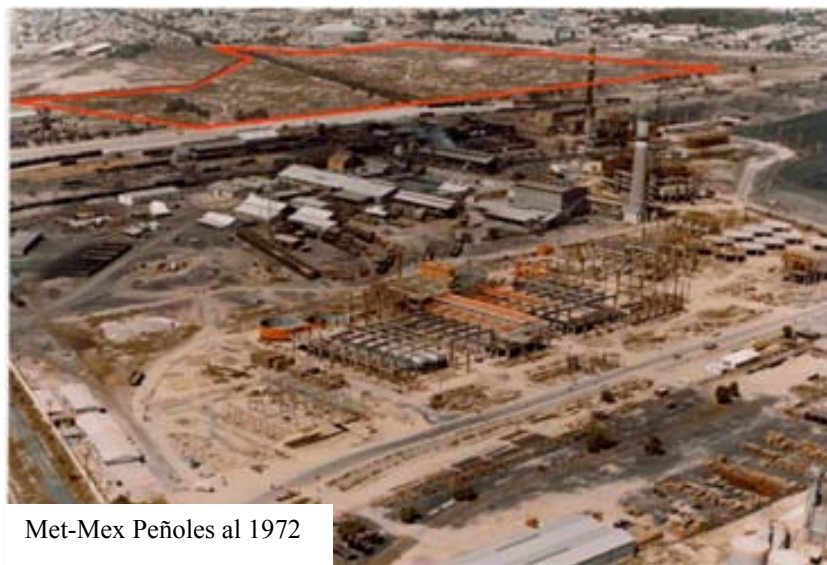
### 4.1.5. Cas en estudi

Degut als processos que realitza la indústria metal·lúrgica, aquesta pot emetre pols i fums amb diferents quantitats de metalls. Per aquest motiu, les fàbriques s'instal·laven prop de mines però lluny dels principals centres de població, amb el que es reduïa l'impacte mediambiental d'aquestes.

La ciutat de Torreón es localitza aproximadament a 550 Km de la frontera mexicana amb els Estats Units a l'estat de Coahuila. L'any 1901, la Compañia Minera de Torreón S.A. va instal·lar una foneria en aquesta ciutat abans que aquesta fos declarada com a tal. La foneria es va instal·lar amb la millor tecnologia existent però les xemeneies eren obertes i l'equip del control d'emissions era molt primitiu. Després de diverses fusions empresarials aquesta va passar a mans Met-Mex Peñoles S.A.

El pla de desenvolupament urbanístic de la ciutat de Torreón al 1908 definia clarament la zona industrial, deixant al seu voltant una zona d'esmoreïment. No obstant, la població no va respectar aquest pla i es va acostar a la zona industrial. Fins i tot, a la dècada dels 70 els patis de l'estació de ferrocarrils, molt pròxims a la foneria, van ser ocupats per la població (veure figura 4.5., zona marcada en vermell). Així que, poc a poc,

la ciutat va anar formant-se i creixent als voltants de la zona industrial amb els perills que comporten les emissions del complex metal·lúrgic.



**Figura 4.5.**  
Creixement de la ciutat al voltant de la foneria.

Actualment, hi ha tres grans plantes metal·lúrgiques: una foneria de plom, una refinaria de plom-plata i una refinaria electrolítica de zinc. Els seus principals productes són: l'or, la plata, el plom, el zinc i l'àcid sulfúric. Met-Mex Peñoles és la indústria transformadora de metalls més gran de l'Amèrica Llatina i la quarta més gran del món. Només durant l'any 2004 es van produir 129.000 tonelades de plom primari a la ciutat de Torreón.

Durant l'any 1998 els centre mèdics de la ciutat van rebre els primers informes d'intoxicació d'infants per plom. Estudis realitzats per científics locals van revelar nivells elevats de plom en sang, dades que van ser confirmades pel Ministerio de Salud Mexicano. En resposta a la

preocupació de la comunitat i del govern sobre les emissions de plom, Met-Mex Peñoles i la Agència Federal Mexicana (responsable de la fiscalització i la regulació de la contaminació ambiental), van demanar a la CDC (*Center for Diseases Control*) del Estats Units que analitzes exhaustivament la problemàtica d'enverinament dels infants de Torreón. La CDC va arribar a la conclusió que hi havia una relació entre la distància de la casa dels infants a la foneria amb la concentració de plom en sang.<sup>28</sup>

Diversos estudis que es van realitzar amb posterioritat van revelar una elevada concentració de plom tant als sòls com a la pols, essent ambdues fonts de contaminació significatives, ja que el plom pot ser mobilitzat i dispersat. D'altra banda, també es va estudiar la hipòtesi que la contaminació del sòl pugues afectar a les conques hidrogràfiques dels rius dels voltants (Nazas i Aguanaval) portant la contaminació a les aigües superficials i subterrànies utilitzades per a l'abastament de la població.

A partir d'aquest moment, Met-Mex Peñoles va iniciar diverses activitats per a disminuir les emissions i netejar la pols històrica (100 anys d'activitat amb mínimes mesures de seguretat ambiental). Aquestes accions inclouen:<sup>29</sup>

- La reducció de tot tipus d'emissió de la planta.
- La restauració ambiental als voltants de la planta.
- Adquisició de la zona en major risc i construcció d'una àrea verda al seu lloc.
- Atenció a la població exposada.
- Neteja de la pols acumulada històricament.

Pel que fa a la reducció de tot tipus d'emissions, es va realitzar una auditoria ambiental interna per determinar les principals fonts d'emissió i es va concloure que les principals fonts de contaminació eren:

- La pols provinent de la vialitat interna, degut a la quantitat de camions que circulaven per camins sense asfaltar (veure figura 4.6.). Per minimitzar aquestes emissions es va pavimentar la vialitat interna i es va augmentar la freqüència d'aspiració de pols. A més, es va començar a netejar els vehicles abans de sortir de la planta.

---

<sup>28</sup> Albalak, R.; Hart-McElroy, R.; Noonan, G.; *et al.*; *Archives of Environmental Health*, **2003**, 58, 172.

<sup>29</sup> Met-Mex Peñoles S.A.; *Acciones y resultados de cinco años de trabajo*, Torreón, Mèxic, **2004**.



**Figura 4.6.**  
Aspecte del pati de concentrats sense asfaltar. La gran muntanya negra correspon a residus de la foneria.

- Les emissions fugitives produïdes per la manipulació i emmagatzemament de la matèria prima a cel obert. Així, es van construir bodegues per a què aquestes accions es realitzessin en ambient confinat, disminuint així aquestes emissions (veure figura 4.7.).



**Figura 4.7.**  
Fotografia de Met-Mex Peñoles amb les noves bodegues construïdes.

- Deficiència de ventilació en alguns edificis, ja sigui per disseny o per falta de capacitat de ventilació. Es van instal·lar equips de filtració.

Altres mesures que es van adoptar van ser l'adquisició de les vivendes de la zona més afectada per la contaminació i l'atenció mèdica d'aquesta població.

Les activitats que porta a terme l'empresa per a la remeiació del lloc consisteixen en:

- Equips de neteja de la pols acumulada històrica: Consisteix en retirar la pols aspirant sostres, banquetes i patis de forma periòdica.
- Pavimentació de la zona més pròxima a la foneria, tapant així la terra contaminada per tants anys d'activitat metal·lúrgica. Aquest mètode només conté la contaminació al lloc pel que és una solució provisional i és necessari la monitorització continua i el manteniment de les barreres d'aïllament, amb tots els costos associats que això comporta. En el cas dels metalls pesants però, degut a la seva baixa mobilitat en el sòl, és una bona estratègia per a disminuir l'impacte immediat sobre la salut humana.
- Tractament químic amb fosfat: consisteix en irrigar la zona amb fosfats, provocant la formació d'un complex molt estable amb els metalls, principalment el plom, i disminuint així la bioaccessibilitat. Aquest tractament també s'acostuma a aplicar com a pas previ a la pavimentació.

#### **4.1.5.1. Característiques geogràfiques i climàtiques del cas en estudi**

Les característiques geogràfiques influeixen en la bioaccessibilitat dels metalls, per tant, s'han de tenir en compte aquestes per avaluar els riscos potencials associats a la contaminació.

La ciutat de Torreón està ubicada a 1140 metres sobre el nivell del mar al mig d'una extensa planura semi-desèrtica. Al sud del municipi es troba el riu Aguanaval i al nord-oest el riu Nazas.

El clima de la regió és estepari, amb pluges escasses. La mitjana de pluja anual es situa entre 100 i 300 mm i la majoria d'aquestes precipitacions es produeixen entre els mesos d'abril i d'octubre. La temperatura fluctua entre els 0 i els 40°C.

Els vents provenen majoritàriament del sud i varien des de 20 a 44 Km/h provocant generalment tolvaneres. Les tolvaneres són un tipus de corrents d'aire que arrastren terra i sorra del desert. També provoquen remolins de pols i brutícia aixecats pel vent.

#### **4.1.5.2. Legislació mexicana**

El desenvolupament d'activitats econòmiques de manera no sustentable, juntament amb una legislació mediambiental inexistent, van donar lloc a la contaminació dels sòls de la zona. Tot i que a l'any 1988 la Procuraduría



Federal de Protección al Ambiente (PROFEPA) va establir uns criteris interns a fi de cobrir els buits de la normativa ambiental, aquests criteris no tenien formalitat jurídica per a aplicar-los realment. Així, la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 publicada l'any 2005, seguint normatives similars a les del EPA (*Environmental Protection Agency*), estableix els criteris per a determinar les concentracions a partir de les quals és necessari la remeiació de sòls contaminants per arsènic, bari, beril·li, cadmi, crom hexavalent, mercuri, níquel, plata, plom, seleni, tali i vanadi.

La concentració de referència total ( $CR_T$ ) per al plom, entès com a concentració total obtinguda per digestió àcida, és de 400 mg/Kg per a sòls destinats a usos agrícoles, residencials i comercials i de 800 mg/Kg per a sòls industrials. Es considera que per sobre d'aquests nivells existeixen riscos d'efectes adversos sobre la salut. Si la concentració inicial total ( $CI_T$ ) de la mostra de sòl en estudi és més gran que el valor de referència màxim ( $CR_T$ ) establert per llei, s'han d'iniciar tasques de remeiació.

Pel que fa a la concentració de referència per a la fracció soluble ( $CR_S$ ), aquesta és de 0.5 mg/L. La normativa marca que la concentració de la fracció soluble de la mostra sigui aquella concentració que s'obté seguint el protocol de la *American Section of the International Association for Testing Materials* (ASTM) 3987-85, però modificant l'aigua utilitzada com a reactiu extractant amb  $CO_2$  fins a obtenir un pH d'aproximadament 5.5.

Aquests valors de referència exposats han de ser obtinguts utilitzant el mostreig exploratori que marca la normativa NMX-AA-132-SCFI-2006. En aquesta normativa, la profunditat de presa de mostra superficial és de 5 cm, en canvi, el protocol E1727-99 de la ASTM marca una profunditat de 1.5 cm. Així, tenint en compte l'escassa mobilitat vertical del metalls pesants en els sòls, és a dir, que es troben majoritàriament a la superfície del sòl, tot i que els valors de concentració a partir dels quals es considera contaminació siguin adaptats de la EPA, les concentracions que s'obtindran, degut al protocol de mostreig emprat, seran inferiors als que s'obtindrien seguint altres protocols de mostreig com els de la ASTM.

Al llarg de l'estudi que es recull en aquest capítol es van realitzar periòdicament campanyes de mostreig del sòl de la ciutat de Torreón, iniciant-se aquest procés l'any 2000 fins al 2013. Es pretén avaluar l'evolució del plom al sòl i estudiar l'eficàcia dels processos de remeiació efectuats per la foneria, tot seguint les recomanacions del CDC.

Per aquest fi, s'avalua la concentració del plom total i bioaccessible (potencialment assimilable pels éssers vius). En aquesta última fracció es diferencia entre la fracció soluble, que anomenarem biodisponible, i la fracció potencialment biodisponible (lligada a carbonats i en forma d'ions intercanviables), que anomenarem bioextraïble (veure figura 4.10.).

D'altra banda, existeix una relació inversament proporcional entre la mida de la partícula i la superfície en contacte del compost (a menor mida de partícula, major superfície de contacte i reactivitat de la partícula). Així, i donat les condicions climàtiques de la regió en estudi (àrea semi-desèrtica), es va considerar que el factor mida de partícula podria ser un factor clau en la dispersió dels contaminants. Per aquest motiu, durant aquest treball també s'estudia l'evolució de la contaminació en sòls amb diferents mides de partícula: la fracció no tamisada ( $150 \mu\text{m} < \text{mida partícules} < 1 \text{ mm}$ ) i la fracció tamisada (mida de partícules  $< 150 \mu\text{m}$ ). Aquesta última fracció conté partícules de mides més petites i, per tant, aquestes poden ser mobilitzades pel vent amb més facilitat. A més, el fet que la concentració de plom de la fracció tamisada fos superior a la no tamisada podria ser indicatiu d'emissions fugitives.

El ràpid increment de la quantitat i la complexitat de la informació requerida en múltiples àmbits (industrial, alimentari, sanitari, mediambiental) fa necessari la implementació d'eines analítiques que proporcionin una resposta ràpida i de forma simple. En aquest sentit, la rapidesa, el cost i l'avaluació del risc són paràmetres de major importància que la precisió, l'exactitud, la sensibilitat o selectivitat.<sup>30</sup>

La potencialitat de poder emprar en un futur la instrumentació desenvolupada al llarg d'aquest treball (§ 5) per a realitzar extraccions dinàmiques, va fer que per a estudiar la bioaccessibilitat s'escollissin reactius extractants que fossin compatibles amb un sistema de detecció potenciomètric. Per tal de fer-ho, en alguns casos es va modificar i en altres es van seguir els protocols d'extracció del SM&T. L'extracció *on line* del contaminant amb un reactiu extractant adient ens permetria avaluar el plom bioaccessible i, per tant, el potencialment perillós, pràcticament al mateix lloc de mostreig. A més, l'obtenció ràpida de la informació permetria prendre les mesures correctives pertinents amb el menor temps possible, tot minimitzant els riscos per a la salut i optimitzant els recursos.

---

<sup>30</sup> Valcárcel, M.; Cárdenas, S.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 381, 81.

## 4.2. OBJECTIUS

La ciutat de Torreón ha estat sotmesa durant gairebé un segle a la contaminació per metalls pesants degut a la foneria situada a la mateixa ciutat. Quan es va demostrar que existien uns nivells inacceptables de plom a la sang de la població més susceptible, el problema mediambiental va esdevenir en un problema greu de salut pública generant una enorme alarma social. A partir d'aleshores, la companyia minera Met-Mex Peñoles va començar a prendre les mesures correctives que considerava pertinents per a disminuir les emissions produïdes durant l'activitat productiva. A més, va iniciar processos de remeiació de la zona afectada. A partir d'aquest moment, el Grup de Recerca va iniciar una col·laboració amb l'empresa per tal d'assolir els objectius que s'enumeren a continuació:

- Avaluar la concentració de plom en sòls des d'un punt de vista de la concentració total i bioaccessible (fracció soluble en àcids del SES de la BCR). Aquesta última fracció s'analitza intentant diferenciar la fracció biodisponible (fracció soluble) i bioextraïble (fracció lligada a carbonats i a ions intercanviables).
- Avaluar les accions de remeiació realitzades per l'empresa, tot analitzant l'evolució de la concentració de plom en sòls en campanyes successives.
- Avaluar la relació existent entre la concentració de plom en sòl i la distància a la foneria.
- Avaluar les accions preses per l'empresa per a reduir les emissions fugitives. Si hi ha emissions és més probable que aquest contaminant es trobi adsorbit a les partícules amb menors dimensions i, per tant, que sigui més fàcilment transportable pel vent. Així, es pretén estudiar l'evolució de la concentració de plom en fraccions de sòls amb diferents mides de partícula (sòls no tamisats i tamisats).  
Establir potencials correlacions entre la bioaccessibilitat del metall i el nivell de contaminació de la població.
- Establir si es pot utilitzar la signatura isotòpica del plom per a estudiar-ne el seu origen (mina d'extracció). Ja que l'empresa disposa de l'històric de subministrament de la mena es vol esbrinar si la contaminació que es troba és d'abans o després que l'empresa apliques les mesures correctives per a limitar les fuites fugitives.
- Generar mapes de distribució probabilística del plom per tal que les agències mediambientals i la població en general puguin accedir a les dades pol·lució sobre una zona en concret de forma ràpida i entenedible.



- Comparar els resultats entre un esquema d'extracció seqüencial i un sistema d'extracció directe.
- Adquirir la informació i experiència suficient per a desenvolupar mètodes de cribatge simplificats que permetin conèixer si la mostra compleix la legislació vigent en pocs minuts.

### **4.3. MÈTODES I PROCEDIMENTS EXPERIMENTALS DE LES ACTIVITATS DE CAMP**

En aquest apartat s'exposa el disseny de mostreig emprat i el tractament previ als processos de digestió i anàlisi dels extractes.

#### **4.3.1. Disseny del pla de mostreig**

La selecció dels llocs de mostreig utilitzats en aquest treball s'ha dut a terme seguint una combinació del pla de mostreig sistemàtic i del dirigit. Així, es poden detectar els punts calents i comprovar experimentalment els mètodes d'avaluació.

El primer criteri aplicat per a la selecció del punts de mostreig és la selecció de sòls nus, és a dir, sòls sense recobriments vegetals ni constructius com sòls asfaltats o cimentats.

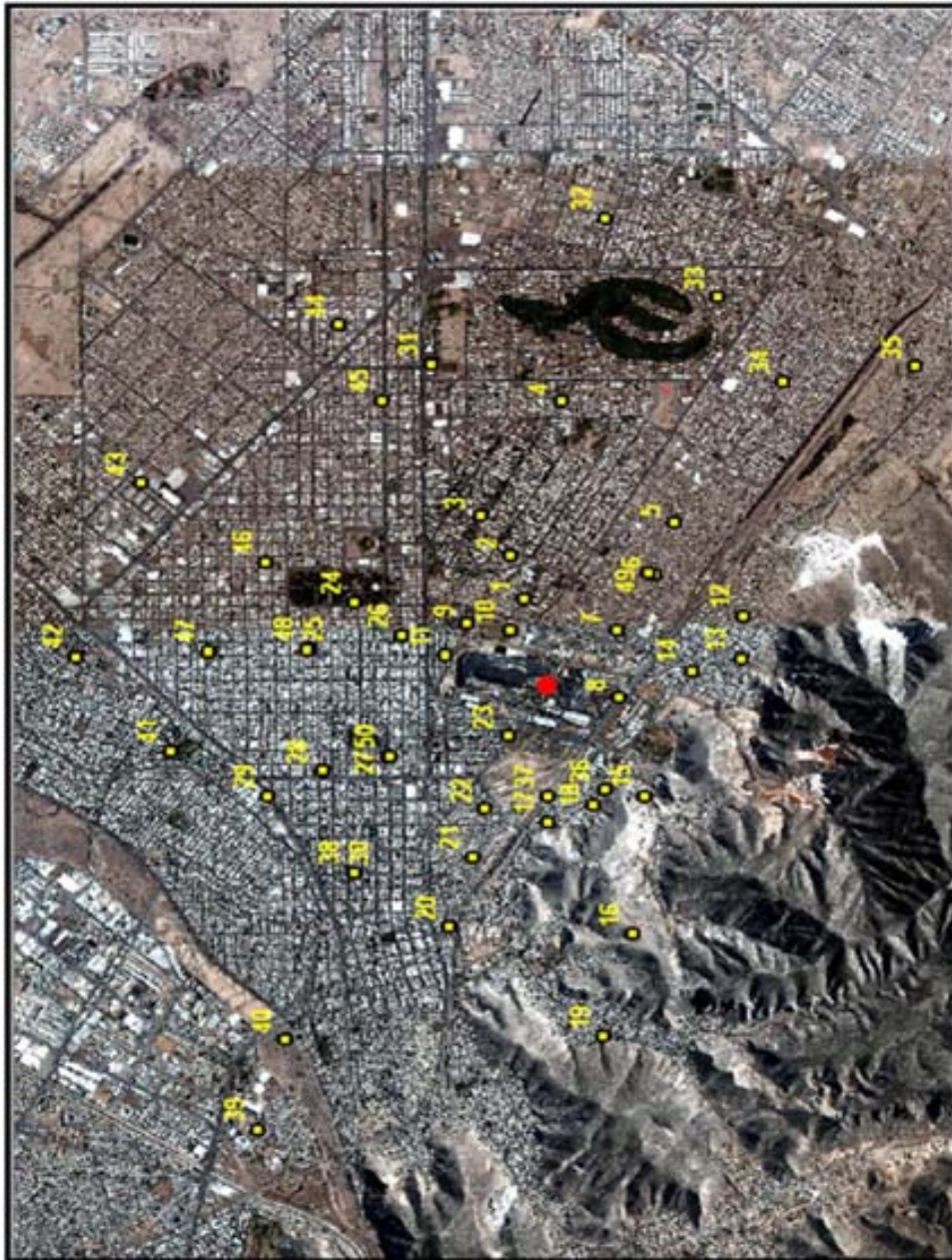
El següent criteri consisteix en seleccionar només llocs d'accés públic. Per aquest motiu es va donar preferència per mostrejar places, parcs i escoles.

Un mètode de diagnòstic per a identificar fonts d'emissió de metalls pesants en sòls és l'observació de canvis de concentració del metall amb la distància al focus d'emissió.<sup>8,30</sup> També és té en compte els vents predominants per poder determinar així la existència d'un model de dispersió del contaminant.

Així, el tercer criteri va ser fixar el focus d'emissió de plom (la foneria Met-Mex) en comptes d'escollir un lloc a l'atzar, típic del mostreig sistemàtic. A continuació, sobre un mapa de la ciutat de Torreón, es van ubicar radis concèntrics, a partir del focus d'emissió, en les principals vuit direccions cardinals (N, NE, E, SE, S, SO, O, NO). La idea original era obtenir punts de mostreig sobre cada línia cardinal, a diferents radis i en funció de la distància al focus d'emissió. No obstant, les condicions locals de regulació

de l'ús del sòl obliguen a prendre mostres a una distància mínima de 50 metres de qualsevol possible font d'emissió de plom (impremtes, tallers de soldadura, tallers de pintura, etc.). Per tant, es va haver de modificar lleugerament el protocol de mostreig original.

A l'annex C es mostra la ubicació, les coordenades i la distància a la font d'emissió dels 50 punts de mostreig emprats (fins a la campanya del 2002 es van utilitzar 30 punts). A la figura 4.8. es mostra una fotografia aèria de la ciutat, on es poden localitzar aquests punts i el focus d'emissió principal (en vermell).



**Figura 4.8.**  
Punts de mostreig sobre una fotografia aèria de la ciutat de Torreón.

### 4.3.2. Metodologia de mostreig

El mostreig s'ha dut a terme seguint el procediment estàndard (ASTM Designation E 1727-99).<sup>31</sup> En particular, s'empra una cullera de presa de mostres (*soil scooping procedure*) i un marc acrílic de 15 x 15 cm per a delimitar el camp de mostreig.

Les mostres es prenen amb una cullera d'acer inoxidable fins a arribar a una profunditat de com a màxim 1.5 cm. El sòl recol·lectat es guarda en un contenidor estèril de polipropilè per a mostres biològiques (DELTALAB).

Per a cada mostra s'empren un parell de guants de làtex per tal de reduir el risc de contaminació de la mostra amb el material de la mostra anterior. Tant la cullera com el marc acrílic es netegen amb aigua desionitzada i s'assequen amb una tovallola de paper abans de cada mostreig.

La funció més important de la metodologia de posicionament és determinar el lloc exacte del punt de mostreig. D'aquesta manera, l'usuari pot tornar a ubicar el mateix punt i tornar a mostrejar. Existeixen una gran varietat de sistemes de posicionament disponibles, essent el Sistema de Posicionament Global (GPS) el més emprat. Aquest és precís, fàcilment disponible i menys car que altres sistemes de posicionament. En aquest treball cada punt de mostreig s'ha registrat en un GPS (Garmin III).

El procés de presa de mostra es pot trobar de forma més detallada a la bibliografia.<sup>32</sup>

### 4.3.3. Processament de la mostra

Un cop s'han recol·lectat les mostres, aquestes es porten al laboratori per al seu tractament.

En primer lloc, les mostres s'assequen en un forn elèctric a 60 °C durant 12 hores i es deixen refredar a temperatura ambient. Cada mostra es tamisa usant una malla gruixuda amb una obertura de 1 mm per a retirar pedres, material vegetal, fragments de vidre i altres residus amb un diàmetre superior a 1 mm. De la mostra resultant se'n faran dues fraccions. Una serà

---

<sup>31</sup> Designation E 1727-99; *Standard practice for field collection of soil samples for lead determination by atomic spectrometry techniques*. ASTM, 2000.

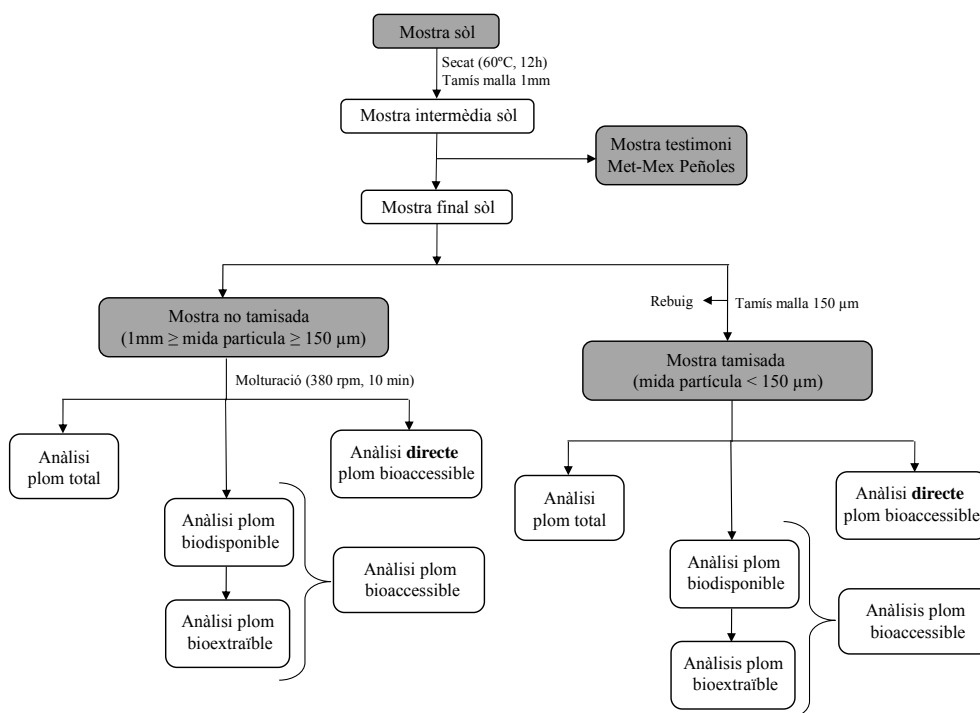
<sup>32</sup> Villalobos, A.; *Diseño de sensores para metales pesados*. Tesis doctoral, Instituto Tecnológico la Laguna, Torreón, Mèxic, 2006.

la mostra testimoni per a l'empresa i amb l'altra fracció es continuarà amb el pretractament de la mostra.

En aquest estudi es determina la concentració de plom total i bioaccessible de mostres amb diferent mida de partícula: la fracció no tamisada ( $150 \mu\text{m} < \text{mida partícules} < 1 \text{ mm}$ ) i la fracció tamisada (mida de partícules  $< 150 \mu\text{m}$ ). Les mostres no tamisades es molturen durant 10 minuts per tal d'homogeneïtzar-les. Després de la molta de cada mostra, el morter i les boles d'òxid de zirconi es netegen amb aigua Milli-Q i s'assequen amb tovalloles de paper.

Totes les mostres es divideixen en dues fraccions. Una serà utilitzada per a obtenir el contingut total de plom, prèvia digestió àcida, en el Servei d'Anàlisi Químic (SAQ) de la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). L'altra serà emprada al nostre laboratori per realitzar els diferents protocols d'extracció.

A la figura 4.9. es representa en un diagrama el procés de pretractament de les mostres.

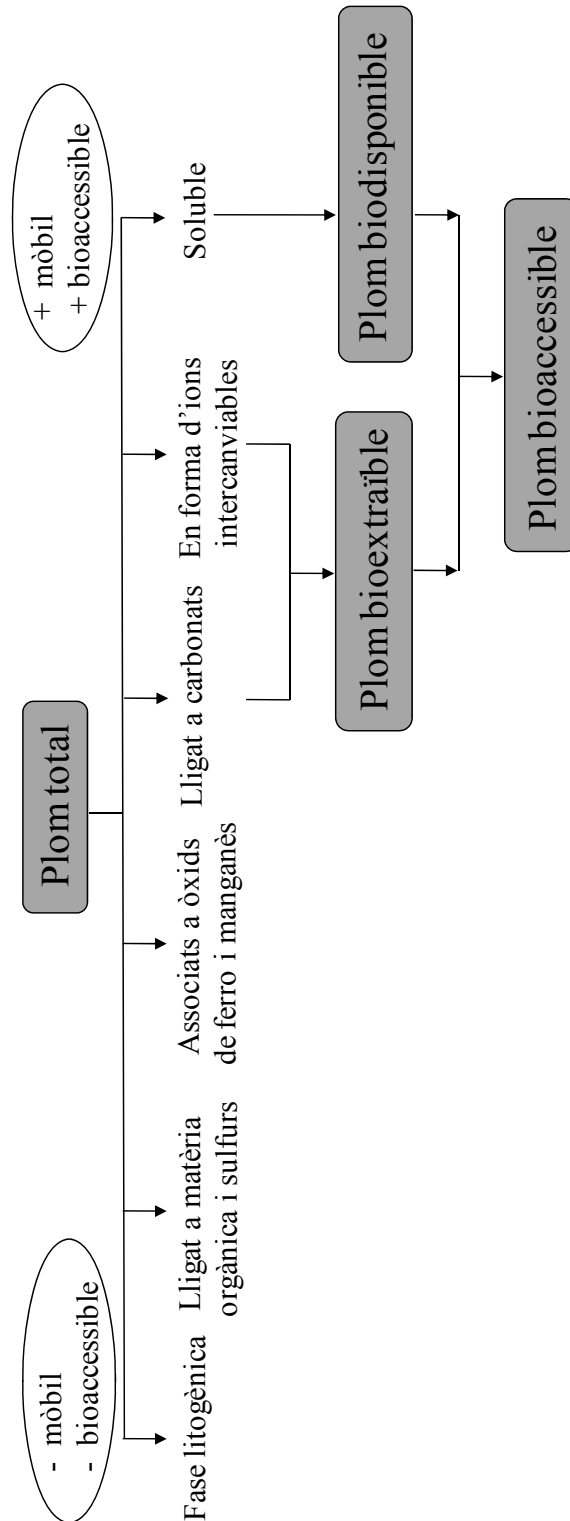


**Figura 4.9.**  
Diagrama del pretractament de les mostres.

#### 4.4. METODOLOGIA D'ANÀLISI DE MOSTRES

La importància de mesurar el plom bioaccessible radica en la possibilitat d'utilitzar aquest paràmetre com a indicador del risc de contaminació del medi ambient i del risc sobre la salut pública, tant a curt com a mig termini. No obstant, degut tant a la heterogeneïtat del sòl com a les deficiències o les discrepàncies entre els diferents esquemes d'extracció, per avaluar el plom bioaccessible es fa necessari mesurar el plom total. La mesura d'aquest últim s'utilitza per a tenir un valor de referència encara que aquest no ens proporcioni informació sobre l'impacte real del contaminant en els éssers vius.

En aquest treball, el contingut de plom s'analitza tant des del punt de vista del plom total com del plom bioaccessible. Així, anomenarem plom bioaccessible a la fracció de plom potencialment tòxica. Aquesta fracció correspon a la suma de la fracció soluble, de l'associada a ions intercanviables, i de la lligada a carbonats. A la fracció soluble en aigua l'anomenarem biodisponible i és la que resulta més perillosa per a la salut pública i per al medi ambient a curt termini. Finalment, la fracció bioextraïble correspondria a la suma de la fracció associada a ions intercanviables i a la lligada a carbonats. Formalment, la suma del plom biodisponible i el bioextraïble correspon al plom bioaccessible (veure figura 4.10.).



**Figura 4.10.** Diferents fraccions on es pot trobar lligat el plom. En gris les diferents fraccions analitzades amb la nomenclatura emprada en aquest treball.

A continuació es descriuen les tècniques emprades per a la determinació del plom total, del biodisponible, del bioextraïble i del bioaccessible de forma directa. La metodologia d'extracció del plom lligat a les diferents fraccions s'ha realitzat bàsicament seguint el protocol SM&T. No obstant, per tal

d'obtenir la informació desitjada en alguns casos es modifica aquest protocol. A més, la potencialitat de poder emprar en un futur la instrumentació desenvolupada al llarg d'aquest treball (§ 5) per a realitzar extraccions dinàmiques, va fer que per a estudiar la bioaccessibilitat s'escollissin reactius extractants que fossin compatibles amb sistemes de detecció potenciomètrics.

#### 4.4.1. Metodologia d'anàlisi de plom total

L'anàlisi d'aquestes mostres es du a terme seguint el protocol EPA 3051.<sup>33</sup>

De manera molt general es procedeix de la següent manera:

1. Es tracten 0.5 g de mostra amb 10 mL de HNO<sub>3</sub> concentrat en un digestor de microones. S'aplica una rampa de 10°C/min fins assolir una temperatura de de 175°C i es manté a aquesta temperatura 20 minuts.
2. Un cop el recipient de tefló està fred, es filtra el concentrat emprant xeringues d'un sol ús. Els filtres que s'empren són Millex-HA (Millipore, PVDF, 0.45 µm). Es descarta el sòlid després de dos rentats amb aigua desionitzada i, finalment, s'afora fins a 50 mL.
3. El contingut dels metalls de la dissolució es determina per ICP-OES emprant patrons de cada metall en un medi que conté HNO<sub>3</sub> a la mateixa concentració que la utilitzada per la mostra.

El procediment sencer es realitza per triplicat en les mostres no tamisades i per duplicat en les mostres tamisades.

---

<sup>33</sup> EPA; *Proceeding EPA 3051: Microwave assisted digestion of sediments, sludges, soils and oils*; rev. 0, **1994**.

## 4.4.2. Metodologia d'anàlisi seqüencial del plom bioaccessible

### 4.4.2.1 Metodologia d'anàlisi del plom biodisponible

La metodologia d'anàlisi del plom biodisponible segueix el protocol del SM&T<sup>34, 35</sup> (pel que fa a pes de mostra i condicions experimentals) però s'empra com a reactiu extractant l'aigua Milli-Q.

Els passos seguits per a l'extracció d'aquesta fracció són els següents. Es realitza per duplicat per cada mostra en estudi:

1. Es pesa 1 g de mostra en un tub de centrífuga de polipropilè de 75 mL.
2. S'addicionen 40 mL d'aigua Milli-Q al tub de centrífuga i es sotmet a agitació durant 16 h a 45 rpm (Labinco).
3. Els tubs es centrifuguen a 3500 rpm durant 15 minuts. Es recull el líquid sobrenedant amb una xeringa d'un sol ús (PentaFerte), la qual té un filtre de 0.45 µm (Millipore) acoblat. El residu sòlid del fons es deixa al tub de centrífuga per a continuar fent més extraccions de forma seqüencial.
4. El líquid recol·lectat s'envia al laboratori (SAQ) per a ser analitzat mitjançant GF-AAS (primeres campanyes) o ICP-MS.

S'ha de tenir en compte que l'anàlisi dels extractes s'ha de realitzar tan aviat com sigui possible, ja que un medi relativament neutre (pH 4-6) facilita la formació de complexos de les diferents espècies. Durant el temps d'espera per a l'anàlisi dels extractes, aquests s'emmagatzemen refrigerats a 4 °C.

### 4.4.2.2 Metodologia d'anàlisi del plom bioextraïble

Considerem plom bioextraïble a la fracció soluble en àcid del protocol del SM&T (sense la fracció soluble).

Els passos seguits per a l'extracció de la fracció bioextraïble es detallen a continuació:

---

<sup>34</sup> Sahuquillo, A.; López-Sánchez, J.F.; Rubio, R.; *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 382, 317.

<sup>35</sup> Rauret, G.; López-Sánchez, J.F.; Sahuquillo, A.; *et al.*; *J. Environ. Monit.*, **1999**, 1, 57.



1. S'addicionen 40 mL d'àcid acètic glacial 0.11M (Panreac) al residu de la primera extracció realitzada amb aigua Milli-Q. El conjunt es sotmet a agitació durant 16 hores a 45 rpm (Labinco).
2. Els tubs es centrifuguen a 3500 rpm durant 15 minuts i el líquid es recull amb una xeringa d'un sòl ús (PentaFerte), la qual té un filtre de 0.45 µm (Millipore) acoblat.
3. El líquid recol·lectat passa al laboratori (SAQ) per a realitzar l'anàlisi per triplicat mitjançant un ICP-OES.

#### **4.4.3. Metodologia d'anàlisi directe del plom bioaccessible**

La metodologia d'extracció del plom bioaccessible és la mateixa que la del plom bioextraïble però sobre 1 g de sòl el qual prèviament no ha estat sotmès a cap procediment d'extracció.

### **4.5. RESULTATS I DISCUSSIÓ**

#### **4.5.1. Avaluació de les accions de remeiació. Evolució de la concentració de plom.**

En aquest apartat es mostren els resultats obtinguts durant diferents anys de mostreigs periòdics del sòl de la ciutat mexicana de Torreón a l'entorn de la foneria Met-Mex Peñoles.

S'exposen també els resultats obtinguts en quan al contingut de plom en fraccions de sòl amb diferent mida de partícula. El que es pretén és comprovar la hipòtesi de què l'existència de noves aportacions de metalls al sòl (després de la posada en marxa dels nous mecanismes per a evitar les fuites fugitives) són degudes majoritàriament a partícules de menor mida.

La determinació del contingut de plom total en sòl no subministra informació suficient sobre l'impacte potencial sobre la salut pública. Aquest impacte dependrà de la bioaccessibilitat d'aquest metall per als éssers vius. Aquesta informació si que pot ser extreta estudiant la concentració de plom obtinguda durant els processos d'extracció de les fraccions més làbils, com ara la fracció soluble, la intercanviable i l'associada a carbonats. Vist el gran nombre de dades experimentals obtingudes -corresponents a la

monitorització del sòl durant els diferents anys, de les diferents fraccions (total, biodisponible i bioextraïble) del sòl com de les diferents dimensions de partícules analitzades (no tamisat i tamisat)- els resultats es representen de forma gràfica per tal de poder extreure visualment els patrons de comportament. La informació completa, amb tots els resultats obtinguts, es troba a l'Annex D.

Els gràfics que es mostren a continuació (veure figura 4.11 a 4.16) estan agrupats en coordenades cardinals i distància a la font d'emissió principal. Per altra banda, aquests també mostren l'evolució de la concentració en funció dels punts de mostreig i dels anys. No obstant, aquests gràfics no mostren tots els punts de mostreig analitzats. Mitjançant la representació d'aquestes dades es vol avaluar la concentració de plom respecte la font d'emissió i l'evolució de la seva concentració al llarg dels anys. Així es pretén avaluar l'eficàcia tan de les mesures correctives preses per l'empresa per evitar les fuites fugitives com de les accions de remeiació de la zona afectada preses per la mateixa. Un altre objectiu és comprovar si existeixen diferències significatives entre la fracció de sòl tamisada i la no tamisada. Comentar que es disposen de pocs punts de mostreig en la direcció SO degut a l'existència d'una zona muntanyosa deshabitada.

Les dades mostren, amb concordança amb molts estudis previs, que hi ha una relació entre la concentració del metall i la distància a la font d'emissió. Als punts més allunyats de la foneria s'observa una menor concentració de plom, la qual es manté constant o amb una lleugera tendència a la baixa. Aquest fet pot relacionar-se amb els majors esforços per a la remeiació que realitza l'empresa a la zona més pròxima al focus d'emissió.

No obstant, s'han trobat algunes excepcions a aquesta tendència. Una excepció és el punt situat a 1500 m de distància en direcció est on hi ha una concentració estacionària de plom superior a la que es troba a distàncies més pròximes a la foneria. S'ha comprovat que aquest punt calent no és degut a les emissions procedents de la foneria sinó que té com a origen un petit taller. Un altre punt anòmal està situat a 2000 m de distància en direcció NO. En aquest punt també hi ha, en general, una concentració major a la que es pot trobar a distàncies més pròximes a la foneria. Aquesta concentració s'ha pogut relacionar amb un taller de cromat. La localització d'aquests punts calents ha estat possible per les avantatges que proporciona el mostreig sistemàtic emprat en aquest treball.

Un altre punt calent d'elevada concentració de plom és troba pròxim a la foneria en direcció S. Aquest punt està relacionat amb una zona de càrrega dels camions de matèria primera per a la foneria.

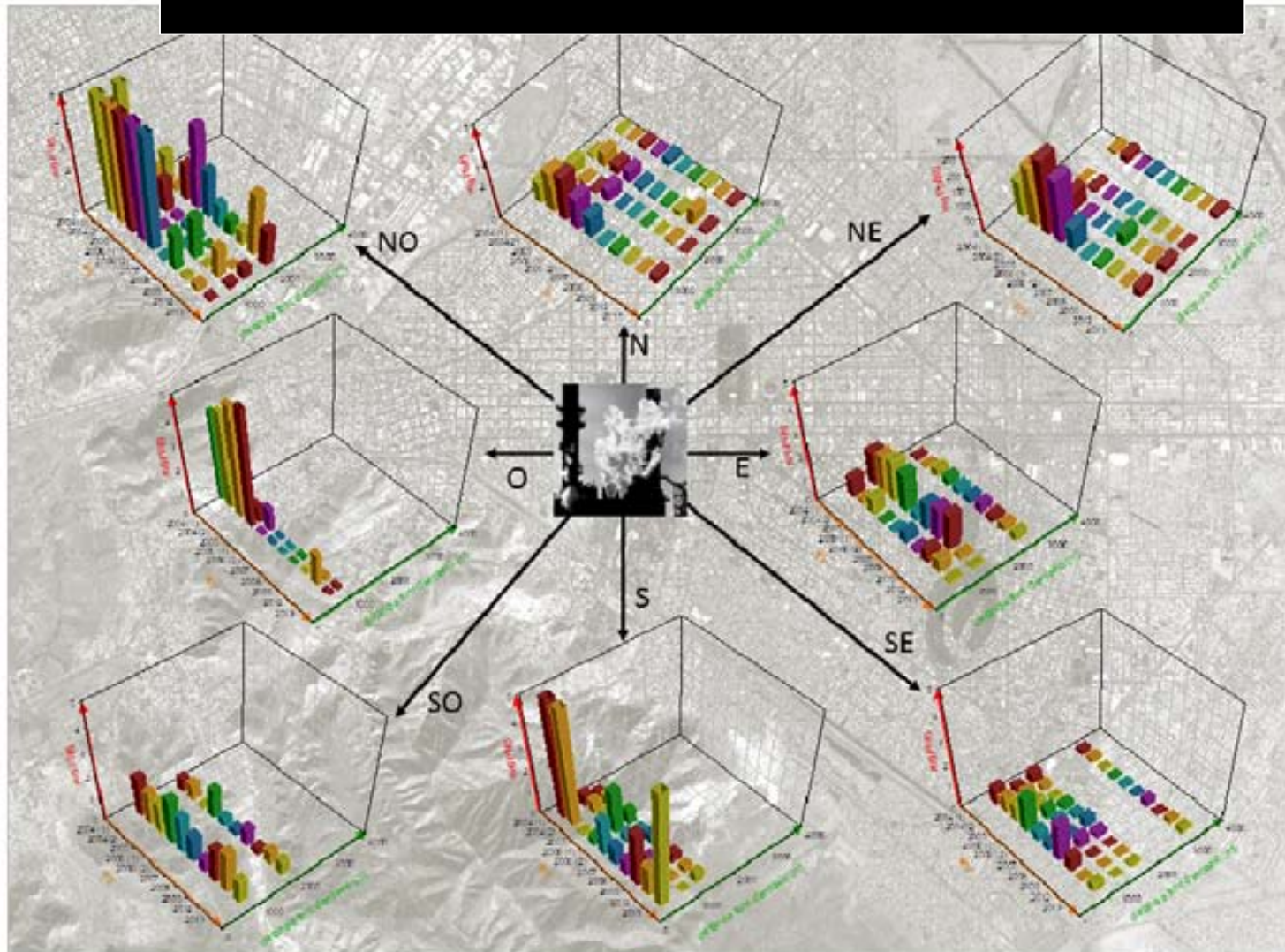
Un altre paràmetre a estudiar és l'evolució de les concentracions de plom amb els anys. Es pot observar clarament una disminució general i accentuada dels nivells de plom en sòl. En alguns casos, aquesta disminució de la concentració ha tingut lloc de forma més o menys gradual i en altres, de forma sobtada. Aquesta darrera pot estar relacionada amb un procés de remeiació basat en cobrir la zona contaminada amb terra nova després de realitzar rentats amb fosfats. Altres casos, en què la disminució de la concentració de plom ha estat més lenta, es pot relacionar segurament amb una inadequat realització de les tasques de remeiació assignades per part dels equips de neteja de l'empresa.

Els gràfics (veure figura 4.11 a 4.16) també demostren que a partir de l'any 2008 no s'observa una disminució sostinguda en tots els punts. Aquest fet pot estar relacionat amb l'assoliment d'una concentració estacionària, amb tasques de remeiació menys eficients i també probablement a noves aportacions de plom de forma sostinguda en alguns punts degut a possibles fuites

En general, no s'observen diferències entre la fracció tamisada i la no tamisada. A excepció del punt situat a 2000 metres en direcció SO on la concentració de la fracció tamisada és en general major que la no tamisada. Aquesta anomalia es pot relacionar amb l'existència d'un abocador de residus de l'empresa situat en aquest punt. Probablement, al realitzar les descàrregues les partícules més petites es mobilitzen i es dispersen per la zona.



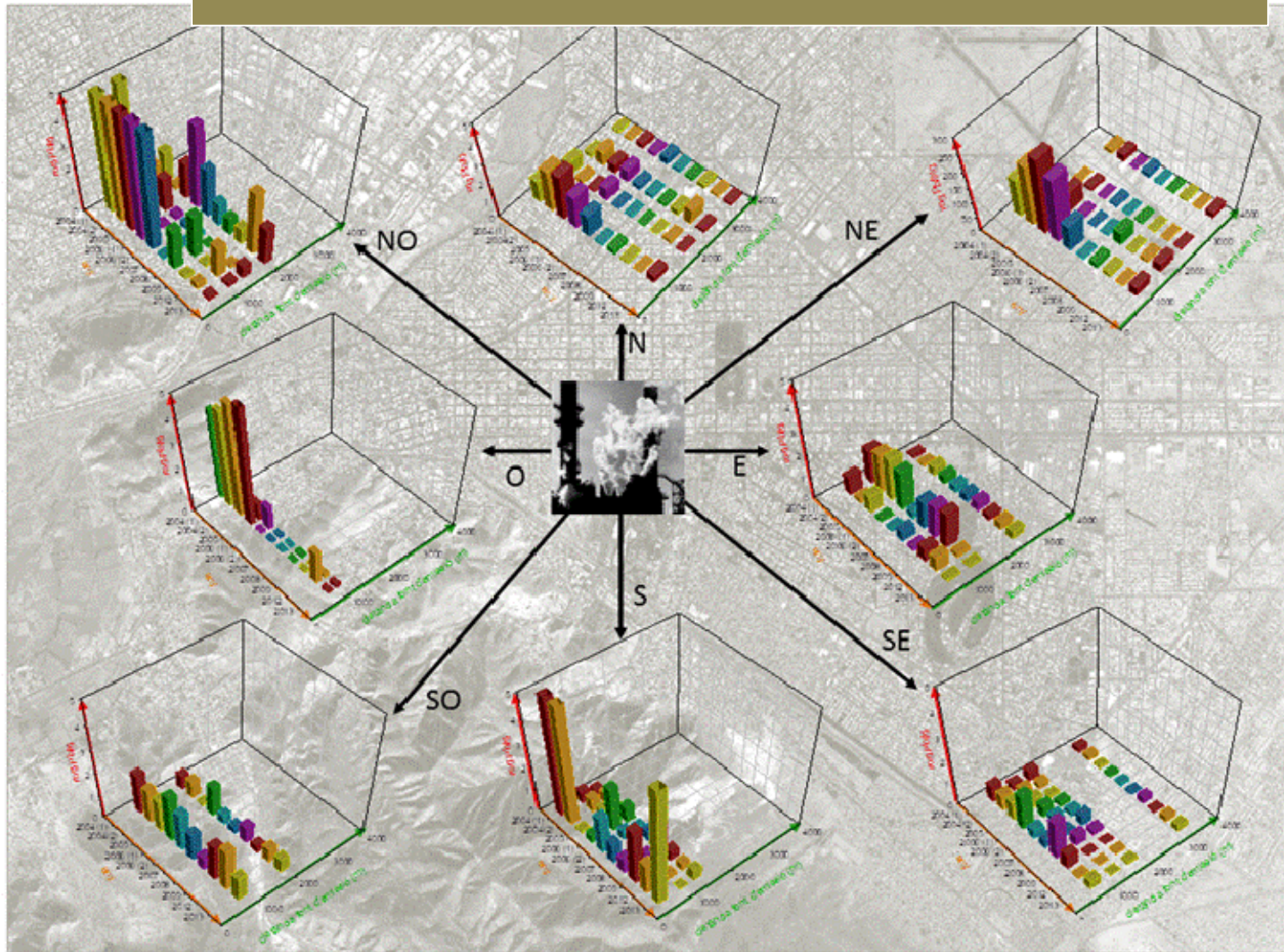
## PLOM TOTAL A LA FRACCIÓ NO TAMISADA



**Figura 4.11.** Representació de l'evolució de la concentració de plom total a la fracció no tamisada en funció de les principals coordenades cardinals i la distància a la font d'emissió.



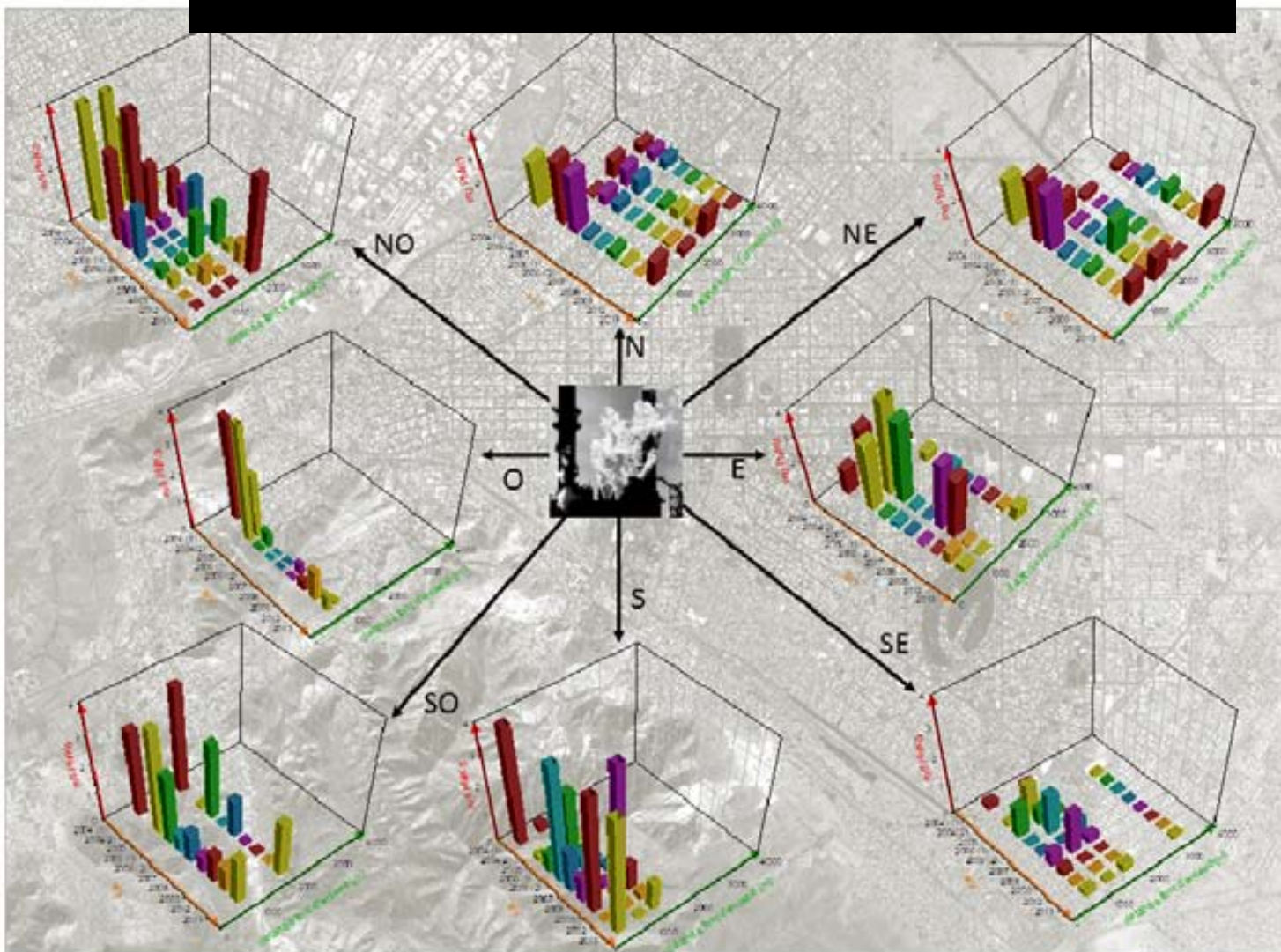
## PLOM TOTAL A LA FRACCIÓ TAMISADA



**Figura 4.12.** Representació de l'evolució de la concentració de plom total a la fracció tamisada en funció de les principals coordenades cardinals i la distància a la font d'emissió.

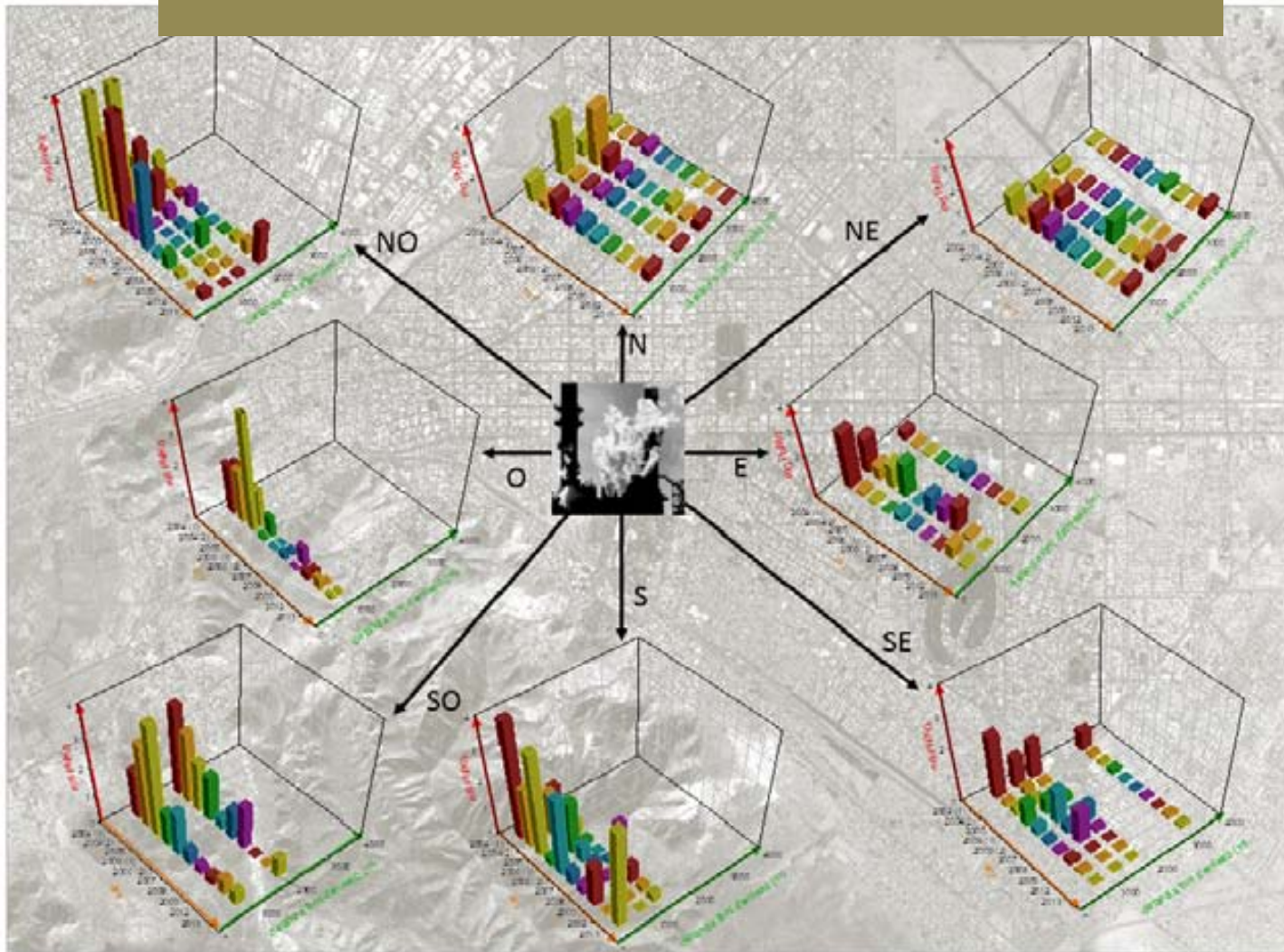


## PLOM BIODISPONIBLE A LA FRACCIÓ NO TAMISADA



**Figura 4.13.** Representació de l'evolució de la concentració de plom biodisponible a la fracció no tamisada en funció de les principals coordenades cardinals i la distància a la font d'emissió.

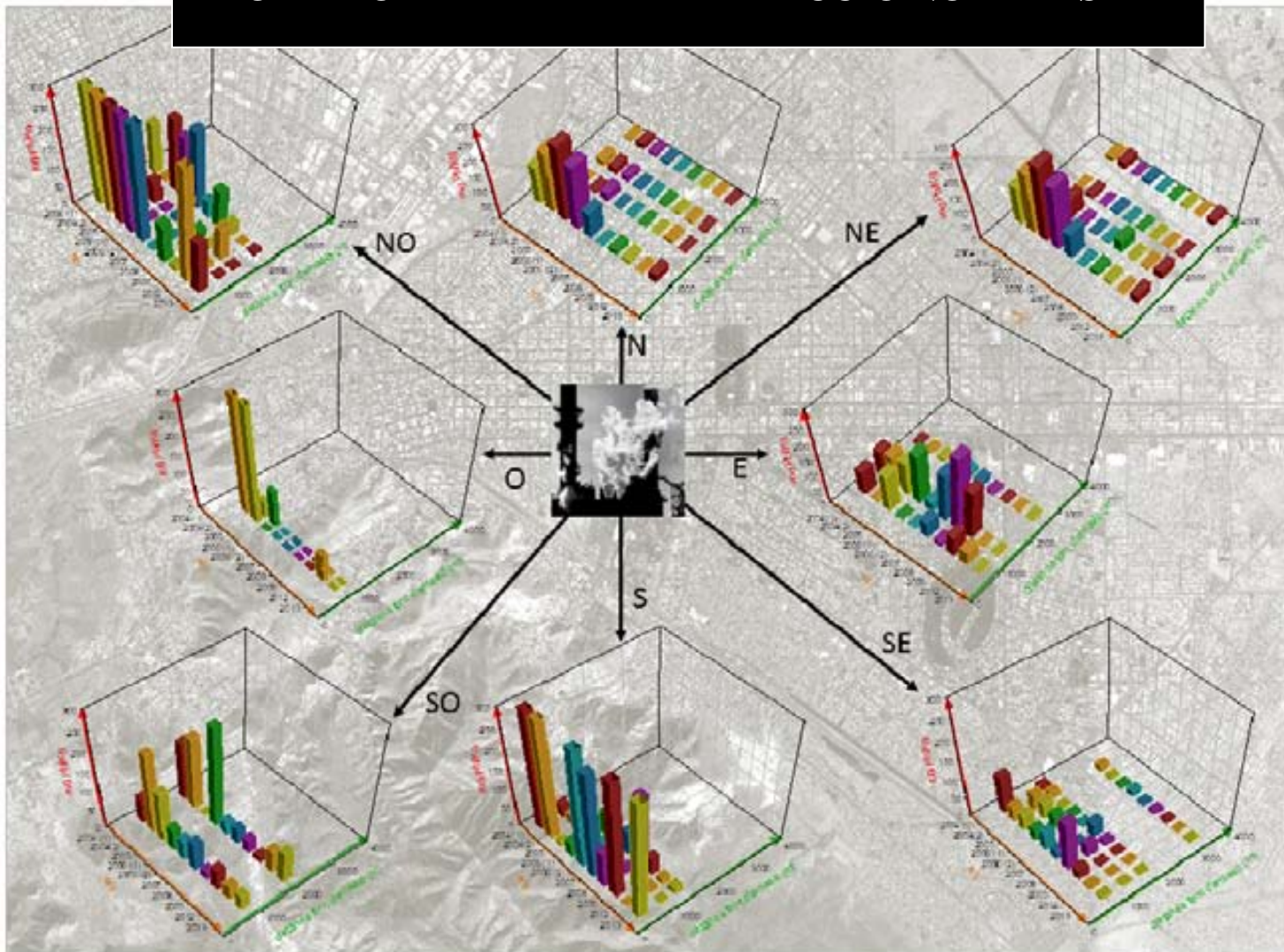
## PLOM BIODISPONIBLE A LA FRACCIÓ TAMISADA



**Figura 4.14.** Representació de l'evolució de la concentració de plom biodisponible a la fracció tamisada en funció de les principals coordenades cardinals i la distància a la font d'emissió.

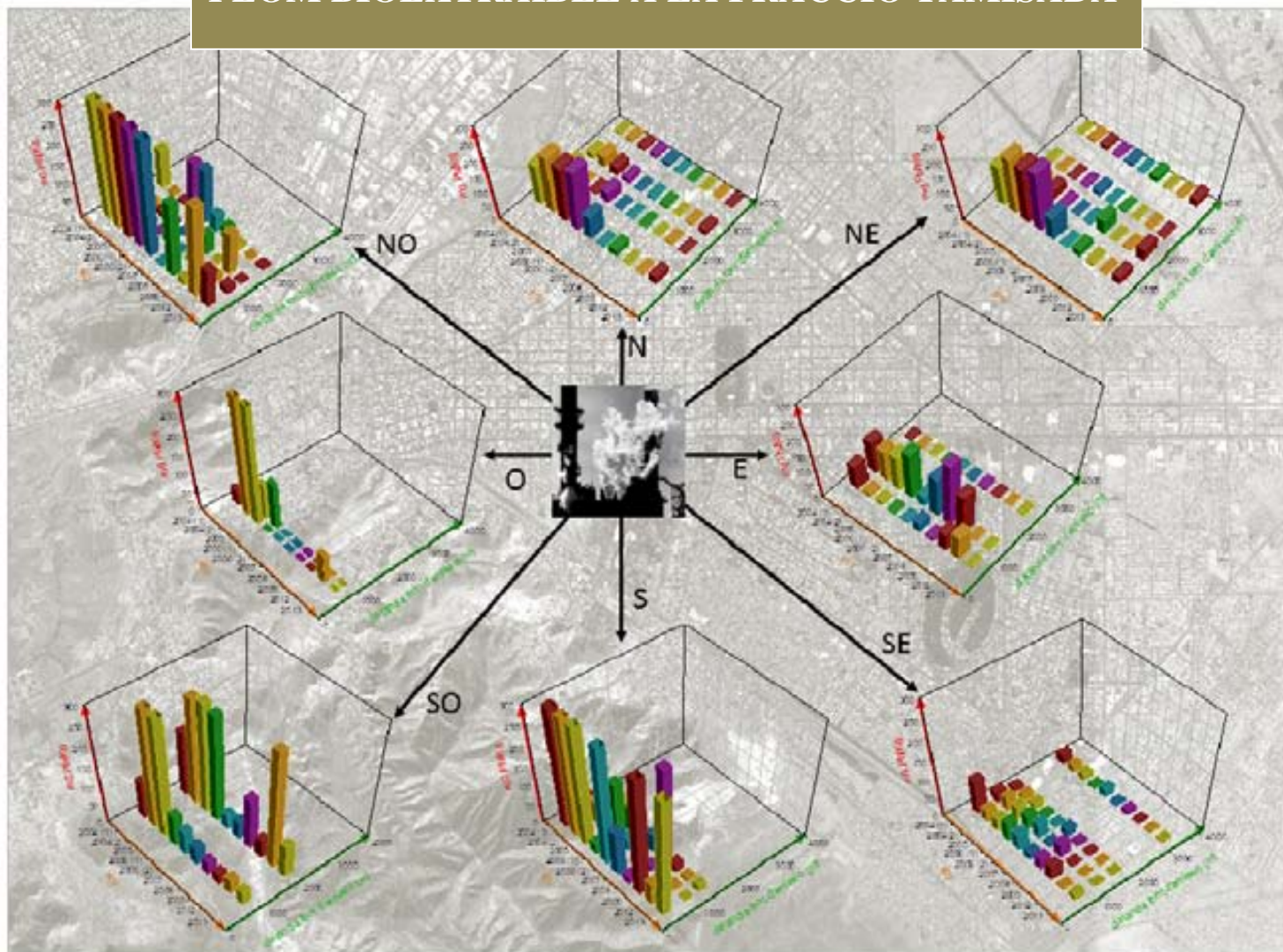


## PLOM BIOEXTRAÏBLE A LA FRACCIÓ NO TAMISADA



**Figura 4.15.** Representació de l'evolució de la concentració de plom bioextraïble a la fracció no tamisada en funció de les principals coordenades cardinals i la distància a la font d'emissió.

## PLOM BIOEXTRAÏBLE A LA FRACCIÓ TAMISADA



**Figura 4.16.** Representació de l'evolució de la concentració de plom bioextraïble a la fracció tamisada en funció de les principals coordenades cardinals i la distància a la font d'emissió.

D'altra banda, la fracció tamisada és la més fàcilment transportable pel vent i, en cas d'existir noves aportacions de plom al medi, segurament es trobarien reflectides als resultats d'aquesta fracció. A la figura 4.17.A. hi ha la concentració mitjana total de la fracció no tamisada i de la tamisada sent, en general, lleugerament superior el contingut de la fracció tamisada. Tot i que els tests estadístics no compleixen estrictament els criteris (veure taula 4.1), les dues fraccions mostren la mateixa tendència. Així, no es pot assegurar que en cas de noves aportacions aquestes hagin quedat reflectides a la fracció tamisada.

**Taula 4.1.**  
Comparació estadística al 95% de confiança entre el contingut total de plom a la fracció no tamisada i la tamisada. o.o: ordenada en origen, p= pendent.

Campanya	Proba t per parelles	Regressió directa	Existeixen diferències significatives?
2004-2	$t_{\text{calc}}=2.47 > t_{\text{tab}}= 2.01$	o.o = $0.02 \pm 0.02$ p= $1.10 \pm 0.01$	Sí
2005	$t_{\text{calc}}=2.23 > t_{\text{tab}}= 2.01$	o.o = $-0.01 \pm 0.01$ p= $1.158 \pm 0.008$	Sí
2006-1	$t_{\text{calc}}=0.23 < t_{\text{tab}}= 2.01$	o.o = $-0.02 \pm 0.02$ p= $1.04 \pm 0.02$	Sí
2007	$t_{\text{calc}}=2.34 > t_{\text{tab}}= 2.01$	o.o = $-0.04 \pm 0.03$ p= $1.177 \pm 0.005$	Sí
2009	$t_{\text{calc}}=2.25 > t_{\text{tab}}= 2.01$	o.o = $0.053 \pm 0.008$ p= $1.005 \pm 0.008$	Sí
2012	$t_{\text{calc}}=2.21 > t_{\text{tab}}= 2.01$	o.o = $0.01 \pm 0.01$ p= $1.002 \pm 0.008$	Sí



Tenint en compte l'evolució de la concentració de plom amb el temps, es pot dir que les accions preses per l'empresa han estat raonablement efectives. Tal i com es pot veure a la figura 4.17., la concentració en les diferents fraccions avaluades ha disminuït de forma constant i paulatina, assolint-se una concentració estacionària els últims anys de mostreig, amb una lleugera tendència a l'alça especialment al contingut total.

Al contingut biodisponible de la fracció no tamisada s'observen increments anòmals a la campanya 2008 i 2013. Mentre que el de la primera campanya és degut a augments en diferents mostres, probablement associat algun tipus de contaminació que només ha afectat aquesta fracció. L'increment de l'any 2013 es deu majoritàriament a un increment molt acusat a la zona propera a la zona de càrrega i descàrrega de mercaderies.

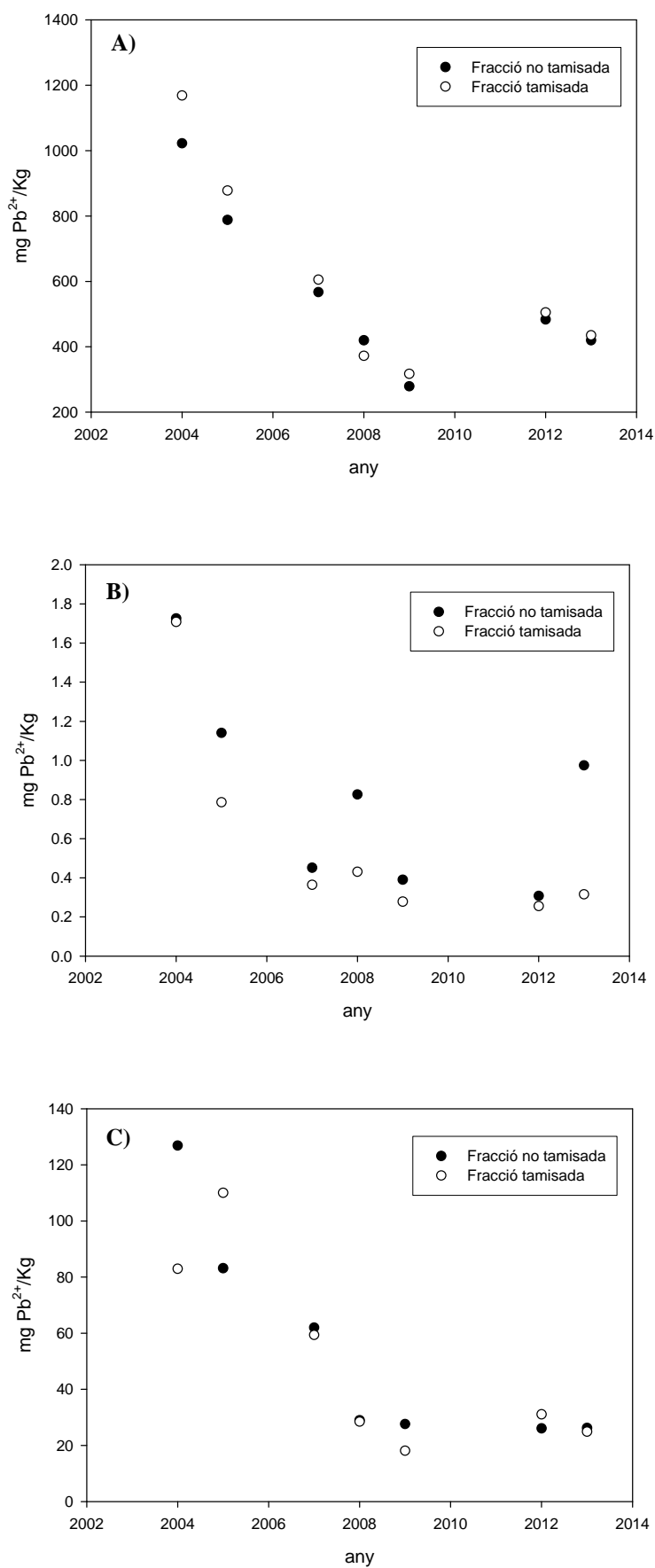
A la vista dels resultats, tant la remeiació de la zona com les mesures correctives preses per minimitzar les fuites fugitives han estat efectives. Aquesta efectivitat també ha repercutit en una significativa disminució de la concentració de plom en sang dels habitants de la ciutat. Mentre a l'any 1999 el nombre de persones analitzades amb més de 25 µg/dL eren 2885, al 2009 aquest nombre va passar a ser de 9 persones.<sup>36</sup> Al mateix temps, estudis independents, com els realitzats per Gonzalo-Vargas *et al.*, ratifiquen que la concentració mitjana de plom en sang en la població infantil ha passat de 17 µg/dL al 1999 a 5.5 µg/dL al 2010,<sup>37</sup> sent 10 µg/dL la concentració màxima tolerable per la CDC (§ Annex A.5) .

---

<sup>36</sup> Met-Mex Peñoles S.A.; *Acciones y resultados de 11 años de trabajo*, Torreón, Mèxic, **2009**.

<sup>37</sup> Garcia-Vargas, G.G.; Rothenberg, S.J.; Silbergeld, E.K.; *et al.*; *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, **2014**, 1-9.

#### 4. Monitorització de plom en sòls contaminats



**Figura 4.17.** Evolució de la concentració mitjana de plom en la fracció no tamisada i tamisada al llarg dels anys. **A)** digestió total; **B)** fracció biodisponible; **C)** fracció bioextraïble.

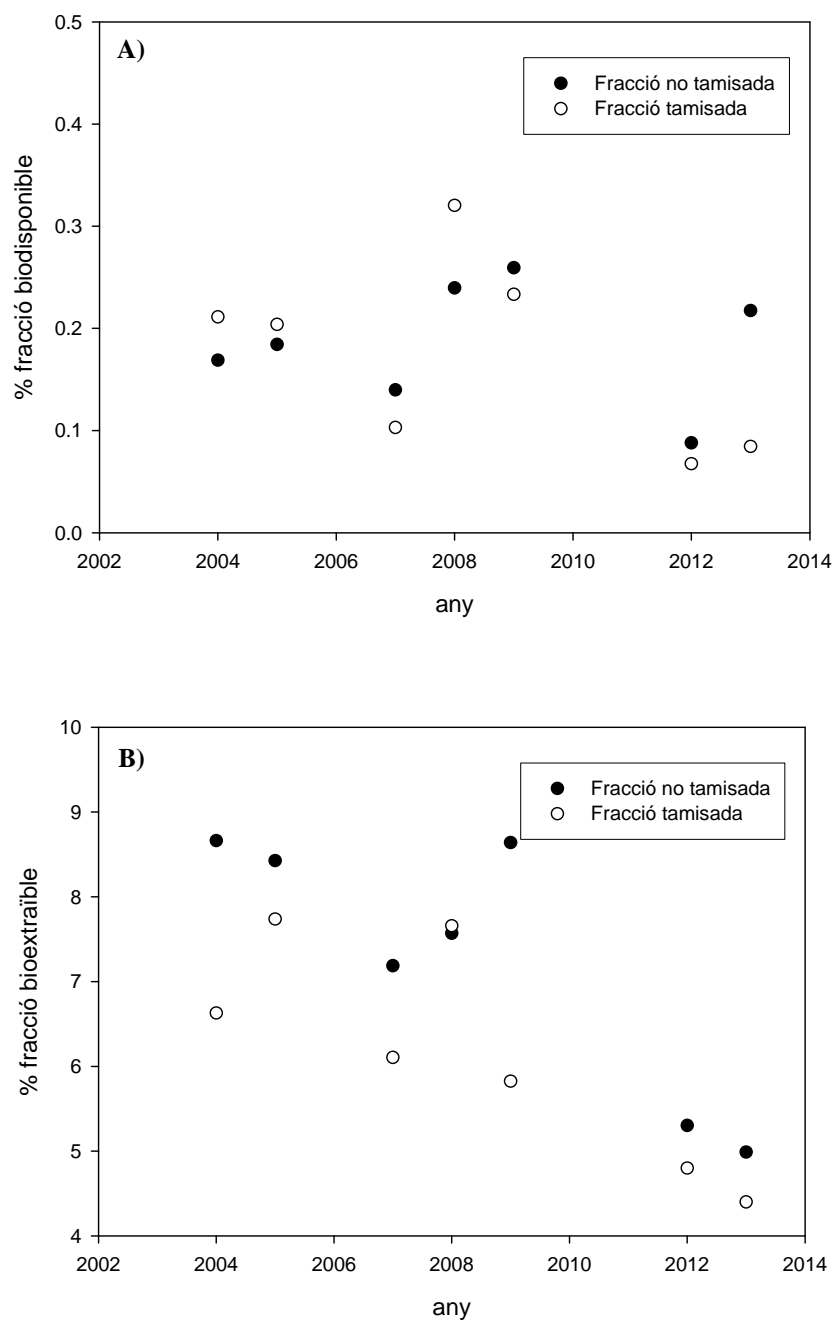
Els procediments d'extracció seqüencial suggereixen que el plom es troba lligat bàsicament a òxids de Fe/Mn/Al, argiles i matèria orgànica i, en menor grau, a carbonats i a les fraccions intercanviables i solubles. Normalment, la fracció soluble representa menys del 0.5% del contingut total de plom.<sup>38</sup> A les mostres analitzades, la fracció soluble (biodisponible) representa aproximadament un 0.2% de la fracció total (veure figura 4.18.A.). Aquest baix percentatge també es pot atribuir a les característiques geogràfiques i climàtiques de la zona. La zona contaminada es troba en una zona àrida i, per tant, l'acumulació de sals de Ca, Mg, Na i K tendeix a augmentar el pH del sòl, disminuint la solubilitat dels metalls.

Pel que fa a la fracció bioextraïble, s'ha observat una disminució progressiva del % d'aquesta fracció respecte al contingut total al llarg dels anys. Mentre que els primers anys aquest representava aproximadament el 8.5 % del contingut total, l'any 2013 aquest era del 5% (veure figura 4.18.B). Aquests fet reafirma que tant les mesures correctives preses per la empresa per a evitar les fuites fugitives com les tasques de remeiació han estat efectives.

D'altra banda, cal comentar que els sòls arenosos, com és el cas en estudi, no tenen capacitat de fixar metalls pesants, els quals passen ràpidament al subsòl, contaminant així els nivells freàtics. Aquest fet no s'ha observat en les conques hidrogràfiques dels rius Nazas i Aguanaval, ni en les aigües subterrànies utilitzades per a l'abastiment de la població. El fet que el territori sigui desèrtic, amb escasses precipitacions i, juntament amb l'escassa mobilitat del plom (veure taula A.2.) ha evitat la contaminació dels rius locals i dels aqüífers.

---

<sup>38</sup> Pérez, G.; Disponibilidad de metales tóxicos en sitios contaminados. Tesis doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Espanya, **2005**.



**Figura 4.18.** % de plom a diferents fraccions respecte al contingut total a **A)** la fracció biodisponible; **B)** a la fracció bioextraïble.

Un dels principals productes comercial de la foneria Met-Mex és l'àcid sulfúric. Com és ben conegut, la presència d'aquest producte en el medi podria donar lloc a fenòmens de pluja àcida. Afortunadament, sòls rics en calci i escasses precipitacions, minimitzen el risc de solubilització de metalls lligats a la fracció intercanviable i a la de carbonats per la pluja àcida. A més, el poder oxidant de l'àcid sulfúric podria donar lloc a la solubilització de part dels metalls lligats a la matèria orgànica.

Finalment, s'avalua si els sòls compleixen actualment amb la normativa al respecte. Cal comentar que s'avalua si es compleix la legislació utilitzant la metodologia de mostreig de l'EPA (1.5 cm de profunditat de sòl) i no la mexicana de l'any 2005 (5 cm de profunditat de sòl), tot i que els llindars de contaminació per a totes dues són iguals. La concentració de plom màxima de referència obtinguda per digestió àcida ha de ser 400 mg/Kg ( $CR_T$ ) per a sòls residencials. Només concentracions superiors requereixen l'aplicació de tasques de remeiació. Els valors de concentració total de plom ( $CI_T$ ) que es poden trobar actualment encara superen el llindar de concentració en alguns casos aplicant la metodologia EPA. Per tant, tot i que la concentració de plom que es pot trobar en sòls ha disminuït de forma considerable durant aquests darrers anys, encara és necessari continuar amb les accions de remeiació per tal de disminuir aquests valors, com a mínim per sota del valor llindar que marca la llei. Com a exemple podem destacar la disminució en la  $CI_T$  en alguna zona, que ha passat d'una concentració superior a 4000 mg/Kg a l'any 2000, a una concentració de 100 mg/Kg a l'any 2007. No obstant, si s'hagués seguit la metodologia de mostreig de la norma mexicana segurament tots els punts complirien la legislació.

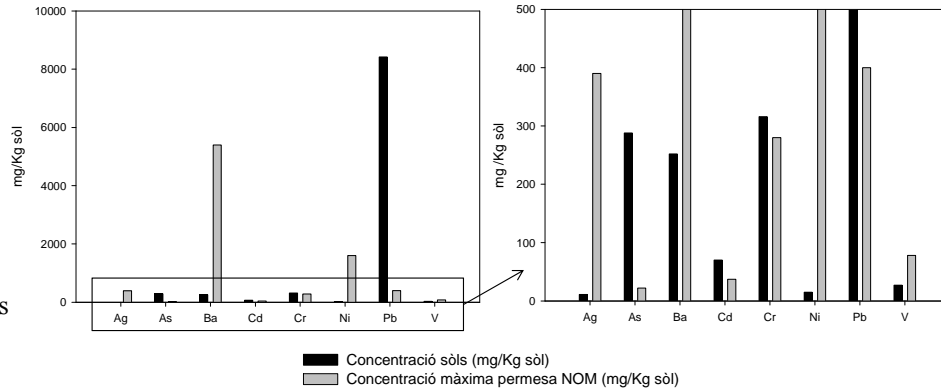
La normativa mexicana també marca una concentració màxima de la fracció soluble ( $CR_S$ ) de 0.5 mg/L. Afortunadament, la fracció soluble representa un percentatge molt petit de la fracció total i, en tots els casos, es compleix la normativa pel que fa a aquesta fracció.

A la figura 4.19 es mostra la concentració màxima trobada de diferents metalls a la campanya del 2004 en comparació als nivells màxims legals segons la normativa vigent mexicana (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004). Tal i com es pot veure, metalls altament nocius com l'arsènic, el plom i el cadmi superen els llindars de concentració legal màxima. L'elevada concentració d'aquests és degut a què la foneria és una refinaria Pb-Zn i els altres metalls que superen la concentració màxima venen associats a aquest tipus de menes. D'altra banda, la concentració que es pot trobar de Zn és molt elevada (més de 8000 mg/Kg) però no existeixen legislació al respecte.



#### 4. Monitorització de plom en sòls contaminats

**Figura 4.19.**  
Comparació de la concentració (mg/Kg) obtinguda per digestió àcida de diferents metalls front els límits legals vigents a Mèxic.



Un altre factor a ressaltar és la gran complexitat de les mostres en quant a diversitat i quantitat de metalls que contenen. A la taula 4.2 es mostra els resultats obtinguts en la determinació del contingut total dels diferents metalls per digestió àcida de la fracció no tamisada (campanya 2004).

Com ja s'ha comentat, si hi ha hagut noves aportacions de plom al medi aquestes no han quedat clarament reflectides a la fracció tamisada. Una altra forma de corroborar si el plom que es troba és d'abans o després que l'empresa apliques mesures correctives per minimitzar els vertits fugitius podria ser mitjançant la signatura isotòpica del plom (§ 4.5.2.).

#### 4. Monitorització de plom en sòls contaminats

Mostra	ppm Ag	ppm Al	ppm As	ppm Ba	ppm Ca	ppm Cd	ppm Co	ppm Cr	ppm Cu	ppm Fe	ppm K	ppm Li	ppm Mg	ppm Mn	ppm Na	ppm Ni	ppm Pb	ppm V	ppm Zn
1	< 3	5900	< 13	144	21000	< 3	< 5	8.1	18	8600	1900	11.3	2100	227	< 300	< 5	< 100	16	280
2	< 3	12300	25	160	57000	9.3	< 5	9.9	44	11500	4400	21.0	5300	377	960	7.7	300	21	610
3	< 3	8900	19	220	23000	< 3	< 5	8.6	14	10900	2200	15.2	2900	351	880	< 5	< 100	22	160
4	< 3	8500	26	191	90000	4.8	< 5	28	68	12200	3600	13.9	4200	370	<003	5.5	310	20	1380
5	< 3	9500	27	150	59000	6.9	< 5	9.8	47	10500	4800	17.6	5400	326	6600	5.5	220	19	770
6	< 3	6900	24	150	52000	6.2	< 5	8.1	35	9000	3300	14	3500	259	6050	< 5	190	18	500
7	< 3	10900	51	211	59000	10.8	< 5	7.7	71	12000	4500	17.1	5300	381	6400	5.4	390	17	1100
8	11	8000	132	256	32000	70.0	11.2	9.1	324	17000	3000	14.0	3000	548	< 300	5.1	1590	20	5880
9	< 3	10500	26	192	44000	5.1	< 5	6.5	30	10400	4000	17.7	4700	435	830	5.9	140	15	290
10	< 3	10400	19	196	54000	4.4	< 5	6.2	38	9500	5300	16.4	5500	431	520	7	< 100	< 13	300
11	11	7100	48	204	67000	50	< 5	10.8	156	8900	3200	11.5	3300	306	490	7.6	1260	20	1750
12	5	5500	67	247	73000	15.1	< 5	8.7	131	13000	3000	9.3	3500	349	540	< 5	760	20	3000
13	< 3	5900	28	135	72000	6.2	< 5	4.3	49	6500	4200	9.3	5600	222	5050	< 5	160	< 13	320
14	< 3	6500	37	186	85000	9	< 5	5.7	74	9000	3400	10.2	3900	288	409	< 5	360	< 13	1250
15	< 3	6100	60	134	86000	10.4	< 5	6.1	70	9000	2100	10.4	5200	246	402	< 5	440	16	760
16	4	7400	143	148	11000	< 5	4.2	44	6.6	2400	2400	14.4	4700	202	< 300	< 5	380	19	480
17	< 3	7100	193	24	< 3000	< 5	5.0	< 13	8.7	2300	2300	13.2	3000	316	890	< 5	< 100	17	120
18	< 3	7300	181	72	41700	< 5	10.7	140	8.6	3700	3700	12.2	4700	338	1170	11.1	1580	16	1850
19	< 3	4900	143	59	< 3000	< 5	5.6	26	6.7	3100	3100	9.7	3300	226	1102	< 5	130	17	400
20	10	5900	288	44	23500	< 5	8.3	316	18.0	2700	2700	10.1	2900	871	410	9.4	2110	25	2570

**Taula 4.2.**  
Concentració total del  
diferents elements  
analitzats en ppm  
(mg/Kg sòl), obtinguts  
per digestió àcida, en les  
mostres de sòl de l'any  
2004.

#### 4. Monitorització de plom en sòls contaminats

Mostra	ppm Ag	ppm Al	ppm As	ppm Ba	ppm Ca	ppm Cd	ppm Co	ppm Cr	ppm Cu	ppm Fe	ppm K	ppm Li	ppm Mg	ppm Mn	ppm Na	ppm Ni	ppm Pb	ppm V	ppm Zn
21	< 3	9800	188	66	3200	< 5	8.9	27	10.1	4100	4100	15.1	4700	331	1970	6.8	200	15	270
22	< 3	8600	232	31	5500	< 5	7.4	19	11.1	2200	2200	15.6	3200	380	1040	< 5	< 100	21	300
23	< 3	7700	209	52	199000	6.1	10.3	920	13.7	3400	3400	12.7	3400	389	1450	7.3	8420	23	8350
24	< 3	14500	237	41	< 3000	< 5	7.8	< 13	13.3	4700	4700	24.0	5100	564	330	6.8	< 100	19	100
25	< 3	11000	209	41	< 3000	< 5	6.7	17	10.1	4900	4900	20.0	5300	530	2560	7	< 100	15	140
26	< 3	10500	213	23	< 3000	< 5	7.9	25	11.3	3400	3400	18.0	3400	443	1590	< 5	< 100	18	260
27	< 3	6200	185	16	< 3000	< 5	4.7	< 13	8.6	3000	3000	10.3	2500	201	< 300	< 5	< 100	16	140
28	< 3	5700	172	47	4400	< 5	12.5	67	8.0	1800	1800	9.7	2700	276	380	5.1	170	16	650
29	< 3	7000	223	31	< 3000	< 5	5.4	13	8.6	2600	2600	12.7	3000	366	670	< 5	< 100	14	130
30	7	5400	166	44	22200	< 5	17	110	8.5	1900	1900	8.5	2700	273	< 300	9.0	790	29	1290
31	< 3	4400	128	19	< 3000	< 5	3.2	< 13	6.4	1400	1400	8.1	1700	208	350	< 5	< 100	< 13	< 100
32	< 3	5500	207	83	44000	< 5	14.7	105	9.0	2900	2900	9	3500	287	< 300	9.6	190	17	1160
33	< 3	7100	107	32	< 3000	< 5	25	28	7.4	4000	4000	12.8	3700	299	810	< 5	< 100	< 13	130
34	< 3	7600	186	44	< 3000	< 5	6.4	26	8.9	3600	3600	13.3	3600	348	920	< 5	110	16	320
35	< 3	4200	119	66	4200	< 5	5.7	54	5.7	2100	2100	< 8	2300	185	590	< 5	110	< 13	270
36	< 3	5500	195	62	19100	< 5	11.0	169	10.5	2200	2200	9.2	3300	271	2650	7.1	1090	19	3190
37	< 3	7500	241	66	3500	< 5	8.5	24	9.9	2600	2600	17.7	4000	231	11060	7.0	< 100	18	150
38	11	6200	31	202	51000	31.2	5.2	24	146	9200	2200	9.4	3200	367	330	14.9	1400	49	1920
39	< 3	5600	< 13	174	36000	< 3	< 5	4.9	< 13	7100	2200	9.9	2700	283	860	< 5	< 100	14	130

#### 4. Monitorització de plom en sòls

Mostra	ppm Ag	ppm Al	ppm As	ppm Ba	ppm Ca	ppm Cd	ppm Co	ppm Cr	ppm Cu	ppm Fe	ppm K	ppm Li	ppm Mg	ppm Mn	ppm Na	ppm Ni	ppm Pb	ppm V	ppm Zn
40	< 3	7200	17	155	37000	< 3	< 5	19.5	51	13300	2600	12.6	2600	369	< 300	9.6	100	20	280
41	< 3	9600	18	195	35000	3.2	< 5	9.3	28	10600	4000	18	3100	279	700	6.4	180	27	260
42	< 3	8600	23	252	118000	4.8	< 5	35	71	12600	3000	14.9	4400	415	470	8.7	350	24	780
43	< 3	10300	19	197	40000	< 3	< 5	9.0	21	10000	4300	20	4200	385	990	7.0	< 100	22	180
44	< 3	6700	16	163	56000	4.2	< 5	13.1	150	82000	3600	11.6	3300	349	< 300	5.5	200	15	510
45	< 3	6800	20	168	89000	5.1	< 5	12.5	224	96000	4000	12.3	3700	346	650	10.4	260	19	750
46	< 3	5700	19	164	68000	5.5	< 5	11.1	151	91000	3300	10.5	3100	305	460	6.8	260	17	630
47	< 3	5300	18	152	47000	6.1	< 5	14.0	63	94000	2900	9.5	2600	274	300	12.3	250	17	540
48	< 3	10900	20	198	41000	< 3	< 5	7.8	18	10500	4800	18.9	5100	530	2160	7.2	< 100	15	150
49	3	8600	27	152	51000	14.8	< 5	10.3	59	9400	3700	14.8	4800	348	910	5.6	430	15	1060
50	< 3	5500	< 13	172	17000	< 3	< 5	4.7	< 13	7600	3000	9.3	2400	195	< 300	< 5	< 100	14	170

### 4.5.2. Isòtops de plom

La mena mineral tractada per la companyia Met-Mex al llarg dels últims 100 anys prové de diferents llocs del país (veure figura 4.20.). Donat que la companyia disposa d'un arxiu històric que recull la procedència del material utilitzat a la foneria, s'ha avaluat la possibilitat de discriminar temporalment quan es va produir la contaminació del sòl identificant la procedència original del metall trobat als sòls emprant la relació isotòpica del plom. Aquesta informació permetria identificar la existència de per exemple nous abocaments significatius de metall després de la implementació de les mesures correctives pertinents per a minimitzar aquests episodis de contaminació.

Per avaluar la viabilitat d'aquest procediment s'ha de verificar l'existència de diferències significatives en la distribució isotòpica del plom provinent de les diferents unitat mineres que al llarg del temps han assortit de mena de metall la foneria de la empresa Met-Mex Peñoles. Aquests anàlisis es duen a terme al SAQ de la UAB, on es mesura la relació isotòpica existent per espectrometria ICP-MS.



**Figura 4.20.** Localització geogràfica de diferents unitats mineres, on s'ha analitzat la signatura isotòpica del plom.

A la taula 4.3 es mostra la relació isotòpica amb el seu interval de confiança associat per a les diferents unitats mineres. També s'especifica la seves coordenades.

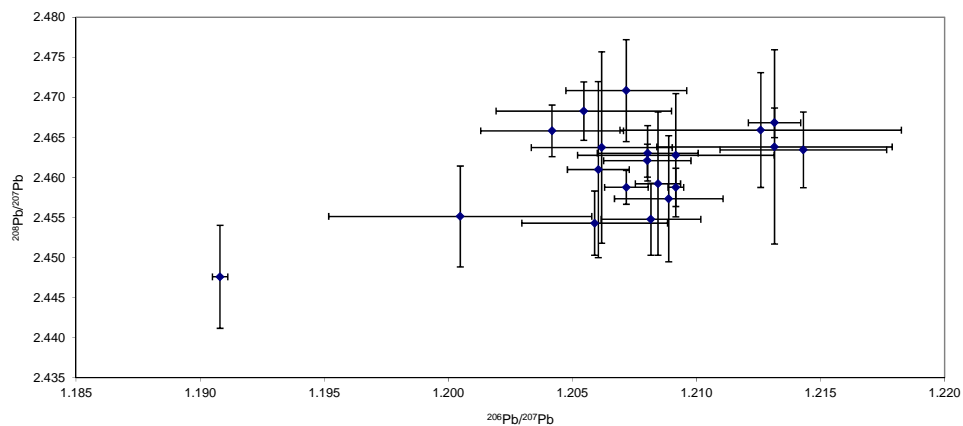
Unitat Minera	Fundo	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	Coordenada
Minera Tizapa		$1.200 \pm 0.005$	$2.455 \pm 0.006$	$19^\circ 02' 12.76''\text{N } 100^\circ 17' 15.69'' \text{O}$
Grupo Recampenas de RL	Recompensa	$1.208 \pm 0.002$	$2.455 \pm 0.005$	$27^\circ 14' 08''\text{N } 105^\circ 29' 52'' \text{O}$
Grupo Recampenas de RL	Recompensa	$1.209 \pm 0.002$	$2.457 \pm 0.008$	$27^\circ 14' 08''\text{N } 105^\circ 29' 52'' \text{O}$
Desmín	La encantada	$1.206 \pm 0.003$	$2.46 \pm 0.01$	$27^\circ 52' 40''\text{N } 101^\circ 30' 57'' \text{O}$
Desmín	La encantada	$1.207 \pm 0.002$	$2.471 \pm 0.006$	$27^\circ 52' 40''\text{N } 101^\circ 30' 57'' \text{O}$
Minera Mexicana del Rosario	Planta de beneficio (Topia)	$1.206 \pm 0.001$	$2.46 \pm 0.01$	$25^\circ 12' 0''\text{N } 106^\circ 34' 0'' \text{O}$
Minera Mexicana del Rosario	Planta de beneficio (Topia)	$1.204 \pm 0.003$	$2.466 \pm 0.003$	$25^\circ 12' 0''\text{N } 106^\circ 34' 0'' \text{O}$
Minera Mexicana la Cienaga	Planta de beneficio	$1.204 \pm 0.003$	$2.467 \pm 0.002$	$25^\circ 02' \text{N } 106^\circ 16' \text{O}$
Minera Mexicana la Cienaga	Planta de beneficio	$1.214 \pm 0.003$	$2.463 \pm 0.005$	$25^\circ 02' \text{N } 106^\circ 16' \text{O}$
Grupo Minero Bacis	Santo Niño	$1.213 \pm 0.005$	$2.46 \pm 0.01$	$25^\circ 02' 33''\text{N } 105^\circ 25' 11'' \text{O}$
Grupo Minero Bacis	Santo Niño	$1.213 \pm 0.005$	$2.466 \pm 0.007$	$25^\circ 02' 33''\text{N } 105^\circ 25' 11'' \text{O}$
Minera Fresnillo	Planta de beneficio (Jales)	$1.209 \pm 0.004$	$2.463 \pm 0.008$	$23^\circ 10' 09''\text{N } 102^\circ 51' 40'' \text{O}$
Minera Fresnillo	Planta de beneficio (Jales)	$1.208 \pm 0.004$	$2.462 \pm 0.002$	$23^\circ 10' 09''\text{N } 102^\circ 51' 40'' \text{O}$
Industrial Minera México		$1.209 \pm 0.000$	$2.459 \pm 0.002$	
Industrial Minera México		$1.191 \pm 0.000$	$2.448 \pm 0.006$	
Minera Madero		$1.205 \pm 0.004$	$2.468 \pm 0.004$	$22^\circ 49' 03.39''\text{N } 102^\circ 44' 06.10'' \text{O}$
Compañía Minera Nuevo Monte	El Monte	$1.207 \pm 0.001$	$2.459 \pm 0.002$	$20^\circ 44' 53''\text{N } 98^\circ 54' 12'' \text{O}$
Minera Porvenir Zacualpan	Unificación Guadalupe	$1.208 \pm 0.002$	$2.463 \pm 0.003$	$18^\circ 42' 58''\text{N } 99^\circ 46' 44'' \text{O}$
Minera San Fco del Oro		$1.208 \pm 0.001$	$2.459 \pm 0.009$	
Minera Maple		$1.206 \pm 0.003$	$2.454 \pm 0.004$	$27^\circ 51' 22''\text{N } 105^\circ 29' 52'' \text{O}$

**Taula 4.3.**  
Relació isotòpica (i interval de confiança) i coordenades de les diferents unitats mineres.

El plom es pot usar com a marcador de la pol·lució ambiental degut a l'abundància relativa dels seus quatre isòtops estables ( $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  i  $^{208}\text{Pb}$ ) coneguts com a signatura isotòpica. Aquesta depèn de la font d'emissió. Els isòtops  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  i  $^{208}\text{Pb}$  provenen de la degradació del  $^{238}\text{U}$  ( $T_{1/2}$  (temps de semi-vida)=  $4.47 \times 10^9$  anys),  $^{235}\text{U}$  ( $T_{1/2}$ =  $7.04 \times 10^8$  anys) i del  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2}$ =  $1.4 \times 10^{10}$  anys) respectivament, mentre que el  $^{204}\text{Pb}$  no es genera per descomposició radioactiva i s'usa com a isòtop de referència. Així doncs, la mesura de la relació isotòpica proporciona informació complementària sobre la importància relativa de cada font mentre que els anàlisis elementals no proporcionen informació dels diferents orígens.<sup>6,7</sup>

A la figura 4.21. es mostren la relació isotòpica obtinguda per a cada unitat minera avaluada. Un requisit indispensable per a utilitzar la signatura isotòpica com a eina discriminatòria seria que les relacions isotòpiques per a cada font fossin significativament diferents. No obstant, els resultats experimentals obtinguts no permeten, en la majoria dels casos, distingir entre la signatura isotòpica de les diferents unitats mineres. Per tant, no és possible utilitzar aquesta informació com a eina per a discernir si la contaminació per plom que es troba actualment a la ciutat de Torreón prové de noves emissions o, si pel contrari, la contaminació prové d'emissions prèvies a què es prenguessin les mesures correctives.

**Figura 4.21.**  
Relació isotòpica de la mena mineral mesurada per a diferents unitats mineres de Mèxic (n= 3).



Els resultats de la relació isotòpica ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 1.19-1.21,  $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ = 2.44-2.46) obtinguts són similars a altres reportats a la literatura per a països de l'hemisferi nord.<sup>5</sup>

### 4.5.3. Distribució probabilística del plom

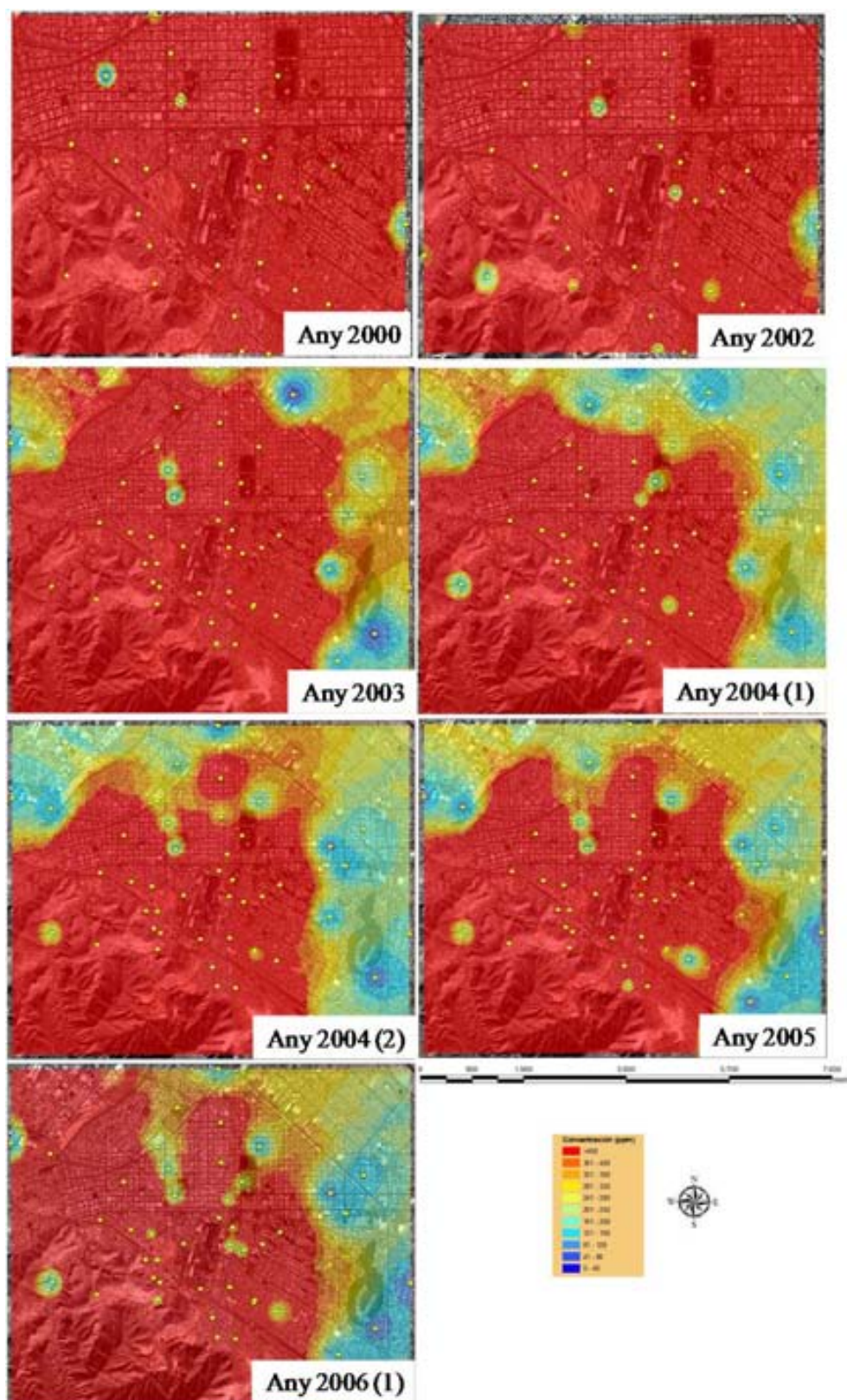
A continuació es presenta l'evolució amb el temps de la concentració de plom a les diferents fraccions avaluades. Cada mostra s'ha referenciat geogràficament amb un GPS i aquesta informació es transfereix a un GIS (ArcGIS, ESRI) per a formar part d'una capa representativa d'un nivell de pol·lució per plom. Mitjançant un codi de colors es representa cada nivell de concentració. Finalment, les capes es superposen a una fotografia aèria de la ciutat de Torreón. D'aquesta manera, s'avaluen els riscos associats a aquesta contaminació, així com l'efectivitat del procés de remeiació. Representant les dades d'aquesta forma també es més fàcil elucidar les principals zones contaminades.

En aquests mapes (veure figura 4.22 i 4.25) es pot comprovar com ha anat disminuint la concentració del plom total al llarg dels anys. Als primers anys de mostreig tota la zona estava totalment contaminada, per sobre dels  $CR_T$ . Així, a l'any 2006 i 2007, i a mesura que es va remeiant la zona, la màxima concentració roman entre l'arc O-SO. Els motius d'aquesta màxima persistència és probable que sigui degut a què són les direccions dels vents predominants. A més, al haver una zona deshabitada (SO) no s'han dedicat esforços a remeiar la zona que, a més, és un abocador de residus de la foneria. A partir de l'any 2008 fins a l'actualitat es pot observar com la contaminació s'ha anat estenent cap al N i NE, observant-se en molt d'aquests punts lleugers augments de concentració any rere any. Un motiu probable per a què la contaminació s'hagi estes per aquesta zona pot ser degut a fuites de la foneria que s'expandeixen cap aquesta direcció que, tot i no sé la direcció dels vents predominants, són els que han bufat amb més força durant els últims anys. Una altre dels motius podria ser una lleugera relaxació de les tasques de remeiació. Malauradament, tot i la disminució accentuada del contingut de plom als sòls, les zones que apareixen en vermell no compleixen la legislació pel que s'hauria de continuar amb les tasques de remeiació.

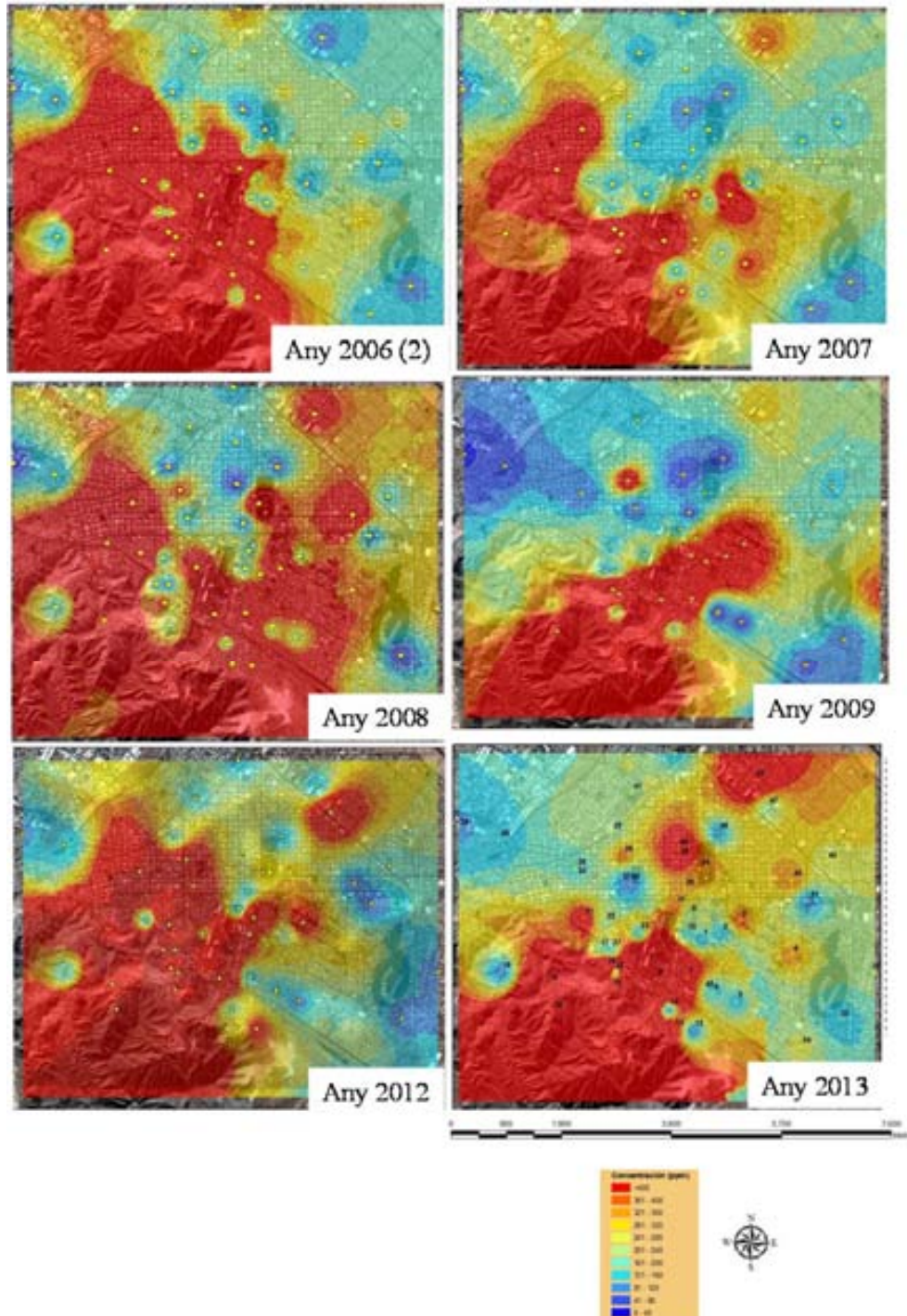
Pel que fa a la concentració de plom en aquelles fraccions més potencialment bioaccessibles, com la biodisponible (veure figura 4.23. i 4.26.) i la bioextraïble (veure figura 4.24. i 4.25.), també es pot observar com han anat disminuint de forma paulatina, sent la zona propera a la foneria la de màxima persistència.



### 4.5.3.1. Distribució probabilística del plom total en sòls no tamisats



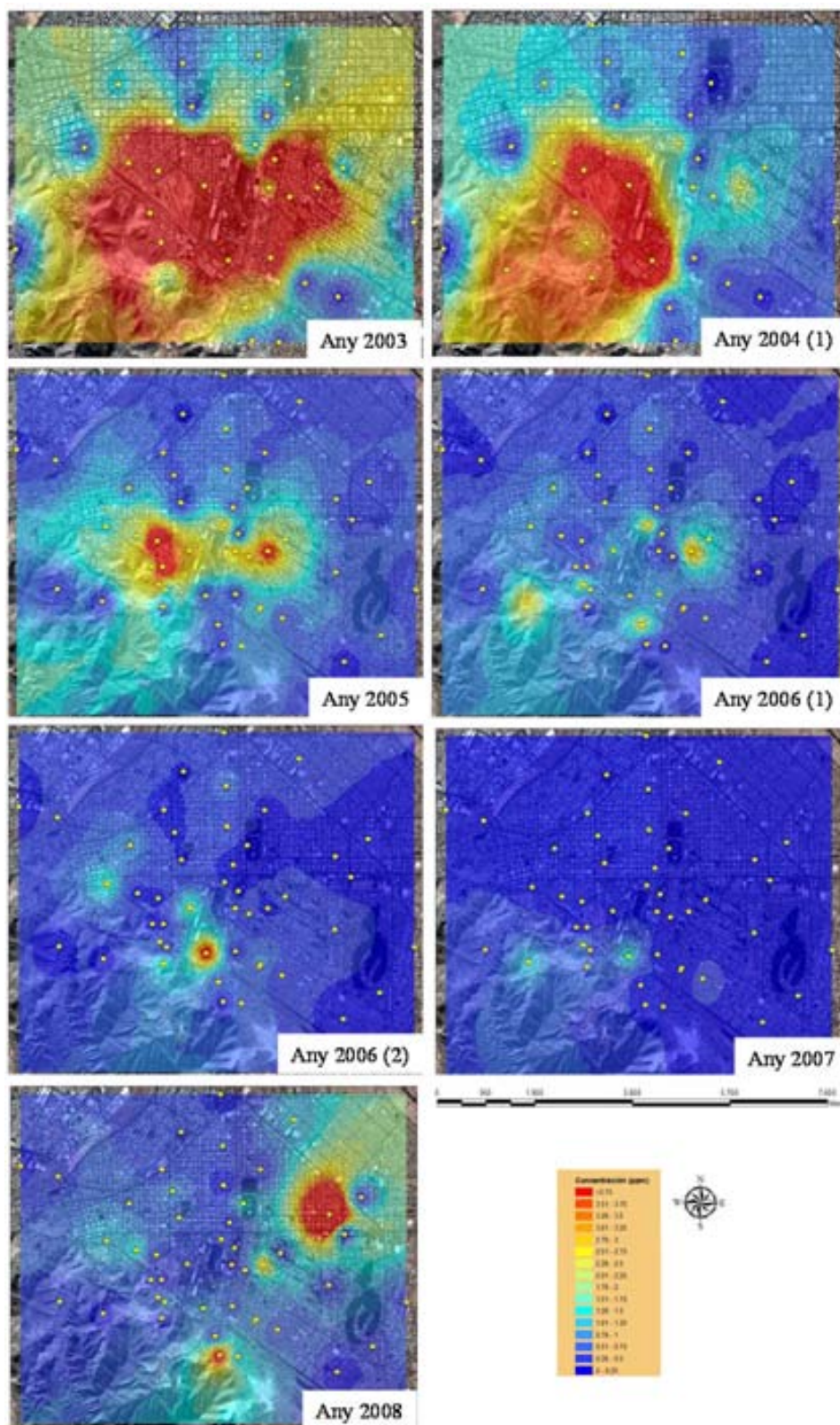
**Figura 4.22.A.** Mapes de distribució probabilística del plom total en sòls no tamisats de la ciutat de Torreón des de l'any 2000 fins a la primera meitat de l'any 2006.



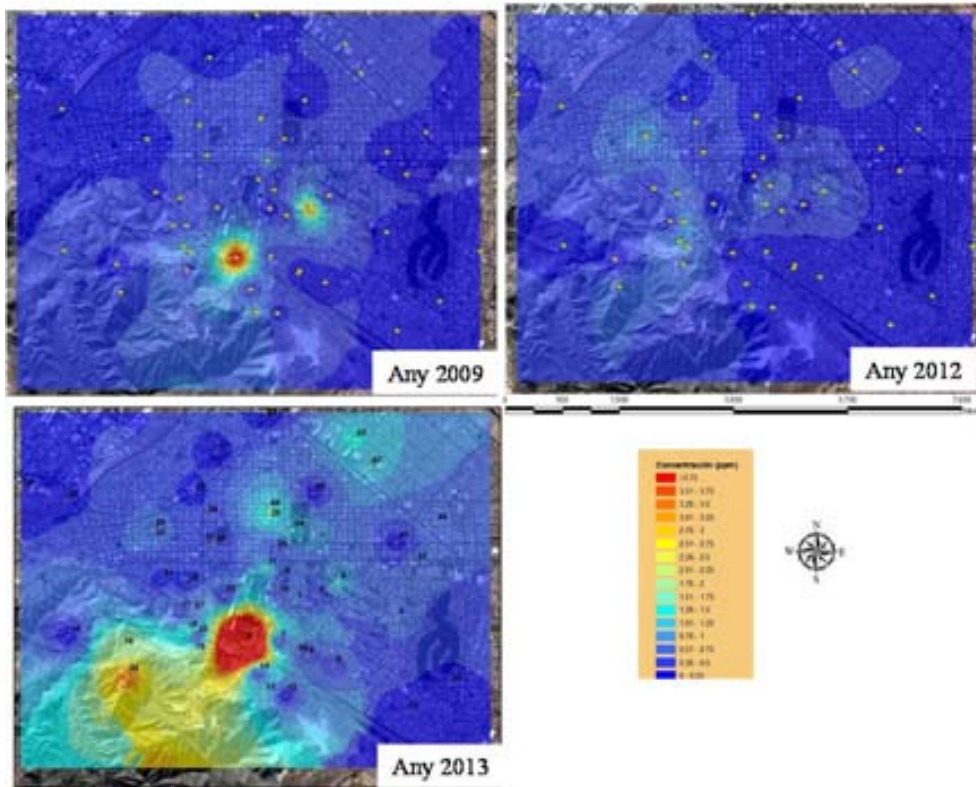
**Figura 4.22.B.** Mapes de distribució probabilística del plom total en sòls no tamisats de la ciutat de Torreón des de la segona meitat de l'any 2006 fins al 2013.



### 4.5.3.2. Distribució probabilística del plom biodisponible en sòls no tamisats



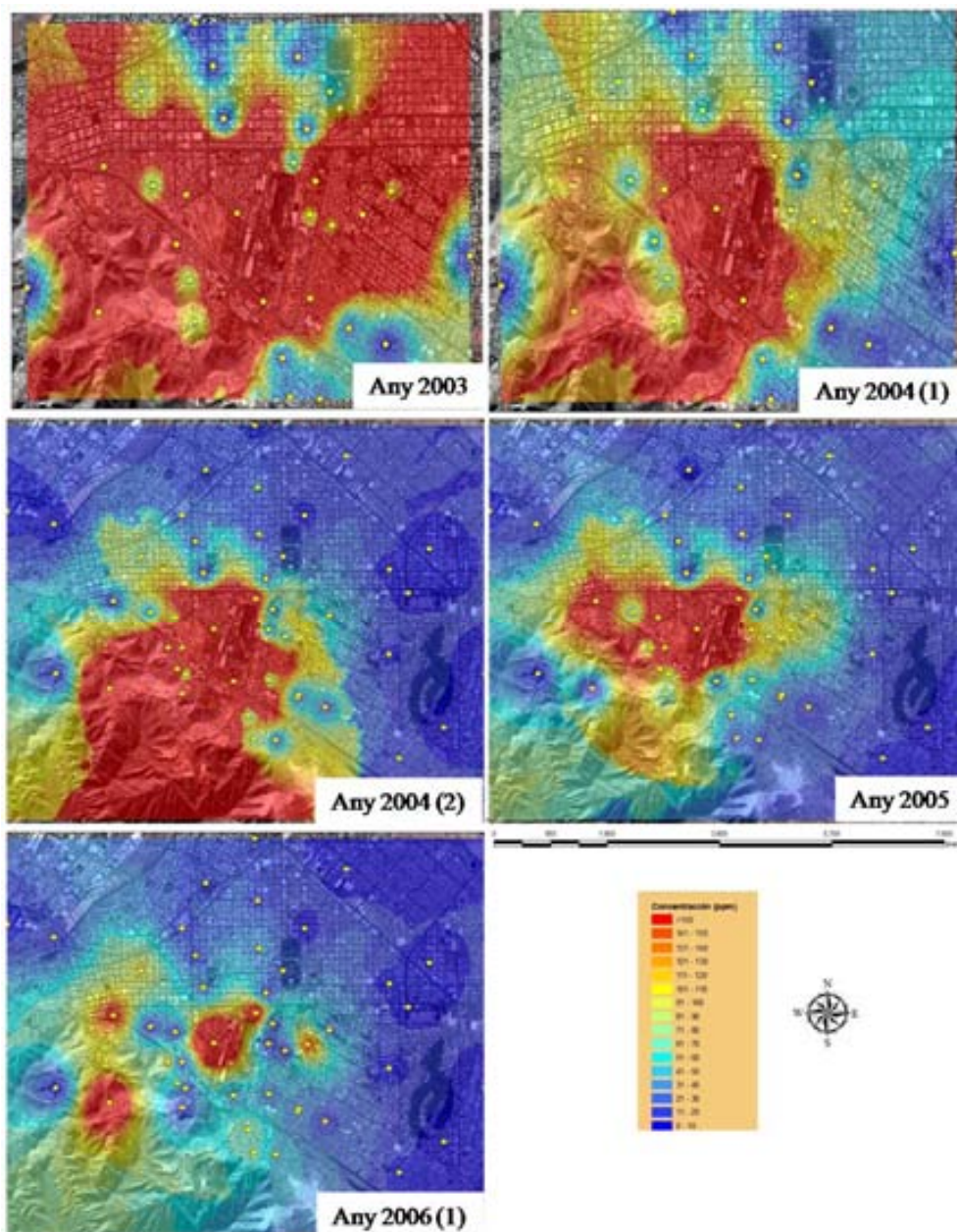
**Figura 4.23. A.** Mapes de distribució probabilística del plom biodisponible en sòls no tamisats de la ciutat de Torreón des de l'any 2003 fins a l'any 2008.



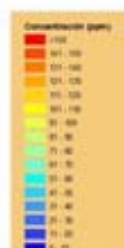
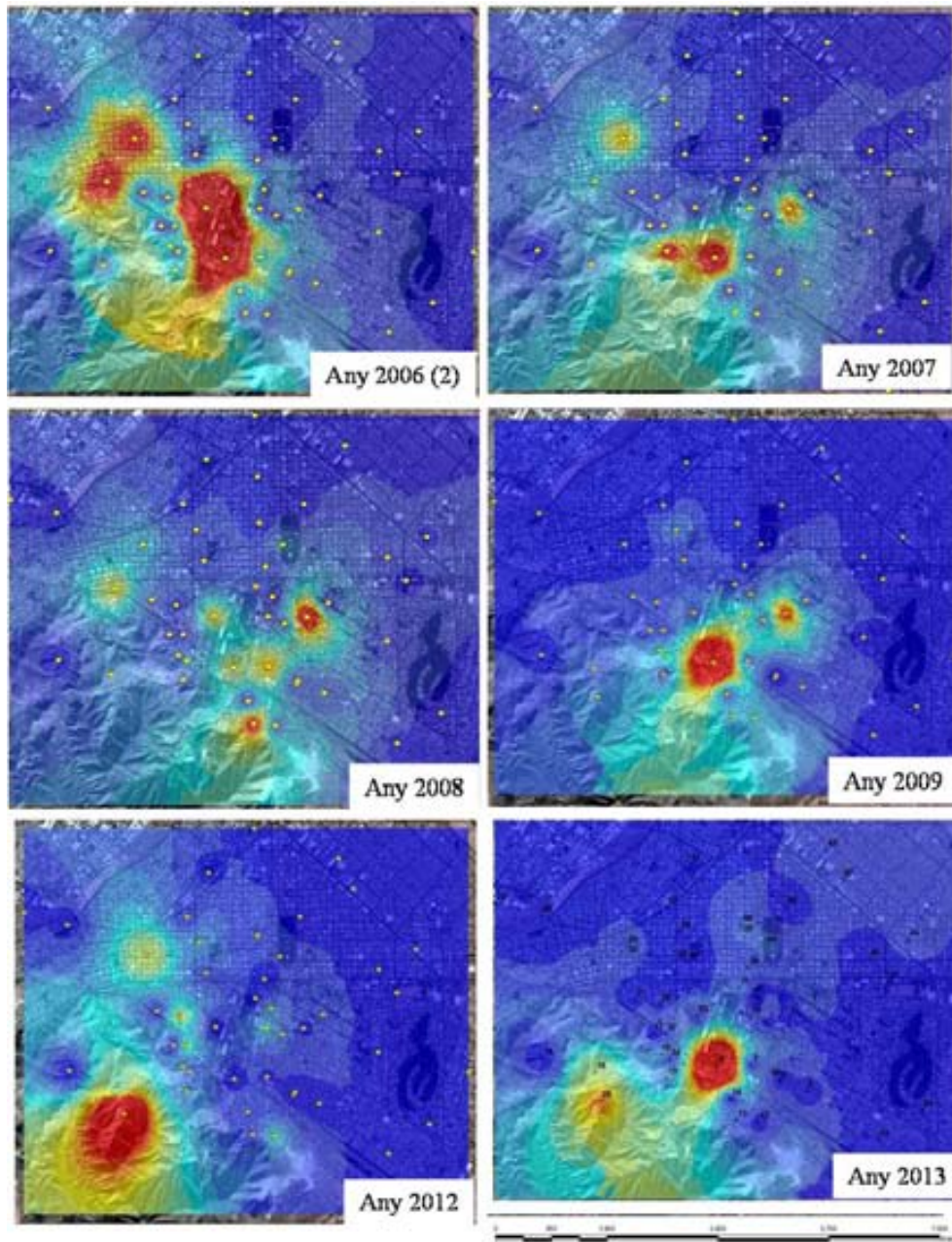
**Figura 4.23. B.**  
Mapes de distribució probabilística del plom biodisponible en sòls no tamisats de la ciutat de Torreón des de l'any 2009 fins a l'any 2013.



### 4.5.3.3. Distribució probabilística del plom bioextraïble en sòls no tamisats



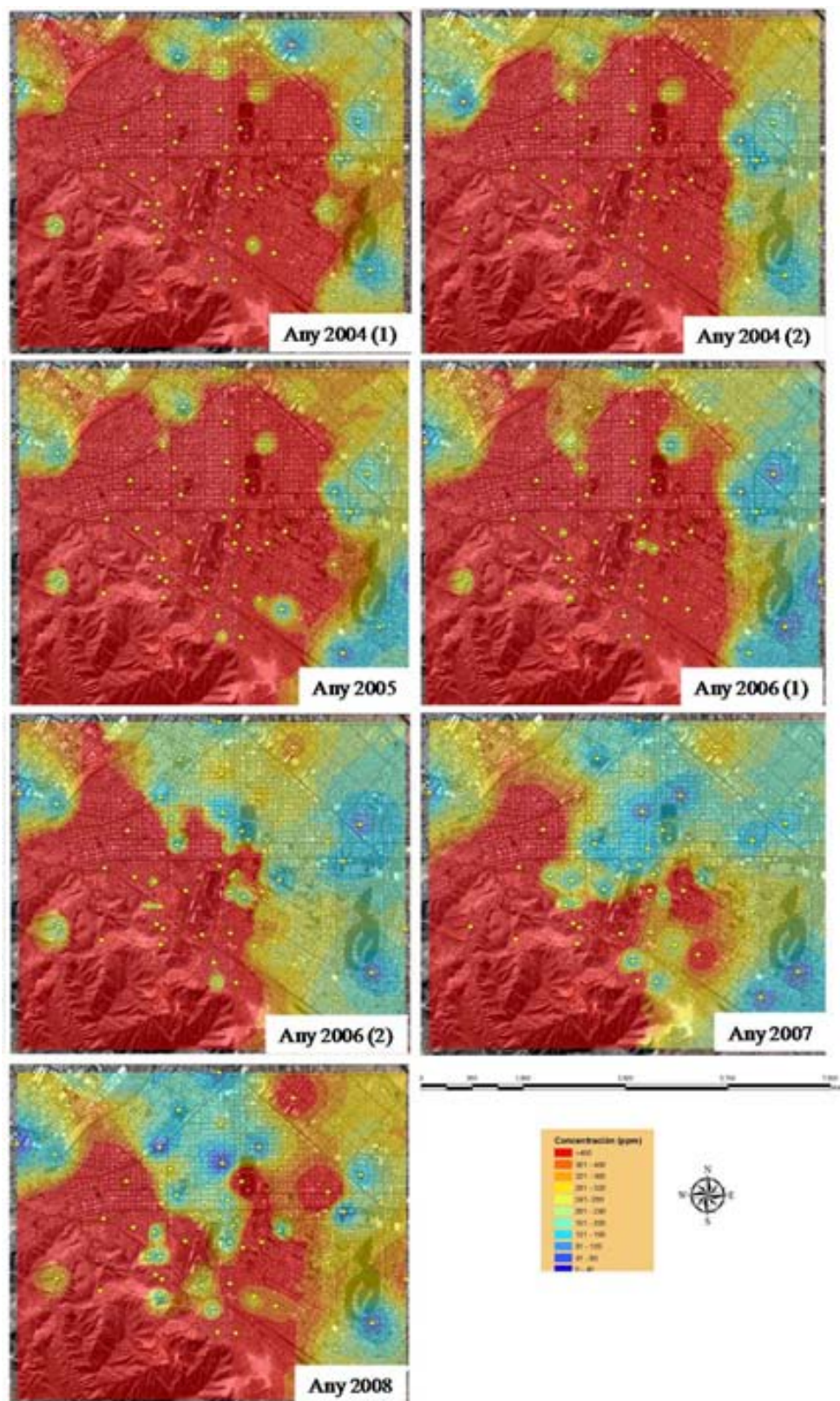
**Figura 4.24.A.** Mapes de distribució probabilística del plom bioextraïble en sòls no tamisats de la ciutat de Torreón des de l'any 2003 fins a la primera meitat del 2006.



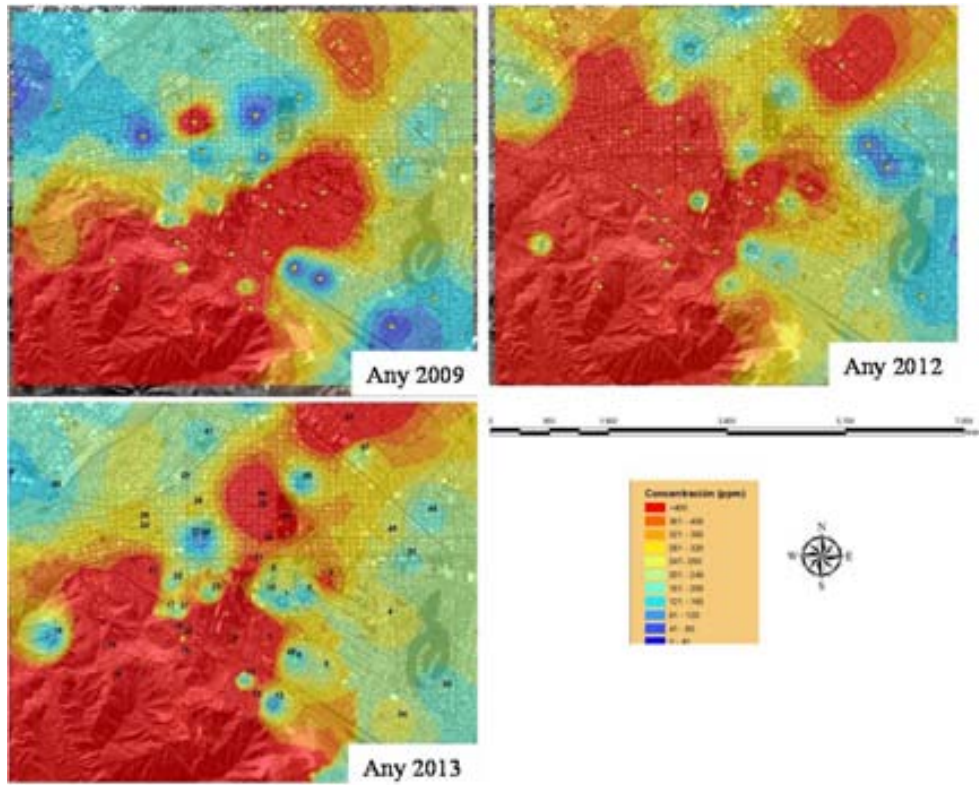
**Figura 4.24.B.** Mapes de distribució probabilística del plom bioextraïble en sòls no tamisats de la ciutat de Torreón des de la segona meitat del 2006 fins al 2013.



#### 4.5.3.4. Distribució probabilística del plom total en sòls tamisats



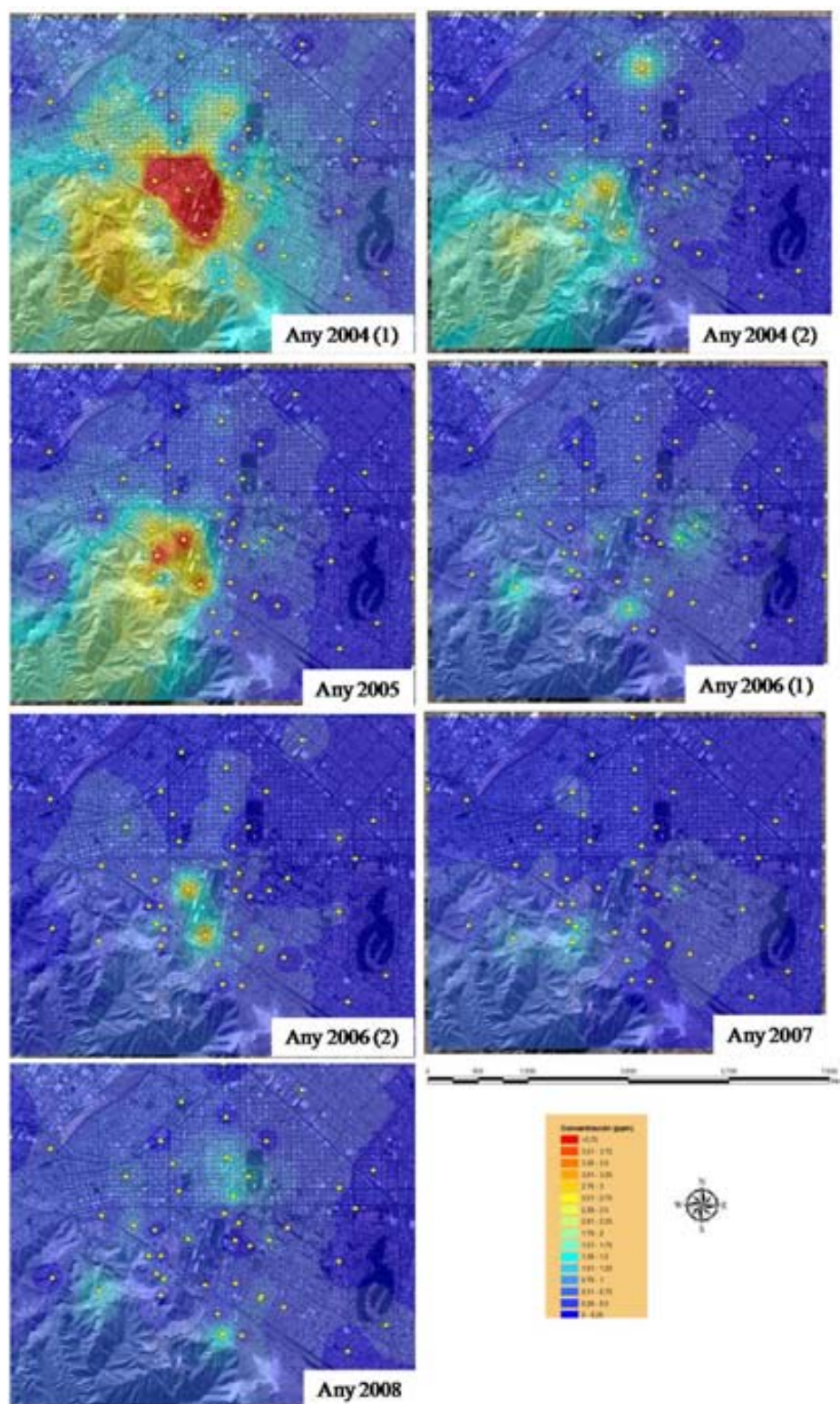
**Figura 4.25.A.**  
Mapes de distribució probabilística del plom total en sòls tamisats de la ciutat de Torreón des de l'any 2004 fins al 2008.



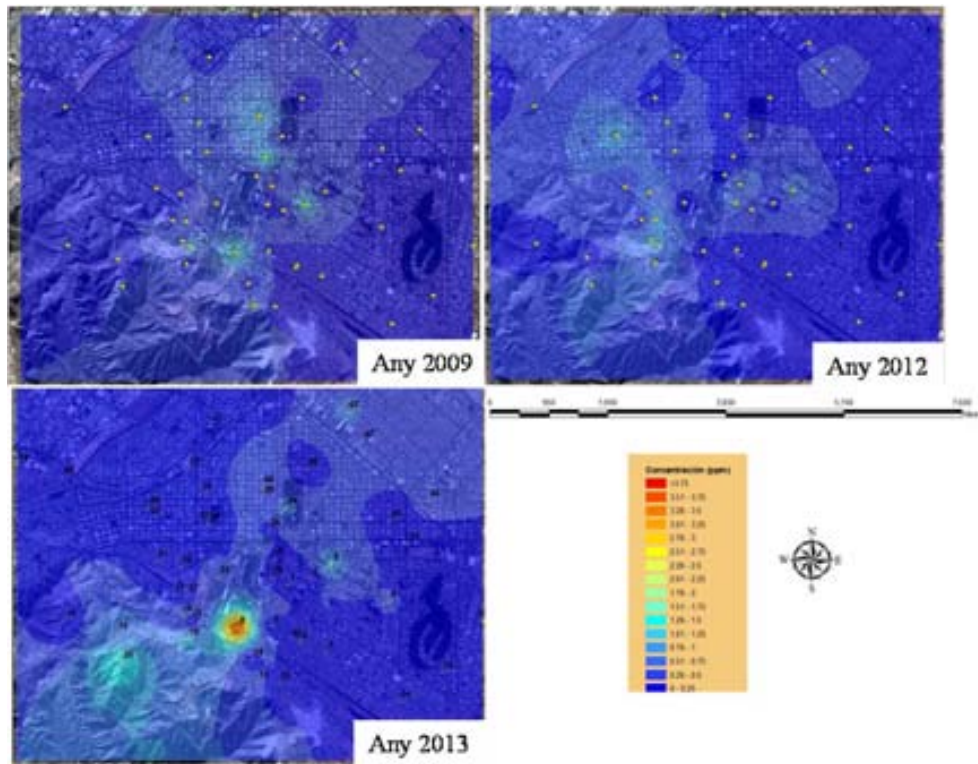
**Figura 4.25.B.**  
Mapes de distribució probabilística del plom total en sòls tamisats de la ciutat de Torreón des de l'any 2009 fins al 2013.



### 4.5.3.5. Distribució probabilística del plom biodisponible en sòls tamisats



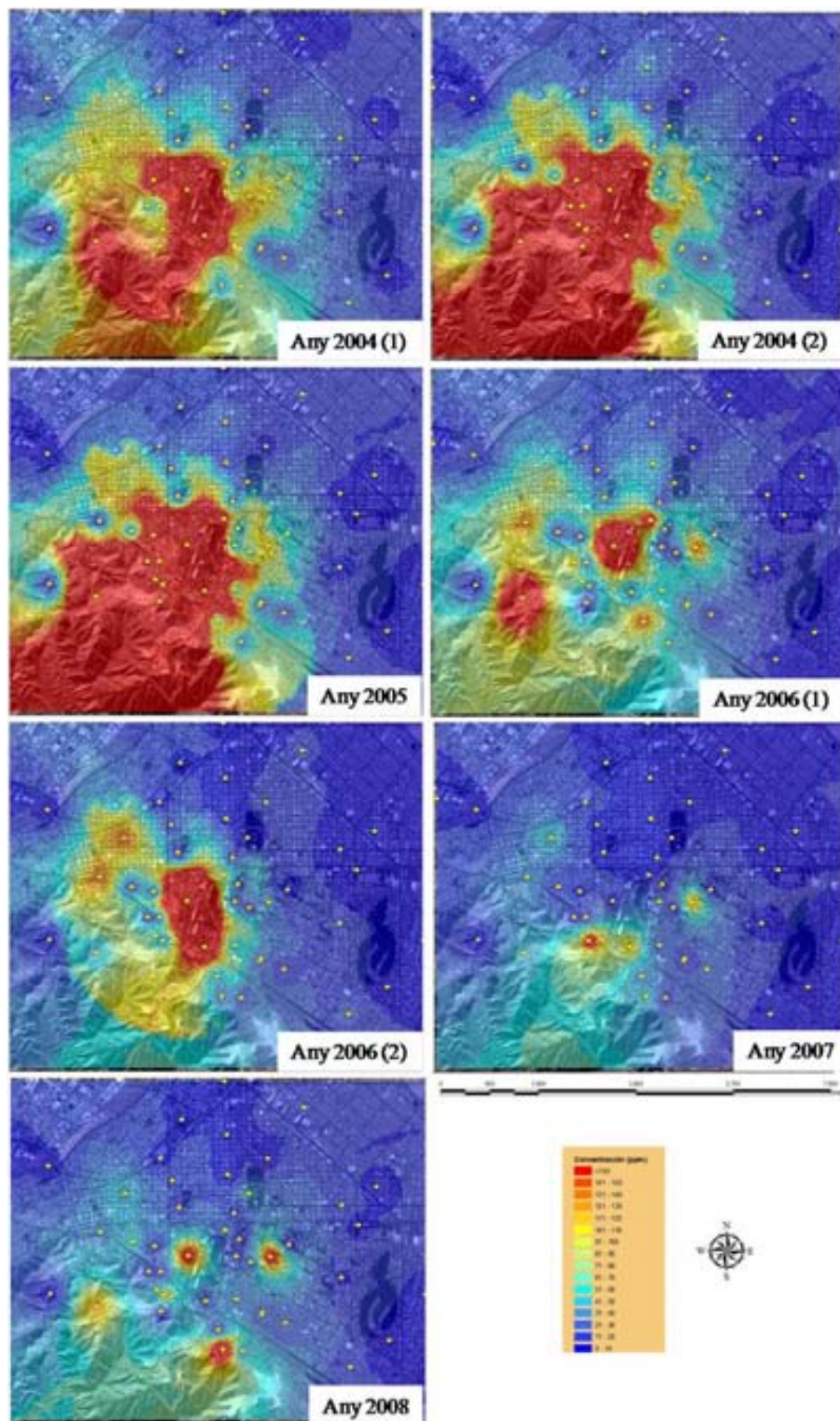
**Figura 4.26.A.** Mapes de distribució probabilística del plom biodisponible en sòls tamisats de la ciutat de Torreón des de l'any 2004 fins al 2008.



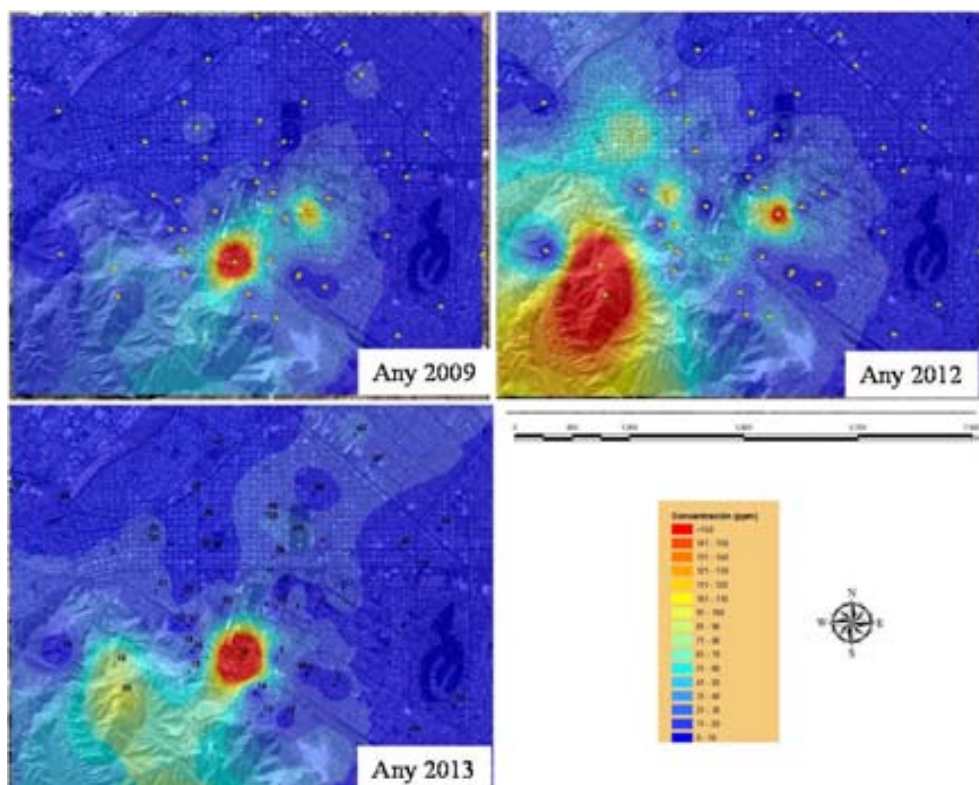
**Figura 4.26.B.**  
Mapes de distribució probabilística del plom biodisponible en sòls tamisats de la ciutat de Torreón des de l'any 2009 fins al 2013.



### 4.5.3.6 Distribució probabilística del plom bioextraïble en sòls tamisats



**Figura 4.27.A.** Mapes de distribució probabilística del plom bioextraïble en sòls tamisats de la ciutat de Torreón des de l'any 2004 fins al 2008.



**Figura 4.27.B.**  
Mapes de distribució  
probabilística del  
plom bioextraïble en  
sòls tamisats de la  
ciutat de Torreón des  
de l'any 2009 fins al  
2013.

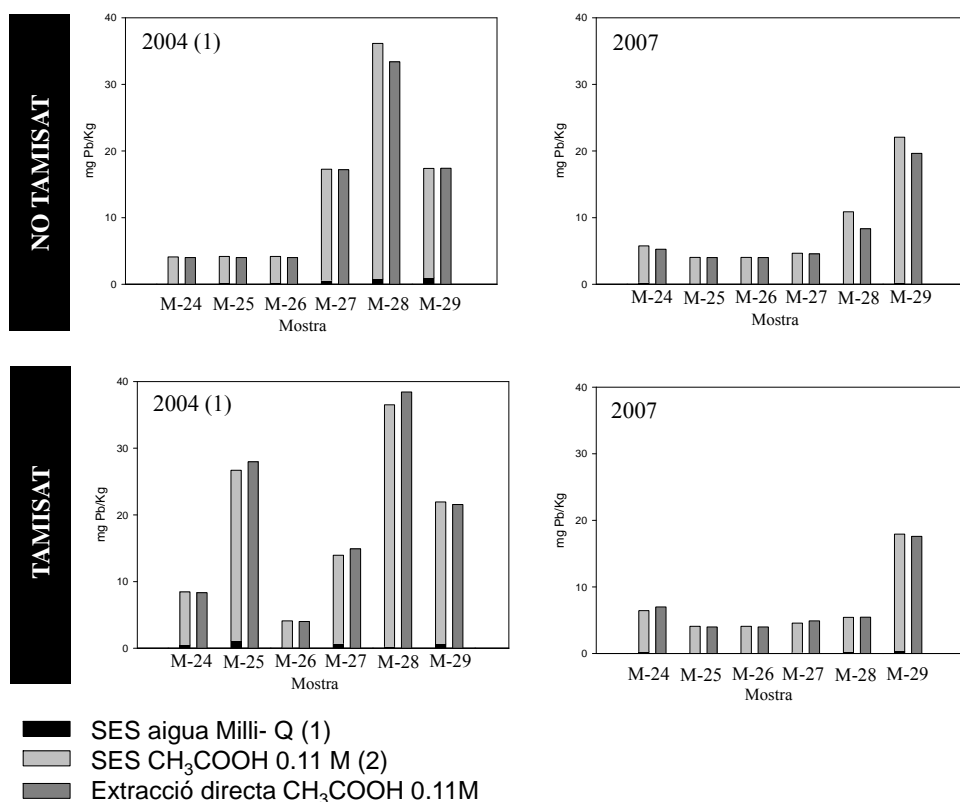
#### 4.5.4. Comparació entre l'esquema seqüencial d'extracció i el sistema d'extracció directa

Degut a la fàcil lixiviació de la fracció soluble del sòl es considera que aquesta és la fracció més mòbil i per tant, potencialment bioaccessible. La lixiviació d'aquesta fracció amb aigua (fracció biodisponible) pot produir canvis en les propietats del sòl (per exemple rehumidificació).<sup>37</sup> Com a conseqüència, els resultats obtinguts en la següent extracció amb un agent amb major poder extractant, en aquest cas àcid acètic 0.11M (fracció bioextraïble), podrien variar i no correspondre amb els resultats obtinguts utilitzant un procés d'extracció directe, el qual formalment correspon a la suma d'aquestes dues fraccions. Teòricament, una extracció única amb àcid acètic 0.11M solubilitza el metall lligat a la fracció soluble, intercanviable i lligada a carbonats. Per tant, sinó es produeixen canvis al sòl que modifiquin

les seves propietats, els resultats obtinguts amb un esquema d'extracció seqüencial i amb una extracció directa haurien de ser comparables.

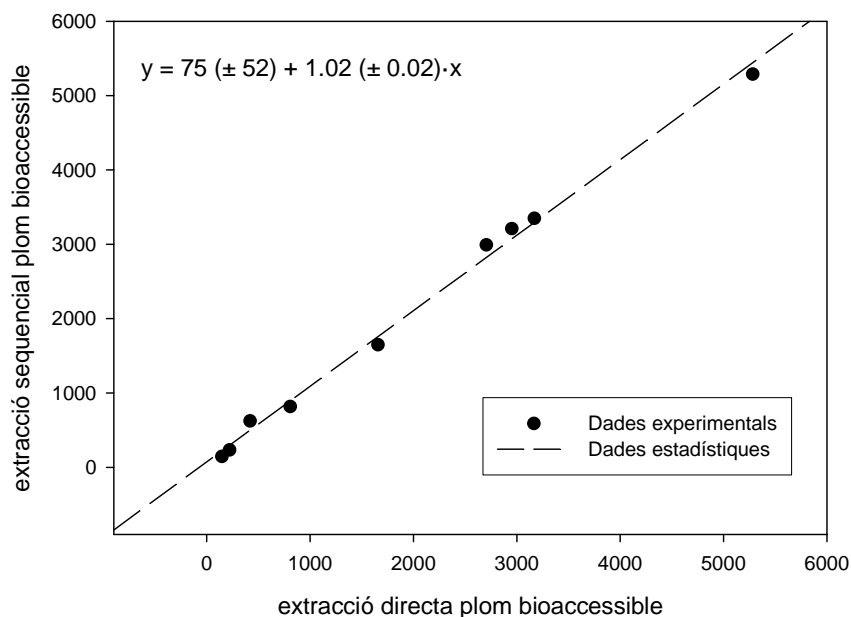
Sortosament, tal i com es pot veure a la figura 4.28., el plom a la fracció soluble (barra negra), representa una part molt petita del plom soluble en àcids, essent la fracció intercanviable i la lligada a carbonats (barra gris clar) la majoritària. La suma d'aquestes dues fraccions correspon a la fracció soluble en àcids, utilitzant una extracció única i seguint el protocol SM&T (barra gris fosc). Tal i com es pot veure, no s'observen grans diferències entre la concentració obtinguda amb un esquema d'extracció seqüencial i aquella obtinguda amb una extracció única, indicant que no es produeixen variacions significatives al sòl.

**Figura 4.28.** Comparació entre la concentració de plom trobada amb esquemes seqüencials d'extracció i una extracció directa en diferents anys i dimensions de partícula de la mostra.



A la figura 4.29. es mostra el test estadístic per regressió lineal de la fracció tamisada entre l'any 2004 i 2012 entre la suma de la concentració trobada utilitzant l'extracció seqüencial i la directa. Tal i com es pot veure, pràcticament no s'observen diferències significatives entre els extractes obtinguts de forma directa i seqüencial. El fet que realitzar una extracció

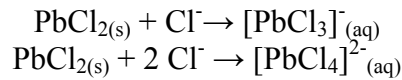
directa proporcionin els mateixos resultats que els obtinguts per extracció seqüencial, permetria simplificar el procés d'extracció, sent capaçs d'obtenir els mateixos resultats amb un temps menor. Aquest fet s'aprofitarà per a desenvolupar un mètode simplificat d'extracció del plom bioaccessible utilitzant un sistema de cribatge que permet conèixer en menys de 15 minuts si la mostra de sòl compleix amb la legislació vigent.



**Figura 4.29.** Test estadístic per regressió lineal entre la concentració de plom bioaccessible obtinguda per extracció directa i per extracció seqüencial (suma fracció biodisponible i bioextraïble).

També s'ha avaluat la possibilitat d'utilitzar HCl com a reactiu extractant a fi de simular la digestió estomacal. Una de les fonts d'ingesta de plom més importants per als infants és la que es denomina activitat de la mà a la boca. L'increment de la ingesta de plom degut a jugar amb terra contaminada és molt important. A la digestió intervé l'àcid clorhídric i, per tant, la seva utilització com a reactiu extractant podria simular amb major precisió l'extracció d'aquest metall a l'estómac. Els resultats que s'obtenen utilitzant el protocol de ST&M per a la fracció soluble són molt més alts que els que s'obtenen quan s'utilitza el mateix protocol però amb HCl 0.1M com a reactiu extractant. La concentració de plom a la majoria de les situacions està per sota del límit de detecció de l'equip. Només en aquells casos on la concentració de plom és elevada seria possible detectar-lo. No obstant, s'ha de tenir en compte que si volem determinar el plom potenciomètricament aquest ha d'estar present com a ió lliure no complexat. En presència de

clorurs es poden formar tan el precipitat de  $\text{PbCl}_2$  com complexos solubles de  $[\text{PbCl}_3]^-$  i  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$  que emascararien l'ió lliure i impediria la seva determinació. Les reaccions que tenen lloc són les que es mostren a continuació:



L'objectiu final del treball realitzat és adquirir la informació i l'experiència suficient per a poder realitzar extraccions dinàmiques utilitzant sistemes electroquímics miniaturitzats com a sistema de detecció. Aquest sistema miniaturitzat es podria emprar com a mètode de cribatge i ens permetria obtenir informació ràpida sobre el grau de contaminació aproximada del sòl. Així, en cas d'una nova aportació de contaminants al medi, per exemple fruit d'una fuga puntual, aquesta seria detectada de forma immediata i es podrien prendre les mesures pertinents a les zones habitades, tot minimitzant l'exposició de la població de l'entorn. A més, el fet que aquest sistema de cribatge tingui un baix cost ens permetria la realització de mesures en múltiples punts.

La fracció soluble (biodisponible) és la més perillosa i la que més directament poden assimilar els éssers humans. Aquesta representa una petita fracció del plom total (0.1-0.3%), equivalent a 9 ppb  $\text{Pb}^{2+}$  de mitja, seguint el protocol modificat de la ST&M. Tenint en compte que al realitzar el fraccionament dinàmic es disposaria de pocs mg de mostra per a realitzar l'extracció amb pocs mil·lilitres de dissolució extractant, segurament no seria possible detectar la fracció biodisponible. El nivell de concentració que es troba en aquesta fracció acostuma a estar per sota del límit de quantificació de moltes tècniques experimentals. Per altra banda, la concentració que normalment es troba a la fracció bioextraïble i bioaccessible està entre 0.1 i 1 ppm  $\text{Pb}^{2+}$ . Per tant, aquesta última fracció segurament sí que podria ser mesurada utilitzant un fraccionament dinàmic. Des de l'inici del treball, els reactius extractants es van escollir per a que fossin compatibles amb sistemes de detecció electroquímics. Així, durant aquest treball s'han explotat diverses possibilitats per a la determinació de plom a la fracció bioextraïble i bioaccessible de sòls contaminats per metalls pesants tant emprant sensors potenciomètrics (§ 5.5.4.) com voltamperomètrics (§ 6.5.3.1.). Amb l'experiència adquirida tant amb els sistemes de detecció per a plom com amb l'extracció, es proposa un mètode

simplificat per a determinar amb menys de 15 minuts si la mostra de sòl compleix amb la legislació vigent emprant instrumentació senzilla.

#### **4.5.5. Desenvolupament d'un mètode simplificat per a la determinació de plom a la fracció bioaccessible de sòls contaminats**

Per tal d'obtenir informació sobre l'estat del sòl de forma ràpida, que permeti minimitzar l'exposició de la població en cas d'alguna fuga accidental, es necessari simplificar i reduir el procediment d'extracció. Al mateix temps, també s'ha de desenvolupar mètodes d'anàlisi alternatius que ens permetin obtenir informació analítica rellevant de manera econòmica, senzilla i ràpida sense necessitat d'instal·lacions sofisticades ni personal qualificat. En aquest sentit, els sensors potenciomètrics basats amb el ionòfor Pb IV (§ 5.5.4.1.) ofereixen un enorme potencial ja que són capaços d'assolir els límits de detecció desitjables sense necessitat d'una etapa de preconcentració prèvia.

Així, es presenta un mètode alternatiu al procediment convencional d'extracció que permet obtenir informació del nivell de contaminació del sòl referent al plom amb menys de 15 minuts. El procediment consisteix en la introducció d'una quantitat determinada de sòl (idealment al mateix lloc de mostreig) en un recipient (per exemple, un vas de precipitats), l'addició d'un volum fix de reactiu extractant, l'agitació de la mescla durant uns minuts i la determinació potenciomètrica per addició estàndard de l'ió objectiu directament al mateix recipient sense necessitat de filtració. Òbviament, aquest mètode mai no podrà ser tan exacte ni precís com els que utilitzen protocols d'extracció normalitzats i mètodes d'anàlisi de referència. Per tant, el mètode que es proposa s'ha de considerar com un mètode de cribatge que proporciona informació analítica d'una manera ràpida i econòmica. El que es pretén és determinar la concentració aproximada amb la que el plom es troba en la fracció bioaccessible i avaluar ràpidament si aquest es troba dintre dels límits establerts per la legislació vigent.

No obstant, per a estudiar la viabilitat del mètode que es proposa primer s'ha de validar tan el sistema de detecció com el procediment d'extracció alternatiu.



▪ **Validació del sistema de detecció**

Durant aquest treball s'ha avaluat la utilització de diferents ESIs per a la determinació del contingut de plom de la fracció bioaccessible. Alguns d'aquests ESIs han demostrat la seva validesa per ser integrats amb micro sistemes de flux amb preconcentració *on line* de la mostra (§ 5.5.4.2.). Altres ESIs, com el basat amb el Pb IV, són capaços d'assolir límits de detecció inferiors (0.2 ppm Pb<sup>2+</sup>, veure figura 5.54) sense necessitat d'una etapa de preconcentració prèvia. Degut a les característiques que presenten, s'escolleix els ESIs basats amb Pb IV com sistema de detecció per aquest mètode de cribatge.

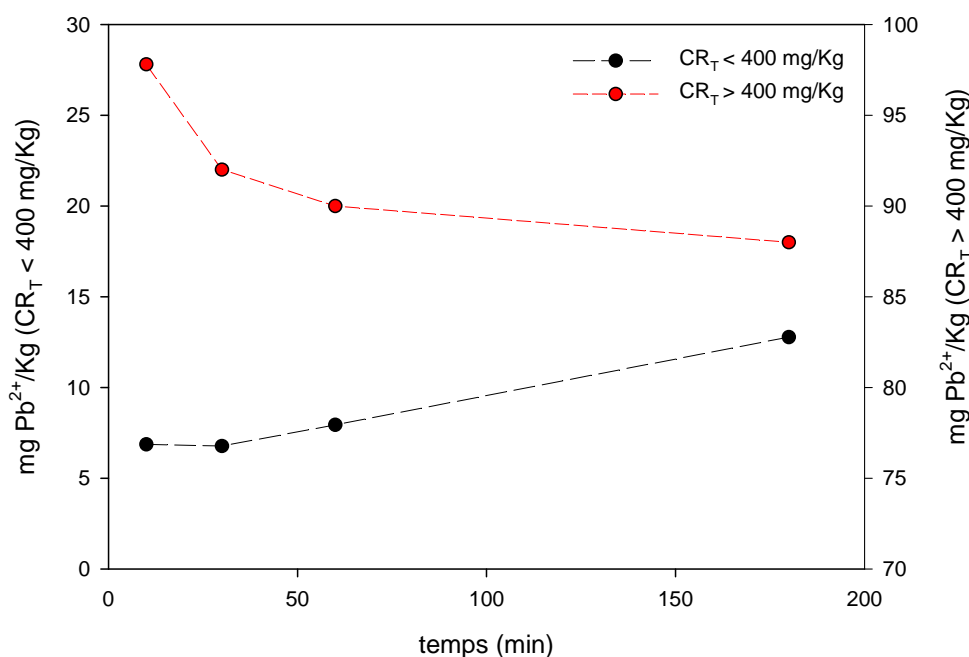
▪ **Validació del procés d'extracció**

Al mateix temps, per a simplificar el procés d'extracció s'ha demostrat estadísticament que no existeixen diferències considerables entre els resultats obtinguts per extracció directa i la seqüencial (veure figura 4.28. i 4.29.). Per tant, l'extracció directa del plom bioaccessible proporciona pràcticament els mateixos resultats que l'extracció seqüencial minimitzant temps i costos.

Per altra banda, la legislació mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 no fixa cap límit legal per a la fracció bioextraïble i/o bioaccessible, la més perillosa per als organismes vius, però sí fixa la concentració de referència total (CR<sub>T</sub>), a 400 mg/Kg per a sòls destinats a usos agrícoles, residencials i comercials. A partir de la informació obtinguda al analitzar durant els últims anys un gran nombre de mostres (més de 1000 mostres), s'ha pogut demostrar que existeix una correlació entre el contingut de la fracció bioaccessible amb la concentració total, permetent estimar així si la mostra sota estudi compleix amb la legislació vigent. Es descarta utilitzar el contingut total per a conèixer la concentració aproximada de l'ió d'interès ja que per a la determinació del contingut en aquesta fracció és necessari emprar instrumentació sofisticada i, a més, la mostra ha de ser sotmesa a un procés previ de digestió llarg i laboriós.

Als procediments d'extracció clàssics dels SES, les mostres es mantenen en agitació durant 16 h. Aquest temps és massa llarg, pel que es van realitzar extractes de la fracció bioaccessible utilitzant diferents temps d'agitació. Aquestes mostres es van seleccionar per a què fossin representatives (una por sota i l'altra per sobre de la concentració màxima establerta per la

legislació al contingut total) i es van analitzar amb mètodes de referència (ICP-OES). Tal i com es mostra a la figura 4.30. un temps d'agitació inferior a 10 minuts és suficient per a obtenir una extracció semi-quantitativa que pugui ser mesurada directament amb el sistema de detecció proposat.



**Figura 4.30.** Concentració obtinguda per a la fracció bioaccessible utilitzant mostres per sota i sobre del límit legal referent al contingut total i emprant temps d'extracció inferiors als protocols normalitzats (16 h).

El mètode de cribatge que es proposa consisteix en introduir en un vas de precipitats un pes fixat de mostra (per exemple 0.5 g), addicionar el reactiu extractant (àcid acètic 0.11 M) i realitzar l'extracció i la determinació per addició estàndard amb els elèctrodes submergits al mateix vas sense pretractament previ de la mostra.

Donada l'heterogeneïtat de la mostra i les característiques del procés d'agitació emprat, es va plantejar la necessitat de verificar si el procés d'extracció que es proposa es reproduïble i si la membrana es pot veure afectada per abrasió de les partícules de sòl amb les que està amb contacte durant el procés d'extracció i mesura. Per avaluar aquests factors, es va aplicar aquest procediment per a l'anàlisi per triplicat d'ions model (nitrat i potassi) en varies mostres de sòl. Aquests paràmetres són fàcilment mesurables degut a les elevades concentracions en les que estan presents al sòl. Al mateix temps, també ens serveix per avaluar el procés d'extracció tant per a cations com per a anions. Aquest procés va resultar ser

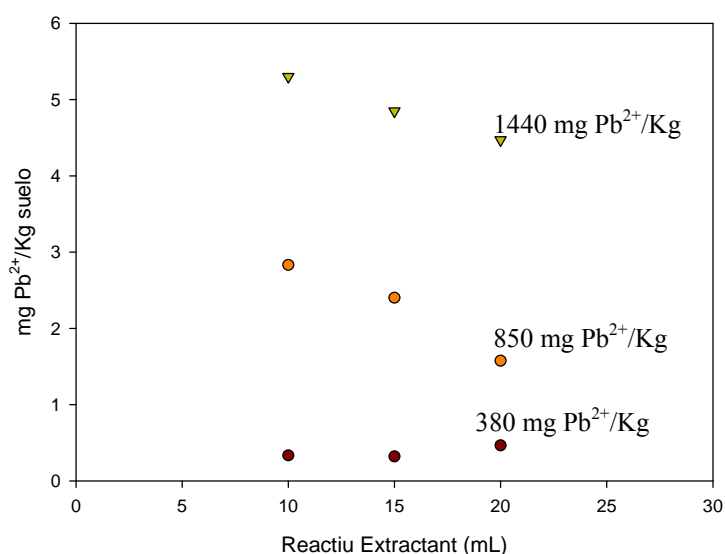
suficientment reproducible amb desviacions estàndard relatives entre el 5 i el 25%. Per una altra banda, les característiques de resposta de les membranes no es van veure afectades pel procés d'extracció. Un cop verificat que els factors experimentals associats amb el procediment d'extracció no afecten negativament a la reproductibilitat dels resultats ni limiten excessivament el temps de vida dels dispositius, es va procedir a aplicar aquest mètode per a estimar la concentració de plom en sòls.

#### ▪ Primers resultats

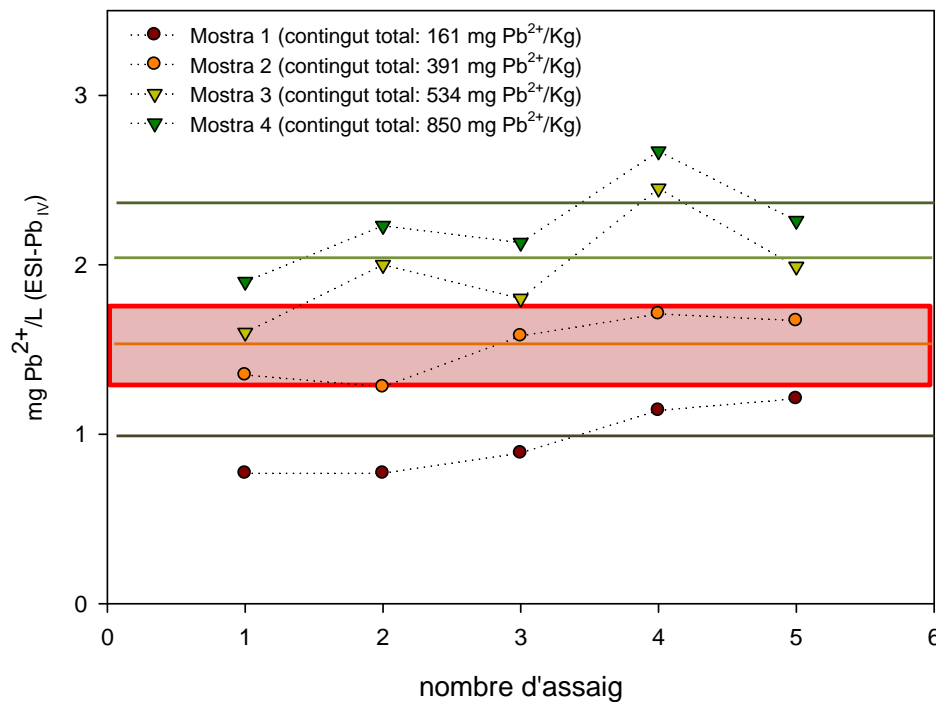
En primer lloc es va procedir a optimitzar el volum de reactiu extractant utilitzant un pes de mostra de 0.5 g. Es van escollir mostres amb diferents concentracions de plom total i es va determinar el contingut extret emprant diferents volums de reactiu extractant (10, 15 y 20 mL). En tots els casos s'utilitza un temps d'extracció de 10 minuts. La relació 0.5g / 20 mL de reactiu extractant es correspon amb el nivell de dilució que s'utilitza amb els protocols d'extracció convencionals (1g/ 40 mL).

A la figura 4.31. es mostra els resultats obtinguts on s'observa un nivell de concentració del metall lleugerament superior segons disminueix el volum de reactiu extractant. Així, es va decidir utilitzar un volum de 10 mL. Utilitzar volums superiors no millora el factor d'extracció però si incrementa el factor de dilució. Realitzar l'extracció amb volums petits de mostra permet millorar el límit de detecció del dispositiu instrumental sense introduir processos addicionals de preconcentració.

**Figura 4.31.**  
Concentració obtinguda per a mostres amb diferent contingut total de plom emprant diferents volums de reactiu extractant (àcid acètic 0.11M) utilitzant un pes de mostra de 0.5 g i un temps d'extracció de 10 minuts.

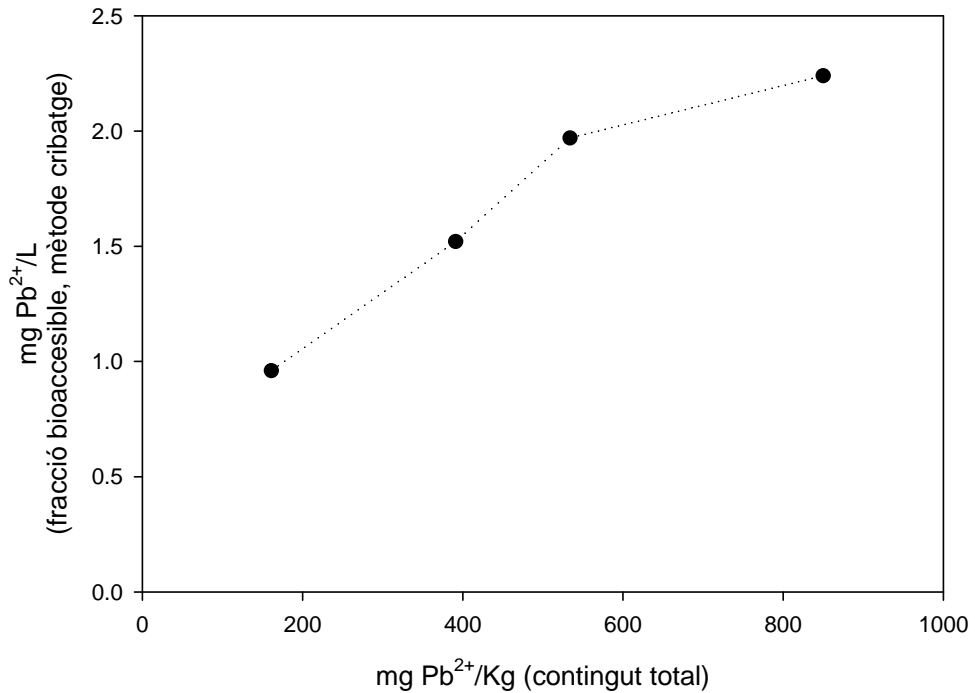


Utilitzant una relació 0.5 g sòl/10 mL de reactiu extractant es va analitzar el metall lixiviat de la mostra amb diferents concentracions totals del metall utilitzant un temps d'extracció de 10 minuts. Les mostres es van analitzar repetidament durant diferents dies. Tal i com es pot veure a la figura 4.32., es manté una relació proporcional entre les mostres amb un major i un menor contingut total de plom. La concentració obtinguda per a cada mostra varia lleugerament amb el temps i s'observa una dispersió dels resultats raonable, si es té en compte la complexitat de les mostres. El valor promig obtingut podria permetre discriminar si la mostra presenta una concentració per sobre o per sota del valor legal establert. Així, les mostres compreses dintre del quadrat vermell estarien en una zona dubtosa i haurien de ser analitzades emprant protocols convencionals d'extracció i mètodes d'anàlisi de referència. El mateix passaria amb les mostres amb concentracions superiors. Es calcula que sota les condicions actuals de l'estat del sòl de la ciutat de Torreón només seria necessari analitzar amb procediments convencional un 20% de les mostres.



**Figura 4.32.** Concentració bioaccessible obtinguda per addició estàndard per a mostres amb diferent contingut total de plom emprant el mètode de cribatge que es proposa.

La figura 4.33. mostra gràficament la relació entre el contingut total i el bioaccessible trobats utilitzant el mètode de cribatge que es proposa. Tal i como es pot veure, existeix una relació entre aquests, assolint-se una zona estacionaria a altes concentracions del metall.



**Figura 4.33.** Relació entre el contingut total i el bioaccessible emprant el mètode de cribatge que es proposa.

Així, utilitzant aquest mètode de cribatge es podria conèixer amb menys de 15 minuts si el sòl compleix amb la legislació vigent i prendre les mesures correctives pertinents amb el menor temps. D'aquesta manera, no només s'aconsegueix una reducció dràstica del temps d'anàlisi (20-50 h a 15 minuts) també s'aconsegueix una reducció del personal necessari i dels costos associats.

Fins al moment només s'ha realitzat una validació preliminar del mètode de cribatge proposat, obtenint-se resultats que demostren la seva potencialitat per a simplificar el procés de selecció de les mostres a analitzar. Els pròxims passos consistiran en la completa optimització del mètode (temps d'extracció, relació pes mostra/volum extractant, velocitat d'extracció, etc.) i la validació del mètode en una campanya sencera de mostreig.

## 4.6. CONCLUSIONS

Quan es va demostrar que hi havia uns nivells de plom en sang molt elevats als habitants de la ciutat de Torreón, la foneria responsable de la contaminació Met-Mex Peñoles, va implementar les mesures correctives per minimitzar les fuites fugitives i va iniciar les accions per a remeiar la zona. Per tal d'avaluar les accions preses per l'empresa, en aquest treball s'ha monitoritzat de forma periòdica (2000-2013) els sòls de la ciutat. La concentració de plom (i altres metalls) s'ha avaluat tant des del punt de vista total com del bioaccessible (biodisponible i bioextraïble). Aquesta última fracció, la més mobilitzable, proporciona major informació sobre la perillositat real del metall sobre els éssers vius.

L'evolució de les concentracions a les diferents fraccions del sòl posen de manifest que les accions de remeiació preses per Met-Mex Peñoles han estat molt efectives. Durant aquests anys, hi ha hagut una clara disminució de la concentració del metall. Així, pel que fa al contingut total s'ha passat de una concentració de més de 1000 mg Pb<sup>2+</sup>/Kg sòl al 2004 a uns 300 mg Pb<sup>2+</sup>/Kg l'any 2008. No obstant, la concentració total del plom en molts punts encara no compleix la normativa EPA, encara que probablement sí que compliria la normativa mexicana. Per tant, s'ha de continuar amb les accions de remeiació.

La mateixa disminució s'ha observat tant al contingut de la fracció biodisponible com bioaccessible. A la primera fracció s'ha passat d'una concentració de 1.8 mg Pb<sup>2+</sup>/Kg sòl a uns 0.3 l'any 2013. En tots els casos, els sòls sí que compleixen la legislació des del punt de vista de la concentració de la fracció soluble, en part degut al clima àrid, on l'acumulació d'algunes sals fa augmentar el pH del sòl i, per tant, desfavoreix la solubilitat del plom. Pel que fa a la fracció bioextraïble aquesta ha passat de més de 120 a uns 20 mg Pb<sup>2+</sup>/Kg sòl. En aquest cas, la normativa no contempla aquesta fracció.

Afortunadament, les fraccions més fàcilment mobilitzables, com són la biodisponible i la bioextraïble representen un baix percentatge sobre el contingut total. La primera fracció, la més perillosa, representa entre un 0.1 i un 0.3%. El percentatge de la fracció bioextraïble ha anat disminuint progressivament i ha passat d'un 8.5% a l'any 2004 a un 5% al 2013. Aquesta última fracció podria ser assimilada pels infants i també podria ser

alliberada del sòl per petits canvis en el medi (pH i força iònica). Un cop més, es corrobora que les accions preses per l'empresa han estat efectives. Aquesta efectivitat ha quedat reflectida també amb una disminució de la concentració de plom en sang a la població. Per exemple, a la població infantil, aquesta ha passat de 17.7 µg/dL al 1999 a 5.5 µg/dL al 2010.

D'altra banda, també s'ha validat la hipòtesi de la CDC que relaciona directament la concentració del metall amb la distància a la font d'emissió. A aquest respecte, cal comentar que el pla de mostreig emprat en aquest treball ha estat entre el dirigit i el sistemàtic, intentat prendre les avantatges dels dos tipus de mostreig. En concret, el mostreig sistemàtic ens ha permès la localització de punts que s'aparten de les tendències generals i els hem pogut relacionar amb circumstàncies específiques que tenen lloc en aquests punts en concret.

L'empresa Met-Mex també ha realitzat molt d'esforços per a minimitzar les fuites fugitives. En cas de produir-se, aquestes probablement s'haurien de trobar amb major proporció a partícules amb menor mida i, per tant, més fàcilment transportable pel vent. Així, en aquest treball també s'ha determinat la concentració de plom (total, biodisponible i bioextraïble) amb sòls tamisats (mida de partícula < 150 µm). Si es compara amb els resultats obtinguts amb sòls amb major mida de partícula (150 µm- 1 mm) no s'observa un major contingut de plom als sòls amb menor mida de partícula. No obstant, s'ha pogut comprovar que existeixen petites fuites que es van acumulant bàsicament en direcció N. Aquesta acumulació ha quedat reflectida d'igual manera als sòls amb diferent mida de partícula.

Una altra forma de veure si el plom que es troba és previ a la instauració de les mesures correctives, o si pel contrari prové de noves aportacions, és utilitzant la signatura isotòpica del plom. L'empresa sap de quina unitat minera procedeix la mena que està tractant en cada moment i si la signatura isotòpica entre les diferents mines fos diferent probablement es podria esbrinar l'efectivitat de les mesures preses per evitar les fuites fugitives. No obstant, les relacions isotòpiques mesurades per a les diferents unitats mineres són força similars i, per tant, no es pot fer servir la signatura isotòpica com a eina discriminatòria.

D'altra banda, també s'han generat mapes de distribució probabilística que permeten veure de forma visual com s'ha anat mobilitzant la contaminació i elucidar les principals vies de dispersió. Al mateix temps, aquests mapes ofereix una informació més assequible tant per a les agències mediambientals com per a la població en general. Així, resulta més fàcil accedir a la informació sobre la concentració probable de plom que es pot trobar en llocs específics com ara escoles, cases, hospitals, parcs, etc.

Durant aquest treball també s'ha comprovat que els resultats obtinguts tant amb un SES (aigua Milli-Q,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.11M) com amb una extracció directa ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  0.11M) són comparables. D'aquesta manera es pot simplificar el procés per tal d'obtenir la mateixa informació en un temps menor. Aquesta experiència s'ha emprat per a desenvolupar un mètode de cribatge simplificat amb detecció potenciomètrica que ha demostrat la seva potencialitat per tal de conèixer en menys de 15 minuts si el sòl compleix amb la legislació vigent.





## 5. Sensors potenciomètrics per a la determinació de plom

Recerca de nous ionòfors de plom.

Estudi de transductors conductors sòlids per a sensors miniaturitzats.

Optimització de la configuració de la cel·la en micro sistemes de flux.

Validació dels (micro)sistemes dissenyats (per a mesures discretes i per a sistemes de flux).

**D**urant els últims anys la major preocupació social i coneixement científic dels efectes dels contaminants en el medi ha forçat a les administracions a promulgar legislacions més restrictives tant pel que fa als nivells de contaminants en el medi com pel que fa a la freqüència de mostreig. L'obtenció d'informació en temps real permet localitzar episodis puntuals de contaminació i poder prendre les mesures correctives pertinents en el menor temps possible, amb les avantatges que això

comporta. Així, subministrar el gran nombre d'informació que reclama la societat fa necessari l'obtenció d'equips robustos, portàtils, que proporcionin informació pràcticament en temps real tot utilitzant tècniques que siguin econòmiques i que no necessitin mà d'obra especialitzada.

## 5.1. INTRODUCCIÓ

Tradicionalment, per a la determinació de plom en mostres mediambientals s'han emprat les tècniques d'espectroscòpia atòmica. Aquestes tècniques, tot i la fiabilitat que proporcionen, no són capaces de complir altres requisits bàsics exigibles si el que es pretén és obtenir informació immediata i útil per tal de limitar l'impacte de les activitats antropogèniques (tant en el medi ambient com en la salut pública). Aquests requisits bàsics són rapidesa, una elevada freqüència de mostreig, senzillesa operacional i un baix cost. En aquest sentit encara és necessari realitzar molts d'esforços per a obtenir una instrumentació alternativa a aquests mètodes analítics de referència per a la monitorització contínua, *in situ* i *on line* dels contaminants mediambientals.

Una alternativa conceptual que ha adquirit una gran importància per tal de poder complir aquest requisits i cobrir les demandes d'informació plantejades és l'ús de sensors químics i, en particular, els electroquímics.

Dintre d'aquest últim grup, els sensors potenciomètrics, i en especial els elèctrodes selectius d'ions (ESIs), han experimentat un gran desenvolupament, entre d'altres motius, perquè són econòmicament accessibles, robustos i han demostrat la seva validesa integrats en analitzadors de flux per a la monitorització ambiental en equips autònoms.

A més, les noves tecnologies de miniaturització ofereixen la possibilitat d'integrar aquests tipus de sensors en microanalitzadors robustos de dimensions reduïdes, amb baix consum de reactius i una elevada freqüència de mostreig. Amb aquests microanalitzadors també es poden realitzar pretractaments de mostra que ajudin a minimitzar els problemes de selectivitat que el sensors puguin presentar, essent capaços de proporcionar informació pràcticament en temps reals i sense necessitat de mà d'obra especialitzada.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Manz, J.; Eijkel, J.C.T.; *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73(10), 1555.

### 5.1.1. Elèctrodes selectius d'ions

La potencimetria és una tècnica que permet extreure informació quantitativa sobre la composició d'una dissolució aprofitant l'establiment d'una diferència de potencial entre un elèctrode indicador i un altre de referència usant un voltímetre d'alta impedància.<sup>2</sup> El suport teòric d'aquesta tècnica és l'equació de Nernst (5.1.) que relaciona quantitativament el potencial de l'elèctrode amb l'activitat dels ions.

$$E_M = k + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \log[a_i] \quad (5.1)$$

on  $E_M$  és el potencial subministrat per l'elèctrode indicador,  $k$  és una constant,  $R$  és la constant dels gasos ( $8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ ),  $T$  la temperatura,  $F$  és la constant de Faraday ( $9.6487 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $z_i$  i  $a_i$  són la càrrega i l'activitat del ió principal (o analit) respectivament.

Dins dels sensors potenciomètrics podem distingir entre els basats en transistors d'efecte de camp (FET) i els elèctrodes selectius d'ions (ESIs).<sup>3</sup> Aquests últims són els més importants degut a l'ampli camp d'aplicació que presenten i seran els utilitzats en aquest treball.

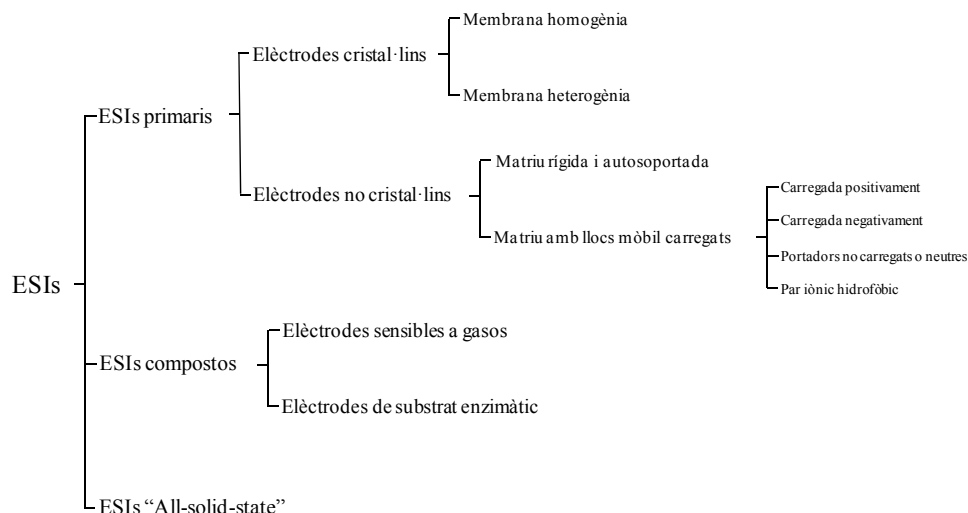
Els ESIs són un tipus de sensors electroquímics basats en capes contínues de membranes que separen dues fases diferents i que són les responsables del potencial de resposta. Aquestes membranes són permselectives i estan caracteritzades per ser permeables a una de les espècies que es troba en el medi iònic. No obstant, també poden ser permeables en menor grau a altres espècies anomenades interferents, és a dir, són selectives però no específiques.

De forma general, i seguint les recomanacions de la *International Union of Applied Chemistry* (IUPAC), els ESIs es poden classificar tal i com es mostra a la figura 5.1.<sup>4</sup>

<sup>2</sup> Brett, C.M.A.; *Pure Appl. Chem.*, **2001**, 73(12), 1969.

<sup>3</sup> Stradiotto, N.R.; Yamanaka, H.; Zandoni, M.V.B.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2003**, 14(2), 159.

<sup>4</sup> Buck, R.P.; Lindner, E.; *Pure & Appl. Chem.*, **1994**, 66(12), 2527.



**Figura 5.1.**  
Classificació dels ESIs  
segons la IUPAC.

Els **ESIs primaris cristal·lins** contenen ions mòbils de càrrega oposada al lloc on estan fixats. Aquests elèctrodes poden ser de membrana homogènia o de membrana heterogènia. Els de *membrana homogènia* són fets de materials cristal·lins preparats amb un únic compost o amb una mescla homogènia de diversos compostos (per exemple:  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ ). D'altra banda, les *membranes heterogènies* es formen quan es mescla una o varies substàncies actives en una matriu inert, com ara goma de silicona, PVC, grafit hidrofobitzat o epoxi conductor.

Als elèctrodes **no cristal·lins** la matriu suport conté en general un ió intercanviador (catiònic, aniònic o neutre) i un plastificant. El suport pot ser tant un filtre macroporós (carbonat de polipropilè) o microporós (material polimèric com PVC) formant una mescla homogènia amb l'intercanviador d'ions i el plastificant.

Al mateix temps, els elèctrodes no cristal·lins es poden dividir en elèctrodes de *matriu rígida i autosoportada* i en elèctrodes amb *llocs mòbils*. El primer grup són ESIs on la membrana està formada per un polímer amb llocs fixos o un vidre prim. La composició química dels polímers o del vidre determinarà la selectivitat de la membrana.

D'altra banda, els elèctrodes amb *matriu amb llocs mòbils* (portador mòbil) es poden dividir en carregats positivament, carregats negativament, portadors no carregats o neutres i de par iònic hidrofòbic.

L'altre gran grup d'ESIs són els **compostos**. Dins d'aquest, hi ha els *elèctrodes selectius a gasos* els quals es componen d'un elèctrode indicador i un de referència en contacte amb una capa prima de dissolució que separa els elèctrodes del si de la mostra per una membrana permeable a gasos. Aquesta dissolució intermèdia interacciona amb espècies gasoses que penetren a través de la membrana, de tal manera que produeixen canvis mesurables en la dissolució intermèdia (per exemple en l'activitat de  $H^+$ ). Aquest canvi és mesurat per l'ESI i relacionat amb la pressió parcial de l'espècie gasosa en la mostra.

L'altre gran grup dins dels ESIs compostos són els *elèctrodes de substrat enzimàtic*. En aquests sensors, l'ESI es cobreix amb un recobriment enzimàtic que reacciona amb una substància de la dissolució per a produir alguna espècie a la qual respon l'elèctrode. Alternativament, el sensor pot ser recobert amb una capa de substrat que reacciona amb l'enzim o l'inhibidor d'interès.

L'últim grup d'ESIs són els denominats “**all-solid-state**”. Aquests elèctrodes estan caracteritzats per no tenir dissolució interna, la qual es substitueix idealment per un conductor sòlid mixt (iònic i electrònic) sobre el que es diposita una membrana. Aquests tipus de sensors són els més habituals en l'actualitat ja que l'eliminació de l'electròlit de referència intern proporciona una major versatilitat i robustesa als elèctrodes construïts. A més, són el primer pas cap a la miniaturització dels sensors potenciomètrics.

#### 5.1.1.1 Elèctrodes de portador mòbil (o matriu amb llocs mòbils carregats)

Dintre dels diferents tipus d'ESIs abans esmentats, els més emprats en l'actualitat són els “all-solid-state” basats en portadors mòbils. En aquests tipus d'elèctrodes, els components del còctel sensor estan atrapats dins d'una matriu polimèrica.

El polímer més habitual és el PVC degut bàsicament al seu reduït cost, a l'elevada estabilitat mecànica i química i a la baixa resistència elèctrica. Estudis previs demostren que en les membranes de PVC existeixen una sèrie d'impureses aniòniques inherents a aquest material que generen permselectivitat catiònica en membranes lliures d'ionòfor.<sup>5</sup> Aquest fet

<sup>5</sup> Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E.; *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 3082.

permet treballar amb ionòfors neutres encara que es vulgui detectar un compost catiónic.

En el cas que les propietats del PVC no siguin favorables (per exemple si ha d'estar en contacte amb fluids fisiològics o quan l'adhesió sobre la superfície del transductor no és satisfactòria) hi ha altres polímers que poden ser usats com ara derivats del PVC, goma de silicona, poliuretans o poliestirè.<sup>6</sup>

Típicament, aquestes membranes es preparen dissolent el polímer i els altres components de la membrana amb un dissolvent orgànic volàtil com ara THF. En ocasions, per a simplificar el procés de deposició de la membrana sobre el transductor, es substitueix el procés de deposició del polímer per *solvent casting* per la deposició per *spin coating* i la posterior definició fotolitogràfica de la membrana. Per fer viable aquest procés el polímer emprat ha de ser fotocurable i aquest acostuma a ser un derivat d'acrilats.<sup>7,8,9</sup>

Un dels principals requisits que han de complir els polímers utilitzats en els ESIs és que la seva temperatura de transició vítria ( $T_g$ ) sigui inferior a la temperatura ambient. Quan es compleix aquest requisit, les membranes són suficientment fluides sota condicions ambientals per a oferir una raonable conductivitat iònica, permetent la difusió dels components de la membrana i tenir propietats mecàniques de ductibilitat adients per als processos de manipulació. No obstant, la majoria de polímers empleats no compleixen aquest requeriment físic (per exemple, la  $T_g$  del PVC és 80°C) i, per tant, han de ser plastificats. Per als ESIs basats en PVC la proporció en pes entre el polímer i el plastificant és aproximadament de 1:2. En aquest estat altament plastificat la membrana és un líquid extremadament viscos. A més, com el plastificant és un component majoritari actua com a dissolvent per a tots els components de la membrana i, per tant, ha de ser compatible amb totes les espècies.

Els estudis han demostrat que la naturalesa del plastificant afecta al comportament dels ESIs, sent la constant dielèctrica del plastificant una

---

<sup>6</sup> Bobocka, J.; Ivaska, A.; Lewnstam, A.; *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 329.

<sup>7</sup> Lisak, G.; Grygolowicz-Pawlak, E.; Mazurkiewicz, M.; *et al.*; *Microchim. Acta.*, **2009**, 164, 293.

<sup>8</sup> Heng, L.Y.; Toth, K.; Hall, E.A.H.; *Talanta*, **2004**, 63(1), 73.

<sup>9</sup> Heng, L.Y.; Hall E.A.H.; *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 443(1), 25.

propietat important a tenir en compte. En general, per al reconeixement d'ions divalents es recomana utilitzar plastificants amb una elevada constant dielèctrica com ara el nitrofeniloctileter ( $\epsilon_{\text{NPOE}}= 14$ ) en comptes d'altres amb una constant dielèctrica inferior com ara el sebacat de dibutil ( $\epsilon_{\text{DOS}}= 4$ ). D'altra banda, el caràcter dur/tou de les molècules del plastificant també influeixen en la selectivitat. No obstant, l'elecció del plastificant es fa en base a la seva compatibilitat amb l'ionòfor (solubilitat) i a la seva aplicació final. Algunes de les famílies de plastificants més comunes són els adipats, els sebacats, els ftalats i els nitroaromàtics.

El component de la membrana més important pel que fa a la selectivitat és l'ionòfor. De fet, el que es mesura a nivell molecular amb un ESI és l'enllaç de l'ió d'interès amb l'ionòfor. La selectivitat dels ESIs està atribuïda a les diferents forces d'enllaç entre els diferents ions i l'ionòfor. El requeriment que s'espera d'un ionòfor és que formi un complex fort amb un ió específic però no irreversible i amb una cinètica de complexació ràpida. Un factor que limita l'aplicabilitat de l'ionòfor és la seva lipoficitat. Aquesta fa l'ionòfor compatible amb la membrana polimèrica i disminueix la seva lixiviació de la fase orgànica de la membrana a la fase aquosa de la mostra, augmentat el temps de vida del sensor i la reproductibilitat de la seva resposta. La resposta dels ESIs també depèn del tipus d'interaccions entre l'ionòfor i l'analit d'interès. Les interaccions químiques poden ser reaccions àcids-base de Lewis (o tipus dur/tou), ponts d'hidrogen, mecanismes de bon ajust, complexació, efectes quelatants, formació de complexos sandvitx, reaccions de precipitació i interaccions per apilament  $\pi$ - $\pi$  ( $\pi$ - $\pi$  *stacking*) (§ 5.1.1.2.). Generalment, l'ionòfor representa un 1% de la membrana.

L'últim component a comentar dels ESIs és l'additiu iònic. Aquest ha de ser suficientment lipofílic per a romandre en la fase orgànica quan està en contacte amb una dissolució aquosa i ha de ser de signe contrari a la càrrega de l'ió d'interès. Així, hi ha additius catiónics (com sals d'amoni quaternàries) i additius aniònics (com sals de tetrafenilborat). La presència de llocs iònics a la membrana serveix per a estabilitzar els complexos de càrrega entre l'ió i l'ionòfor, reduir la resistència elèctrica de les membranes, augmentar la mobilitats dins de la fase orgànica i disminuir el temps de resposta.

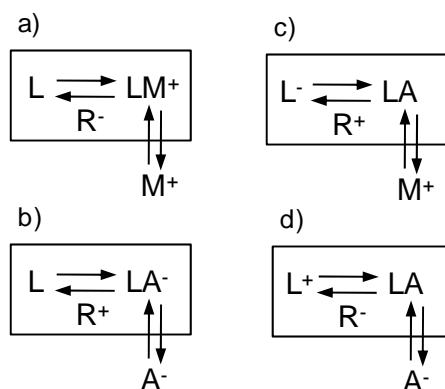
Quan s'empren ionòfors carregats, la membrana no requereix d'additius iònics. No obstant, normalment aquests s'addicionen per tal d'incloure més llocs iònics a la membrana, fet que pot afectar a la selectivitat del sensor. Molts dels ionòfors que s'empren en l'actualitat són de portador mòbil



neutre, cosa que faria necessari l'ús d'additius iònics. En el cas que aquest modifiqui el patró de selectivitat de la membrana, les pròpies impures iòniques del PVC poden ser suficients per facilitar l'intercanvi d'ions entre la membrana i la dissolució. A la figura 5.2. es mostra l'esquema de detecció de diferents ESIs basats en la utilització d'un ionòfor i un additiu.<sup>10</sup>

**Figura 5.2.**

Quatre esquemes diferents de detecció dels ESIs basats en un ionòfor (L) selectiu a un catió ( $M^+$ ) o a un anió ( $A^-$ ) i un additiu (R). El ionòfor pot ser neutre (L) o carregat ( $L^+$  o  $L^-$ ). Les dobles fletxes indiquen la complexació ió-ionòfor i l'equilibri de transferència de fase.



### 5.1.1.2 Elèctrodes selectius de plom. Revisió bibliogràfica.

Donat el fort impacte ambiental del plom degut a la seva toxicitat, el desenvolupament d'elèctrodes selectius a plom ha despertat un gran interès durant els últims anys. L'objectiu prioritari és l'obtenció de sensors que proporcionin baixos límits de detecció i que permetin la màxima selectivitat possible amb una reduïda interferència dels metalls alcalins, alcalinoterris (molt abundants en mostres mediambientals) i de transició.

Un dels primers ESIs que es van emprar van ser els elèctrodes cristal·lins de membrana homogènia de sulfur de plom.<sup>11,12,13</sup> En aquests sensors, el  $Cd^{2+}$ , el  $Cu^{2+}$ , el  $Hg^{2+}$  i la  $Ag^+$  ocasionen una forta interferència degut a què també formen sals insolubles amb el  $S^{2-}$ . En canvi, la influència dels metalls alcalins i alcalinoterris és menyspreable.

Altres elèctrodes utilitzats han estat els de portador mòbil carregats negativament, com per exemple l'àcid hidroxàmic.<sup>14</sup> El procés de

<sup>10</sup> Johnson, R.D.; Bachas, L.G.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 376, 328.

<sup>11</sup> Gruendler, P.; *Anal. Lett.*, **1981**, 14, 183.

<sup>12</sup> Mascini, M.; Liberti, A.; *Anal. Chim. Acta*, **1974**, 72, 365.

<sup>13</sup> Srivastava, S.K.; Kumar, S.; Jaim, C.K.; *et al.*; *Talanta*, **1986**, 33, 717.

<sup>14</sup> Boss, V.C; Yoe, J.H.; *Talanta*, **1966**, 13, 735.

transferència d'ions entre fases per al reconeixement iònic està controlat per la lipoficitat dels ions i l'ionòfor no té cap selectivitat per a cap espècie iònica. Això significa que els ions amb major lipoficitat causaran una major resposta, el que porta al denominat patró de selectivitat de Hofmeister, basat únicament amb la lipoficitat dels cations.<sup>15</sup> Així, per exemple, la sèrie de selectivitat seria:



Durant els últims anys, l'interès pel desenvolupament d'elèctrodes de membrana polimèrica amb ionòfors neutres ha augmentat considerablement. Aquest interès deriva dels bons resultats obtinguts amb la introducció de la valinomicina com a ionòfor de potassi. Des de llavors, moltes investigacions han estat dirigides a la preparació de portadors moleculars que siguin elèctricament neutres, amb cert caràcter lipofilic i que tinguin capacitat per a formar un enllaç selectiu i reversible amb diferents ions metàl·lics.

A partir dels treballs de Pedersen, Cram i Lehn (premi Nobel 1988) es va disposar d'una gran varietat de reactius per al reconeixement iònic i molecular mitjançant la síntesi de lligands formadors de complexos receptor/substrat (*host/guest*). Molts ionòfors han estat identificats per prova i error, no obstant, durant els últims anys, degut als avenços de la química orgànica, els ionòfors es dissenyen i sintetitzen seguint estratègies racionals. Hi ha una sèrie de factors bàsics que afecten la selectivitat del lligand com ara la topologia d'aquest (dimensions, forma, conformació, quiralitat) i la flexibilitat que sosté l'àtom acolridor (fa que les posicions estiguin en llocs adients per a coordinar amb l'analit d'interès). Així, s'han sintetitzat tant ionòfors cíclics, cilíndrics, hemisfèrics i acíclics o lineals.

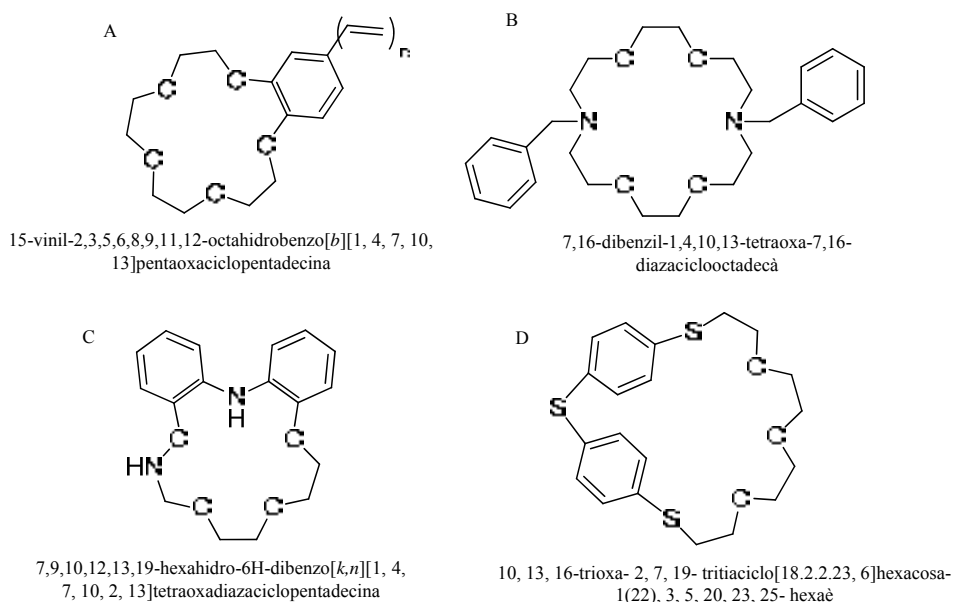
Com a ionòfors cíclics uns dels més emprats han estat els èters corona. La selectivitat d'aquests complexos depèn de les dimensions del substrat i del nombre i tipus d'heteroàtom. Al complex metàl·lic resultant, l'èter corona actua com a "hoste" i l'ió metàl·lic com a "convidat". La relativa flexibilitat d'aquests compostos porta a un cert grau de llibertat estructural durant la complexació. Aquest fet és indesitjable pel que fa a la selectivitat i s'han fet molts d'esforços per a millorar les estructures dels èters corona. La flexibilitat d'aquests macrocicles pot ser modelada afegint braços funcionalitzats a l'estructura molecular. Aquest fet porta a una estabilització de les interaccions amb diversos cations i/o altera l'enllaç mitjançant

<sup>15</sup> Faridbod, F.; Ganjali, M.R.; Dinarvand, R.; *et al.*; *Sensors*, **2008**, 8, 1645.

impediments estèrics en la cavitat dels èters corona (veure figura 5.3.A i B).<sup>16,17</sup>

Una altra forma de modular la selectivitat és canviant els àtoms d'oxigen dels èters corona per grups nitrogen, obtenint el que es denomina poliamines macrocíclics (veure figura 5.3.C).<sup>18</sup> També es poden substituir els àtoms d'oxigen per àtoms de sulfur, obtenint tioèters (veure 5.3.D).<sup>19</sup> Aquests grups tendeixen a formar complexos amb ions tous com ara els metalls de transició. Pel contrari, els èters corona prefereixen formar complexos amb espècies dures com ara els metalls alcalins.

Una altra característica que es busca en els ionòfors és que experimentin una escassa variació del potencial subministrat amb el pH del medi. Aquest és el cas del ionòfor 5.3.D i altres de la mateixa família.



**Figura 5.3.**  
Estructures macrocíclics emprades com a ionòfor per a la determinació de plom.

Altres macrocicles com els criptands tenen una estructura rígida que no permet flexibilitat estructural. Així doncs, la seva cavitat central està més constreta, resultant en una major selectivitat.<sup>16</sup> També s'han descrit la utilització de macrocicles planars com ara la porfirina (veure figura 5.4.A). Aquests compostos estan caracteritzats per les seves propietats complexants,

<sup>16</sup> Ganjali, M.R.; Rouhollahi, A.; Mardan, A.R.; *et al.*; *Microchim. J.*, **1998**, 60, 122.

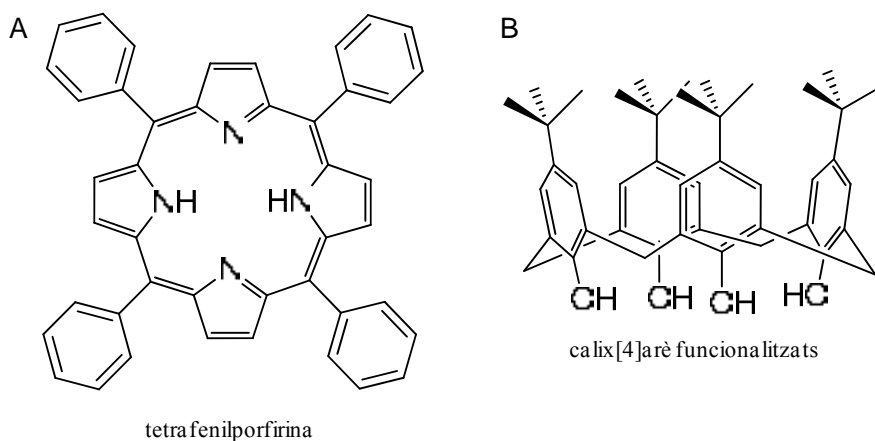
<sup>17</sup> Pouretedal, H.R.; Keshavarz, M.H.; *Asian J. Chem.*, **2004**, 16, 1319.

<sup>18</sup> Ardakani, M.M.; Kashani M.K.; Salavati-Niasari, M.; *et al.*; *Sens. Actuator B-Chem.*, **2005**, 107, 438.

<sup>19</sup> Susuki, K.; Watanabe, K.; Matsumoto, Y.; *et al.*; *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 324.

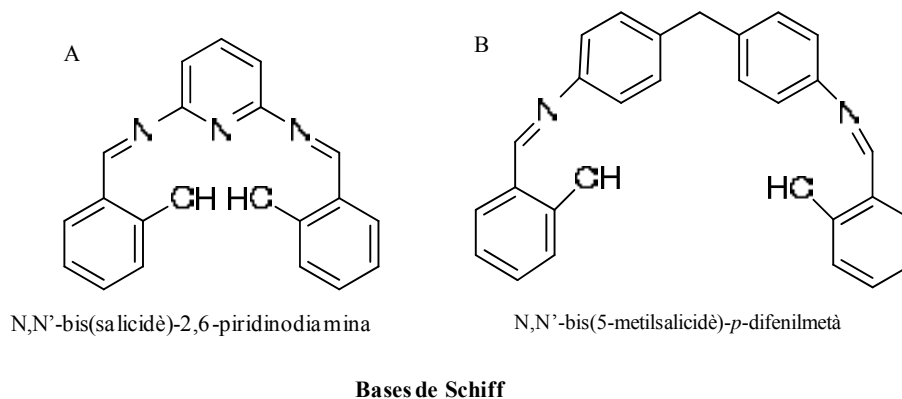
la ràpida cinètica d'intercanvi i l'escassa solubilitat amb aigua. Els elèctrodes derivats de la utilització d'aquests ionòfors posseeixen una elevada selectivitat en front a metalls alcalins, alcalinoterris i metalls de transició.<sup>20</sup>

Com a ionòfor cilíndric podríem citar la utilització de calix[4]arens funcionalitzats amb tetratioamida (veure figura 5.4.B).<sup>21</sup>



**Figura 5.4.**  
Exemples d'ionòfors per a la determinació de plom  
A) macrocicle planar  
i B) cilíndric.

A la bibliografia, també se'n reporta la utilització d'ionòfors acíclics. En molts casos, els llocs d'unió primaris d'aquests ionòfors tendeixen a mantenir una conformació geomètrica predeterminada que s'optimitza per a l'enllaç amb el catió. Un exemple de ionòfors acíclics són les bases de Schiff (veure figura 5.5).<sup>22,23</sup>



**Figura 5.5.**  
Exemples de bases de Schiff emprades com a ionòfors en la determinació de plom.

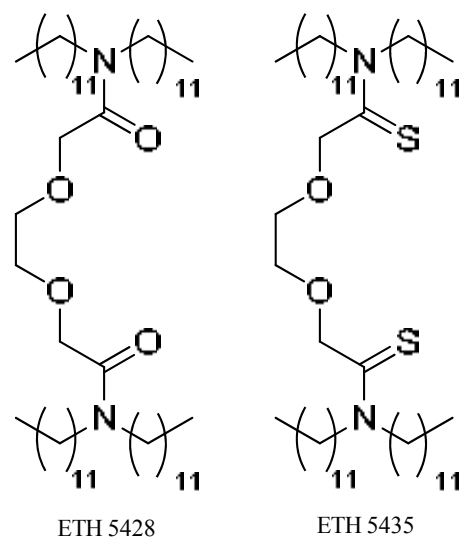
<sup>20</sup> Sadeghi, S.; Shamsipur, M.; *Anal. Lett.*, **2000**, 33(1), 77.

<sup>21</sup> Arnaud-Neu, F.; Barrett, G.; Corry, D.; *et al.*; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1997**, 2, 575.

<sup>22</sup> Jeong, T.; Lee, H.K.; Jeong, D.C.; *et al.*; *Talanta*, **2005**, 65, 543.

<sup>23</sup> Ardakany, M.M.; Ensafi, A.A.; Naeimi, H.; *et al.*; *Sens. Actuator B-Chem.*, **2003**, 96, 441.

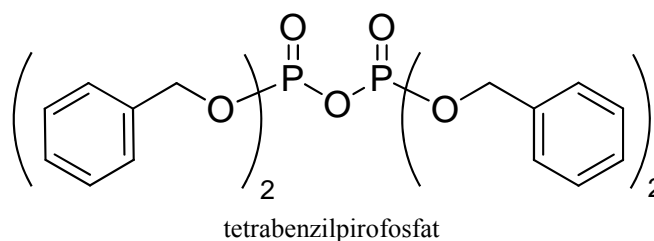
Altres ionòfors acíclics són les diamides (ETH 5428)<sup>24</sup> i les ditioamides (ETH 5435)<sup>25</sup> (veure Figura 5.6.). Els resultats de selectivitat respecte als metalls alcalins i alcalinoterris milloren considerablement amb la incorporació d'àtoms de sofre a la molècula, interferint solament els ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  i lleugerament el  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 5.6.**  
Exemple de  
diamides i  
ditioamides  
emprades com a  
ionòfors de plom.

**diamides i ditioamides**

Al Grup del Sensors i Biosensors (GSB) hi ha una ampla experiència en la utilització del ionòfor ETH 5435 per a la determinació de plom en mostres mediambientals. Aquest ionòfor, tot i les bones característiques que presenta, té un cost excessivament elevat. Per aquest motiu, s'han avaluat altres alternatives com els compostos organofosforats. D'entre tots, a aquest respecte, el tetrabenzil pirofosfat (TBPP) (veure Figura 5.7.) presenta característiques de resposta prometedores front el plom i, per aquest motiu, en aquest treball es va decidir optimitzar la composició de la membrana per tal d'intentar millorar els paràmetres de resposta descrits en la bibliografia.<sup>26</sup>



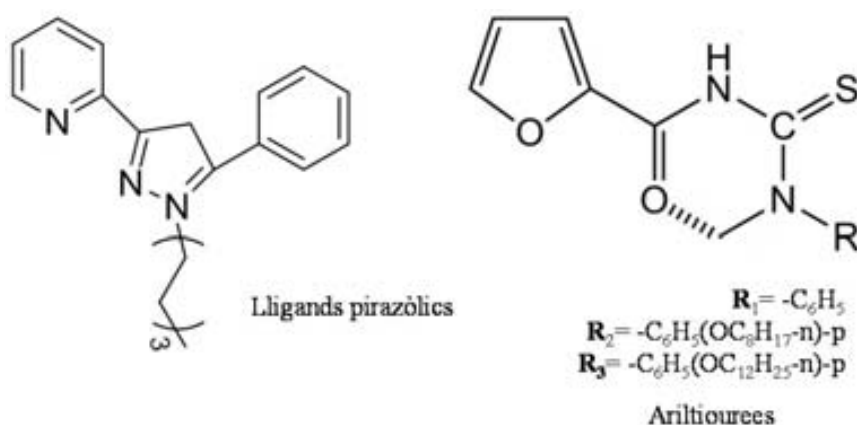
**Figura 5.7.**  
Exemple de compost  
organofosforat emprat  
com a ionòfor selectiu a  
plom.

<sup>24</sup> Lerchi, M.; Bakker, E.; Rusterholz, B.; *et al.*; *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 1534.

<sup>25</sup> Anticó, E.; Lerchi, M.; Rusterholz, B.; *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 388, 327.

<sup>26</sup> Xu, D.; Katsu, T.; *Talanta*, **2000**, 51, 365.

direcció Així mateix, el grup ha esmerçat també grans esforços en la recerca de nous ionòfors de metalls pesants en col·laboració amb diferents grups d'investigació tant nacionals como internacionals. Així, es van avaluar diferents lligands pirazòlics (1-(5-fenil-3-(2-piridil)pirazol-1-il)-3,6,9-trioxodecà) sintetitzats a la Unitat de Química Inorgànica de la UAB<sup>27</sup> per a la determinació de metalls pesants entre ells el plom, el coure, etc. Aquests compostos presentaven una limitada selectivitat vers el plom. També es van sintetitzar en col·laboració professors L. Pérez y E. Otazo de la Universidad de la Habana i S. Miltsov de la Universidad de San Petersburg, un conjunt d'ionòfors derivats d'ariltiourees amb acceptable selectivitat envers diferents ions metàl·lics, entre ells el plom (veure Figura 5.8.).<sup>28, 29</sup>



**Figura 5.8.**  
Exemple d'ionòfors  
sinteritzats per al  
Grup de Recerca.

Finalment, un altre tipus d'aproximació seria la utilització dels polímers d'impresió iònica (IPPs- *Ion Imprinted Polymers*). Aquests són materials polimèrics que es dissenyen per a què estableixin interaccions estereoquímiques amb l'analit d'interès de manera similar als anticossos naturals. Aquests es preparen fent créixer un polímer reticular al voltant de l'analit que després s'extreu del polímer.<sup>30</sup>

<sup>27</sup> Pavia, H.; Caracterització i avaluació de lligands pirazòlics en el desenvolupament de sensors potenciomètrics de metalls pesants. Treball de recerca, UAB, Bellaterra, Espanya, **2003**.

<sup>28</sup> Otazo-Sánchez, E.; Pérez-Marín, L.; Estévez-Hernández; *et al.*; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2001**, 2 (11), 2211.

<sup>29</sup> Pérez-Marín, M.; López-Valdivia, H.; Avila-Pérez, P.; *et al.*; *The Analyst*, **2001**, 126 (4), 501.

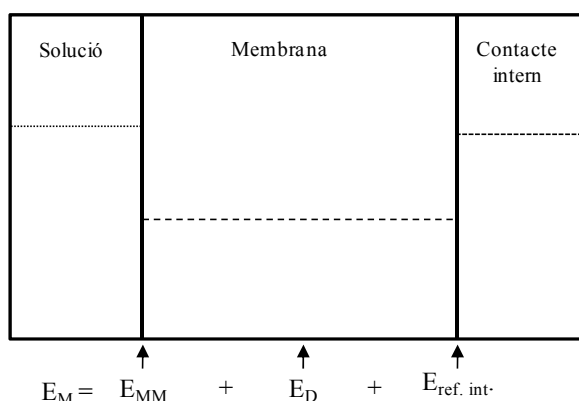
<sup>30</sup> Rao, T.P.; Kala, R.; Daniel, S.; *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 578, 105.

### 5.1.1.3 Mesures potenciomètriques

Les mesures potenciomètriques es duen a terme en una cel·la electroquímica composta per dos elèctrodes on l'ESI conforma una semicel·la i l'elèctrode de referència l'altra semicel·la.<sup>31</sup> Ambdós elèctrodes estan submergits a la mateixa dissolució.

El mecanisme de resposta d'un ESI es basa en la variació del potencial entre la superfície de la membrana i la dissolució degut a la interacció entre l'analít i l'element de reconeixement que es troba dintre de la membrana. Aquest fet fa aparèixer un potencial estable, el potencial de membrana ( $E_M$ ), que depèn de la càrrega del ió implicat i de la seva activitat en la dissolució. Per tant, la membrana és responsable tant del reconeixement selectiu com de la transformació del potencial de membrana generat en un senyal elèctric mesurable, és a dir, l'element de reconeixement i la generació del senyal estan integrats en un únic element.

Als models clàssics (models d'equilibri total), el potencial elèctric ( $E_M$ ) d'un ESI (veure figura 5.9.) és la suma del potencial en la interfase entre la mostra i la membrana selectiva ( $E_{MM}$ ), del potencial de difusió ( $E_D$ ) dins de la membrana i del potencial de referència interna ( $E_{ref. int.}$ ).<sup>6</sup>



**Figura 5.9.**  
Perfil del potencial elèctric assumint els models d'equilibri total.

S'assumeix que el potencial de referència intern és constant. Les evidències trobades indiquen que en referències internes sòlides, el parell format per  $O_2/H_2O$  és el responsable del potencial intern de referència entre el transductor i la membrana de PVC (permeable tant a l'aigua com a

<sup>31</sup> Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; *Electrochemical Methods*; John Wiley & Sons, New York, 1980.

l'oxigen).<sup>32,33</sup> El potencial de referència intern es mantindrà constant sempre i quan la composició del medi i la temperatura no variïn.

Eisenman va proposar una equació idealitzant el potencial dels ESIs, tot assumint que  $E_D=0$ . Més tard, Nikolskii va estendre l'equació d'Eisenman assumint  $E_D \neq 0$ . Per tal de poder emprar les anteriors equacions semi-empíriques, la IUPAC va unir i estendre les equacions d'aquests investigadors en una equació general per a tots els ESIs. A aquesta equació, que és una ampliació de l'equació de Nernst, se la coneix avui en dia com a equació de Nikolskii-Eisenman (5.2.) i és la més comunament emprada.<sup>28</sup>

$$E_M = k + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \log(a_i + K_{i,j}^{pot} \cdot a_j^{z_i/z_j}) \quad (5.2)$$

On  $a_j$  i  $z_j$  són l'activitat i la càrrega del ió interferent i  $K_{i,j}^{pot}$  és el coeficient de selectivitat potenciomètrica de l'espècie  $i$  en relació a l'espècie  $j$ .

## 5.1.2 Dels macroelèctrodes als microelèctrodes: Evolució històrica dels transductors "all-solid-state" potenciomètrics

Al següent apartat es pretén donar una visió general de l'evolució dels sensors potenciomètrics des dels seus inicis fins a l'actualitat, citant algunes de les estratègies que s'han emprat per a solucionar els problemes que han anat sorgint.

### 5.1.2.1 Dels elèctrodes amb referència interna líquida als de contactes sòlids. Interfase transductor/membrana.

A les primeres configuracions, la membrana era un dissolvent orgànic situat entre dues fases aquoses (l'electròlit intern i la dissolució de mostra) i suportada sobre una membrana fina i porosa de cel·lulosa o de vidre (veure figura 5.10.A.). L'eliminació d'aquesta dissolució interna confereix robustesa i versatilitat ampliant el camp d'aplicació, a més de ser el primer pas cap a la miniaturització d'aquest sensors potenciomètrics.

<sup>32</sup> Barquero, E.J.; *Disseny, construcció i avaluació d'analitzadors per a la monitorització ambiental*. Tesis doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, **2001**.

<sup>33</sup> Lindford, T.; Ivaska, A.; *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 4387.



Per tal d'obtenir ESIs de contacte sòlid amb un potencial estable és necessari que aquest tingui una transducció iònica a electrònica suficientment ràpida i reversible en estat sòlid sense contribució de reaccions paràsites.<sup>6</sup> Precisament trobar un material sòlid amb aquestes característiques ha estat, i continua sent, un gran repte. Un altre problema que presenten aquests contactes sòlids és la manca d'adherència de la membrana sobre el suport transductor.

La recerca i desenvolupament de suports conductors sòlids va començar a principis del 1970 amb la invenció de l'elèctrode de fil recobert (*coated-wire electrode*, CWE).<sup>34</sup> La configuració CWE es considera el primer microelèctrode i el principal desavantatge d'aquest és la manca d'adherència de la membrana sobre el transductor metàl·lic (veure figura 5.10.B.).

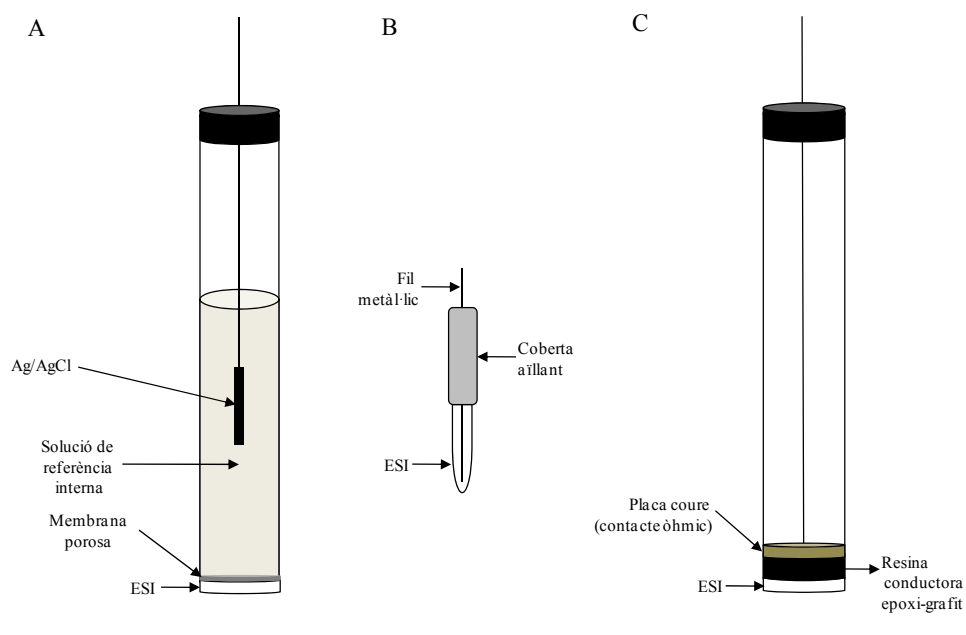
Un dels primers suports conductors sòlids que es van utilitzar amb èxit per a l'obtenció d'elèctrodes "*all-solid-state*" van ser els compòsits basats en grafit<sup>35,36</sup> (veure figura 5.10.C.). Tot i que la conductivitat d'aquest compòsit és purament electrònica, la gran adherència de la membrana sobre aquest material el fa molt adient com a transductor sòlid. Amb aquesta material, els sensors que s'obtenen són molt robustos, fàcils de construir amb qualsevol configuració i presenta un llarg temps de vida. Aquest compòsit ha estat àmpliament utilitzant. Els dispositius construïts amb una configuració de llapis els hi donem l'apel·latiu d'elèctrode convencional. Una estratègia semblant a aquesta consisteix en la utilització de compòsits de plata.

---

<sup>34</sup> Cattrall, R.W.; Freiser, H.; *Anal. Chem.*, **1971**, 43, 1905.

<sup>31</sup> Alegret S.; Alonso, J.; Bartrolí, J.; *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, **1984**, 164, 147.

<sup>32</sup> Alegret, S.; Alonso, J.; Bartrolí, J.; *et al.*; *Anal. Lett.*, **1985**, 18, 2291.



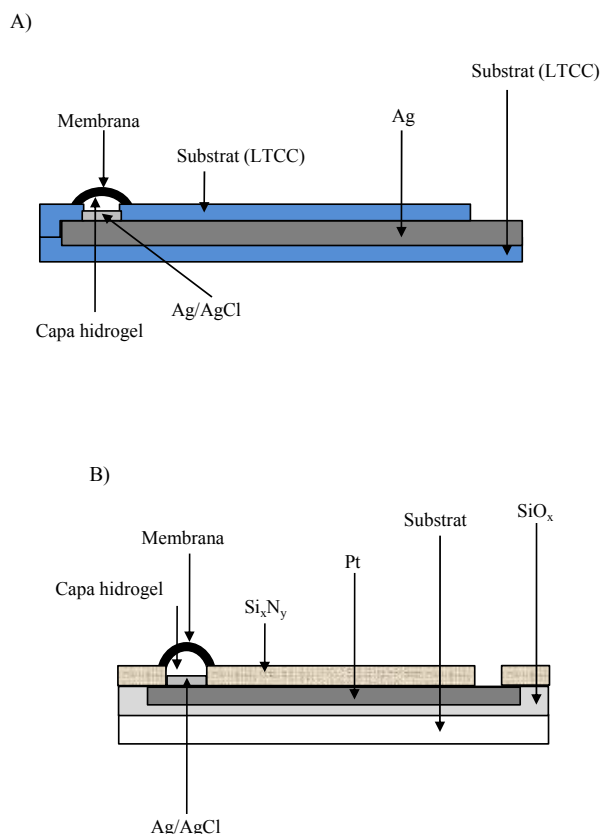
**Figura 5.10.**  
Representació  
esquemàtica de sensors  
potenciomètrics. **A)**  
Elèctrode amb  
dissolució de referència  
interna, **B)** Elèctrode de  
fil recobert, **C)**  
Elèctrode amb contacte  
sòlid d'epoxi-grafit.

Un dels primers transductors metàl·lics emprats va ser la plata metàl·lica. L'adherència de la membrana sobre aquest transductor metàl·lic és insuficient pel que s'anoditza la superfície, per tal de tenir  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ <sup>37</sup>, on la membrana presenta una millor adherència. Tot i així, el procés de transferència de càrrega entre la membrana i el transductor continua essent deficient. Per tal de millorar el procés de transferència s'opta per la configuració  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{hidrogel}/\text{membrana}$ . A un hidrogel, com per exemple el poliHEMA (poli(2-hidroxietil de metacrilat), s'incorpora un electròlit intern, millorant així considerablement el procés de transferència de càrrega. No obstant, aquesta configuració té limitacions derivades de la captació/alliberació de l'aigua per la capa d'hidrogel.<sup>38,39</sup> A la figura 5.11. es mostra una vista transversal d'aquesta estratègia en dispositius construïts amb diferents tecnologies de microfabricació.

<sup>37</sup> Chudy, M.; Dybko, A.; Wroblewski, W.; *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 429, 34.

<sup>38</sup> Wygladacz, K.; Malinowska, J.; Jazwinski, J.; *et al.*; *Sens. Actuator B-Chem*, **2002**, 83, 109.

<sup>39</sup> Bobacka, J.; *Electroanalysis*, **2006**, 18, 7.



**Figura 5.11.**

Vista transversal de contactes sòlids on s'empra l'estratègia Ag/AgCl/hidrogel utilitzant **A)** la tecnologia LTCC i **B)** la tecnologia del silici.

També s'ha descrit la introducció de capes de polímers conductors entre la membrana i el transductor per tal de millorar la transferència de càrrega. Els polímers conductors estan caracteritzats per tenir propietats redox i intercanviadores d'ions. Els més habituals estan basats en polipirrols, politiofens (poli(3-octiltiofè, POT; poli(3,4-etilendioxitiofè, PEDOT) i polianilines (PANI). No obstant, els polímers conductors tenen alguns inconvenients ja que molts són fotosensibles i/o sensibles a variacions del CO<sub>2</sub> i del pH del medi.<sup>40</sup>

D'altra banda, els problemes relacionats amb la manca d'adherència de la membrana sobre la superfície del transductor s'han intentat solucionar seguint estratègies com la substitució de la matriu de PVC, habitualment utilitzada en els ESIs, per polisiloxans, poliuretans o polímers d'acrilat. Una altre estratègia és la silanització de la superfície prèvia a la deposició de les membranes.<sup>41, 42, 43</sup>

<sup>40</sup> Bobacka, J.; Ivaska, A.; Lewwnstam, A.; *Chem. Rev.*, **2008**, 108 (2), 329.

<sup>41</sup> Artigas, J.; Beltran, A.; Jiménez, C.; *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 426, 3.

<sup>42</sup> Beltran, A.; Artigas, J.; Jiménez, C.; *et al.*; *Electroanalysis*, **2002**, 14 (2), 214.

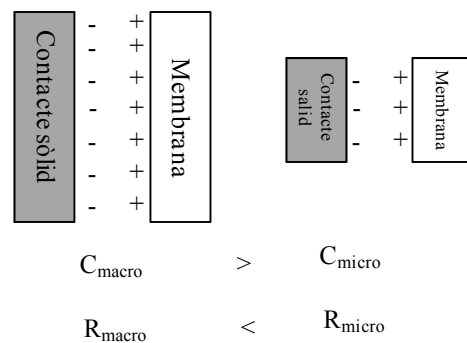
<sup>43</sup> Puig-Lleixà, C.; Jiménez, C.; Alonso, J.; *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 389, 179.

### 5.1.2.2 Procés de transducció ió-electró en macro i microelèctrodes

Els requeriments que s'esperen d'un transductor són que proporcioni bones característiques analítiques, que tingui durabilitat mecànica i un temps de vida elevat. A més, també s'ha de considerar el procés de fabricació i el cost del sensor. Trobar el material que compleixi tots els requisits per a ser un bon transductor iònic/electrònic per a totes les aplicacions és realment un gran repte.

Teòricament en potencimetria, per contra del que succeeix en les tècniques voltamperomètriques, la resposta no depèn de l'àrea de l'elèctrode de treball. No obstant, a mesura que disminueix l'àrea de contacte entre el transductor i la membrana s'incrementen els problemes relacionats amb els processos de transferència de càrrega i d'adhesió de la membrana. Un altre problema que es deriva de la seva miniaturització és que la membrana perd més ràpidament les seves característiques de resposta degut a l'exsudació de l'ionòfor en un àrea petita de treball. En part, aquests problemes s'han solucionat unint químicament l'ionòfor al polímer/suport.

D'altra banda, per tal d'entendre algunes diferències entre el comportament dels macroelèctrodes i els microelèctrodes, s'han de fer algunes reflexions sobre el procés de transducció ió-electró. Imaginem un contacte sòlid amb una membrana depositada a sobre (veure Figura 5.12.).



**Figura 5.12.**  
Representació esquemàtica de la capacítància de la doble capa en funció de l'àrea de contacte entre la membrana i el contacte sòlid.

Entre el contacte sòlid i la membrana s'estableix una doble capa elèctrica, formant un condensador amb una capacítància ( $C$ ). Així, per un corrent donat ( $i$ ) hi haurà un canvi en el potencial ( $E$ ) de l'elèctrode amb el temps ( $t$ ) donat per l'expressió (5.3):<sup>37</sup>

$$\frac{\Delta E_C}{\Delta t} = \frac{i}{C} \quad (5.3)$$

D'altra banda, la resistència ( $R$ ) dels elèctrodes generarà una deriva constant del potencial donada per l'expressió (5.4):

$$\Delta E_R = i \cdot R \quad (5.4)$$

En mesures potenciomètriques, la corrent d'entrada ( $i$ ) del voltímetre d'alta impedància és tant petita que els valors ( $\Delta E_C/\Delta t$ ) i  $\Delta E_R$  es poden negligir.

Als elèctrodes miniaturitzats disminueix  $C$  i augmenta  $R$  (en general, a menor àrea, major resistència), donant lloc a una menor estabilitat del potencial. Hi ha diverses estratègies per a disminuir la resistència dels microelèctrodes. La primera estratègia consisteix en utilitzar membranes que continguin un additiu iònic, ja que aquest redueix la resistència de les membranes i permet una major mobilitat dels ions dins de la fase orgànica.<sup>44</sup> No obstant, com ja s'ha comentat en anterioritat, l'additiu pot modificar el patró de selectivitat dels ESIs portant en algunes ocasions a característiques de resposta indesitjades.

Una altra estratègia per a estabilitzar els potencials en microelèctrodes consisteix en augmentar l'àrea de contacte entre la membrana i el transductor ja que, d'aquesta forma, s'incrementa la capacítància de la doble capa. Bühlman *et al.* han utilitzat nanoestructures macroporoses de carbó, que tot i no tenir un mecanisme definit de transducció ió/electró, fan que la interfase sigui menys polaritzable.<sup>45</sup> Estudis similars s'han realitzat amb sílicona porosa<sup>46</sup> i nanotubs de carbó *single-walled*<sup>47</sup>. En tots aquests estudis la membrana conté additiu iònic la qual cosa ajuda considerablement a disminuir la seva resistència.

Una altra alternativa econòmica, ràpida i perfectament compatible amb la tecnologia de microfabriació emprada en aquest treball (LTCC), per tal d'augmentar de forma senzilla l'àrea de contacte entre la membrana i el transductor, podria consistir en l'electrodeposició de coure sobre el suport conductor. L'electrodeposició d'aquest metall en unes condicions determinades permet obtenir superfícies de contacte amb diferents morfologies.<sup>48, 49, 50</sup> Així, la generació de nanograns de coure sobre la

---

<sup>44</sup> Thomas, R.C.; Simon, W.; Oehme, M.; *Nature*, **1975**, 258, 754.

<sup>45</sup> Lai, C.-Z.; Fierke, A.F.; Stein, A.; *et al.*; *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 4621.

<sup>46</sup> Zhu, Z.; Zhang, J.; Zhu, J.; Lu, W.; *et al.*; *IEEE Sensors J.*, **2007**, 7, 38.

<sup>47</sup> Crespo, G.A.; Macho, S.; Rius, F.X.; *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 1316.

<sup>48</sup> Shin, H.-C.; Dong, J.; Liu, M.; *Advanced Materials*, **2003**, 15(19), 1610.

<sup>49</sup> Nikolic, N.D.; Pavlovic, L.J.; Krstic, S.B.; *et al.*; *Chemical Engineering Science*, **2008**, 63, 2824.

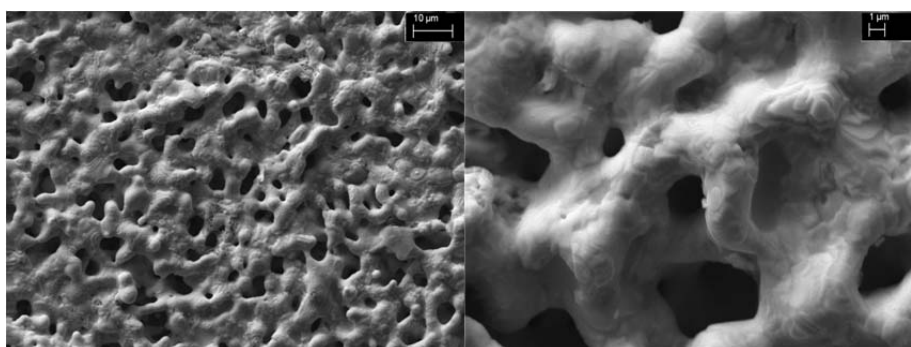
superfície del transductor ens permetria augmentar l'àrea de contacte entre la membrana i el transductor, augmentant l'estabilitat del potencial, i l'adhesió de les membranes potenciomètriques.

A part de la morfologia del transductor, hi ha altres factors, com ara la composició superficial, que poden influir en la resposta dels sensors. Així, per tal d'intentar entendre el comportament de les membranes depositades sobre els diferents transductors, serà d'utilitat analitzar les característiques superficials d'aquests.

### 5.1.3. Caracterització superficial de transductors potenciomètrics: Tècniques emprades.

En aquest treball s'han utilitzat diferents tècniques de caracterització superficial per tal d'intentar relacionar les observacions realitzades als transductors amb els comportaments experimentals observats. Així, a continuació es descriuran breument les tècniques emprades en aquest treball amb els seus trets principals.

- **Tècnica SEM** (*Scanning Electron Microscopy*): Aquesta tècnica utilitza electrons per tal de formar una imatge d'una superfície conductora. Les imatges proporcionades per aquesta tècnica tenen una elevada resolució, la qual cosa significa que característiques espacials molt pròximes entre si poden ser examinades amb una gran ampliació. A la figura 5.13 es mostren exemples d'imatges obtingudes amb aquesta tècnica.



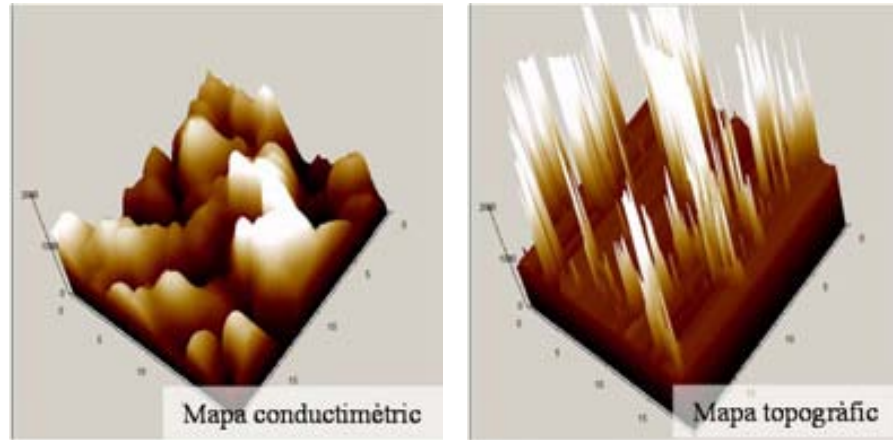
**Figura 5.13.**  
Exemple del tipus  
d'imatge  
superficial que  
s'obté amb la  
tècnica SEM.

- **Tècnica AFM** (*Atomic Force Microscopy*): Aquesta tècnica és un tipus de microscopia de sonda d'alta resolució. Ens permet realitzar

<sup>50</sup> Nikolic, N.D.; Popov, K.I.; Pavlovic, L.J.; *et al.*; *Sensors*, **2007**, 7,1.

anàlisis topogràfics i conductimètrics de superfícies (veure figura 5.14.) amb una resolució de l'ordre de nanograns.

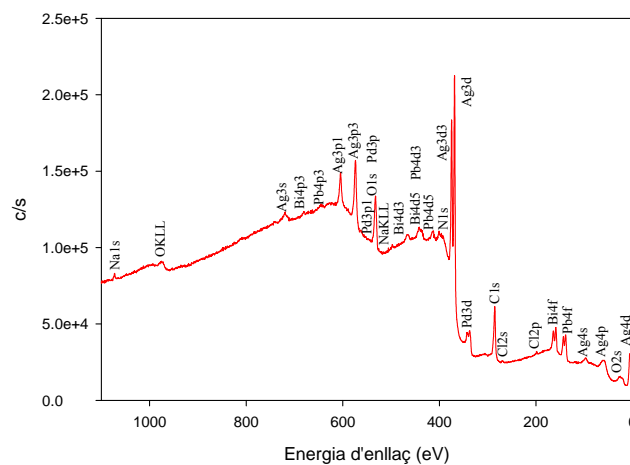
**Figura 5.14.**  
Exemple del tipus d'imatge que s'obté amb la tècnica AFM.



- **Tècnica XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy):** Aquesta tècnica també es coneix amb el nom de ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) i és útil per a l'anàlisi de la composició de superfícies. La mostra s'irradia amb raig-X monoenergètics, causant que els fotoelectrons de la superfície siguin emesos. De l'energia d'enllaç i de la intensitat dels pics dels fotoelectrons, es pot identificar l'element químic i determinar l'estat i la quantitat amb la que es troba present a la superfície. A la figura 5.15 es mostra un exemple de gràfic i del tipus d'informació que es pot obtenir amb aquesta tècnica.

**Figura 5.15.**  
Exemple del tipus gràfic i informació que proporciona la tècnica XPS. Composició (%) i posició dels principals pics:

- Ag (33.3 %):  
368.23 eV
- Pb (3.1 %):  
1) 139.14 eV  
2) 144 eV



Tant els avenços socials, creadors d'una major consciència sobre l'efecte dels contaminants als éssers vius, com els avenços tècnics, que han permès

abordar els problemes d'obtenció d'informació ambientals amb mètodes instrumentals cada vegada més amplis i sofisticats, han facilitat el desenvolupament d'un nou abordatge per extreure informació basada en els denominats sistemes analítics de cribatge. Aquests sistemes, tot i no ser capaços de proporcionar una informació tan acurada com les tècniques de referència, aporten altres avantatges més en sintonia amb les necessitats d'informació plantejades per la societat actual. Les principals avantatges d'aquests sistemes són el gran volum d'informació que poden proporcionar pràcticament en temps real tot emprant tècniques instrumentals que no necessiten mà d'obra especialitzada ni ambients controlats. A més, la possibilitat de miniaturitzar aquests dispositius els fa portables, la qual cosa permet prendre mesures *in situ* amb facilitat. Per tant, poder obtenir informació amb aquestes característiques permetria adoptar les mesures correctives pertinents amb un temps menor, limitant l'exposició de la població en cas de fugues o minimitzant les pèrdues en cas d'errors en processos industrials.

Així, en aquest capítol es pretén mostrar els treballs realitzats per al desenvolupament de sistemes de cribatge amb detecció potenciomètrica que puguin ser aplicats per a la determinació de plom en aigües destinades al consum humà (§ 3) o en extractes de sòls contaminats per metalls pesants (§ 4).

Els sensors potenciomètrics ja han demostrat la seva validesa en nombroses aplicacions mediambientals. No obstant, per tal que sigui possible assolir l'objectiu fixat és imprescindible tenir unes membranes selectives a ions que compleixin una sèrie de requisits: bona sensibilitat, baix límit de detecció, poca influència d'altres ions interferents, temps de resposta curt, temps de vida llarg, etc. Obtenir unes membranes que compleixin tots aquests requisits és un gran repte que encara avui en dia no s'ha assolit per a molts ions. Així, per obtenir sensors a l'ió plom, en aquest treball es formularan noves membranes selectives modificant diferents variables de la seva composició tant emprant ionòfors comercials com sinteritzats al Grup de Recerca. També s'empraran altres membranes ja descrites en la bibliografia o emprades prèviament al grup.

Pel que fa als sistemes de cribatge es poden dissenyar tant per a realitzar mesures discretes com, en un estadi de major sofisticació, per mesures (semi)continues automatitzades mitjançant sistemes de flux continu.

En general, el muntatge experimental per a les mesures discretes en condicions *batch* és més econòmic i senzill que l'emprat per als sistemes de



flux. A més, un procediment de mesura senzill, com és l'addició estàndard, ens permet determinar la concentració de l'analit d'interès en mostres reals complexes. Un inconvenient que presenten les membranes sensores en mostres reals és el seu enverinament, fet que ocasiona una pèrdua sobtada de les seves característiques de resposta. Amb les avantatges que proporcionen les tecnologies de microfabricació actuals -construcció reproducible i en massa i a un baix cost- es pot plantejar fer servir aquests sensors com d'un sol ús, minimitzant l'efecte d'enverinament de la membrana.

Aconseguir aquests sensors miniaturitzats passa, entre d'altres, per l'obtenció de suports conductors sòlids que actuïn com a transductors potenciomètrics tot oferint característiques analítiques satisfactòries, amb durabilitat mecànica i econòmics. El procés d'obtenció d'aquests nous transductors han de ser compatibles, a ser possible, amb la tecnologia de microfabricació del sensor en general. Obtenir un transductor amb aquestes característiques no és trivial. Així, en aquest treball s'avaluaran diferents materials transductors que puguin ser utilitzats en sensors miniaturitzats, emprant bàsicament la tecnologia LTCC. S'avaluarà la influència de la morfologia, conductivitat i composició superficial del transductor i la seva influència en la resposta analítica obtinguda.

Si es vol realitzar mesures (semi)continues és necessari interconnectar diferents etapes del procediment analític (presa de mostra, preconcentració/eliminació d'interferents, mesura, etc.). Aquestes etapes es poden integrar amb facilitat mitjançant els sistemes de flux continu, obtenint-se així sistemes automàtics d'anàlisi (analitzadors). Aquests, tot i les avantatges que proporcionen, no són capaços de complir alguns dels requisits exigits, com ara un baix consum de reactius i portabilitat. En aquest sentit, les tecnologies de microfabricació són una eina que podria permetre miniaturitzar els sistemes de flux continu minimitzant els inconvenients que presenten els seus equivalents a escala macro. En concret, una de les fites que es pretén en aquest capítol és l'escalat de l'analitzador al ió plom prèviament desenvolupat al Grup de Recerca, l'AQUAMET.<sup>51</sup>

Ara bé, per aconseguir l'escalat d'aquest analitzador s'han d'optimitzar tots els elements constitutius. Entre d'altres, la cel·la de mesura s'ha d'integrar amb facilitat a la plataforma microfluidica. Aquesta, al mateix temps, ha

---

<sup>51</sup> Fonseca, O.; *Desarrollo de una analizador automático para la determinación del ión plomo en muestras medioambientales*. Tesis doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, 2003.

d'incorporar monolíticament o modularment tota la electrònica de generació i tractament del senyal associat a aquest tipus de detectors. Així, en aquest treball s'avaluaran diferents configuracions de cel·la que compleixin aquests requisits.

D'altra banda i donat que els nivells de concentració de plom en mostres reals resta per sota del límit de detecció de la majoria de sensors potenciomètrics, serà necessari integrar també en la plataforma microfluídica una etapa de preconcentració, ja sigui utilitzant la reducció electrolítica de l'ió o l'extracció en fase sòlida. En concret, en aquest capítol s'avaluarà aquesta última tècnica emprant columnes que s'integren monolíticament als microsistemes fabricats amb la tecnologia LTCC. Aquestes columnes ja incorporen en la seva pròpia estructura els filtres ( $\varnothing \sim 35\text{-}45 \mu\text{m}$ ) per a la retenció de la resina emprada en l'extracció en fase sòlida. Les característiques d'aquesta tècnica es poden trobar al capítol 3.

Finalment, cal comentar que els microanalitzadors que es desenvolupen estan basats principalment en la tecnologia LTCC. S'opta per aquesta tecnologia de microfabricació degut a què al Grup està implantada aquesta tecnologia i que possibilita la integració en una mateixa plataforma d'elements microfluídics i electrònics. Aquest fet permet compatibilitzar en un mateix dispositiu la mesura i el tractament de dades. Amb la tecnologia de polímers hi ha una major dificultat per a compatibilitzar la fluídica i la electrònica. A més, el procés de construcció de dispositius amb substrat polimèric no estava encara ben definit al Grup de Recerca (§ 1.3.1.2 i Annex E). En l'actualitat, algunes d'aquestes limitacions ja s'han superat.

## 5.2 OBJECTIUS

L'objectiu final d'aquest capítol és l'obtenció de sistemes de cribatge amb detecció potenciomètrica per a la determinació de plom en mostres mediambientals, ja siguin emprant mesures discretes en condicions *batch* o microsisemes de flux autònoms i automatitzats. Per assolir aquests propòsits s'avaluaran diferents estratègies, tot utilitzant diferents tecnologies de microfabricació (LTCC i polímers). Per assolir l'objectiu final primer s'ha d'abordar la realització d'un conjunt d'etapes prèvies que a continuació es detallen:

- Obtenció de noves membranes selectives a plom amb característiques de resposta adients i econòmicament accessibles, avaluant diferents ionòfors tant comercials com sintetitzats al Grup de Recerca.
- Avaluació i caracterització de transductors sòlids obtinguts emprant diferents tecnologies de microfabricació, principalment LTCC.
- Optimització de la configuració de la cel·la de detecció en plataformes de microfluídiques.
- Validació dels sistemes de cribatge desenvolupats en mostres reals (fracció bioextraïble i bioaccessible de sòls contaminats per metalls pesats). Aquests sistemes estaran dissenyats per a ser emprats en:
  - Mesures discretes en condicions *batch*: elèctrodes miniaturitzats amb tecnologia de polímers.
  - Mesures amb sistemes de flux en continu: microsisemes de flux amb preconcentració *on line* basat en la tecnologia LTCC.

## 5.3. EXPERIMENTAL

### 5.3.1 Materials i reactius

#### 5.3.1.1. Materials i reactius per a la construcció dels dispositius

Per a la fabricació dels diferents dispositius basats en la tecnologia LTCC s'han utilitzat ceràmiques verdes subministrades per DuPont (951) i per Heraeus (HL-2000). Les pastes serigràfiques utilitzades han estat les següents: interna de Ag (6142D de DuPont i TC0307 de Heraeus), soldable de Ag (6146 de DuPont i TC0306 de Heraeus), per a l' emplenament de vies basada en Ag (6141 de DuPont i TC0308 de Heraeus) i dielèctrica (9615 de DuPont). En algunes ocasions s'ha emprat plaques de metacrilat de 3 mm de gruix.

Per a la construcció d'elèctrodes planars basats en substrat polimèrics, s'ha utilitzat fulles de COC (*Cyclic Olefin Copolymer*) amb diferents temperatures de transició vítria (T<sub>g</sub>: 130° C i 75-78°C- TOPAS). La pasta serigràfica conductora basada en grafit emprada ha estat la ELECTRODAG PF-407A (Acheson). Per tal d'assegurar el contacte elèctric amb l'exterior s'ha emprat un pegament d'epoxi conductor (Circuit Works).

Per a la modificació de la superfície del transductor mitjançant l'electrodeposició de coure s'ha emprat una dissolució de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Panreac).

Per a la preparació de la pasta conductora d'epoxi-grafit s'ha usat grafit en pols d'una mida de partícula inferior a 50 µm (Merck), resina epoxi Araldit M (Ciba Geigy) i enduridor HR (Ciba Geigy).

Els materials i reactius per a la construcció d'elèctrodes convencionals d'epoxi-grafit es poden trobar descrits en treballs previs del Grup de Recerca.<sup>28</sup>

#### 5.3.1.2. Reactius per a la preparació de les membranes

En la preparació dels ESIs de plom s'han usat tant ionòfors sinteritzats i/o caracteritzats en el propi Grup de Recerca com comercials. Així s'ha utilitzat el Pirofosfat de Tetrabenzil (TBPP) de la casa comercial Fluka. Els ionòfors comercials emprats han estat el N, N, N', N'-

tetradodecildioxactonaditiomida, conegut com a ETH 5435 (Fluka) i el tert-butilcalix[4]arè-tetrakis(N,N-dimetiltioacetamida), conegut com Pb IV (Fluka) amb una estructura similar a la que es pot veure a la figura 5.4.B. L'ionòfor sinteritzat en el Grup de Recerca està basat en ariltiourees (veure a la figura 5.8).

Com a plastificants per a les membranes s'han avaluat el sebacat de dibutil (DBS), el 2-nitrofenil octil èter (2-NPOE), el ftalat de dibutil (DBP), el sebacat de bis-(2-etilhexil) (DOS), el fosfat de tris-(2-etilhexil) (TEHP), el 2-nitrodifenil èter (2-NDPE) i el adipat de bis(1-butilpentil) (BBPA). Com a suport polimèric s'ha utilitzat PVC d'alt pes molecular. Tots aquests reactius són de la casa comercial Fluka.

En cas de ser necessari l'ús d'additiu catiònic, s'han utilitzat el tetrakis-p-clorofenilborat de potassi (KTPClPB) proveït per Fluka o el dodecil sulfat de sodi (NaDS) de la casa comercial Sigma-Aldrich.

Per a l'homogeneïtzació dels diferents components de les membranes abans de la seva deposició s'usa tetrahidrofurà (THF) d'alta puresa proporcionat per Panreac, Fluka o Sigma Aldrich.

### 5.3.1.3 Reactius per a la preparació de les dissolucions

A la taula 5.1. es mostren els reactius emprats per a la preparació de les dissolucions usades per tal d'avaluar les característiques de resposta dels diferents còctels sensors.

**Taula 5.1.**

Reactius necessaris per a la preparació de les dissolucions de treball.

Reactiu	Casa comercial	Reactiu	Casa comercial
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fluka	KNO <sub>3</sub>	Merck
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Merck	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Panreac
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Probus	NaOH	Panreac
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fluka	HNO <sub>3</sub>	Panreac
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fluka	Mg(OOCCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fluka
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Panreac	CH <sub>3</sub> COOH glacial	Panreac
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Backer Analyzed	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	Sigma
NaNO <sub>3</sub>	Panreac	Na <sub>2</sub> (EDTA)	Panreac
		KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Fluka

Totes les dissolucions patró o *stock* han estat preparades per pesada i dilució en aigua Milli-Q.

En tots els casos, els reactius usats són de qualitat proanàlisi o superior.

Per als micro sistemes de mesura amb preconcentració *on line* s'empra la resina quelatant Chelex-100 200-400 mesh (Fluka). Per a l'activació d'aquesta s'ha emprat HNO<sub>3</sub> 65% (Panreac).

### 5.3.2 Metodologies de fabricació de dispositius

En aquest apartat es pretén mostrar una visió de les diferents tecnologies i metodologies emprades en la fabricació tan dels sensors potenciomètrics per a mesures discretes en condicions *batch* com dels micro sistemes. En aquest es descriu amb detall les estructures (capes i motius serigràfics) que els componen.

Els procediments de fabricació emprats han estat desenvolupats a partir de les tecnologies LTCC, de polímers i de compòsits ja implantades en el Grup de Recerca (veure Annex E).

#### 5.3.2.1 Elèctrodes de configuració convencional (o *bulk*) cilíndrica o planar per a mesures discretes

La metodologia de construcció dels elèctrodes convencionals (*bulk*) cilíndrics d'epoxi-grafit es pot trobar descrita en altres treballs del Grup de Recerca.<sup>28</sup>

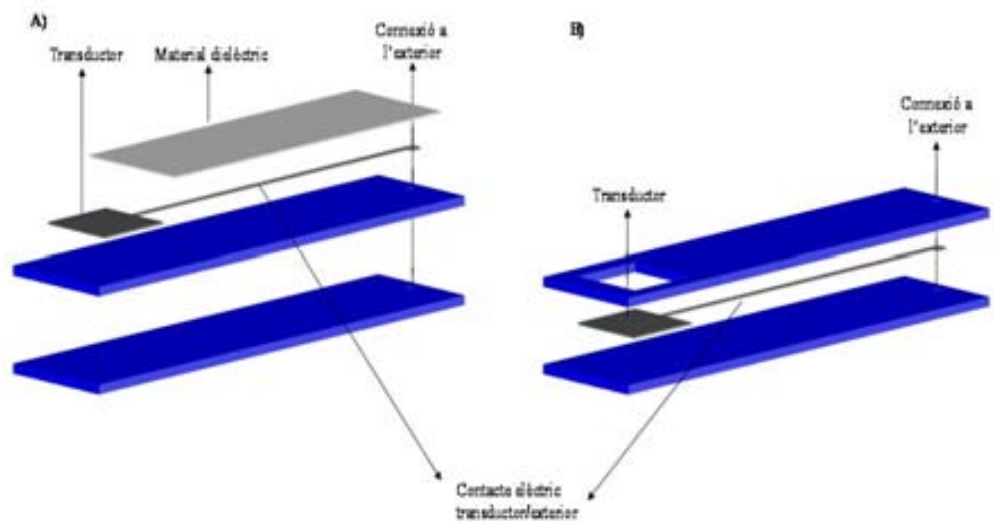
Durant aquests treball s'han emprat dues configuracions d'elèctrodes planars per a mesures discretes en condicions *batch*, fabricats amb la tecnologia LTCC i amb la de polímers.

A la figura 5.16. només es mostren les capes amb alguna funcionalitat diferent a la de donar rigidesa als dispositius basats en substrats ceràmics. En aquests elèctrodes es serigrafia amb una pasta de plata, generalment pasta soldable de DuPont, el transductor i la pista conductora que uneix aquest amb el punt de connexionat. Un cop aquesta capa conductora s'ha assecat es serigrafia a sobre una capa dielèctrica (configuració A), o es cobreix amb una segona capa de ceràmica (configuració B). La funció de totes dues capes és aïllar la zona de transducció de la connexió exterior.

S'han construït elèctrodes de configuració planar convencional utilitzant ceràmiques procedents de diferents cases comercials i pastes serigràfiques

de diferents tipus. També s'han construït elèctrodes amb diferent àrea de transductor exposada per a la deposició de la membrana. En cas de ser necessari, també s'ha modificat la superfície del transductor abans de realitzar la deposició de la membrana.

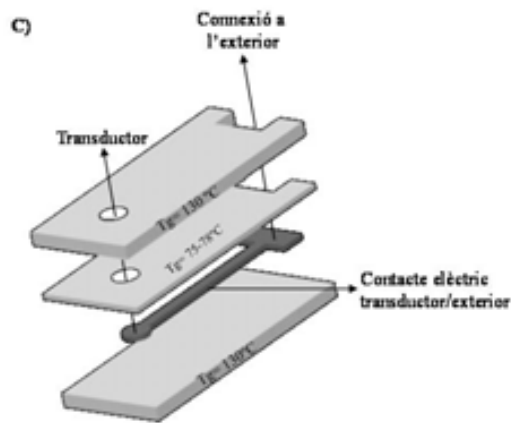
Finalment, també s'han construït elèctrodes planars amb la tecnologia de polímers (configuració C). Aquests elèctrodes estan formats per fulles de polímer amb diferent Tg. La de menor Tg actua com a segellant entre les diferents capes del dispositiu.



**Figura 5.16.**

A) i B) Diferents capes que configuren els elèctrodes planars basats en la tecnologia LTCC per a mesures discretes.

C) Diferents capes que configuren els elèctrodes planars basats amb la tecnologia dels polímers.



- **Modificació superficial del transductor metàl·lic mitjançant l'electrodeposició de coure**

Per tal de modificar la superfície exposada del transductor d'alguns dels dispositius fabricats es va procedir a fer una electrodeposició controlada de coure. L'esquema instrumental emprat es mostra a la figura 5.17.:



**Figura 5.17.**  
Esquema instrumental per a l'electrodeposició de coure sobre el transductor metàl·lic de plata.

La font d'alimentació (Blausonic) ens permet variar el voltatge aplicat i un multímetre (Fluke) tanca el circuit i ens dona el pas de corrent que es produeix entre la placa de coure i el dispositiu en qüestió. Modificant el voltatge i el temps en què aquest es aplicat ens permet variar la morfologia del coure electrodepositat.

### 5.3.2.2 Microsistemes de flux

Aquests sistemes integren la plataforma de microfluídica (el circuit hidràulic) i un sistema de detecció constituït per l'ESI i l'elèctrode de referència. Així mateix incorpora les pistes conductores per a la connexió dels elèctrodes integrats monolíticament a la plataforma amb el mil·livoltímetre d'alta impedància amb el qual es fan les mesures.

- **Plataformes de microfluídiques**

Una de les parts més importants dels microsistemes de flux és la plataforma de microfluídica on s'integren els diferents elements. En aquests tipus de microsistemes, l'homogeneïtzació/mescla dels líquida es porta a terme generant turbulències amb la utilització de canals en forma de serpenti

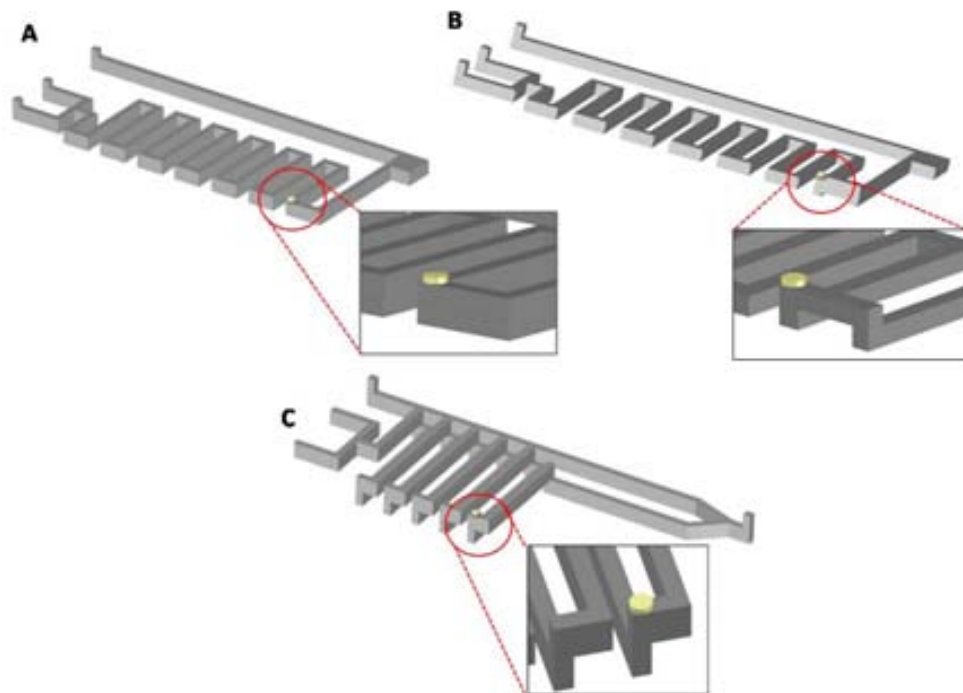


(veure annex B). A la figura 5.18. es mostren diversos tipus d'estructures de fluídica emprades per a la fabricació de la plataformes de microfluídica. Totes elles tenen el mateix volum mort. Els canals són rectangulars i tenen una relació amplada/gruix de 1 mm x 432 µm.

La configuració microfluídica tipus A és la més senzilla. Estaria constituïda per dues capes mecanitzades de la mateixa manera incorporant estructures de mescla tipus meandre en 2D.

La configuració microfluídica tipus B consta de 3 capes, 2 d'elles mecanitzades de forma similar al cas anterior. Tal com es pot veure, a la capa inferior hi ha una discontinuïtat en el circuit obligant als fluids a ascendir. Just en aquesta zona d'ascensió està situada la membrana (punt groc). Es suposa que aquest impacte frontal dels fluids (configuració *wall jet*)<sup>52</sup> amb la membrana pot fer reduir la capa de difusió de Nernst millorant així tant el temps de resposta com el límit de detecció.

Finalment, la configuració microfluídica tipus C consta de 4 capes i els líquids no només es mouen en horitzontal sinó que també ho fan en vertical, augmentant així el grau de mescla dels reactius (serpentí 3D). En aquest tipus d'entramat hidràulic, la membrana (punt groc) també estaria situada en una zona amb configuració *wall-jet*.



**Figura 5.18.**  
Representació de diferents tipus de circuits hidràulics encabits en micro sistemes de flux. El punt groc representa la posició on es troba la membrana.

<sup>52</sup>Barenblatt, G.I.; Chorin, A.J.; Prostokishin V.M.; *PNAS*, **2005**, 102(25), 8850.

### ▪ **Optimització de la configuració de la cel·la de detecció**

Durant aquest treball s'han estudiat diferents formes d'integrar els elements que conformen un sistema de detecció potenciomètric sobre plataformes de microfluídica. Pel que fa a l'elèctrode indicador s'ha estudiat tant el material emprat com a transductor com la configuració de la cel·la de detecció. Amb aquest fi, s'han dissenyat, fabricat i caracteritzat tres configuracions de cel·la de detecció per micro sistemes de flux anomenats tipus I, II i III.

#### ○ **Configuració de la cel·la de detecció tipus I**

A la figura 5.19. es mostra la representació esquemàtica de les diferents capes que componen aquest dispositiu i una fotografia d'aquest. Per la capa superior és per on es realitza l'entrada i la sortida dels fluids i és on es deposita la membrana. Tal i com es pot veure, sota d'aquesta capa hi ha serigrafiat el transductor i la connexió amb l'exterior. Al transductor hi ha una via ( $\varnothing = 500 \mu\text{m}$ ) que posarà en contacte la membrana amb el circuit hidràulic. En aquest tipus de micro sistema s'han avaluat transductors constituïts tant per plata serigrafiada com per plata serigrafiada amb coure electrodeposat a sobre. La modificació de la morfologia del transductor es du a terme de la mateixa forma que es fa en la modificació dels elèctrodes tipus *bulk*.

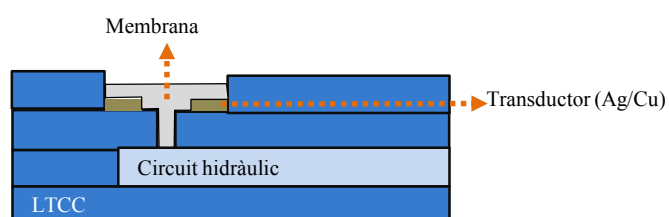
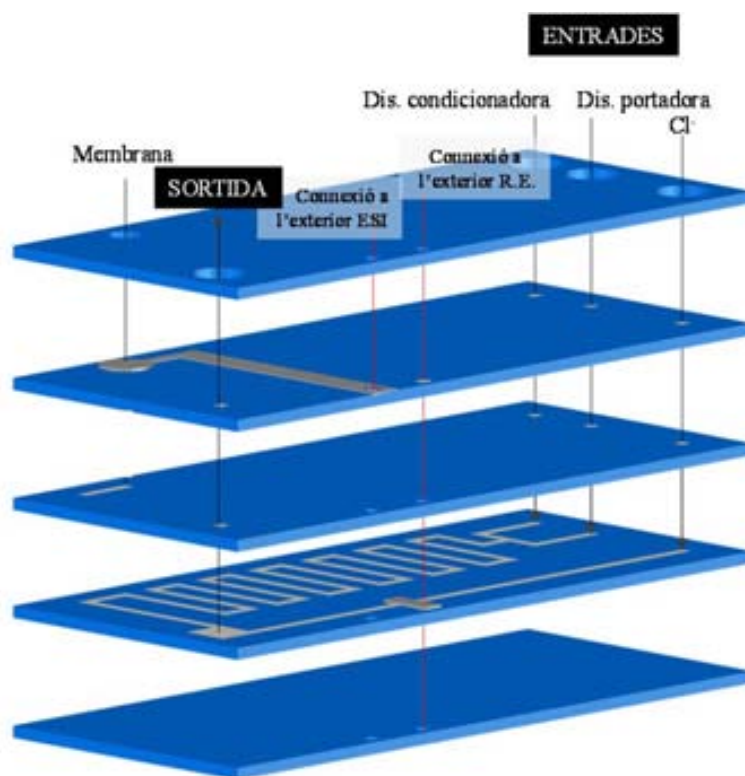
#### ○ **Configuració de la cel·la de detecció tipus II**

En aquest cas, varia la forma d'integració de l'elèctrode indicador el qual està situat en una peça auxiliar de metacrilat.

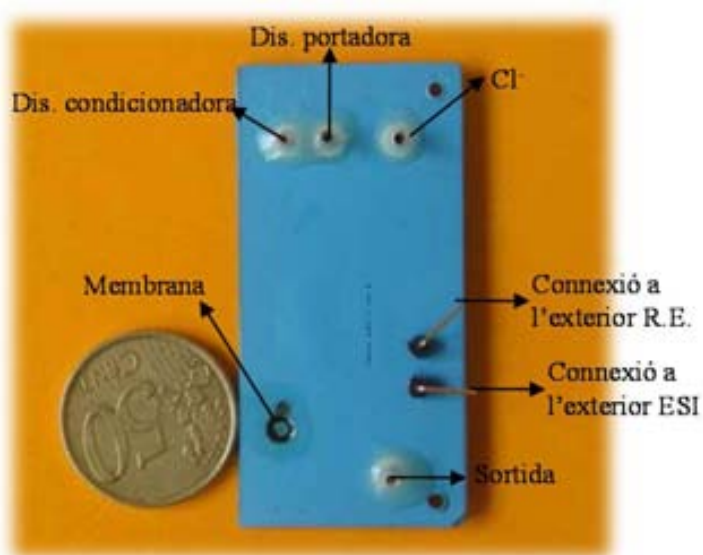
Aquestes peces s'han mecanitzant amb una microfresadora CNC (veure Annex E) utilitzant la tècnica de baix relleu per a encabir l'epoxi-grafit emprat com a material transductor. Pel que fa a la pasta conductora d'epoxi-grafit aquesta es prepara amb una proporció 1:1. Al mateix temps, l'epoxi esta format per Araldit M i enduridor HR en una proporció en pes de 1:0.4 respectivament. La pasta es cura a 40°C durant 16h.

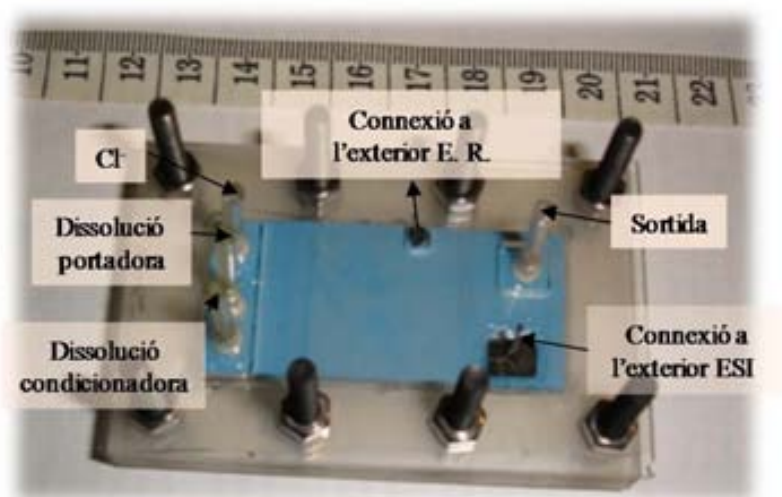
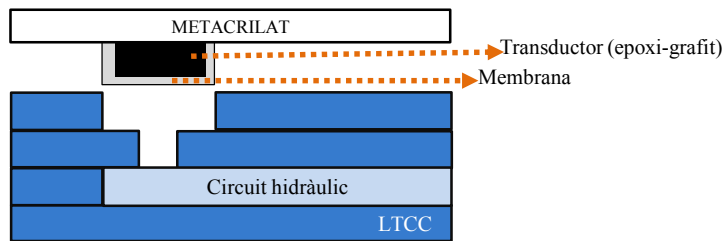
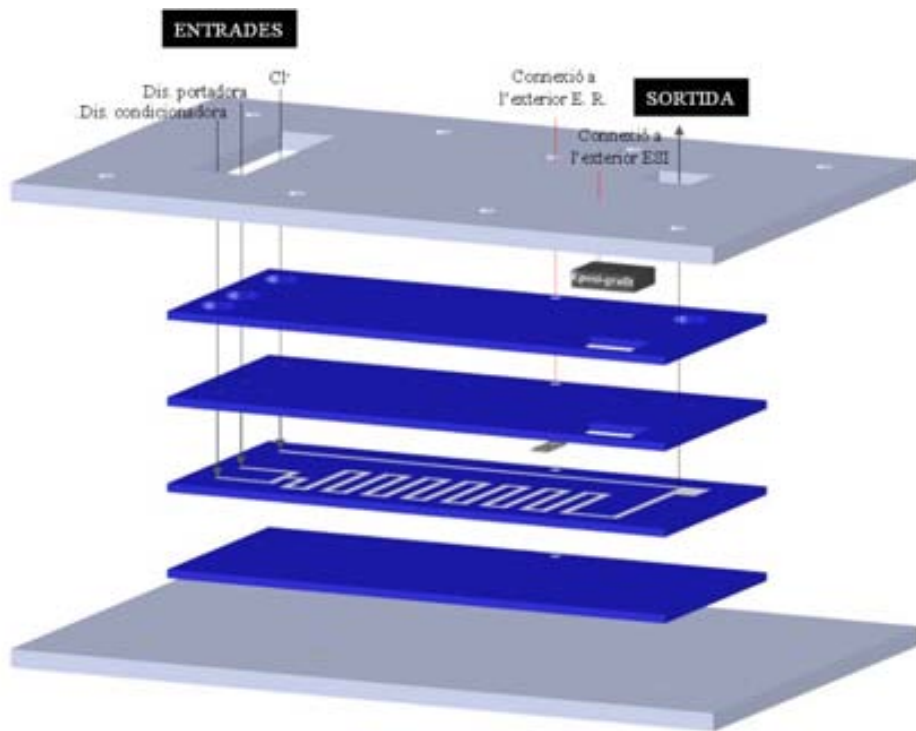
En aquesta configuració (veure figura 5.20.), la membrana que es deposita sobre l'epoxi-grafit ha de tenir un cert gruix ja que també actua com a segellant per a evitar pèrdues de líquids de la cambra de mesura.

5. Sensors potenciomètrics per a la determinació de plom



**Figura 5.19.** Representació esquemàtica de les diferents capes i fotografia d'un microsystema de flux amb una configuració de la cel·la de detecció tipus I. Les línies vermelles representen la connexió entre el circuit hidràulic i els elèctrodes.





**Figura 5.20.** Representació esquemàtica de les diferents capes i fotografia d'un microsistema de flux amb una configuració de la cel·la de detecció tipus II. Les línies vermelles representen la connexió entre el circuit hidràulic i els elèctrodes.

○ **Configuració de la cel·la de detecció tipus III**

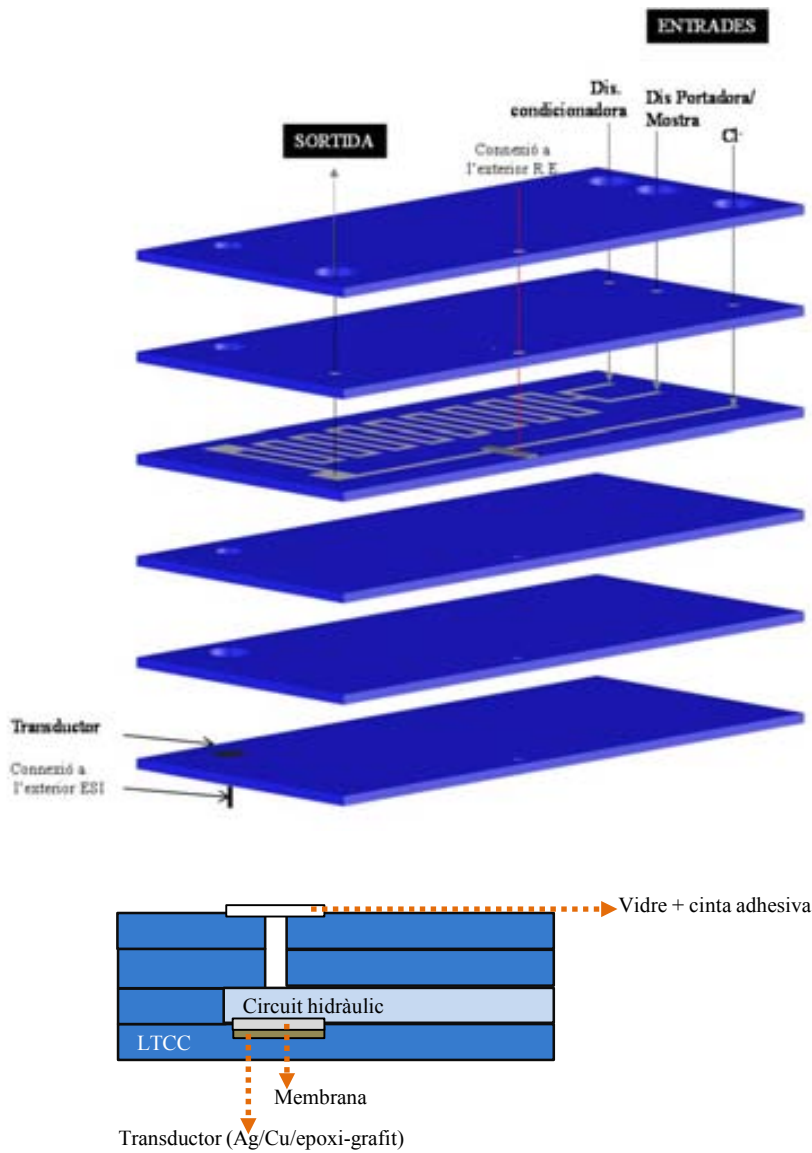
L'última aproximació de microsystema emprat es mostra a la figura 5.21. En aquest cas, la membrana està situada per sota del canal. Es suposa que aquest fet augmentarà l'estabilitat i l'adherència de la membrana ja que el flux no l'empenyerà. Amb aquesta configuració s'ha avaluat com a transductor sòlid la plata soldable serigrafiada, el coure electrodepositat i la resina epoxi-grafit.

Per a segellar la cavitat per on es deposita la membrana sensora s'utilitza un vidre rodó i una pel·lícula adhesiva d'una sola cara. En els primeres assajos es va emprar una peça de metacrilat semblant a la utilitzada a la configuració de la cel·la de detecció tipus II per a minimitzar les fuites de líquid. No obstant, es va comprovar que aquesta no era necessària.

Pel que fa a l'elèctrode de referència, s'ha optat per un procediment de integració únic en tots els dispositius que s'han descrit. L'elèctrode de referència s'ha construït utilitzant una pista de plata serigrafiada sobre una de les capes de ceràmica. Aquesta pista està posicionada sobre un canal auxiliar que s'uneix al principal després de l'elèctrode indicador. Tot i que seria possible treballar utilitzant com elèctrode de referència la pròpia pista de plata, l'anodització d'aquesta per a formar una capa superficial de AgCl proporciona una millor estabilitat de la resposta. L'anodització d'aquesta pista conductora es du a terme en presència d'una dissolució 0.2M de KCl aplicant un voltatge de 0.8V durant 20 minuts.<sup>53</sup>

---

<sup>53</sup> Ibáñez, N.; *Miniaturización de Analizadores Químicos Mediante la Tecnología LTCC*. Tesi doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, 2007.



**Figura 5.21.** Representació esquemàtica de les diferents capes i fotografia d'un microsistema de flux amb una configuració de cel·la tipus III. Les línies puntejades taronja representen la connexió entre el circuit hidràulic i els elèctrodes. Les línies verdes representen la connexió elèctrica entre els elèctrodes i l'exterior.

### 5.3.3 Membranes selectives d'ions. Còctels sensors.

#### 5.3.3.1 Composició dels còctels sensors

Els components bàsics per a la preparació de la membrana sensora són el polímer, en aquest cas PVC, l'ionòfor, el plastificant i, en cas de ser necessari, l'additiu iònic. En aquest estudi s'han avaluat membranes que incorporen diferents ionòfors. El TBPP és un compost que trobem comercialment encara que no com a ionòfor. Al Grup de Recerca s'ha sintetitzat tota una família d'ariltiourees para la seva aplicació como ionòfors de metalls pesats.<sup>24,25</sup> Les característiques de resposta d'un d'aquest compostos s'ha avaluat amb additius iònics de diferents tipus. D'altra banda, com a ionòfors comercials s'ha emprat el ETH 5435 i el Pb IV de la gama Selectophore de Fluka.

Per a la caracterització del TBPP com a ionòfor, en primer lloc es determina la seva solubilitat en diferents plastificants i s'optimitza la proporció a introduir respecte del polímer i del plastificant. De tots els plastificants estudiats, només el DBS, DBP, BBPA, 2-NDPE són capaços de solubilitzar l'ionòfor. Per a cadascun d'aquests plastificants es preparen tres còctels sensors diferents on varia el % pes de l'ionòfor. Els percentatges en pes dels diferents components de la membrana es mostren a la taula 5.2.

**Taula 5.2.**

Composició en % en pes de les membranes per a cada plastificant avaluat.

PVC (% pes)	TBPP (%pes)	Plastificant (%pes)
34.1	2.3	63.2
35.1	1.1	63.8
35.3	0.6	64.1

De forma puntual, i per tal d'avaluar l'efecte de l'additiu en la resposta de la membrana, s'incorpora a la composició KTpClPB (0.6% en pes).

Les composicions dels altres còctels emprats es mostren a la taula 5.3. La composició de la membrana amb ETH 5435 va se prèviament optimitzada al nostre Grup de Recerca. La composició de la membrana basada en l'ionòfor de Pb IV s'ha extret de la bibliografia.<sup>54,55</sup>

<sup>54</sup> Anastova, S.; Radu, A.; Matzey, G.; *et al.*; *Electrochimica Acta*, **2012**, 73, 93.

<sup>55</sup> Radu, a.; Anastova-Ivanoca, S.; Paczova-Bator, B.; *et al.*; *Anal. Methods*, **2010**, 2, 1490.

Reactiu	% pes	Reactiu	% pes	Reactiu	% pes
Ariltiurea (GSB)	5	ETH 5435	6	Pb IV	1.2
TEHP	60.75	DOS	59	DOS	74.6
PVC	33.75	PVC	34	PVC	23.9
Additiu (*)	0.5	KTpCIPB	1	KTpCIPB	0.3

**Taula 5.3.**  
Composició en % en pes del diferents components emprats en els diferents còctels sensors.

(\*) NaDS o KTpCIPB

### 5.3.3.2 Preparació i deposició dels còctels sensors

Es pesen els diferents elements que componen la membrana en un vial i s'afegeix THF en una proporció de 50  $\mu$ L per mg de PVC pesat. Finalment, es col·loca el vial a un agitador (IKA Vibrax VKR) fins que el contingut s'hagi dissolt totalment, obtenint-se un líquid viscos homogeni.

Per als elèctrodes convencionals d'epoxi-grafit, la membrana es deposita gota a gota evitant que quedin bombolles d'aire ocluides durant el procés d'evaporació del THF. Aquest mateix tipus de deposició s'empra en la configuració de cel·la la cel·la de detecció tipus II i III.

De cara a la deposició de la membrana en configuracions de cel·la de detecció tipus I ens interessa que la membrana tingui una viscositat suficient per a què no percoli i obturi el microcanal que està en la capa inferior. Per tal de fer-ho, s'evapora prèviament part del THF del còctel amb un corrent suau de nitrogen. Un cop obtenim la viscositat desitjada, es deposita la membrana gota a gota sobre el transductor. No obstant, cal comentar que aquesta metodologia es poc robusta i presenta una manca de reproductibilitat. A més, té l'inconvenient que si no s'evapora suficient THF la membrana penetra al microcanal i l'obtura. Pel contrari, si se n'evapora massa, la membrana esdevé massa viscosa i no s'adhereix a la superfície del transductor.

En tots els casos, la membrana es deposita gota a gota, tot esperant que s'evapori del THF del còctel abans de depositar la següent gota.

Un cop la membrana ha estat depositada es deixa assecar durant 24 hores per tal d'assegurar l'evaporació completa del THF.



### 5.3.3.3 Condicionament dels còctels sensors

Abans de començar a avaluar les característiques de resposta dels elèctrodes, aquests han de ser condicionats.

Per a les membranes basades en TBPP i ETH 5435, el condicionament dels elèctrodes convencionals cilíndrics d'epoxi-grafit i dels elèctrodes *bulk* planars basats en la tecnologia LTCC s'ha dut a terme mantenint-los submergits amb una dissolució de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $1 \times 10^{-4} \text{M}$  en agitació suau i durant 16 hores. El condicionament de les membranes que incorporen ariltiourees com a ionòfor es realitza de la mateixa manera però amb una dissolució de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $1 \times 10^{-2} \text{M}$  durant 24 hores.<sup>24,25</sup> Finalment, les membranes amb Pb IV es condicionen 16 h amb una dissolució de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $1 \times 10^{-3} \text{M}$  ajustat a pH 3 (amb  $\text{HNO}_3$  65%) seguit d'una segona etapa de 24 h amb una dissolució  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $1 \times 10^{-9} \text{M}$  també ajustat a pH 3 seguint les recomanacions de la bibliografia.<sup>54,55</sup> En tots els casos, els elèctrodes es netegen amb aigua Milli-Q durant 2 hores.

Per als micro sistemes de flux (TBPP i ETH 5435), el condicionament es du a terme fent passar una dissolució de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$   $1 \times 10^{-4} \text{M}$  a un cabal baix (aproximadament 0.1 mL/min) durant 16 hores. Un cop les membranes han estat condicionades es netegen amb aigua Milli-Q.

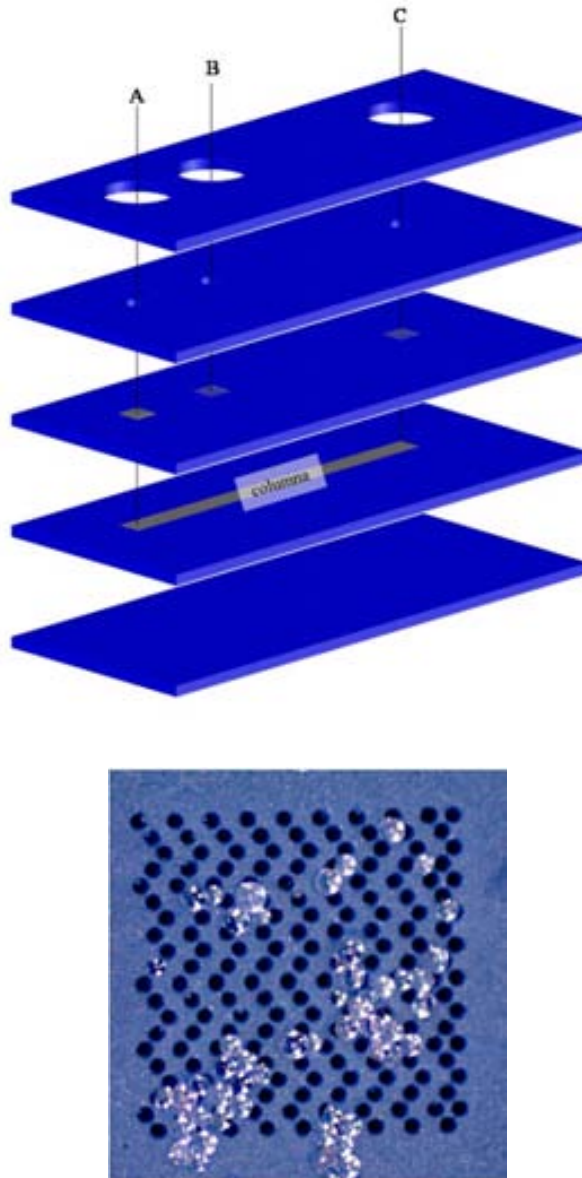
Una altra metodologia de condicionament, que també s'ha emprat durant aquest treball, consisteix en la realització de calibratges successius. L'experiència demostra que després de calibracions successives els sensors presenten bones característiques de resposta. Aquesta metodologia es pot considerar una alternativa al condicionament.

### 5.3.4 Estructures de microfluídica per a integrar una etapa de preconcentració

La figura 5.22. mostra l'esquema de construcció de les estructures per a integrar una etapa de preconcentració a les plataformes de microfluídica. Aquestes estructures estan dissenyades per a què puguin ser reutilitzables, és a dir, la resina de preconcentració pot ser substituïda sempre que sigui necessari.

Els filtres necessaris per a la retenció de la resina s'han construït utilitzant la tecnologia LTCC i estan encabits dins del dispositiu. Després d'optimitzar els paràmetres de treball de l'equip de micromecanitzat làser amb el procés d'ablació de la ceràmica es poden generar filtres amb un diàmetre de porus

d'entre 35 i 45  $\mu\text{m}$  en el cas de les ceràmiques de 254  $\mu\text{m}$  de gruix. A les ceràmiques de 50  $\mu\text{m}$  de gruix, els diàmetres obtinguts han estat entre 25 i 35  $\mu\text{m}$ . Tal i com es pot veure a la figura 5.22, amb aquests dimensions de porus, el filtre son capaç de retenir la resina de preconcentració.



**Figura 5.22.** Representació esquemàtica de les diferents capes que configuren les columnes de preconcentració integrades en els sistemes LTCC. La fotografia inferior mostra un dels filtres construïts en l'interior del dispositiu on es poden veure partícules de resina.

Segons la quantitat de resina necessària (§ 3.3.7.) es pot variar el volum de la columna modificant el nombre de capes que la componen.

#### **5.3.4.1. Preparació, activació i introducció de la resina en columnes LTCC**

Les resines d'intercanvi iònic utilitzades han de ser activades abans de la seva utilització. Això significa protonar els grups quelatants. En aquest cas, la resina s'activa amb una dissolució de  $\text{HNO}_3$  0.3M ( § 3.3.4.).

Les càmeres o columnes de preconcentració utilitzades en aquest apartat són molt petites i es poden obturar amb certa facilitat. Per minimitzar aquests possibles problemes, abans de la seva introducció, la resina es manté en agitació amb un aparell d'ultrasons durant 30 minuts per a minimitzar la compactació de les partícules.

Per a omplir la cambra/columna, la dissolució que conté la resina està en agitació constant i per aspiració (bomba peristàltica, Gilson Minipuls 3) es fa passar la dissolució a un cabal baix (0.3 mL/min) entre els punts A i C del esquema de la figura 5.22, tapant l'entrada B. Per a buidar la resina continguda, s'impulsa aigua entre els punts C i A, tapant B.

Un cop la columna està omplerta amb resina es procedeix a passar aigua durant 15 minuts per tal d'eliminar l'excés d'àcid nítric que pugui haver.

Tant per a la neteja de la columna, com per a la preconcentració de l'analit en qüestió, es fa passar el líquid de B a C o viceversa tot tapant l'entrada A.

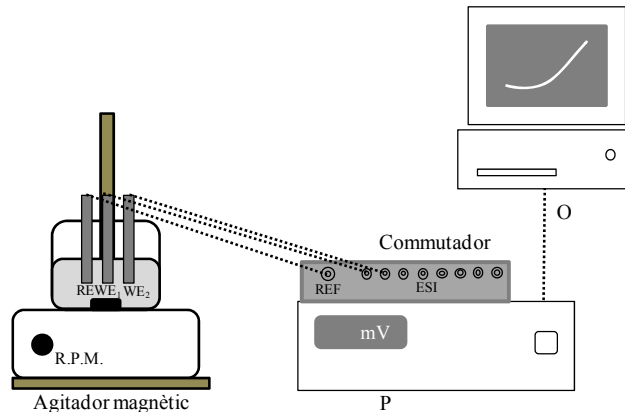
### **5.3.5 Instrumentació i muntatges experimentals**

#### **5.3.5.1 Mesures discretes (tipus *batch*)**

Per a la mesura del potencial es fa servir un potenciómetre Crison micropH 2002 ( $\pm 0.1$  mV), l'elèctrode selectiu en avaluació i un elèctrode de referència de Ag/AgCl de doble unió líquida (ORION 90-02-00). El compartiment intern d'aquest elèctrode s'omple amb una dissolució saturada d'AgCl (ORION). La dissolució del compartiment exterior varia en funció de l'experiment i aquesta ha de ser poc interferent en la resposta de l'elèctrode selectiu.

Per tal de poder avaluar la resposta de diversos elèctrodes al mateix temps, s'utilitza un commutador digital construït per TMI, el qual permet mesurar 16 elèctrodes simultàniament. Un programa informàtic, també subministrat per TMI, ens permet controlar el commutador i adquirir els senyals (O) del potenciómetre (P) mitjançant un cable de comunicació RS-232-C. A la

figura 5.23. es mostra la representació esquemàtica d'aquest muntatge experimental.



**Figura 5.23.**  
Representació gràfica del sistema de mesura en condicions *batch*.

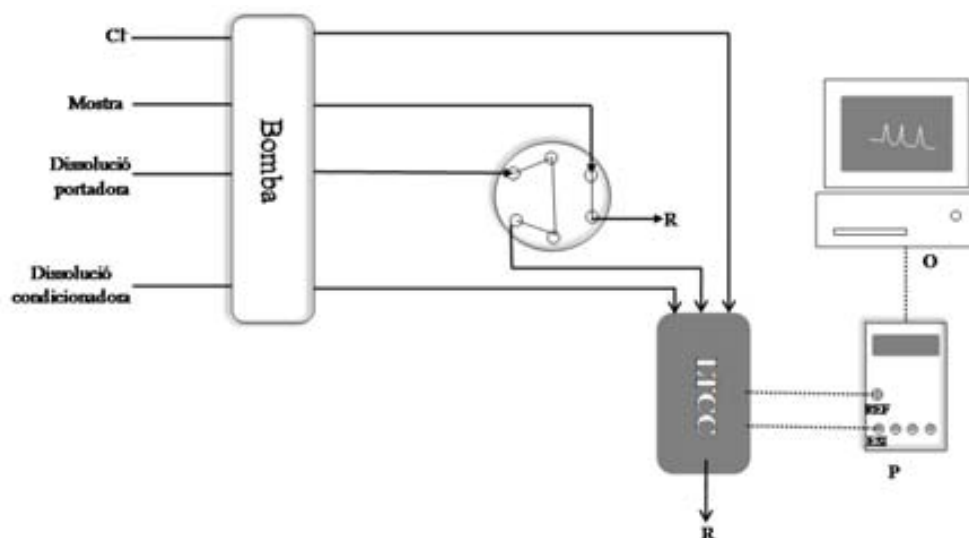
El procés de mesura i calibratge és el següent: després de cada microaddició, l'ordinador llegeix i emmagatzema el potencial del primer canal i dóna l'ordre al commutador de canviar al següent canal, i així successivament fins a 16 canals. Durant tot el procés, els elèctrodes estan submergits a la dissolució en estudi, la qual està en agitació moderada per tal d'aconseguir una màxima homogeneïtzació abans de la realització de la mesura.

### 5.3.5.2 Instrumentació i gestió de fluids en microsisntemes de flux

Per avaluar els microsisntemes de flux construïts s'utilitza com a sistema d'impulsió de líquids una bomba peristàltica de quatre canals (Gilson Minipuls 3). La mostra és injectada, mitjançant una vàlvula selectora de 6 vies (Hamilton), a la dissolució portadora que la transportarà cap al microsisntema.

Pel que fa al muntatge experimental, aquest es mostra a la figura 5.24. L'ESI i l'elèctrode de referència estan connectats a un potenciòmetre (P) controlat per un software (TMI), el qual ens permet visualitzar i adquirir les dades obtingudes (O).

**Figura 5.24.**  
Esquema del muntatge experimental utilitzat en micro sistemes de flux. (R, residus; P, potenciostat; O, ordinador; REF, connexió a l'elèctrode de referència i ESI, connexió a l'elèctrode de treball).

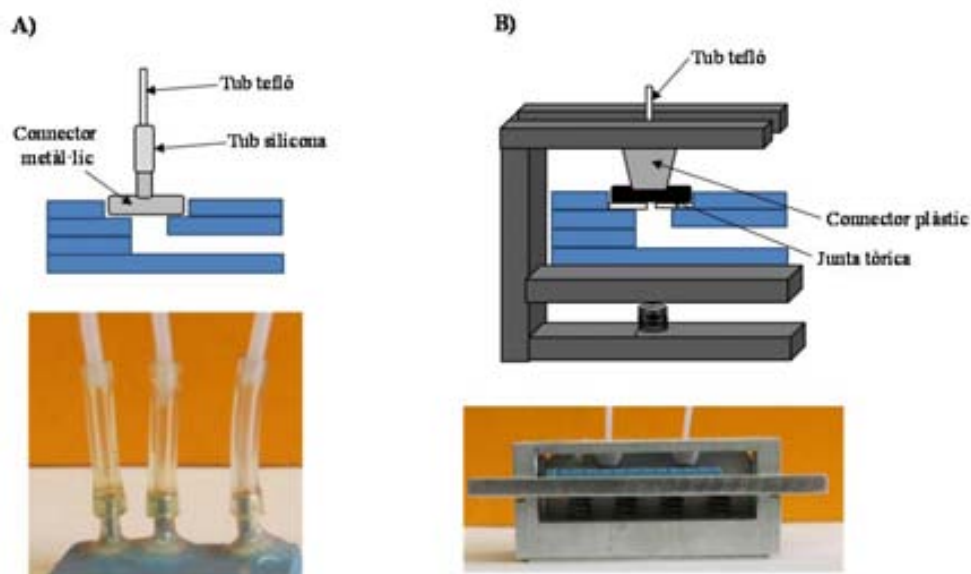


Per a poder variar/fixar els cabals subministrats pels diferents canals de la bomba, s'ha modificat la velocitat de rotació del motor d'aquesta o s'ha seleccionat adequadament el diàmetre intern dels tubs de tygon (Ismatech) emprats per cada un dels canals. Les connexions entre aquests tubs de tygon i el dispositiu es realitzen amb tubs de tefló (Tecny Fluor).

### 5.3.5.3 Gestió de fluids en micro sistemes de flux amb preconcentració *on line*

L'entrada de les diferents dissolucions dintre del micro sistema es fa a través dels ports creats en aquest i es pot realitzar utilitzant dos procediments diferents. Inicialment la connexió es realitzava emprant uns connectors metàl·lics de llautó (veure figura 5.25.A) que es fixaven amb un adhesiu als ports d'entrada i sortida del micro sistema. Aquests connectors generaven un volum mort considerable i reduïen la robustesa del dispositiu instrumental global. Un increment de la pressió a dintre del micro sistema provocava perdudes de líquid en aquests punts de connexió. A més, es va observar que la resina Chelex-100 en contacte amb aquestes peces adquirien una coloració blava intensa, característica de la presència de coure a altes concentracions procedent de la lixiviació d'aquest metall del llautó. La presència de coure en les columnes de preconcentració no només disminueixen la capacitat de les columnes sinó que també pot interferir en els resultats obtinguts. Així, per a eliminar aquests problemes, en el Grup de Recerca s'ha desenvolupat un nou sistema d'interconnexió. En aquesta última configuració, els líquids entren directament al circuit microfluídic per un tub de tefló el qual té una txapela en el punt d'unió amb el dispositiu. Aquest tub de tefló està encabit dintre d'un connector de plàstic. Entre el tub

de tefló i aquesta peça plàstica hi ha una junta tòrica que segella la cavitat entre el connector i la ceràmica. Finalment, una peça metàl·lica amb motlles realitza la pressió necessària per a segellar aquesta interconnexió fluidica. Amb aquest sistema d'interconnexió es podrien encabir un total de 7 entrades fluidiques. El dispositiu dissenyat i fabricat per a aquest fi es mostra en la fotografia de la figura 5.25.B.



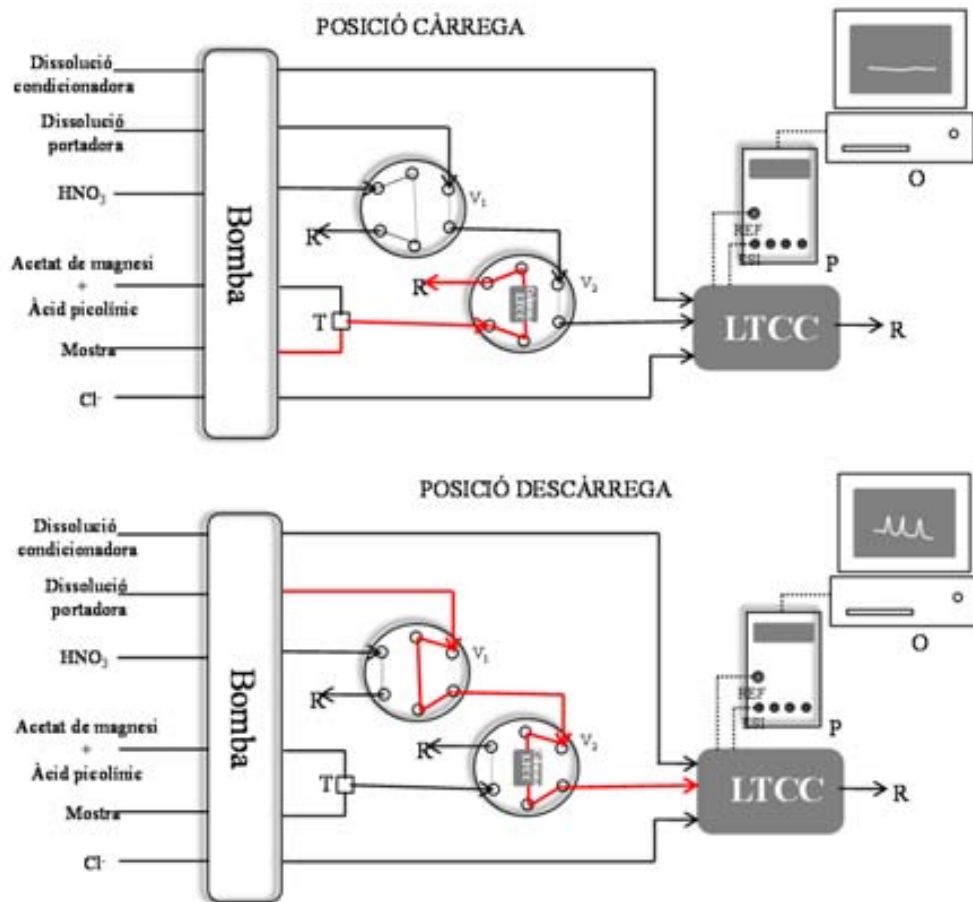
**Figura 5.25.**  
Esquema i fotografia de connexió de la microfluidica amb l'exterior.  
**A)** Connector metàl·lic.  
**B)** Connector plàstic.

El muntatge experimental per als microsystemes de flux amb preconcentració *on line* (veure figura 5.26.) consta d'una bomba peristàltica de 8 canals (Gilson Minipuls) i dues vàlvules selectores de 6 vies (Hamilton).

En aquest apartat hem de distingir clarament entre la posició de càrrega (preconcentració de la mostra) i la de descàrrega (elució i mesura).

El temps durant el qual la vàlvula 2 està en posició de càrrega és el que ens determinarà el volum de mostra sotmesa a preconcentració. En aquesta posició, l'acetat de magnesi i l'àcid picolínic  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  (agent complexant emprat per eliminar la interferència de  $\text{Cu}^{2+}$  que s'inclou en la dissolució condicionadora)<sup>51</sup> es mesclen amb la mostra en una peça de metacrilat en forma de T i passen per la columna de preconcentració. Al mateix temps, a la vàlvula 1 s'omple un bucle amb  $\text{HNO}_3$  (eluent). Durant aquest temps, la dissolució condicionadora i la portadora passen de forma continua pel microsystema establint el valor de la línia base.

Quan la vàlvula 2 està en posició de descàrrega, la mescla d'acetat de magnesi /àcid picolínic/mostra va al desguàs (R). Quan la vàlvula 1 està en posició de descàrrega, la dissolució portadora arrossega l'HNO<sub>3</sub>, el qual passa per la columna tot eluint el plom preconcentrat i portant-lo fins al detector.



**Figura 5.26.**  
Muntatge experimental utilitzat en la gestió de fluids per un microsystema de flux amb preconcensació *on line*.

Tal i com es pot observar a la figura 5.26. (línies vermelles), el sentit del flux que passa per la columna en posició de càrrega i de descàrrega són oposats. Aquest fet és de gran importància per tal d'evitar la colmatació de la resina de la columna.

El potenciòmetre (P) i el sistema d'adquisició de dades (O) són els mateixos que en l'apartat anterior.

### 5.3.6 Metodologia de calibratge dels dispositius discrets i dels microsystemes.

#### 5.3.6.1 Calibratge dels ESIs de configuració convencional cilíndrica i planar.

El procés de calibratge és necessari per a obtenir el paràmetres analítics bàsics que caracteritzen la resposta dels elèctrodes desenvolupats. Aquests calibratges es realitzen utilitzant un volum perfectament conegut d'aigua Milli-Q o d'algun altre fons iònic. Es parteix d'una concentració mínima (o nul·la) de plom incorporada com a fons iònic i es va augmentant la concentració de l'analit fins que s'arriba a una concentració que sigui prou elevada com per a poder definir l'interval lineal i no lineal de resposta dels elèctrodes (veure figura 5.27.). S'assumeix que la concentració residual de plom en un fons d'aigua Milli-Q és  $10^{-8}$ M, excepte en el cas d'emprar Pb IV com a ionòfor, on s'assumeix que és  $10^{-12}$ M.

Tenint en compte aquest fet, es calculen les microaddicions necessàries per obtenir un interval de concentració entre  $10^{-8}$  a  $10^{-2}$ M o entre  $10^{-12}$  i  $10^{-4}$ M, en el cas d'emprar el Pb IV com a ionòfor. Segons l'equació de Nernst, el potencial mesurat es relaciona amb l'activitat (§ 5.4.2.) i, per tant, els punts del calibratge es distribueixen en funció de l'activitat recalculada.

Els patrons de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  de diferents concentracions es preparen a partir d'una dissolució *stock* 0.1M (ajustada a pH 2 amb  $\text{HNO}_3$  65%). Els patrons de concentracions molt baixes (inferiors a  $1 \times 10^{-4}$ M) es preparen diàriament i s'ajusten a pH 3.

#### 5.3.6.2 Calibratges dels ESIs integrats en (micro)systemes de flux

Per a realitzar els calibratges dels elèctrodes integrats en (micro)systemes de flux, es preparen patrons de concentració perfectament coneguda. Un volum conegut d'aquests patrons s'injecta seqüencialment al canal de la dissolució portadora.

Quan la vàlvula està en posició de càrrega, la dissolució condicionadora i la portadora es mesclen abans d'arribar a la cel·la de mesura. La dissolució resultant genera de forma continua una resposta en l'elèctrode que anomenarem línia de base. En aquesta posició, el patró omple un bucle de volum perfectament conegut a la vàlvula d'injecció.



Quan s'injecta el patró (posició de descàrrega) la dissolució portadora arrastra el patró fins al detector generant un pic. La representació de l'altura de pic ( $H$ ) de cada patró respecte el log ( $a_i$ ) ens permetrà obtenir la corba de calibratge.

## 5.4 METODOLOGIA DE CÀLCUL

Els paràmetres que s'avaluaran per caracteritzar la resposta dels elèctrodes són la sensibilitat, el límit de detecció, la selectivitat, el temps de resposta, el temps de vida i l'estabilitat del potencial respecte canvis del pH. Així, en aquest apartat s'exposarà la metodologia usada per avaluar aquests paràmetres tant en condicions de mesura discretes en condicions *batch* com en micro sistemes de flux continu.

### 5.4.1 Corbes de calibratge

L'equació de Nernst relaciona el potencial de l'elèctrode amb el logaritme de l'activitat de l'espècie en dissolució. L'activitat es pot considerar com una mesura de la concentració efectiva que hi ha en la dissolució de treball. Degut a les interaccions entre els diferents ions, la concentració efectiva pot diferir de la concentració real, principalment a concentracions elevades.

L'activitat ( $a_{\pm}$ ) de cada espècie és proporcional a la concentració ( $c_{\pm}$ ) i al seu coeficient d'activitat mig ( $\gamma_{\pm}$ ) segons l'expressió 5.5.

$$a_{\pm} = c_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} \quad (5.5)$$

El coeficient d'activitat mig ( $\gamma_{\pm}$ ) val 1 en dilució infinita, i s'apropa a 0 a mesura que augmenta la força iònica del medi. Per obtenir aquest coeficient hem de calcular la força iònica ( $I$ ), que es mesura tenint en compte la concentració total dels ions presents en la dissolució. Aquesta expressió (5.6) ve definida per:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i (c_i \cdot z_i^2) \quad (5.6)$$

On  $C_i$  és la concentració dels diferents ions en dissolució i  $z_i$  la càrrega de cada ió.

Expressions derivades de la teoria de Debye-Hückel ens relacionen el coeficient d'activitat mig amb la força iònica del medi segons l'expressió

5.7. Aquesta expressió és vàlida en condicions de força iònica inferiors a una concentració 0.1M.

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{A \cdot |z_+ \cdot z_-| \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \cdot \sqrt{I}} + C_1 \cdot I \quad (5.7)$$

On  $z_+$ ,  $z_-$  representen les càrregues del catió i anió del electròlit, i  $a$  és el radi iònic de l'analit en qüestió expressat en Anstrongs (Å).<sup>56</sup>  $A$  és proporcional a  $T^{-3/2}$  i  $B$  a  $T^{1/2}$  a una temperatura ambient d'uns 25°C. A l'aigua  $A$  i  $B$  prenen un valor de  $-0.507$  i  $0.3282$  respectivament.  $C_1$  és un paràmetre que s'utilitza per ampliar l'interval d'aplicabilitat de l'equació de Debye-Hückel. El seu valor depèn de la sal utilitzada.

Cal també precisar que fins ara s'ha estat parlant de  $\gamma_{\pm}$ , coeficient d'activitat mig, però en aquest cas, interessa l'activitat per als ions i no per a l'electròlit. En aquest cas, el paràmetre d'interès és el coeficient d'activitat catiònic,  $\gamma_+$  (equació 5.8).

$$\log \gamma_+ = \left| \frac{z_+}{z_-} \right| \cdot \log \gamma_{\pm} \quad (5.8)$$

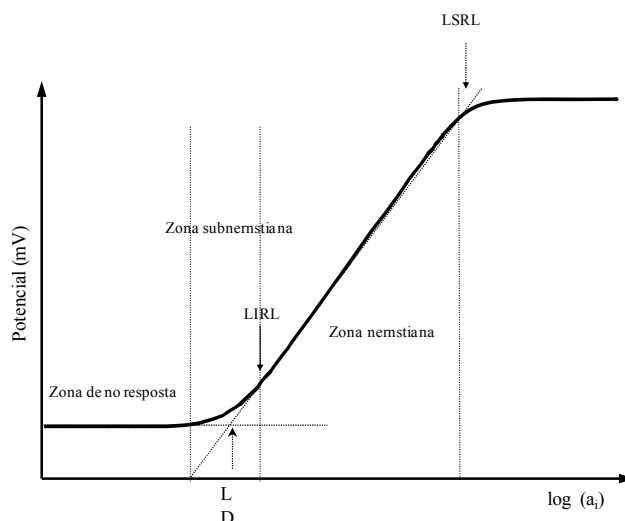
Quan es treballa amb un fons iònics de concentració elevada no és necessari el càlcul de l'activitat en cada punt ja que es pot assumir que la relació entre l'activitat i la concentració es manté quasi constant i podem treballar emprant directament la concentració.

La càrrega de l'ió sota estudi determinarà el signe del pendent de la corba obtinguda. Aquest serà positiu en cas de tenir un ió de càrrega positiva, com és l'analit d'interès.

La corba de calibratge d'un ESI es construeix representant el potencial respecte el  $\log(a_i)$ . A la figura 5.27. es poden distingir quatre zones diferenciades. La primera és la zona de no resposta i és la situada per sota del límit de detecció de l'elèctrode. En aquesta zona el senyal es manté invariable al canvi d'activitat (o concentració) de l'ió principal i la mesura està determinada per la contribució dels ions interferents. En la segona zona (zona subnernstiana) hi ha el tram de resposta no lineal on es defineix el límit de detecció (LD) de l'elèctrode i correspon a una situació en què la contribució dels ions interferents i el principal són similars. D'aquesta zona podem obtenir informació analítica treballant amb un ajust no lineal. A continuació hi ha la zona anomenada nernstiana. Aquesta zona està caracteritzada per una resposta lineal la qual s'ajusta a l'equació de Nernst i

<sup>56</sup> Meier P.C.; *Anal. Chim. Acta*, **1982**, 136, 363.

ens defineix el límit inferior de resposta lineal (LIRL). Aquesta zona correspon a una situació on la contribució dels ions interferents es pot considerar menyspreable. Finalment, a concentracions elevades de l'analít hi ha la possibilitat que existeixi una zona on la resposta de l'elèctrode es manté invariable a l'augment de l'activitat. Aquest punt límit es defineix com límit superior de resposta lineal (LSRL) i ens defineix l'interval de treball útil de l'elèctrode.



**Figura 5.27.**  
Representació de  
la corba de  
calibratge d'un  
ESI.

## 5.4.2 Tractament matemàtic de les corbes de calibratge dels ESIs en elèctrodes de configuració cilíndrica o planar (tipus *bulk*)

En tots els calibratges s'utilitza la mateixa metodologia de càlcul per a determinar els diferents paràmetres que defineixen les característiques de resposta de les membranes. Els càlculs es realitzen usant un paquet gràfic.

La resposta dels elèctrodes en cada calibrat es pot ajustar seguint dos models diferents: l'ajust lineal i el no lineal.

### 5.4.2.1 Ajust lineal

L'ajust lineal s'aconsegueix eliminant els punts de la zona de no resposta i els de la zona de resposta no lineal fins arribar a aconseguir un ajust lineal dels punts experimentals que compleixin un criteri de coeficient de correlació ( $r$ ) predefinit.

Per al tractament bàsic de les dades s'empra l'equació de Nernst:

$$E = k + B_1 \cdot \log a_i \quad (5.9)$$

On  $E$  és el potencial que s'obté després de cada addició i s'expressa en mV,  $a_i$  és l'activitat calculada de l'ió principal. El terme  $B_1$  és la sensibilitat del ESI al tram lineal i  $k$  és l'ordenada en l'origen de la recta. A una temperatura de 25°C el valor teòric de la pendent per a un catió divalent és de 29.58mV/dèc.

El LIRL és un paràmetre que descriu l'últim punt experimental que pertany a la recta ajustada. L'expressió 5.9 és igualment vàlida quan es treballa amb una força iònica ajustada. En aquest cas, es substitueix l'activitat per la concentració de l'ió d'interès.

#### 5.4.2.2 Ajust no lineal

En l'ajust no lineal es tenen en compte tots els punts de la corba de calibratge, és a dir, els de la zona lineal i els de la zona no lineal. L'expressió que s'usa per al tractament de les dades és el que es mostra a continuació:

$$E = k + B_2 \cdot \log(a_i + C^*) \quad (5.10)$$

$$C^* = LD_{ap} + \sum K_{i,j}^{Pot} \cdot a_j^{z_i/z_j} \quad (5.11)$$

On el terme  $B_2$  és la sensibilitat i  $k$  és l'ordenada en l'origen del sensor tenint en compte tota la corba de calibratge.  $a_i$  i  $a_j$  són les activitats de l'ió principal i dels interferents, respectivament.  $z_i$  és la càrrega de l'ió principal i  $z_j$  la dels interferents.

En aquest tipus d'ajust  $C^*$  és un paràmetre clau ja que ens defineix el punt de curvatura de la resposta entre la zona subnernstiana i la nernstiana.

El límit de detecció aparent ( $LD_{ap}$ ) és una constant empírica obtinguda mitjançant regressió de les dades i no coincideix amb el LD clàssic definit per la IUPAC.<sup>3</sup>

$K_{i,j}^{Pot}$  és el coeficient de selectivitat potenciomètrica i ens dóna una idea de la variació en la resposta provocada per l'espècie interferent (j) sobre l'ió principal (i), en aquest cas plom ( $z=2$ ).

Per fer més pràctic el càlcul de  $C^*$ , podem considerar dues possibilitats diferents. Si no existeixen ions interferents en el medi direm que  $C^*$  és el límit de detecció aparent ( $LD_{ap}$ ) ja que podem considerar que  $LD_{ap} \gg \sum K_{i,j}^{Pot} \cdot a_j^{z_i/z_j}$ . En cas d'estar en presència d'ions interferents,  $K_{i,j}^{Pot}$  pren major importància i, per tant, podem considerar que  $\sum K_{i,j}^{Pot} \cdot a_j^{z_i/z_j} \gg LD_{ap}$ , fins al punt de poder considerar aquest últim terme menyspreable.  $\sum K_{i,j}^{Pot} \cdot a_j^{z_i/z_j}$  es pot considerar com un  $LD_{ap}$  quan estem en unes condicions fixes d'interferent al medi.

En aquestes condicions, i sota un punt de vista pràctic, el límit de detecció dependrà del nivell d'interferents presents en la dissolució. Per tant, si el fons emprat és aigua utilitzem l'expressió 5.12 i si estem en presència d'ions interferents usarem l'expressió 5.13.

$$E = k + B_2 \cdot \log(a_i + LD_{ap}) \quad (5.12)$$

$$E = k + B_2 \cdot \log\left(a_i + \sum K_{i,j}^{Pot} \cdot a_j^{z_i/z_j}\right) \quad (5.13)$$

Amb l'ajust no lineal els càlculs són més complexos però els resultats que s'obtenen tenen una major importància pràctica ja que és en aquesta zona on es determina el LD del sensor i on, a més, es pot distingir amb major facilitat la pèrdua d'operativitat del sensor.

### 5.4.2.3 Coeficient de selectivitat potenciomètrica

La selectivitat és una de les característiques més importants en qualsevol tècnica analítica i pot determinar el grau d'aplicabilitat d'aquesta. La determinació dels coeficients de selectivitat d'un sensor químic ens informa de la influència d'altres espècies presents en dissolució (denominades interferents) en la resposta i funcionament de l'elèctrode. És molt important l'avaluació d'aquest paràmetre, ja que la presència d'aquestes espècies interferents pot provocar mesures errònies de l'activitat o de la concentració de l'ió principal.

El coeficient de selectivitat potenciomètrica s'expressa normalment en termes de  $\log K_{i,j}^{Pot}$  i es compara tenint en compte l'ordre de magnitud. La mesura d'aquest coeficient es realitza amb tres metodologies, la FIM (*Fixed Interference Method* - Mètode de les interferències fixes), la SSM (*Separated Solution Method*- Mètode de les dissolucions separades) i la

MPM (*Matched Potential Method* – Mètode del potencial emparellat).<sup>57</sup>

D'aquestes metodologies, la que recomana la IUPAC és la FIM ja que reproduïx millor les condicions en les que es troben els ions en mostres reals.

El mètode FIM es basa en fixar l'activitat de l'ió interferent en la dissolució de fons i realitzar un calibratge dels elèctrodes sobre aquest fons amb l'ió principal (analit).

És necessari que el valor d'activitat de l'ió interferent es mantingui constant en els primers punts per poder tenir resultats reproduïbles, d'aquí que sigui habitual utilitzar una concentració suficientment gran perquè no es vegi massa afectada per la dilució provocada per les addicions dels patrons.

El càlcul  $K_{i,j}^{Pot}$  es farà emprant l'expressió 5.13 tenint en compte que, en general, el  $LD_{ap}$  és menyspreable en front del terme  $\sum K_{i,j}^{Pot} \cdot a_j^{z_i/z_j}$ . A més, pel fet de tenir una sola espècie interferent, aquest terme deixa de ser un sumatori i es converteix en  $K_{i,j}^{Pot} \cdot a_j^{z_i/z_j}$  de manera que:

$$K_{i,j}^{Pot} = \frac{C^*}{a_j^{z_i/z_j}} \quad (5.14)$$

És aconsellable anomenar la constant  $K_{i,j}^{Pot}$  coeficient ja que el seu valor depèn en gran mesura de les condicions en què s'ha realitzat l'experiment i de la història prèvia del sensor.

Un altre fet important a mencionar és que l'equació de Nikolskii-Eisenman no és aconsellable quan es tracta d'estudiar l'efecte d'ions de càrrega diferent a la de l'ió principal.<sup>58</sup> El coeficient de selectivitat potenciomètrica pot tenir un valor major o menor del real en funció de quin sigui l'ió principal i quin sigui l'ió interferent. En aquest treball, l'ió principal ( $Pb^{2+}$ ) té càrrega +2 pel que l'activitat de l'ió interferent sempre estarà elevada al quadrat en l'expressió 5.14. Aquest fet provoca que quan l'ió interferent té càrrega +1 hi hagi molta disparitat entre el nivell d'interferència observat experimentalment i el calculat matemàticament. En aquest treball, aquest problema se'ns planteja quan s'avalua la interferència causada per ions monovalents com ara el  $Na^+$ , el  $K^+$  i el  $NH_4^+$ .

<sup>57</sup>Gadzekpo, V.P.Y.; Christian, G.D.; *Anal. Chim. Acta*, **1984**, 164, 279.

<sup>58</sup>Umezawa, H.; Umezawa, K.; Sato H.; *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, 67(3), 507.

#### 5.4.2.4 Temps de resposta

El temps de resposta dels ESIs està considerat com un dels factors crítics i limitants per a la seva aplicació en (micro)sistemes de flux continu. Aquest paràmetre ens permetrà classificar les membranes en funció la seva velocitat de resposta.

El mètode utilitzat consisteix en provocar una variació de l'activitat de l'ió principal ( $\text{Pb}^{2+}$ ) i mesurar la velocitat de resposta subministrada pel sistema de mesura. Aquesta velocitat de resposta global s'obté tenint en compte el temps necessari per a que el potencial mesurat arribi al 95% de la variació total del senyal (criteri  $t_{95\%}$ ) després de provocar un salt en l'activitat de l'ió principal.

Aquest estudi es realitza en un medi aquós i en un fons iònic que variarà en funció dels resultats obtinguts prèviament en l'estudi d'interferències. S'enregistra el potencial ( $E_0$ ) abans i després de l'addició de l'ió principal, fins a un temps teòric infinit ( $E^\infty$ ) que ens proporciona el potencial d'equilibri final.

$$E(t_{95\%}) = E^0 + 0.95 \cdot (E^\infty - E^0) \quad (5.15)$$

El temps de resposta està influenciat per la velocitat d'agitació, per tant, s'ha de treballar a un velocitat controlada.

#### 5.4.2.5 Addició estàndard

Per a la determinació de plom en mostres reals s'empra la tècnica de l'addició estàndard. Sobre un volum conegut de mostra es realitzen addicions d'un mateix patró. Aquestes addicions es calculen per a provocar canvis adients en la concentració de la mostra dintre del rang lineal de resposta de l'elèctrode.

L'addició estàndard és una tècnica emprada per tal de conèixer la concentració de l'analit en qüestió emprant mesures discretes en condicions *batch*. Per tal de realitzar aquesta tècnica primer es realitza un calibratge prèvi de l'elèctrode utilitzant una matriu similar a la de la mostra problema. Els paràmetres obtinguts per ajust lineal seran necessaris per a ser substituïts en l'expressió 5.16. Tot seguit, sobre un volum de mostra perfectament conegut es realitzen diferents addicions (idealment d'una mateixa concentració) per a provocar canvis en la concentració de l'ió principal dintre del rang lineal de resposta de l'elèctrode. A continuació es representa la concentració de plom (eix  $x$ ) vs l'expressió 5.16 (eix  $y$ ).

$$(V_o + V_{add}) \cdot 10^{(E-k/B_1)} \quad (5.16)$$

On  $V_o$  és el volum de la mostra problema,  $V_{add}$  és el volum de patró afegit,  $E$  és el potencial registrat,  $k$  és l'ordenada en l'origen de la recta de calibratge i  $B_1$  la pendent d'aquesta mateixa recta.

El punt d'intersecció de la recta amb l'eix  $x$  quan  $y=0$  ens donarà la concentració de la mostra problema.

### 5.4.3 Tractament matemàtic de les corbes de calibratge dels ESIs integrats en (micro)sistemes de flux

Per a realitzar els calibratges dels ESIs integrats en (micro)sistemes de flux es preparen diferents patrons de concentració perfectament coneguda de manera que cada patró s'injecta seqüencialment al sistema. S'injecten els diferents patrons de menor a major concentració per tal d'evitar la saturació de la membrana.

La representació de l'altura del pic obtinguda per a la injecció del patró ( $H$ ) respecte la línia base, front el logaritme de l'activitat ( $\log a_i$ ) permet obtenir les corbes de calibratge. La resposta segueix el model predit per Nernst:

$$H = E_o + B_3 \cdot \log a_i \quad (5.17)$$

Normalment, en sistemes de flux es treballa amb dissolucions condicionadores amb una elevada concentració pel que es pot considerar que el coeficient d'activitat calculat amb l'equació de Debye-Hückel és constant. Un cop considerat que el coeficient d'activitat és constant, la llei de Nernst es modifica ja que el potencial varia en funció del logaritme de la concentració i no del logaritme de l'activitat de l'analit. Així, l'expressió que caracteritza la zona de resposta nernstiana serà la següent:

$$H = E_o + B_3 \cdot \log c_i \quad (5.18)$$

En el cas de voler treballar en la zona de resposta no lineal l'equació que emprarem serà:

$$H = E_o + B_4 \cdot \log(c_i + C^*) \quad (5.19)$$

La corba de calibratge s'obté de forma similar a la representada a la figura 5.27, però enlloc de representar el potencial es representa l'altura del pic ( $H$ ) respecte el logaritme de la concentració de l'analit.



## 5.5 RESULTATS I DISCUSSIÓ

El que es pretén en aquest apartat és el desenvolupament de sistemes de cribatge amb detecció potenciomètrica per a la determinació de plom en mostres reals constituïdes per aigües destinades al consum humà (§ 3) i per extractes de sòls contaminats amb metalls pesants (§ 4). Aquests sistemes han de ser capaços de subministrar informació útil tant per a mesures discretes en condicions *batch* com per sistemes de flux continu. Els elements que els componen són un ESI amb característiques de resposta adients per mesures discretes i, en el cas del microsisitemes de flux, una plataforma de microfluídica que integri elements de gestió de fluids adients així com una configuració de cel·la de detecció optimitzada per al sistema de detecció.

En primera instància, el factor clau per a l'obtenció d'un sistema potenciomètric és disposar de membranes selectives amb característiques de resposta adequades i a un cost raonable. La consecució d'aquest objectiu passa tant per la recerca de nous ionòfors com per la formulació de noves composicions de membrana.

L'etapa següent consisteix en la preparació i l'avaluació de nous transductors sòlids emprats com a suport de les membranes selectives que mantinguin les seves característiques de resposta, proporcionin durabilitat mecànica a baix cost i siguin compatibles amb la tecnologia de microfabricació escollida.

El tercer pas consisteix en l'optimització del procés de integració dels elèctrodes en cel·les de detecció potenciomètrica integrades en plataformes microfluídiques per a la realització de mesures en continu. En aquest cas, la tecnologia de microfabricació emprada ha estat bàsicament la LTCC.

Els sistemes de cribatge desenvolupats es validaran amb l'anàlisi de mostres reals constituïdes per extractes de sòls contaminats emprant dos sistemes diferents. El sistema dissenyat per a operar de forma discreta emprant l'addició estàndard per a la determinació de la concentració de l'ió plom. En aquest cas, la tecnologia de microfabricació escollida utilitza com a substrat polímers. L'altre sistema analític que es proposa està dissenyat per a operar de forma continua. Degut a què la concentració en què es troba el plom acostuma a estar per sota del límit de detecció de la majoria de les membranes, s'implementarà *on line* una etapa de preconcentració. Tant el microsisitema com la columna de preconcentració han estat fabricades amb la tecnologia LTCC.

### 5.5.1 Avaluació de nous elèctrodes selectius a l'ió plom

L'operativitat del sistema de cribatge dependrà, en primera instància, del funcionament de les membranes selectives al ió plom, que són l'element clau dels elèctrodes selectius d'ions (ESIs). Aconseguir ESIs que compleixin tots els requisits que serien desitjables -bona sensibilitat, baix límit de detecció, poca influència d'altres ions interferents, temps de resposta curt, temps de vida llarg, etc.- és un gran repte que encara avui en dia no s'ha assolit per complet.

Així, a la recerca de nous ESIs de plom, en aquest treball es formularan noves membranes modificant diferents variables de la seva composició tant emprant ionòfors comercials com d'altres sinteritzats al Grup de Recerca. En definitiva, el que es pretén és buscar ionòfors alternatius més econòmics i, ha de ser possible, amb millors característiques de resposta que els que existeixen comercialment.

Una manera de reduir el cost dels ESIs és utilitzar com a ionòfors, molècules ja disponibles comercialment en les que s'han identificat propietats com a elements de reconeixement. Un exemple de molècula ja preexistent que es podria emprar com a ionòfor per a elèctrodes selectius a plom és el Pirofosfat de Tetrabenzil (TBPP).

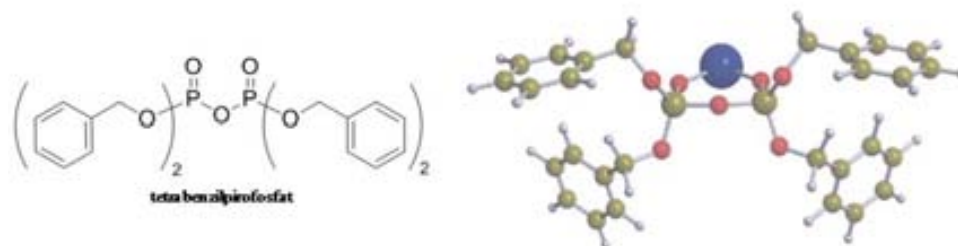
#### 5.5.1.1 Avaluació d'elèctrodes selectius de l'ió plom basats en l'ionòfor TBPP. Optimització i caracterització de la composició de les membranes.

L'ús del TBPP com a ionòfor de plom el va proposar per primer cop D. Xu *et al.* quan va examinar la possibilitat d'utilitzar compostos organofosforats per a la discriminació de metalls pesants. En aquest estudi es va observar que les molècules amb dos grups fosforils responien amb més sensibilitat i selectivitat cap al plom que aquells que només en contenien un. Dintre de les diferents molècules que es van utilitzar, va ser amb el TBPP amb la que es van obtenir millors resultats pel que fa al límit de detecció. A la figura 5.28, es mostra la molècula i una representació 3D de la possible interacció d'aquesta amb l'ió plom a través dels grups fosforils. Així, vist les possibilitats que, a priori, oferia la molècula i el seu relatiu baix cost, es va decidir optimitzar la composició de la membrana prèviament descrita variant el tipus de plastificant emprat i la proporció tant d'ionòfor com de

plastificant, tot intentant millorar les característiques de resposta descrites a la bibliografia.<sup>22</sup>

**Figura 5.28.**

Exemple de compost organofosforat emprat com a ionòfor selectiu a plom. Representació 3D de la complexació del plom en TBPP.



A la taula 5.4. es mostra les característiques de resposta de les diferents composicions avaluades utilitzant elèctrodes convencionals amb un suport conductor d'epoxi-grafit. Les composicions que apareixen en cursiva són aquelles en les què, un cop depositada la membrana, s'observa la precipitació de l'ionòfor (PI) i, per tant, es descarten. Aquelles composicions que apareixen en negreta són les que han demostrat millors característiques de resposta.

Les característiques de resposta dels elèctrodes depenen en gran mesura de la constant dielèctrica ( $\epsilon$ ) del plastificant. En general, els ionòfors de portador mòbil neutre prefereixen formar complexos amb cations monovalents que divalents a mesura que la constant dielèctrica del medi disminueix, especialment en la regió  $\epsilon < 10$ .<sup>59</sup> En canvi, segons el mateix estudi, plastificants amb baixa constant dielèctrica serien els recomanats per a elèctrodes basats en TBPP. Així, elèctrodes amb plastificants de baixa polaritat, com el BBPA ( $\epsilon = 4$ ), DBP ( $\epsilon = 6.4$ ), DBS ( $\epsilon = 4.5$ )<sup>60</sup>, presenten millors característiques de resposta (sensibilitat i LD) que aquells que incorporen plastificants d'alta polaritat com 2-NDPE ( $\epsilon = 23.6$ ).<sup>61</sup>

Tal i com es pot veure a la taula 5.4., al optimitzar la composició de la membrana s'han pogut millorar, encara que lleugerament, els resultats reportats a la bibliografia pel que fa a sensibilitat i a LD.<sup>22</sup> Els casos on s'observa pendents supernerstianes s'associa a què la membrana pot estar responent en cert grau a complexos de  $PbA^+$  (on A és  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ , etc.) presents en el medi. A la figura 5.29. es presenten, com a exemple, corbes de calibratge obtingudes amb sensors preparats utilitzant la que s'ha considerat la millor membrana per cada plastificant assajat.

<sup>59</sup> Fiedler, U.; *Anal. Chim. Acta*, **1977**, 89, 111.

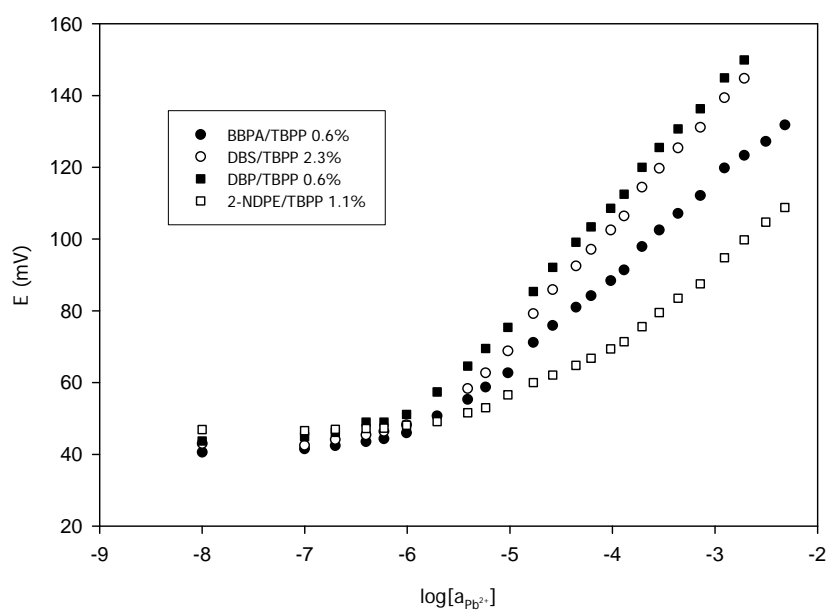
<sup>60</sup> <http://www.asiinstr.com> (29/3/04)

<sup>61</sup> O'Connor, K.M.; Cherry, M.; *Talanta*, **1994**, 41, 1207.

Plastificant BBPA	Sensibilitat (mV/dèc)	LD <sub>ap</sub> , μM (ppm)	Plastificant DBS	Sensibilitat (mV/dèc)	LD <sub>ap</sub> , μM (ppm)
BBPA/TBPP 2.3%	26.1/ 28.7	4.6(0.95)/ 3 (0.62) *	DBS/TBPP 2.3%	34.7	1.4 (0.29)
BBPA/TBPP 1.1%	25.5	2.9 (0.60)	DBS/TBPP 1.1%	25.0	3.4 (0.70)
<b>BBPA/TBPP 0.6%</b>	<b>24.6</b>	<b>2.9 (0.60)</b>	DBS/TBPP 0.6%	25.7	3.3 (0.68)
Plastificant DBP	Sensibilitat (mV/dèc)	LD <sub>ap</sub> , μM (ppm)	Plastificant 2-NDPE	Sensibilitat (mV/dèc)	LD <sub>ap</sub> , μM (ppm)
DBP/TBPP 2.3%	--PI----	---PI----	2-NDPE/TBPP 2.3%	---PI----	---PI----
DBP/TBPP 1.1%	27.2	1.4(0.29)	2-NDPE/TBPP 1.1%	22.8	9.1 (1.88)
<b>DBP/TBPP 0.6%</b>	<b>32.7</b>	<b>0.77 (0.16)</b>	2-NDPE/TBPP 0.6%	21.7	15 (3.11)

**Taula 5.4.** Sensibilitat i LD<sub>ap</sub> dels diferents còctels sensors avaluats basats en el TBPP. PI: precipitació ionòfor.

\*Resultats obtinguts amb la membrana descrita a la bibliografia.<sup>22</sup>



**Figura 5.29.** Exemple de corbes de calibratge obtingudes amb les millors composicions trobades per a cada família de plastificant emprat. Els potencials han estat normalitzats per a que el potencial de totes les composicions tinguin el mateix origen.

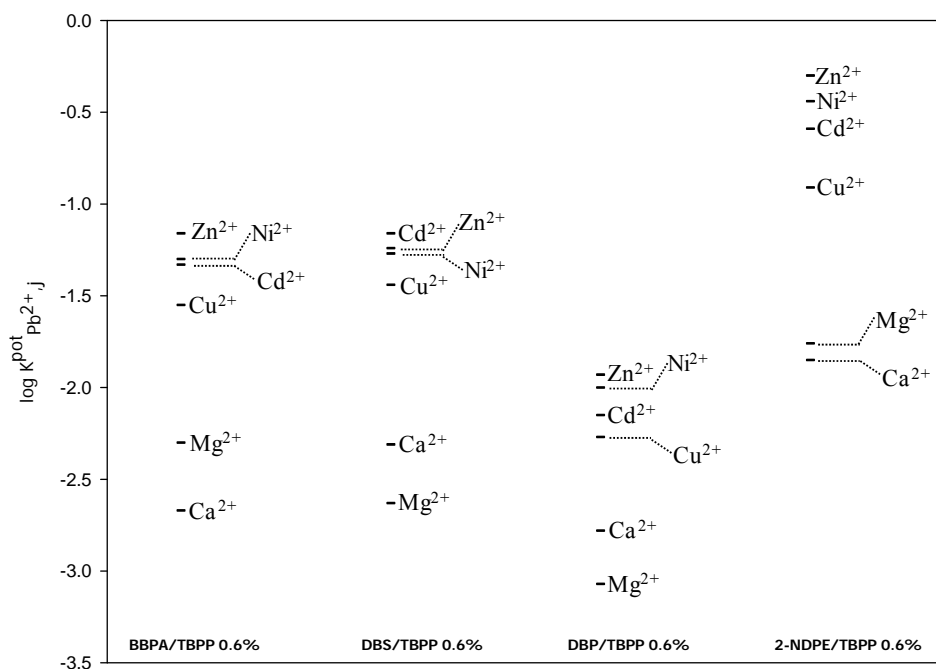
D'altra banda, tenint en compte l'aplicació posterior d'aquestes membranes en mostres reals, es fa necessari conèixer l'efecte interferent que poden causar altres ions presents a la mostra. Així, per avaluar la seva resposta en presència d'altres ions es calcula el coeficient de selectivitat potenciomètrica ( $K_{i,j}^{Pot}$ ) emprant la metodologia de les interferències fixes FIM (§5.4.3.3). En aquesta metodologia es manté constant l'activitat de l'ió

interferent en el fons i es realitzen addicions successives de l'analit principal. L'activitat de l'ió interferent es fixa de tal forma que sigui igual o superior a la que és habitual trobar en mostres reals. Així, en aquest cas s'emprarà una concentració  $1 \times 10^{-2} \text{M}$  en el cas dels ions alcalins i  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  en el cas dels ions alcalinoterris. Per a la resta d'ions, la concentració de fons emprada ha estat  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ .

A l'avaluar les interferències també s'han trobat dos comportaments diferenciats entre les membranes en funció de la constant dielèctrica del plastificant.

Els dos primers còctels que apareixen al gràfic de la figura 5.30., inclouen el BBPA i el DBS com a plastificats, amb una  $\epsilon$  de 4 i 4.5 respectivament. Tots dos mostren aproximadament el mateix grau d'interferència per als cations divalents, tot i que l'ordre en que aquests interfereixen sobre la resposta de l'elèctrode no és igual. Pel que fa als elèctrodes amb DBP ( $\epsilon=6.4$ ) s'observa una disminució substancial del  $\log K_{i,j}^{Pot}$ . És justament amb aquests elèctrodes amb els que s'obtenen els millors resultats pel que fa a la sensibilitat i al LD de tots els elèctrodes avaluats. Això ens porta a pensar que plastificants amb una constant dielèctrica semblant a la del DBP serien els més adients per a preparar elèctrodes amb TBPP com a ionòfor. A la figura 5.31. es mostren les corbes de calibratge obtingudes amb la membrana DBP/TBPP 1.1.% amb els diferents fons interferents avaluats.

Finalment, cal mencionar que el 2-NDPE ( $\epsilon=23.6$ ) mostra un comportament diferencial respecte als altres plastificants. En aquests cas, la selectivitat dels elèctrodes disminueix dràsticament en front d'altres ions metàl·lics divalents. A la figura 5.32. es mostren les corbes de calibratge obtingudes per a la membrana 2-NDPE/TBPP 1.1.%.



**Figura 5.30.**  
Coeficients de selectivitat potenciomètric per als diferents còctels sensors en funció del plastificant.

Alhora d'avaluar la interferència causada pels ions monovalents sobre membranes selectives a ions divalents, l'ús de l'equació de Nikolskii-Eisenman no és aconsellable i s'ha d'anar amb precaució alhora de tractar els resultats obtinguts.<sup>62</sup> En aquest cas, donat que l'ió principal ( $\text{Pb}^{2+}$ ) té càrrega +2, l'activitat de l'ió interferent sempre estarà elevada al quadrat en l'expressió 5.14. Si l'ió interferent té càrrega +1, hi ha molta disparitat entre el nivell d'interferència observat experimentalment i el calculat matemàticament. A la taula 5.5. es mostren el  $\log K_{i,j}^{Pot}$  calculats per a diferents membranes sensors. En el cas de la membrana basada amb el DBP, els valors s'ajusten al que s'observa experimentalment (veure figura 5.31.). El mateix fet s'observa per a les famílies de membranes basades amb el DBS i el BBPA. En canvi, amb la família 2-NDPE, el coeficient de selectivitat potenciomètric obtingut és molt més gran del que es dedueix de l'observació dels resultats experimentals (veure figura 5.32.).

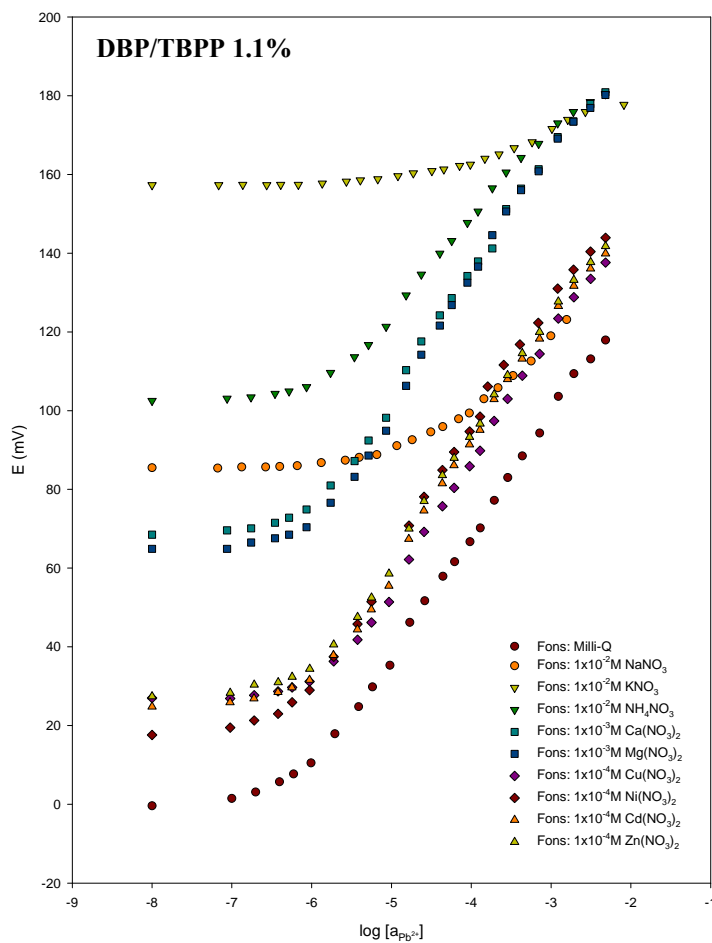
<sup>62</sup> Umezawa, H.; Umezawa, K.; Sato H.; *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, 67(3), 507.

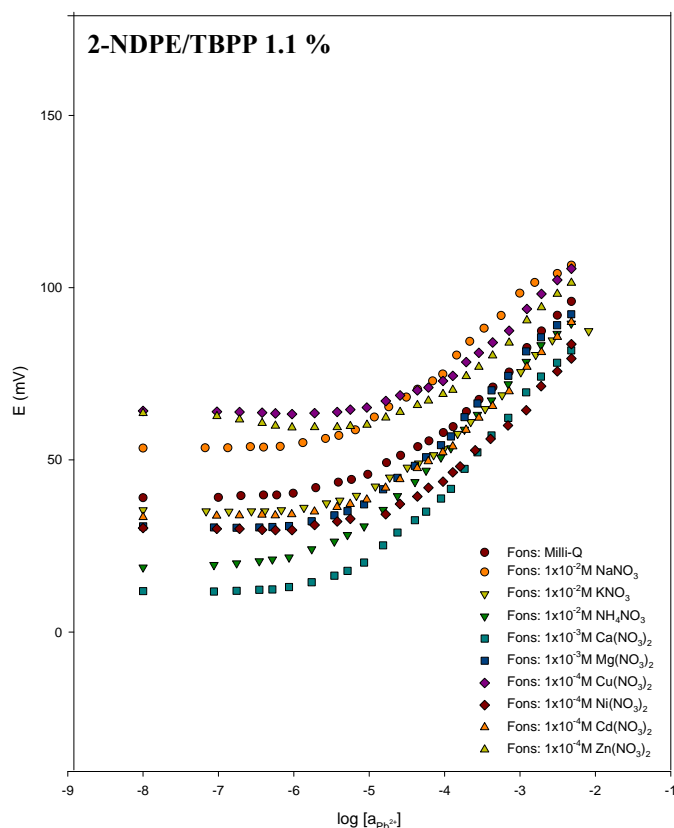
## 5. Sensors potenciomètrics per a la determinació de plom

**Taula 5. 5.**  
 Coeficients de selectivitat potenciomètrics obtinguts per a cations monovalents utilitzant membranes que contenen TBPP amb plastificants amb diferents constants dielèctriques ( $\epsilon_{\text{BBPA}} = 4$ ,  $\epsilon_{\text{DBS}} = 4.5$ ,  $\epsilon_{\text{DBP}} = 6.4$ ,  $\epsilon_{\text{2-NDPE}} = 23.6$ ).

Log (Kpot)	BBPA/TBPP 1.1%	DBS/TBPP 1.1%	DBP/TBPP 1.1%	2-NDPE/TBPP 1.1%
$\text{Na}^+$	-0.61	-0.57	-0.57	-0.83
$\text{K}^+$	-0.23	-0.24	0.09	-0.62
$\text{NH}_4^+$	0.71	0.70	-0.11	0.83

**Figura 5.31.**  
 Corbes de calibratge obtingudes amb diferents fons iònics per a la membrana DBP/TBPP 1.1%.





**Figura 5.32.**  
Corbes de calibratge obtingudes amb diferents fons iònics amb la membrana 2-NDPE/TBPP 1.1%.

Així, per concloure i de forma general, els metalls monovalents com el  $\text{Na}^+$ , el  $\text{K}^+$  i el  $\text{NH}_4^+$ , són molt interferents quan s'utilitzen plastificants amb constants dielèctriques petites com ara el BBPA, DBS i DBP. En canvi, els metalls de transició com el  $\text{Ni}^{2+}$ , el  $\text{Cd}^{2+}$ , el  $\text{Zn}^{2+}$  i el  $\text{Cu}^{2+}$  no interfereixen de forma important sobre la resposta dels sensors. Els alcalinoterris, com el  $\text{Ca}^{2+}$  i el  $\text{Mg}^{2+}$ , són els menys interferents.

Els còctels sensors que utilitzen plastificants amb una constant dielèctrica elevada, com és el 2-NDPE, veuen la seva resposta més afectada per metalls divalents de transició que pels metalls monovalents. En aquest cas també els metalls alcalinoterris són els menys interferents.

La utilització d'additius iònics en aquestes membranes no és aconsellable ja que empitjora de forma considerable les característiques de resposta dels elèctrodes (pendent supernernstianes, augment del límit de detecció, major interferència de metalls alcalins, etc.).



Un cop caracteritzada la resposta de les diferents membranes amb elèctrodes tipus *bulk* es va determinar si compleixen altres requisits necessaris per la seva integració com a detectors en sistemes de flux continu. Entre aquestes trobem:<sup>51</sup>

1. la velocitat de resposta
2. l'interval de pHs on el potencial no es veu afectat pel pH
3. el temps de vida.

La **velocitat de resposta** de la membrana és important quan es fan mesures en condicions dinàmiques perquè el temps de contacte entre la mostra i la superfície de la membrana pot afectar notablement el senyal obtingut. Aquest temps de contacte depèn de variables hidrodinàmiques del sistema de flux com ara el diàmetre del (micro)canal, el cabal, el volum injectat, etc.

La determinació del temps de resposta és una prova qualitativa que indica la capacitat que té el sensor per a detectar senyals transitoris d'una freqüència relativament alta. Amb aquestes experiències es pretén obtenir informació del temps de resposta associat als processos de difusió des del si de la dissolució cap a la capa adjacent de la membrana.

La metodologia utilitzada per a avaluar aquest paràmetre consisteix en provocar un salt de potencial mitjançant l'addició d'una quantitat coneguda de  $\text{Pb}^{2+}$  sobre un fons que es troba en agitació controlada i constant. El primer salt provocat varia d'una concentració zero de l'ió principal a una concentració  $10^{-5}\text{M}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  (salt 1) i es mesura el temps que triga el potencial en establir-se després de l'addició. Finalment, es provoca un segon salt entre  $10^{-5}\text{M}$  a  $10^{-4}\text{M}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  (salt 2). A partir d'aquestes dades s'avalua el temps transcorregut des de l'addició fins arribar al 95% de la resposta per a cada salt de potencial provocat.

A continuació s'estableix una classificació arbitrària on es defineixen els criteris de temps de resposta adients per a integrar aquests sensors com a detectors en sistemes de flux.<sup>51</sup>

- Si els dos salts tenen un  $t_{95\%}$  inferior als 25 segons, es considera que el sensor té una velocitat de resposta ràpida.
- Si un dels dos salts té un  $t_{95\%}$  superior als 25 segons, es considera la velocitat de resposta com a intermèdia.
- Si els dos salts són superiors als 25 segons, llavors es considera que la velocitat de resposta és lenta.

De la **influència del pH en la resposta de la membrana** dependrà la necessitat d'ajustar el pH de la mostra introduint un tampó a la dissolució condicionadora. Aquest fet pot provocar un empitjorament del límit de detecció degut al potencial efecte interferent dels ions que constitueixen el tampó.

Així mateix, per aplicacions on es realitzen mesures contínues de forma automàtica i autònoma, **el temps de vida** del sensor és bàsic per a fixar els períodes de manteniment. El temps de vida dependrà del procés de lixiviació dels components de la membrana que es veu magnificat en condicions de flux continu. Un temps de vida curt exigiria un manteniment freqüent la qual cosa seria inviable econòmicament.

Per a mesures discretes en condicions *batch*, el temps de resposta no és un factor tan important ja que les mesures es realitzen en condicions estàtiques (no en condicions dinàmiques de flux). En aquest cas, la mostra roman amb contacte amb la membrana durant tot el temps. Així mateix, el temps de vida de les membranes és molt menys crític. Si el procés de construcció ho permet (cost, simplicitat, reproductibilitat, etc.) ens podríem plantejar inclús la fabricació de dispositius d'un sol ús.

A la taula 5.6. es mostren per a les membranes de TBPP aquests paràmetres agrupats en funció del plastificant emprat al còctel sensor. Tal i com es pot veure, el temps de vida de tots els elèctrodes avaluats (superior a 40 dies) seria suficient per a poder ser implementats en sistemes de flux continu.

Família	Velocitat de resposta	pH	Temps de vida (calibrats)
BBPA	Ràpida	5-6	60
DBS	Intermèdia*	4-10	40
DBP	Intermèdia	5-10	45
2-NDPE	Intermèdia	5.5-7	55

\*lenta en el cas de la membrana DBS/TBPP 2.3%

Informació més detallada sobre les característiques de resposta de les membranes basades en TBPP es pot trobar en altres treballs.<sup>63</sup>

<sup>63</sup>Arasa, E.; *Desenvolupament d'un sensor potenciomètric basat en el tetrabenzilpirofosfat per a la determinació de plom en aigües naturals*. Treball de recerca, UAB, Bellaterra, Espanya, **2005**.

**Taula 5.6.**  
Característiques de resposta de les diferents famílies pel que fa a la velocitat de resposta, el rang de pH al qual són estables i el temps de vida.

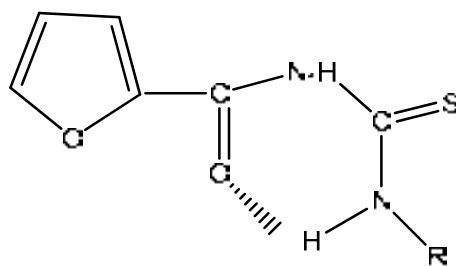
### 5.5.1.2. Avaluació d'elèctrodes selectius a plom emprant ariltiourees com a ionòfor. Avaluació de nous additius iònics.

L'interès per desenvolupar un ESI selectiu a plom amb característiques de resposta millorades ha impulsat l'avaluació de molts compostos com a potencials elements de reconeixement (ionòfors) per aquest fi (§ 5.1.1.2.).

Per a obtenir un ionòfor capaç d'interaccionar amb bona selectivitat i sensibilitat amb l'ió d'interès s'han de tenir en compte molts factors: la cinètica i la termodinàmica del procés que té lloc a la membrana, l'estabilitat del complex format, el coeficient de partició entre fases, la formació reversible del ió-complex, les interferències, etc. Entre d'altres, a la bibliografia es poden trobar ionòfors basats de diamides i ditioamides com a grups funcionals per al reconeixement selectiu a l'ió plom.<sup>20,21</sup> Així, per exemple, la membrana ETH 5435 conté com a grup funcional la ditioamida (veure figura 5.6.). Donat que l'àtom de sulfur en el grup CS del grup tioureido és més nucleofilic que el corresponent al grup CS de la tioamida, es podria suposar que els compostos que incorporin grups tioureido proporcionin millors característiques de resposta. A més, les ariltiourees presenten certs avantatges com ara que: són estables, que la seva síntesi és simple i que es pot modificar amb facilitat la capacitat enllaçant de l'àtom de sulfur per substitució dels grups adjacents.

Amb aquestes premisses, al Grup de Recerca es van sintetitzar i avaluar diferents ariltiourees,<sup>28,29</sup> mostrant algunes d'elles bones característiques de resposta per a l'ió plom. L'estructura que va proporcionar millors característiques va ser la que es mostra a la figura 5.33. amb el substituent  $R_1$ . Amb la intenció de millorar la seva resposta es va sintetitzar una nova molècula introduint alguns canvis a la seva estructura (veure figura 5.33., substituent  $R_2$ ).

**Figura 5.33.**  
Estructura de diferents ariltiourees susceptibles de ser emprades com a ionòfors de plom.

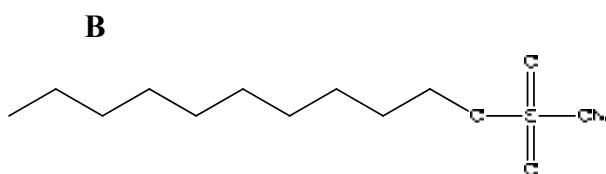
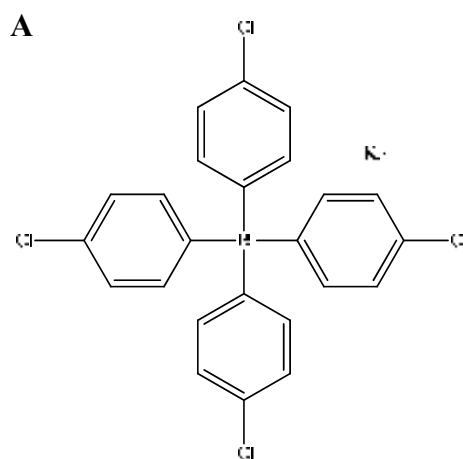


$R_1$ (Ariltiourea-1):  $-C_6H_5$

$R_2$ (Ariltiourea-2):  $-C_6H_4(OC_{12}H_{25}-n)-p$

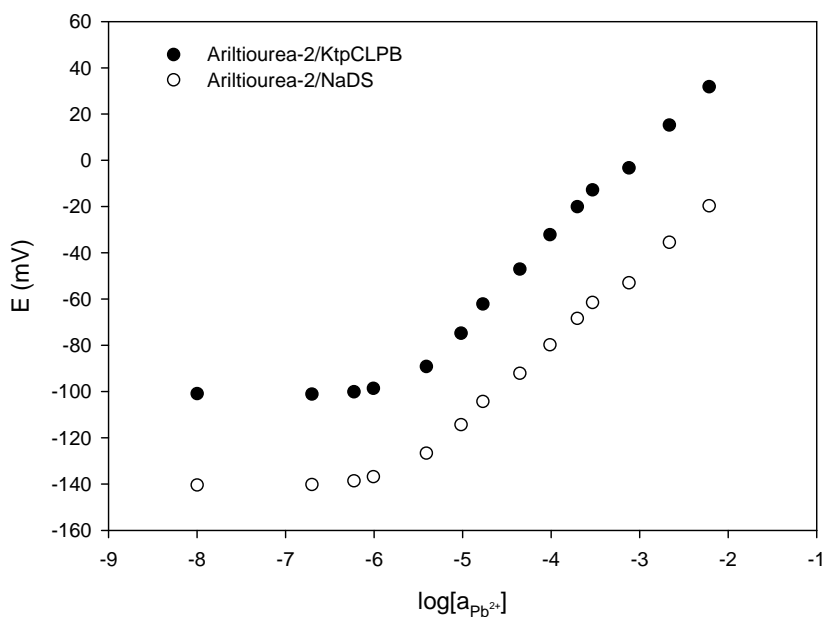
Es va estudiar la solubilitat de les ariltiourees amb diferents plastificants. La major solubilitat es va trobar amb el TEHP, el DBP i el o-NPOE. Aquests contenen grans cadenes lipofíliques i els seus grups bàsics interaccionen amb el grup NH-1 més acídic de les ariltiourees. D'entre aquests plastificants, el que va presentar un millor comportament va ser el TEHP, el qual és el plastificant més bàsic i també el més lipofílic. Així, aquest serà el plastificant que s'emprarà per a avaluar les característiques de resposta d'aquest nou ionòfor.

D'altra banda, la resposta dels ionòfors neutres per a cations depèn en gran mesura de l'energia lliure d'interacció entre l'ió d'interès i l'ionòfor. La seva selectivitat pot ser atribuïda bàsicament a diferents forces d'enllaç entre l'ionòfor i els altres ions presents a la mostra. A més a més, hi pot haver interaccions no específiques com forces electrostàtiques i influència lipofílica de les cadenes dels grups carboni. Així, per a millorar la selectivitat de les membranes selectives a cations basades en ionòfors neutres, s'incorporen anions lipofílics com a additiu iònic (veure figura 5.2). Aquests afavoreixen l'intercanvi iònic que té lloc a la interfase de la membrana sensora. Desafortunadament, additius aniònics molt comuns com el tetrakis-p-clorofenilborat de potassi (KtpCLPB), també actuen com a ionòfors per a metalls monovalents. Per tant, el senyal es pot veure afectat per la coextracció simultània de l'ió principal i els interferents. Així, per tal d'evitar aquest inconvenient s'ha avaluat l'ús del dodecilsulfat de sodi (NaDS) com a additiu. Aquesta molècula es caracteritza per tenir un part hidrofòbica i una altra hidrofílica. La part hidrofòbica es dissol en el si del plastificant que constitueix majoritàriament la membrana. La part hidrofílica es col·loca a la interfície entre la membrana i la dissolució. A la figura 5.34. es mostra l'estructura d'aquests additius iònics.



**Figura 5. 34.**  
Estructures dels  
additius iònics  
KtpCLPB (A)  
i NaDS (B).

Al gràfic 5.35. es mostren les corbes de calibratge obtingudes en aigua Milli-Q per a l'ionòfor Ariltiurea-2 amb els diferents additius. A la taula 5.7. es mostra el pendent i LDap d'aquestes membranes i es compara amb les característiques de resposta de l'ionòfor Ariltiurea-1 trobada a la bibliografia.<sup>28,29</sup> Tal i com es pot veure, quan s'empra KtpCLPB com additiu, les pendents que s'obtenen són supernerstines degut a què la membrana també respon en cert grau a ions monovalents presents en el medi, probablement  $PbA^+$  (on A és  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ , etc.). En canvi, quan s'empra com additiu el NaDS la resposta no es veu tant afectada per la presència d'espècies monovalents. Pel que fa al LDap, sembla que el nou ionòfor (Ariltiurea-2) proporciona millors condicions electròniques per a la interacció sulfur-plom, amb una lleugera disminució del LDap, sent amb les membranes que contenen NaDS com additiu les que proporcionen un LDap més petit.



**Figura 5.35.**  
Corbes de calibratge obtingudes amb el ionòfor Ariltiurea-2 i KtpCLPB i NaDS com a additius iònics.

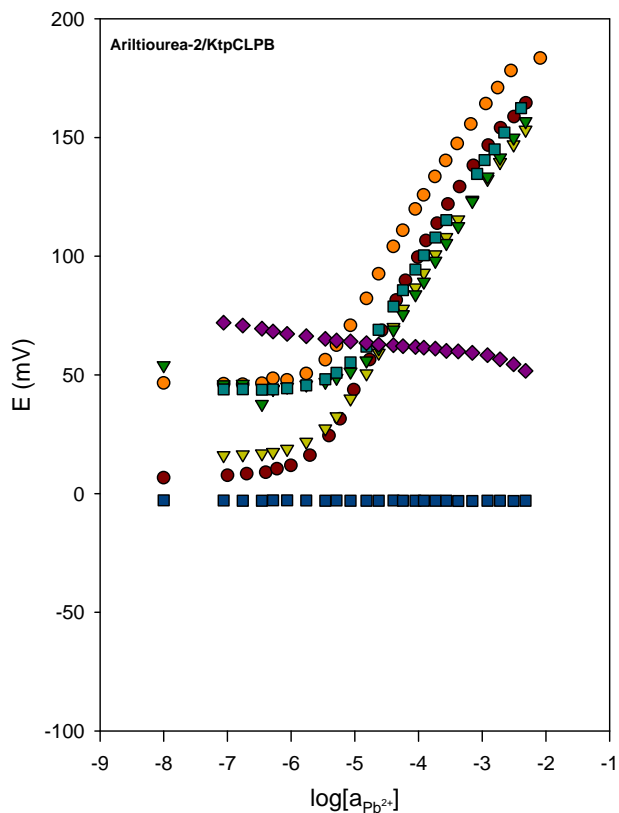
Ionòfor/Additiu	Ariltiurea-1/ KtpCLPB <sup>29</sup>	Ariltiurea-2/ KtpCLPB	Ariltiurea-2/ NaDS
Pendent (mV/dèc)	30	40	34
LDap $\mu\text{M}$ (ppm)	1.7 (0.35)	1.5 (0.31)	1.3 (0.27)

**Taula 5.7.**  
Característiques de resposta de diferents membranes amb compostos Ariltiurea com a ionòfor.

El grau d'interferència que causen altres ions és un aspecte clau per a la seva posterior utilització en mostres reals. Així, a continuació es va procedir a avaluar el grau d'afectació en la resposta de la membrana causada per alguns ions molt abundants en la matriu de la mostra. Per tal d'estimar l'efecte interferent s'empra el mètode de les interferències fixes (FIM) on sobre un fons d'una concentració fixa de l'ió interferent (en aquest cas,  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ ) es realitza un calibratge amb l'ió principal. Les figures 5.36 i 5.37 mostren les corbes de calibratge obtingudes per a membranes que incorporen l'ionòfor Ariltiurea-2 i els additius KtpCLPB i NaDS. Tal i com es pot veure també a la figura 5.38, certs metalls de transició com el  $\text{Cd}^{2+}$  i el  $\text{Zn}^{2+}$  no interfereixen de forma significativa en la resposta del sensor. Tampoc s'observa interferència dels metalls alcalinoterris.

## 5. Sensors potenciomètrics per a la determinació de plom

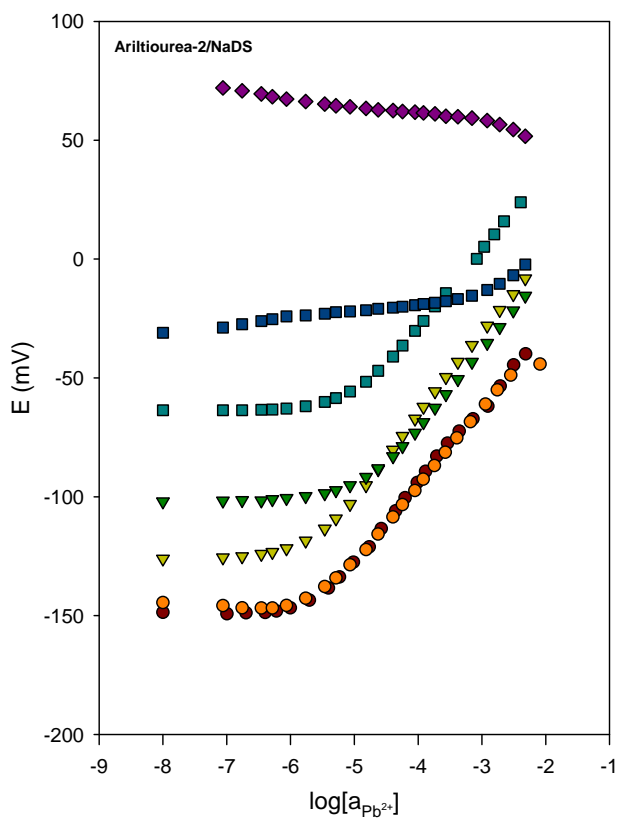
- Fons: Milli-Q
- Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{KNO}_3$
- ▼ Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
- ▼ Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
- Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
- Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- ◆ Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$



**Figura 5.36.**

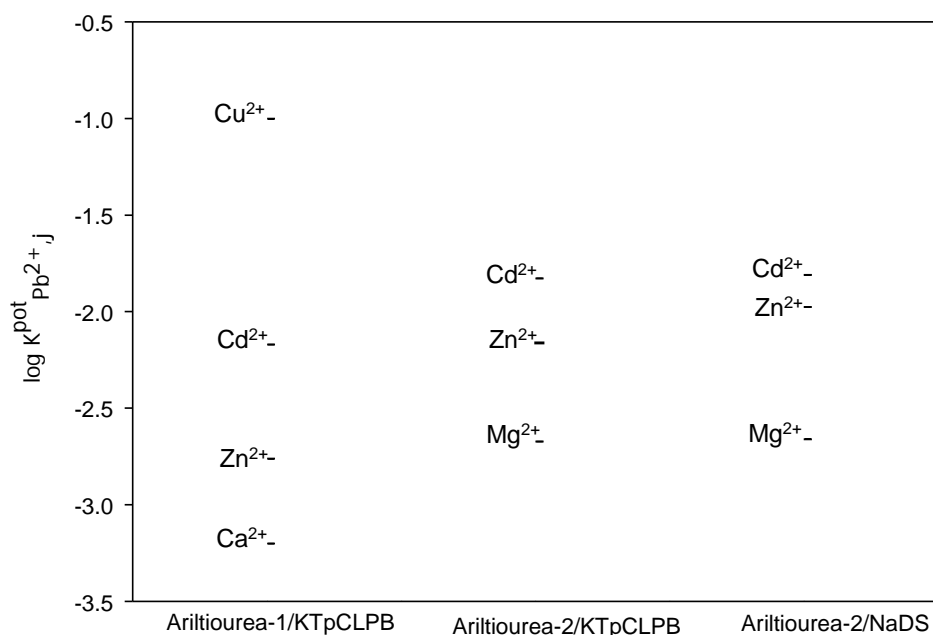
Corbes de calibratge obtingudes amb diferents fons iònics amb la membrana Ariltiourea-2/KtpCLPB.

- Fons: Milli-Q
- Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{KNO}_3$
- ▼ Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
- ▼ Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$
- Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$
- Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- ◆ Fons:  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$



**Figura 5.37.**

Corbes de calibratge obtingudes amb diferents fons iònics amb la membrana Ariltiourea-2/NaDS.



Com ja s'ha comentat, l'ús de l'equació de Nikolskii-Eisenman no és aconsellable quan es tracta d'estudiar l'efecte d'ions de càrrega diferent a la de l'ió principal<sup>64</sup> ja que la  $K_{i,j}^{Pot}$  pot tenir un valor major o menor del real en funció de quin sigui l'ió principal i quin sigui l'ió interferent. En aquest cas, quan s'avalua l'efecte d'ions monovalents, com el  $K^+$ , el grau d'interferència calculat ( $KtpCIPB \log K_{Pb^{2+},Na^+}^{Pot} = 0.2$ ;  $NaDS \log K_{Pb^{2+},Na^+}^{Pot} = 0.8$ ) no es correspon amb el que s'observa experimentalment. En aquest mateix gràfic (5.36. i 5.37.) es pot veure que la membrana amb KtpCIPB com additiu presenta una lleugera interferència pel  $K^+$  degut a què aquest extreu ions monovalents del medi. En canvi, amb la membrana amb NaDS com additiu la seva resposta no es veu afectada per aquest ió.

D'altra banda, hi ha altres metalls que, malauradament, enverinen la membrana. Aquest fet s'ha observat en el cas del  $Cu^{2+}$  i el  $Hg^{2+}$  (veure figura 5.36 i 5.37.).

Per concloure amb l'estudi de les interferències podem dir que els dos additius emprats mostren, en general, un mateix patró d'interferència enfront dels ions divalents. Quan s'empra NaDS com a additiu, la resposta no es veu influenciada pels ions monovalents com passa quan s'utilitza KtpCIPB. Això representa una avantatge significativa ja que habitualment, l'ajust de força iònica es realitza amb sals de sodi o de potassi.

<sup>64</sup>Umezawa, H.; Umezawa, K.; Sato H.; *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, 67(3), 507.



### **5.5.1.3. Avaluació comparativa de les característiques de resposta de totes les membranes emprades. Avaluació de la seva potencial aplicació en el disseny de sistemes de criatge.**

La demanda d'eines per a verificar el compliment de legislacions cada cop més restrictives amb la presència de contaminants en el medi ha impulsat la recerca de nous ionòfors de plom per al desenvolupament de sensors selectius a aquest ió. En aquest treball s'han emprat diferents ionòfors accessibles comercialment i se n'han sintetitzat d'altres amb propietats ionofòriques envers l'ió plom.

Entre els primers trobem l'ionòfor ETH 5435 i el Pb IV de la gama Selectophore comercialitzada per Fluka i el TBPP. El cost d'aquests compostos oscil·la entre els 9.790 €/g del ETH 5435, els 2.650 €/g del Pb IV i els 245.5 €/g del TBPP. Aquest elevat cost ha portat a explorar la síntesi de noves molècules com les ariltiourees dissenyades al Grup de Recerca. La simplicitat del procés de síntesi redueix i fa assequible el cost d'aquests nous ionòfors.

A la taula 5.8. es mostra un resum de les principals característiques de les membranes emprades. Així, en funció de les característiques operacionals que presenten es podrà estimar en quines condicions podrien ser utilitzades.

Algunes composicions de membranes formulades emprant TBPP com a ionòfor han proporcionat característiques de resposta molt satisfactòries, mostrant límits de detecció inferiors a altres ionòfors comercials com el ETH 5435. Les membranes basades en TBPP es caracteritzen per presentar una baix nivell d'inferència pels ions divalents i més pronunciat en el cas dels ions monovalents. Aquestes membranes també han demostrat la seva validesa per a ser integrades en sistemes de flux. Com avantatge addicional, sota aquestes condicions de flux continu, degut al menor temps de contacte entre l'ió interferent i la membrana, l'efecte dels ions monovalents es redueix.

Als sistemes de criatge dissenyats per a mesures discretes, i degut a l'elevada concentració en la què acostumen a estar presents els cations monovalents en mostres reals, les membranes basades en TBPP no podrien ser emprades sense realitzar un tractament previ de la mostra.

Als sistemes de criatge dissenyats per ser usats en sistemes de flux, i degut a què la concentració de plom acostuma a estar per sobre dels límits de detecció de la majoria de les membranes, es necessari implementar una

etapa de preconcentració *on line* emprant sistemes d'extracció en fase sòlida. Un problema col·lateral que es deriva de l'ús de aquesta tècnica té a veure amb la necessitat d'utilitzar àcids de concentració relativament elevada per a alliberar l'analit retingut a la columna de preconcentració. Per tant, la dissolució condicionadora hauria de ser un tampó capaç de neutralitzar el canvi de pH que es produiria durant el procés d'elució.

Degut a què les característiques operacionals empitjoren considerablement amb l'ús de tampons, com l'acètic/acetat, es descarta la implementació d'aquests tipus de membranes en sistemes de criatge. No obstant, per a la caracterització del funcionament dels diferents microsisemes desenvolupats es va escollir les membranes basades en TBPP. El seu baix cost i l'elevat nombre d'experiències a realitzar van ser els factors determinats per aquesta elecció.

Les característiques analítiques que presenta l'altra membrana caracteritzada (Arlitiourea-2/NaDS), són satisfactòries pel que fa a sensibilitat i LD. Pel que fa a al grau d'interferència d'altres cations, alguns ions assajats ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) causen un efecte molt reduït. Els ions monovalents tenen un efecte interferent nul gràcies al canvi en l'additiu iònic més comunament emprat (KtpCIPB) per un no selectiu a cations monovalents com el NaDS. D'altra banda, els principals interferents d'aquesta membrana són el  $\text{Cu}^{2+}$  i el  $\text{Hg}^{2+}$  que provoquen un enverinament irreversible d'aquesta. Afortunadament, en la majoria de mostres reals la concentració de  $\text{Hg}^{2+}$  acostuma a ser petita o inexistent, pel que la membrana no es veuria afectada. El  $\text{Cu}^{2+}$  acostuma a estar present en mostres mediambientals però la presència d'aquest es podria emmascarar emprant l'àcid picolínic. En aquest cas, l'ús de tampons com l'acètic/acetat també produeix un empitjorament de les característiques de resposta de la membrana, pel que limita la seva utilització en mostres reals.

De les diferents membranes avaluades, la que proporciona millors característiques de resposta és la Pb IV. Aquesta presenta un baix límit de detecció i la seva resposta es veu poc influenciada per altres ions potencialment interferents. Proves preliminars demostren la dificultat d'implementar aquesta membrana en sistemes de flux degut, en part, a velocitat lenta de resposta que presenten. No obstant, aquesta sí que podria ser emprada en sistemes de criatge dissenyats per funcionar en mesures discretes.

Finalment, la membrana amb l'ionòfor comercial ETH 5435 veu la seva resposta influenciada per altres ions de forma similar a les altres membranes

avaluades. No obstant, aquesta té com a peculiaritat que és més sensible a  $\text{Cd}^{2+}$  que a  $\text{Pb}^{2+}$ . Així, aquest fet s'hauria de tenir en compte per a mostres on coexisteixin aquests dos cations. En aquest cas, la resposta de l'elèctrode dependria indistintament de la concentració d'aquests dos ions en la mostra pel que la informació podria ser considerada com un índex de toxicitat. Entre les avaluades, aquesta membrana és la que presenta límits de detecció més elevats i es va descartar el seu ús per a la mesura directa en condicions *batch* en mostres mediambientals. No obstant, en el Grup de Recerca ja s'ha utilitzat amb èxit aquest ionòfor en elèctrodes integrats en sistemes de flux continu amb preconcentració *on line*. A més, respecte altres membranes avaluades, aquesta té l'avantatge que proporciona bones característiques de resposta inclús quan s'utilitza dissolucions condicionadores de pH (p.ex. tampó acètic/acetat). Així, per al desenvolupament del microsystema de flux (equivalent a la miniaturització de l'AQUAMET) es podria emprar aquesta membrana.

Així, de les diferents membranes avaluades, la membrana Pb IV és la que presenta millors característiques per a ser integrada en sistemes de cribatge dissenyats per a realitzar mesures discretes en condicions *batch*. En el cas dels microsystemes de dissenyats per a operar de forma continua i autònoma, s'emprarà la membrana ETH 5435. Durant el procés d'optimització de construcció dels microsystemes s'utilitzarà com a membrana model la preparada amb TBPP/DBS 2.3%.

	DBP/TBPP 1.1%	Ariltiourea- 2/NaDS	Pb IV <sup>54,55</sup>	ETH 5435 <sup>51</sup>
Pendent (mv/dèc)	32.7	34	28.7	29.9
LD ( $\mu\text{M}/$ ppm)	0.77/0.16	1.3/0.27	0.3/0.07	3.7/ 0.77
Velocitat de resposta	Intermèdia	Ràpida	Lenta	Ràpida
Rang pH	5-10		3-6	3-6.5
$\log K_{Pb^{2+},j}^{Pot}$				
K <sup>+</sup>	-0.1	<-4	-4.3	-2.3
Na <sup>+</sup>			-3.5	-4.3
Ca <sup>2+</sup>	-2.8		-4.7	-3.2
Mg <sup>2+</sup>	-3.1	-2.7	-5	-3.1
Cu <sup>2+</sup>	-1.9		-3.2	-2.09
Cd <sup>2+</sup>	-2.2	-1.8	-3.8	0.55
Zn <sup>2+</sup>	-2.0	-2.0	-4.7	<-4
Ni <sup>2+</sup>	-2.3		-5	<-4

**Taula 5.8.**  
Característiques de  
resposta de les  
principals membranes  
emprades en aquest  
treball.

### 5.5.2 Avaluació de transductors potenciomètrics sòlids (miniaturitzables) compatibles amb la tecnologia de microfabricació LTCC

El que es pretén en aquest apartat és l'avaluació de nous materials transductors compatibles, en aquest cas, amb la tecnologia LTCC. Comercialment, existeixen pastes de diferents materials conductors formulades per a què siguin compatibles amb aquesta tecnologia. Aquestes pastes estan basades en or, platí i plata. Aquests metalls poden ser emprats com a transductors, no obstant, degut a l'elevat cost que presenten els dos primers, juntament amb què les característiques que proporcionen podrien ser comparables amb aquelles obtingudes amb la plata, es decideix emprar aquest com a material transductor. D'altra banda, la superfície del transductor, en aquest la plata, pot ser modificada fàcilment per electrodeposició d'altres metalls. A més, modulant les condicions

experimentals d'electrodeposició també es poden obtenir transductors amb diferents morfologies superficials.

En concret, s'estudiarà l'ús de pasta de plata serigrafiada directament i l'ús de transductors constituïts per coure electrodepositat amb diferents morfologies a sobre de la pista de plata. Per tal de caracteritzar aquests nous transductors, s'avaluaran les característiques superficials (topografia, conductivitat i composició) i es correlacionaran amb les característiques analítiques.

El bon comportament de l'epoxi-grafit com a transductor (suport conductor sòlid) és ben conegut i l'utilitzarem com a material de referència. Donat que no es pot integrar directament sobre les estructures de ceràmica verda, es compararan les característiques analítiques que proporcionen els elèctrodes amb transductors serigrafiats o electrodepositats amb les subministrades per les mateixes membranes depositades sobre transductors epoxi-grafit de elèctrodes *bulk* convencionals.

D'altra banda, cal comentar que la integració del suport d'epoxi-grafit sí que és compatible amb el procés de construcció de sensors tipus *bulk* basats en la tecnologia dels polímers. A més, comercialment també existeixen pastes basades en grafit formulades per a ser compatibles amb aquesta tecnologia. L'avaluació i utilització d'elèctrodes amb un transductor basat en grafit sobre un substrat polimèric per a la determinació directa de plom en mostres reals es troba descrita a l'apartat 5.5.4.1.

Per concloure, el que es pretén en aquest apartat és la validació de nous transductors que puguin ser integrats en elèctrodes basats en la tecnologia LTCC.

En cas que no s'especifiqui el contrari, la membrana emprada com a model en l'estudi de transductors serà la DBS/TBPP 2.3%.

#### ▪ **Transductor Ag (pastes ceràmiques de Ag)**

L'aproximació més senzilla per a l'obtenció d'un elèctrode miniaturitzable consisteix en la deposició directa de la membrana sobre el transductor metàl·lic serigrafiat.

Teòricament, en potencimetria, la resposta obtinguda és independent de l'àrea de contacte entre la membrana i el transductor. No obstant, a mesura que disminueix aquesta àrea s'incrementa la resistència, la qual cosa pot provocar un increment del soroll i, fins i tot, un mal funcionament de

l'elèctrode. D'altra banda, un increment de l'àrea de contacte transductor/membrana podria millorar l'adherència d'aquesta, incrementar la robustesa i el temps de vida del sensor. Per verificar aquestes hipòtesis, es construeixen elèctrodes amb diferents àrees superficials de contacte utilitzant pasta de plata del tipus soldable serigrafiada a sobre d'una fulla de substrat ceràmic, totes dues de la casa comercial DuPont (veure figura 5.16.).

A la figura 5.39. es recull la sensibilitat obtinguda (pendent) en calibracions successives de diferents elèctrodes que es diferencien entre ells per l'àrea de contacte entre la membrana i el transductor. En aquesta figura es distingeixen tres patrons de comportament. Les característiques de resposta de la membrana sobre elèctrodes convencionals d'epoxi-grafit es pot trobar a la taula 5.5.

El primer patró de comportament està caracteritzat per presentar una resposta comparable amb les que s'obtenen amb el transductor sense membrana utilitzat com a blanc (aproximadament 17mV/dèc). Aquest comportament podria indicar una mala adherència de la membrana sobre el transductor, tot i que visualment no s'aprecia aquest fet.

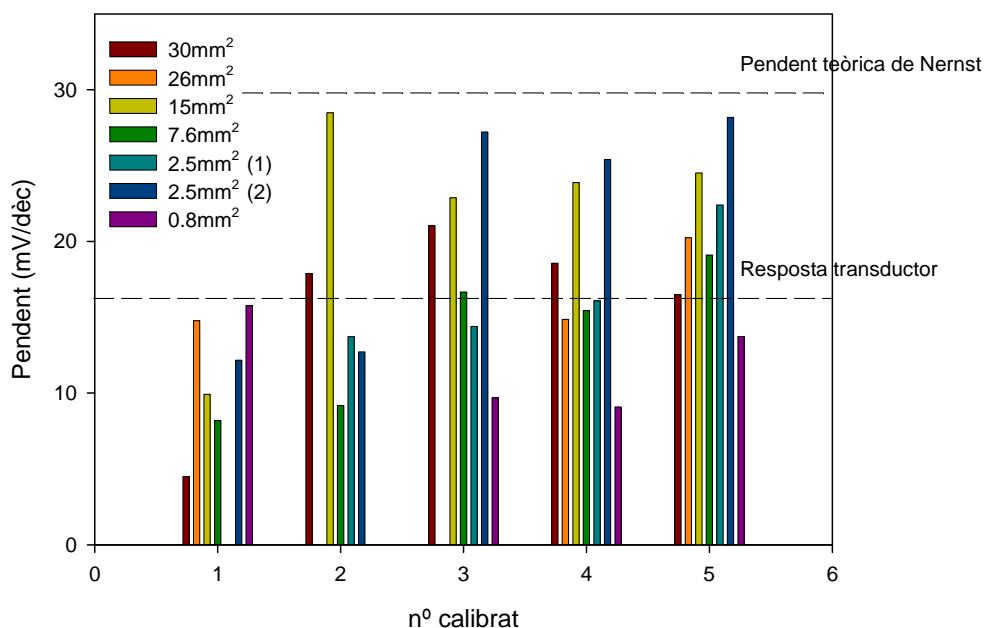
El segon patró de comportament està caracteritzat per una resposta superior a la del transductor sense membrana. No obstant, en aquests casos la pendent que s'obté és subnormal (lleugerament superior a 20mV/dèc).

Finalment, el tercer patró de comportament està exemplificat pels elèctrodes amb una àrea de contacte entre la membrana i el transductor de 15 i 2.5mm<sup>2</sup> (2). En aquest cas, la sensibilitat que s'obté és pròxima a la resposta predita per l'equació de Nernst, descartant així que l'àrea de contacte tingui una influència decisiva en la resposta del sensor. Aquest tipus de comportament s'ha observat en menys casos que el dos casos anteriors.

Pel que fa a la reduïda sensibilitat observada en els primers calibrats es pot relacionar amb una manca de condicionament de la membrana. En general, s'observa un augment de la sensibilitat a mesura que es realitzen calibrats successius fins que arriba un punt en què la resposta s'estabilitza.

**Figura 5.39.**

Pendents de la recta de calibratge obtingudes amb elèctrodes *bulk* basats amb la tecnologia LTCC per a diferents àrees superficials de contacte de la membrana.



Finalment, cal comentar que també s'observa un augment de la línia base a mesura que es realitzen calibrats successius. Aquest augment no és degut a una manca de neteja de l'elèctrode.

Les deficientes característiques de resposta que s'observen en general ens porta a pensar amb una possible contaminació de les membranes degut al plom que conté tant la pasta com la ceràmica DuPont emprada. Per a descartar aquest fet, es construeixen nous sensors (àrea de contacte entre la membrana i el transductor: 2.5 mm²) emprant com a suport conductor sòlid pasta soldable i ceràmica de la casa comercial Heraeus. A diferència dels materials de la casa DuPont, aquests no contenen plom en la seva composició.<sup>65,66</sup> Els resultats obtinguts mostren un comportament anàleg al observat amb les ceràmiques de la casa comercial DuPont. Els pendents són sempre subnernstianes (15-20 mV/déc), descartant, en principi, la explicació de la contaminació de la membrana per plom. Els mateixos resultats s'han obtingut emprant diferents tipus de pastes de plata (interna i per a l'emplenament de vies) també d'aquestes dues cases comercials.

<sup>65</sup>[http://www2.dupont.com/MCM/en\\_US/assets/downloads/prodinfo/951LTCCGreenTape.pdf](http://www2.dupont.com/MCM/en_US/assets/downloads/prodinfo/951LTCCGreenTape.pdf) (5/5/2014)

<sup>66</sup>[http://heraeus-circuits-components.com/media/webmedia\\_local/media/datasheets/lccmaterials/HL2000.pdf](http://heraeus-circuits-components.com/media/webmedia_local/media/datasheets/lccmaterials/HL2000.pdf) (5/5/2014)

Vist les deficientes característiques de resposta i la manca de reproductibilitat obtinguda en la deposició directa de la membrana sobre la pista de plata serigrafiada es fa necessari la recerca d'altres transductors sòlids conductors, compatibles amb la tecnologia de microfabricació, que solucionen o minimitzen els problemes trobats fins aquest moment.

#### ▪ **Transductor Cu**

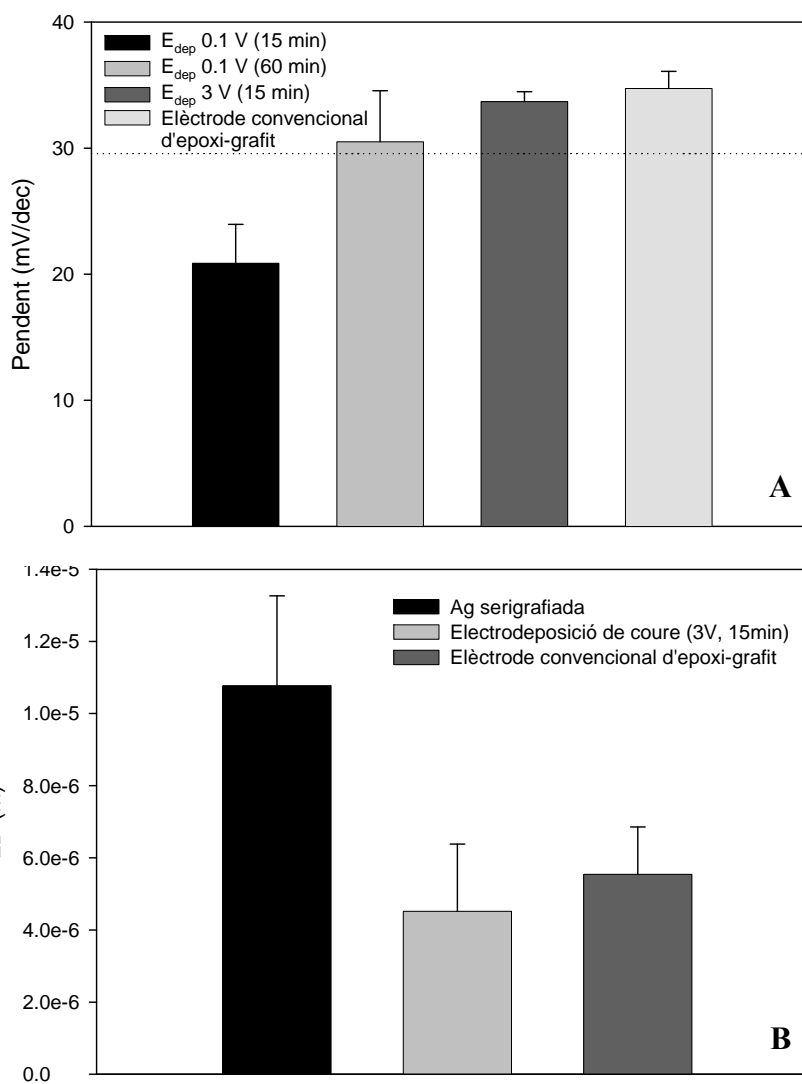
A part de la plata també es podrien emprar altres metalls com platí, or o coure com a material transductor. El coure està caracteritzat per una elevada conductivitat elèctrica, a part d'un menor cost respecte als altres metalls. A més, alguns estudis senyalen que l'electrodeposició de coure amb una morfologia adient seria d'utilitat en l'obtenció de sensors electroquímics.<sup>43-</sup>

<sup>45</sup> Així, en aquest apartat s'avalua el comportament de les membranes potenciomètriques depositades sobre transductors de coure amb diferents morfologies superficials. Aquestes s'obtenen mitjançant l'aplicació de diferents voltatges i temps d'electrodeposició de coure sobre una pista de plata serigrafiada. En concret les condicions avaluades han estat: deposició de capes a 0.1V durant 15 i 60 minuts i a 3V durant 15 min.

A la figura 5.40. es mostra les característiques de resposta (pendent i LD) dels dispositius fabricats amb aquestes condicions. El pendent de la corba de calibratge del sensor on s'ha electrodepositat coure ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1M) a 3V durant 15 minuts són comparables amb els que s'obtenen amb un elèctrode convencional d'epoxi-grafit. També s'han assolit resultats satisfactoris realitzant una electrodeposició de coure a 0.1V durant 60 minuts. Els pitjors resultats, similars amb els que s'obtenen amb transductor de plata, són els subministrats per al dispositiu fabricat utilitzant les condicions d'electrodeposició de 0.1V durant 15 min.

Pel que fa al LD (veure figura 5.40.B), els resultats que s'obtenen quan s'electrodeposita coure aplicant 3V durant 15 min també són comparables amb els que s'obtenen amb un elèctrode convencional d'epoxi-grafit. A la mateixa figura també es pot veure que els LDap obtinguts quan s'empra plata serigrafiada com a transductor és superior que en la resta dels casos.



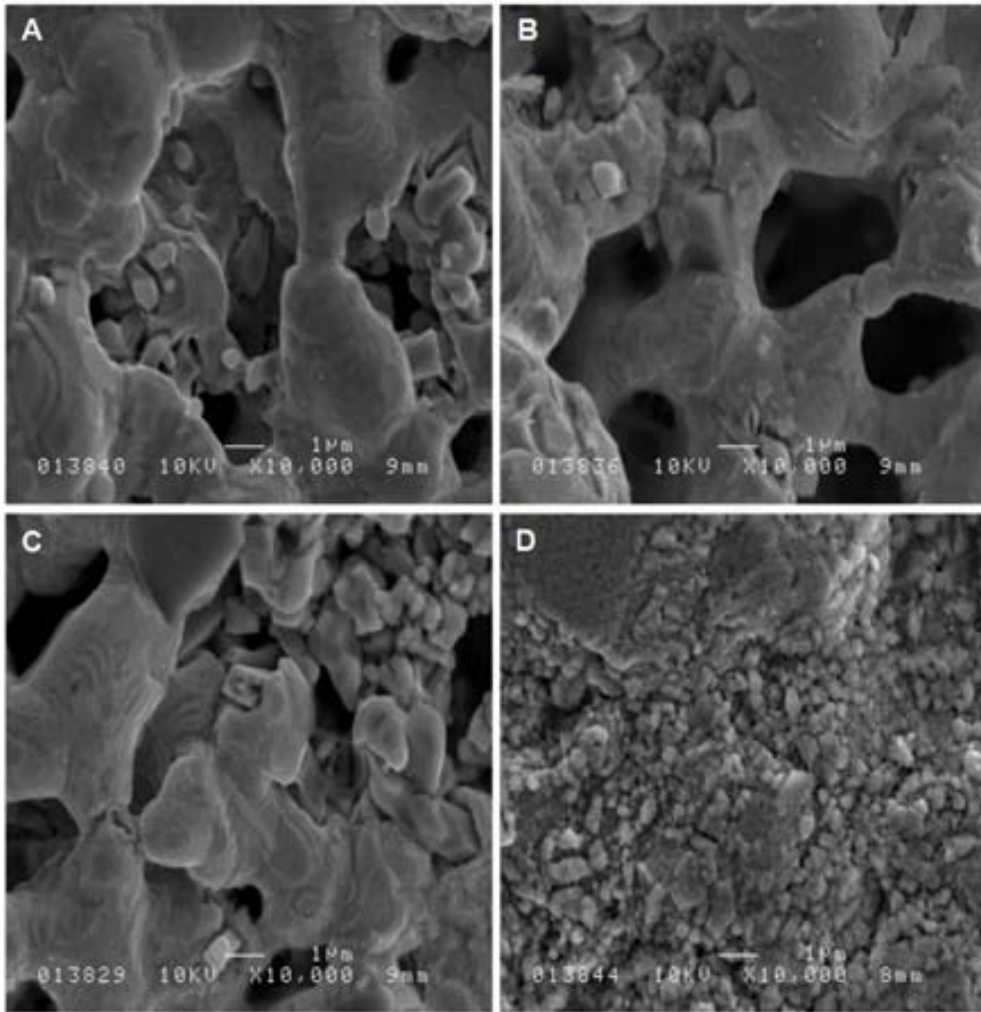


**Figura 5.40.**

**A)** Pendent obtingut amb transductors amb diferents morfologies obtinguts mitjançant electrodeposició de coure.

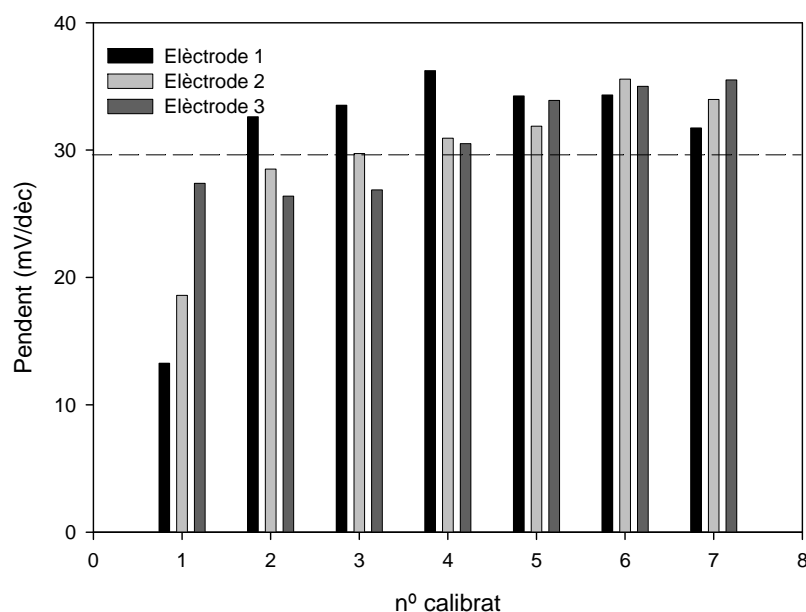
**B)** LDap dels elèctrodes fabricats amb diferents transductors sòlids.

Les imatges SEM dels transductors fabricats utilitzant les diferents condicions d'electrodeposició mostren que a mesura que augmenta el temps d'electrodeposició o el voltatge aplicat (veure figura 5.41.) s'obtenen estructures amb cavitats poroses de menors dimensions que, juntament amb els nanograns de coure que es formen, augmenten l'àrea de contacte entre la membrana i el transductor. D'aquesta manera, s'augmenta l'estabilitat del potencial i l'adhesió de les membranes potenciomètriques tot millorant les característiques de resposta dels sensors. Aquests resultats estan amb sintonia amb altres que es poden trobar a la bibliografia emprant altres materials.<sup>43-45</sup>



**Figura 5.40.**  
Imatges SEM.  
**A)** pasta de plata serigrafiada; Coure electrodepositat.  
**B)** 0.1V 15min  
**C)** 0.1V 60 min  
**D)** 3V 15 min.

Així, a la vista dels resultats obtinguts, s'escolléix utilitzar com a condicions òptimes per a la electrodeposició de la capa de coure aplicar 3V durant 15 min. A la figura 5.41. es mostra les pendents obtingudes per a tres sensors fabricats. Tal i com es pot veure, tots ells mostren pendents supernerstianes, característiques d'aquesta membrana i comparables amb aquells obtinguts amb els elèctrodes convencionals d'epoxi-grafit. A més, també es pot concloure que la construcció d'aquests dispositius, a més de ser senzilla i ràpida, és raonablement reproducible.

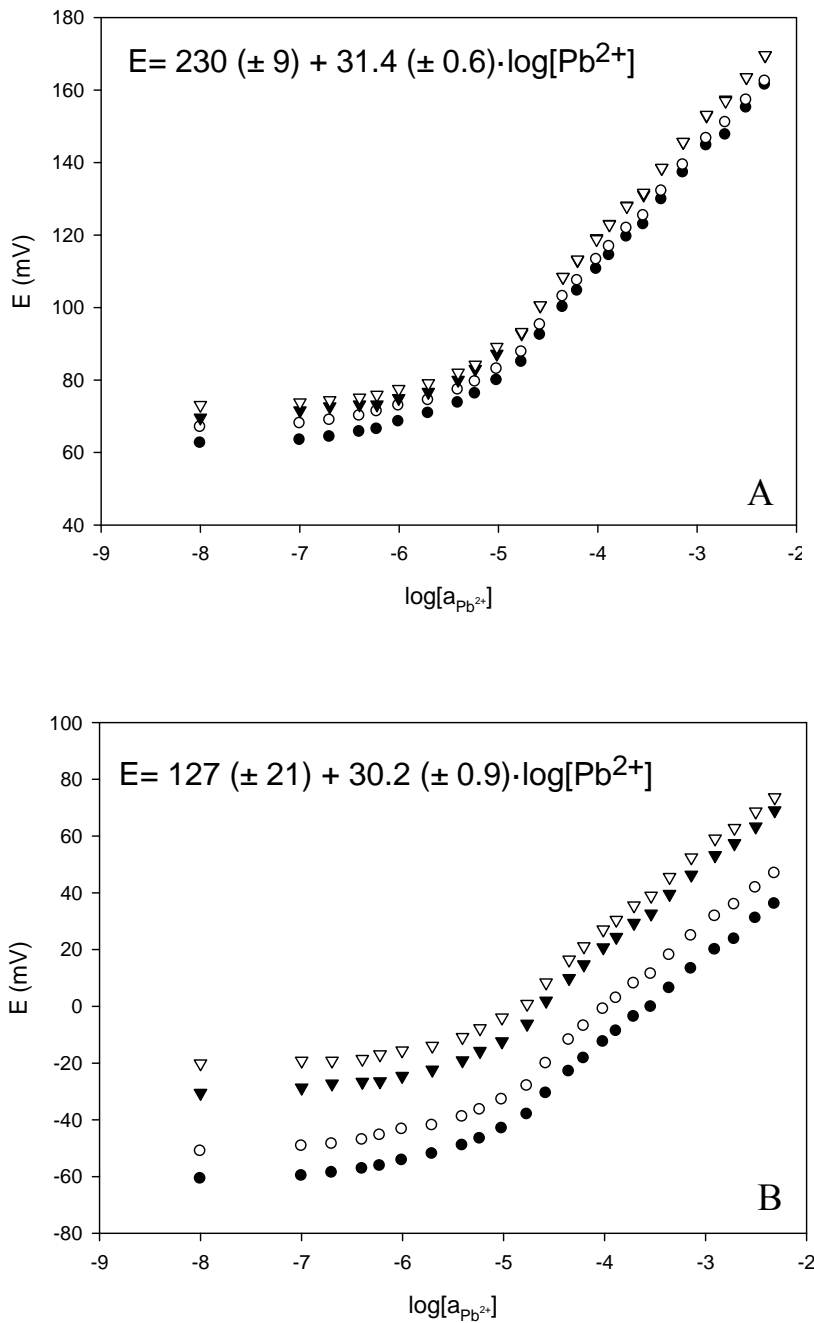


**Figura. 5.41.**  
Sensibilitat de la corba de calibratge obtinguda per a diferents dispositius on s'ha electrodepositat coure (3V, 15min).  
Membrana: DBS/TBPP 2.3%.

D'altra banda, cal comentar que durant aquest treball s'ha estat treballant indistintament amb elèctrodes *bulk* amb diferent configuració (veure figura 5.14. A. i B.). Els resultats obtinguts no han mostrat en cap cas un comportament diferenciat.

Per tal de comprovar l'operativitat d'aquest nou transductor s'avalua el seu comportament amb diferents membranes selectives a l'ió plom. A la figura 5.42. es mostra corbes de calibratge obtingudes amb la membrana ETH 5435 utilitzant elèctrodes convencionals d'epoxi-grafit i elèctrodes basats en la tecnologia LTCC utilitzant la nova superfície optimitzada amb coure. Tal i com es pot veure, els resultats són comparables, tot i què amb el nou transductor s'observa una certa deriva de la línia base.

S'ha realitzat la mateixa prova utilitzant la membrana Ariltioureia-2. L'equació de la recta de calibratge utilitzant elèctrodes convencionals ha estat  $E = 221 (\pm 4) + 37 (\pm 2) \cdot \log[\text{Pb}^{2+}]$  i amb elèctrodes basats en la tecnologia LTCC ha estat  $E = -46 (\pm 5) + 36 (\pm 3) \cdot \log[\text{Pb}^{2+}]$ . Aquests resultats demostren que les millores proporcionades per l'electrodeposició de coure es mantenen independentment de la membrana emprada.



**Figura 5.42.** Corbes de calibratge obtingudes amb la membrana ETH 5435 amb: **A)** elèctrodes convencionals d'epoxi-grafit, **B)** amb elèctrodes miniaturitzats basats en la tecnologia LTCC emprant com a transductor coure electrodepositat (3V/ 15min).

Tot i les bones característiques de resposta que proporciona en general aquest nou transductor de coure electrodepositat, en algunes ocasions els pendents que s'obtenen són subnèrstanies (semblant al segon tipus de comportament observat quan s'empra la plata serigrafiada com a transductor). En principi, es sospita que aquest problema té a veure amb factors ambientals incontrolats (p.ex. humitat) que exerceixen el seu efecte durant la deposició de la membrana, portant a una mala adherència d'aquesta sobre el transductor.

Per intentar recavar més informació que ajudi a explicar els resultats experimentals obtinguts en la caracterització dels diferents materials emprats en la fabricació dels transductors es van sotmetre aquests a diferents tècniques de caracterització superficial (morfologia, conductivitat i composició superficial). El que es pretén és trobar una possible correlació entre aquestes dades i els resultats experimentals obtinguts. Per tal de poder comparar els resultats amb un transductor amb un bon funcionament, l'epoxi-grafit també es sotmetrà a les mateixes tècniques de caracterització.

### **5.5.2.1. Caracterització superficial de transductors i membranes**

Les tècniques de caracterització superficials, tals com el AFM, el SEM i el XPS ens permeten conèixer les característiques morfològiques i conductores del materials transductors emprats com a suports conductors sòlids.

A la figura 5.43. es mostra el mapa topogràfic i el conductimètric obtingut amb l'AFM juntament amb les imatges SEM. Tal i com es pot veure, la superfície del transductor de coure electrodepositat presenta una major rugositat (nanograns) que el que s'observa en el cas del transductor de plata serigrafada. Experimentalment, s'ha observat que el transductor de coure proporciona característiques de respostes més satisfactòries que el de plata (§ 5.5.2.1). Aquest fet podria estar relacionat amb la major àrea de contacte d'aquest primer transductor ja que dóna lloc a una millora en l'adherència i l'estabilitat.

D'altra banda, l'epoxi-grafit presenta una superfície més compacta i amb menys rugositat que els transductors anteriors. La gran adherència de les membranes sobre aquest transductor no és degut a la rugositat d'aquest sinó a què el THF de la membrana dissol lleugerament la superfície, quedant-se la membrana plenament adherida.

Finalment, pel que fa a la conductivitat de les superfícies dels diferents transductors avaluats no s'observen diferències entre ells. Així, el diferent comportament de les membranes a sobre dels diferents transductors no és degut a diferències amb la conductivitat de la superfície.

Un altre fet que podria afectar en el deficient funcionament de les membranes a sobre dels diferents transductors és el possible enverinament de la membrana. Per tal d'esbrinar-ho es va estudiar la composició superficial dels diferents transductors emprant la tècnica XPS (veure figura 5.44.).

5. Sensors potenciomètrics per a la determinació de plom

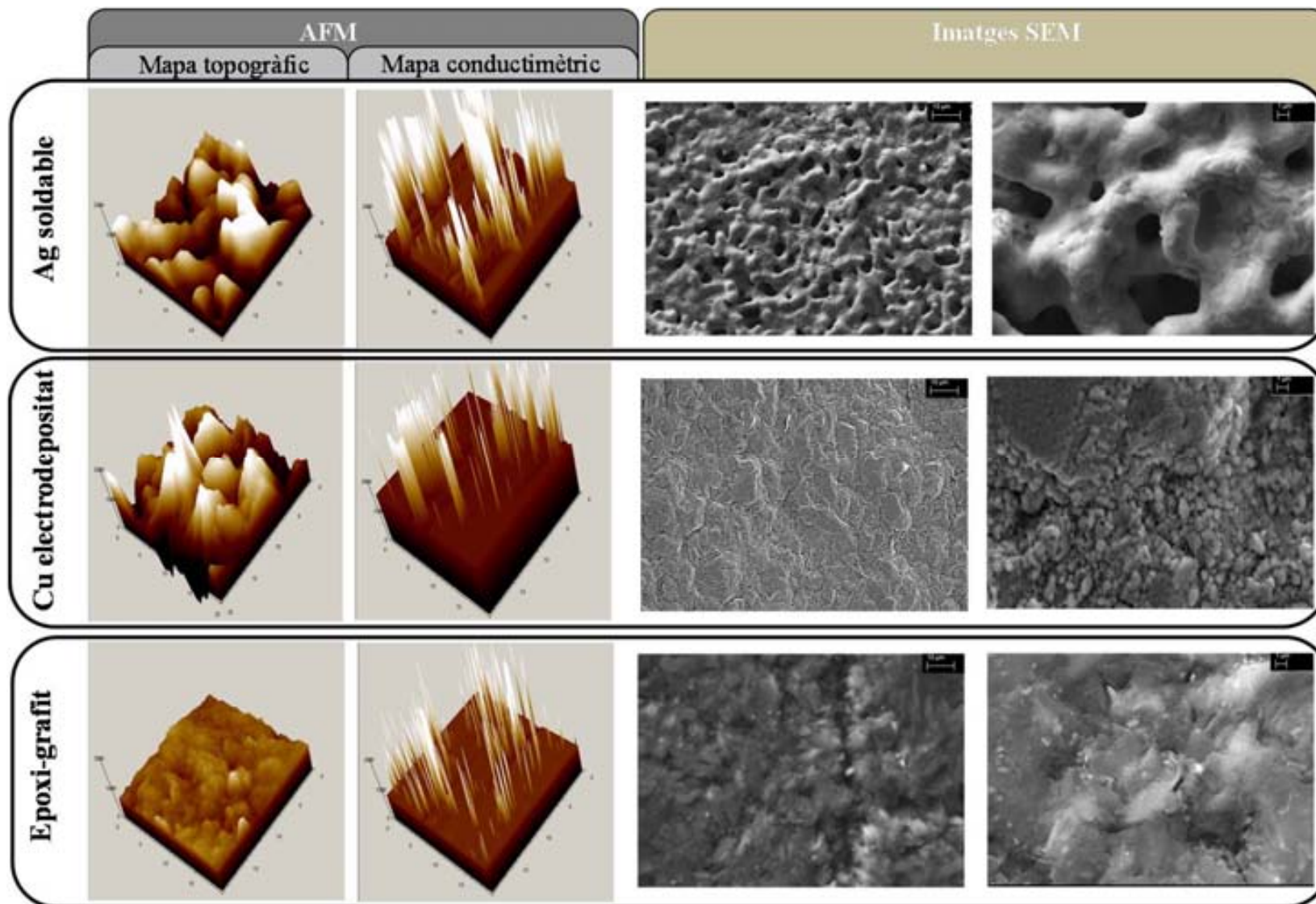
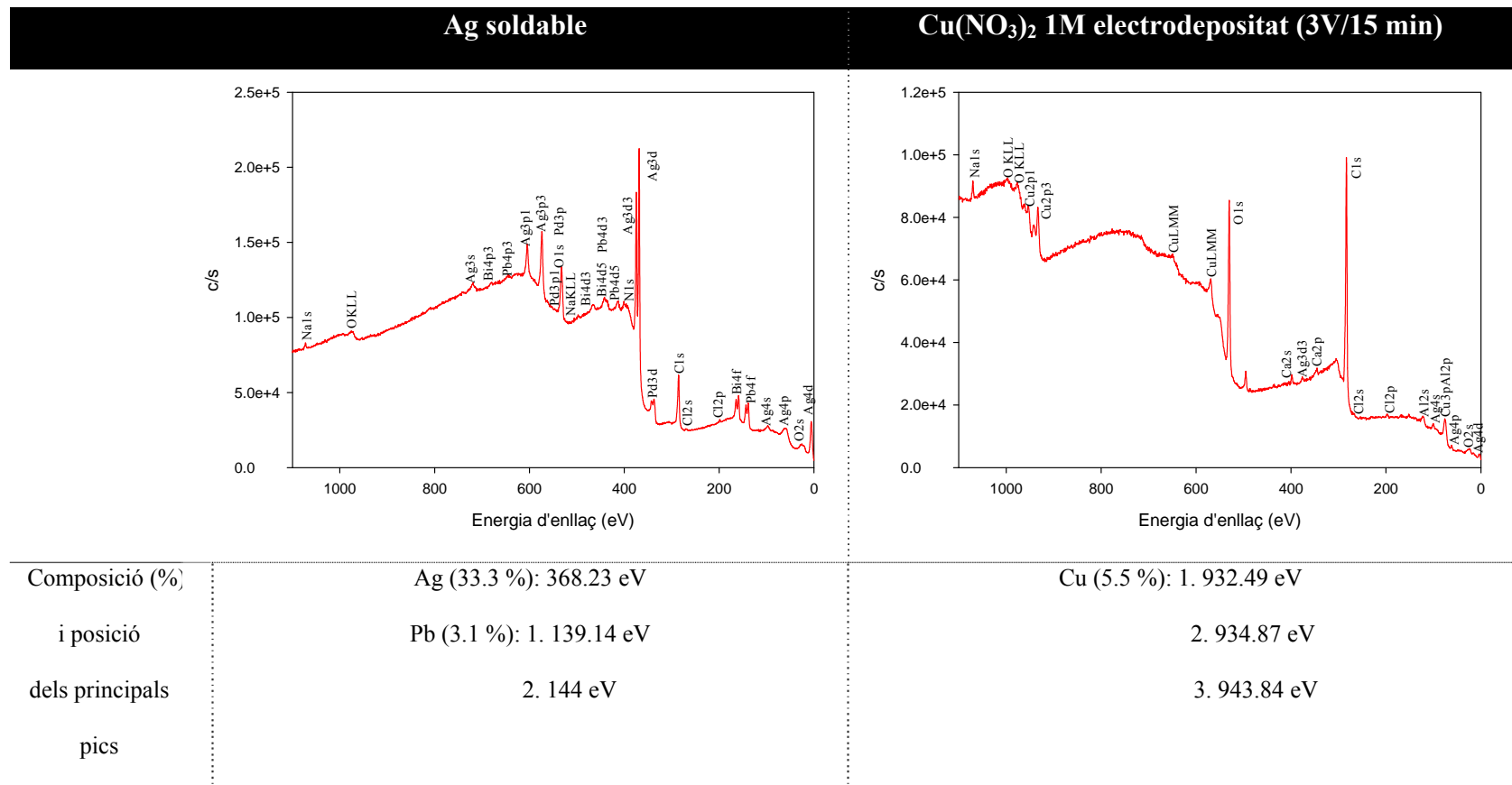


Figura 5.43. Mapes topogràfics i conductimètrics obtinguts amb AFM i imatges SEM dels diferents transductors avaluats.

5. Sensors potenciomètrics per a la determinació de plom



**Figura 5.44.** Gràfics XPS, composició superficial (%) i posició dels principals pics obtinguts per a pista de Ag serigrafiada i recobriments de coure electrodepositat (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1M; 3V/15 min).

Els pics més destacables obtinguts en el cas de la superfície de plata soldable han estat la plata i el plom (veure figura 5.44.). La posició del pic de la plata metàl·lica es troba situat a 368.3 eV. La plata és un cas especial dintre dels metalls, a menor energia d'enllaç major grau d'oxidació. Així, la superfície de plata soldable (368.23 eV) es troba lleugerament oxidada. El resultat obtingut per a la pasta conductora interna i la pasta conductora per a l'emplenament de vies, 367.88 i 367.89 eV respectivament, semblen indicar que aquestes superfícies estan més oxidades que la pasta de plata soldable. El diferent grau d'oxidació de les diferents pastes de plata es pot correlacionar per al propòsit per al qual han estat formulades. Pel que fa al plom, la posició del doblet obtingut sembla indicar que aquest es troba en forma de PbO.

D'altra banda, els pics amb major interès a la superfície de coure electrodepositat són el coure i l'alumini. El coure metàl·lic es troba situat a 943 eV. La disminució d'aquest pic, juntament amb la posició dels altres pics, sembla indicar que hi ha part d'aquest metall que es troba en forma d'òxid (probablement CuO o Cu<sub>2</sub>O).

Finalment, cal comentar que en el cas de l'epoxi-grafit no s'han obtingut pics remarcables. Aquest fet té a veure con que el material està compost, tal i com era d'esperar, majoritàriament de carboni.

Els resultats obtinguts per XPS indiquen que la plata, el plom i el coure presents a les diferents superfícies estan oxidats en major o menor grau. Així, es planteja la possibilitat que el funcionament deficient de les membranes selectives a l'ió plom depositades sobre aquest transductors sigui degut a que les membranes s'enverinen amb els diferents metalls oxidats existents a la superfície dels transductors. Per exemple, es ben conegut l'enverinament irreversible que sofreixen algunes membranes selectives de plom en contacte amb dissolucions d'ió plata.<sup>21,67,68,69,70</sup>

Per tal confirmar-ho, es decideix analitzar la composició superficial de membranes depositades sobre transductors de plata i coure. Així, per tal d'intentar relacionar els resultats de composició superficial de les

<sup>67</sup> Tsukube, H.; Takagi, K.; Higashigama, T.; *et al.*; *J. Chem. Soc. Perk. Trans.*, **1986**, 1, 1033.

<sup>68</sup> Brucher, E.; Gyori, B.; Emri, J.; *et al.*; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1993**, 575.

<sup>69</sup> Kamata, S.; Onoyama, K.; *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1295.

<sup>70</sup> Linder, E.; T'ht, K.; Pungor, E.; *et al.*; *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 1127.



membranes amb les característiques analítiques que presenten, es construiran quatre jocs d'elèctrodes de cada tipus. En aquests es realitzaran exactament els mateixos tractaments. Tot seguit, una membrana serà analitzada per XPS i amb les altres tres s'avaluarà les seves característiques de resposta en condicions *batch*.

Així, primer es deposita la membrana sobre els elèctrodes acabats de construir. En aquests cas, els resultats obtinguts per XPS no mostren la presència ni de plata ni de plom en les membranes quan aquestes son dipositades sobre de la plata serigrafiada. Tampoc s'observa la presència de coure en el cas d'emprar coure electrodepositat com a material transductor.

D'altra banda, existeix la possibilitat que les superfícies dels transductors es vagin oxidant amb el temps. Així, es va realitzar un experiment deixant un conjunt de dispositius a l'aire durant un temps prolongat. Després es van netejar uns transductors amb EDTA i els altres no. Passat aquest temps es va tornar a depositar membrana. En aquest cas, si que s'observa la presència de plata i coure a les membranes depositades sobre els transductors que no s'han netejat prèviament amb EDTA. Per tant, aquest fet indica que les superfícies del transductor es van oxidant paulatinament. A més, també demostra que la neteja dels transductors amb EDTA (elimina els metalls oxidats de la superfície) és eficient i impedeix que hi hagi lixiviació de metalls cap a la membrana.

No obstant, en aquestes observacions experimentals referent a la resposta potenciomètrica de les membranes, no s'observen diferències significatives entre els resultats que subministren els dispositius quan s'han netejat i no els transductors amb EDTA, indicant que, potser, el factor enverinament no és crític i que la manca d'adherència potser el motiu principal de les deficients característiques de resposta observades.

### 5.5.2.2. Conclusions de l'estudi de transductors

En aquest apartat s'ha avaluat el comportament de diferents transductors sòlids metàl·lics com és la plata i el coure electrodepositat amb diferents morfologies.

Els resultats obtinguts amb la plata serigrafiada com a transductor han estat poc satisfactoris. Les diferents proves realitzades semblen indicar que aquest mal funcionament és degut bàsicament a la manca d'adherència de la membrana sobre aquest transductor.

D'aquest mateix estudi s'extreu la conclusió que la morfologia de la superfície és de gran importància per al bon funcionament de les membranes. Superfícies de transductors amb nanograns de material conductor augmenten l'àrea de contacte amb la membrana, tot millorant l'adherència d'aquesta i l'estabilitat de la resposta. Aquest cas s'ha observat amb els transductors de coure electrodepositat (3V/15 min).

Un cop avaluats i caracteritzats transductors sòlids miniaturitzables compatibles amb la tecnologia de microfabricació, el següent pas per avançar amb l'obtenció d'un microsystema de flux continu amb detecció potenciomètrica és la implementació i avaluació de cel·les de detecció de flux integrades en microsystemes LTCC. Aquestes cel·les han de complir una sèrie de requisits. Han de ser capaces d'integrar un transductor sòlid conductor sobre el qual s'ha de poder depositar la membrana després del procés de sinterització del microsystema. A més, també s'ha de poder integrar amb facilitat a la plataforma microfluídica. Aquesta última ha de incorporar idealment tota la electrònica de generació del senyal associat a aquest tipus de detectors. Per aconseguir aquests objectius s'ha dissenyat, construït i avaluat diferents configuracions de cel·les de flux.

### 5.5.3 Optimització de la configuració de la cel·la de detecció en microsystemes de flux

En aquest apartat es recull l'avaluació del comportament de diferents configuracions de cel·la potenciomètrica fabricats (posició respecte al circuit hidràulic) emprant diferents tipus de materials transductors. Aquests materials seran la plata serigrafiada, coure electrodepositat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  1M, 3V, 15min) i resina conductora d'epoxi-grafit. Tot i que la plata serigrafiada ha demostrat no proporcionar bones característiques analítiques, es decideix avaluar el seu comportament en microsystemes de flux per tal de comprovar si les conclusions extretes en mesures realitzades en condicions *batch* també són extrapolables a condicions de flux continu.

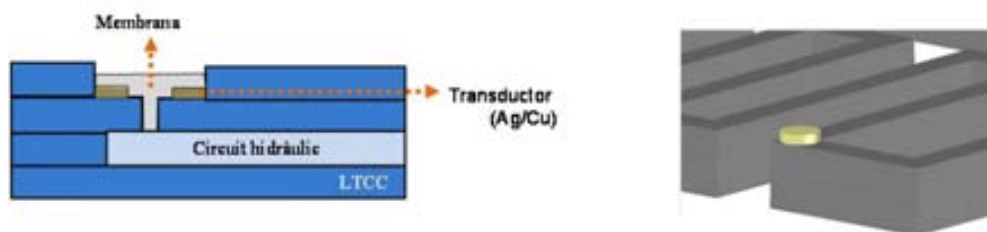
#### 5.5.3.1. Configuració de la cel·la de detecció tipus I

Aquesta configuració de cel·la és l'aproximació més senzilla i consisteix en la deposició de la membrana sobre el transductor (plata serigrafiada i coure electrodepositat) situat a la part superior del microsystema. La membrana i la dissolució que circula pel circuit hidràulic estan en contacte a través d'una

via mecanitzada a la superfície del transductor (veure figura 5.19. i 5.45.) que s'ha omplert de membrana sensora.

**Figura 5.45.**

Esquerra: representació gràfica de la configuració de cel·la tipus I.



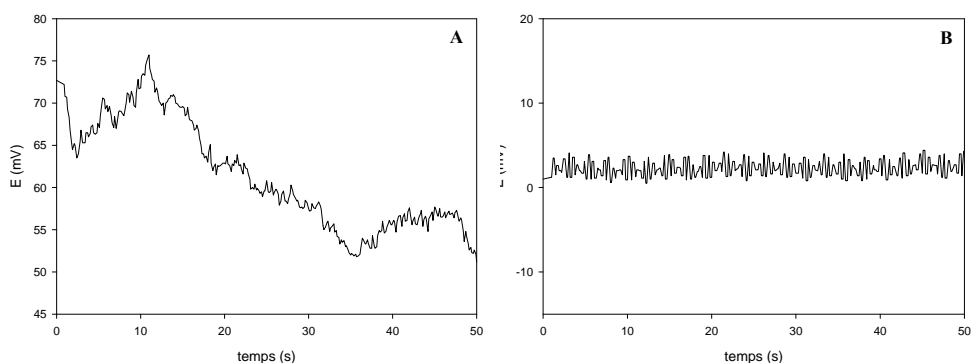
Dreta:

configuració del circuit hidràulic encabit dintre del microsistema LTCC.

Pel que fa als transductors, en aquests tipus de cel·les de flux, es va observar que en el cas d'emprar plata s'obtenien línies base molt inestables (membranes avaluades: TBPP/DBS 2.3% i ETH 5435). En canvi, quan s'empra coure electrodepositat com a transductor, l'estabilitat de la línia base millorava considerablement (veure figura 5.46). Per aquest motiu es va seleccionar aquest transductor per a les avaluacions posteriors d'aquesta configuració de cel·la de detecció.

**Figura 5.46.**

Comparació de l'estabilitat de la línia base de la membrana DBS dipositada sobre **A)** un transductor de plata serigrafiat **B)** un transductor de plata serigrafiat on s'ha electrodepositat  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (3V durant 15 minuts).



L'avaluació d'aquesta configuració de cel·la de detecció es va iniciar utilitzant les condicions experimentals trobades com a òptimes per aquesta membrana en sistemes de flux convencionals.<sup>63</sup> Tot i emprar un volum d'injecció superior (veure taula 5.9., condicions experimentals nº 1), el LIRL és més molt més alt ( $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , 1036 ppm) que el obtingut en sistemes de flux convencionals ( $1 \times 10^{-5} \text{M}$ , 2.07 ppm).

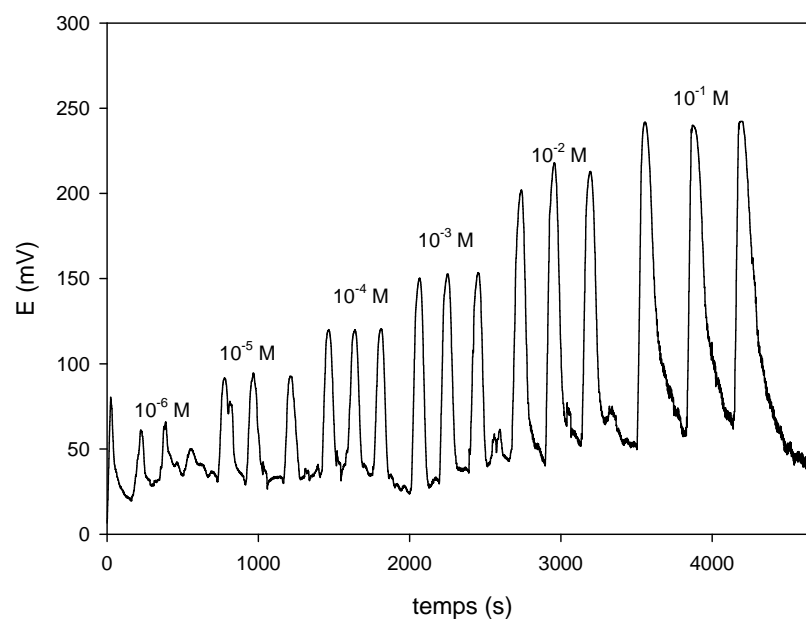
En part, aquest empitjorament de les característiques de resposta podria ser degut a què la concentració iònica de la dissolució condicionadora emprada resulta massa elevada. En sistemes de flux continu és necessari l'ús d'una dissolució condicionadora amb una força iònica suficient per a mantenir la conductivitat entre l'elèctrode indicador i de referència. Aquesta dissolució permet definir una línia base estable. El fons iònic emprat per mantenir una conductivitat adequada incrementa també la presència d'ions interferents i redueix dràsticament l'interval de treball del elèctrode. Així, per tal

d'intentar millorar les característiques de resposta es va anar disminuint el contingut iònic de la dissolució arribant a un punt de compromís entre la necessitat de mantenir una conductivitat adient i una concentració suficientment baixa per a minimitzar la interferència causada per aquest fons iònic en la resposta del sensor. Per tal de fer-ho i si s'empra un sistema de flux bicanal, es pot disminuir tant la concentració iònica de la dissolució condicionadora com la relació de cabals entre aquesta i la dissolució portadora. Tal i com es pot veure en la taula 5.9. (condicions experimentals 2 i 3), a mesura que disminueix el contingut iònic de la dissolució que travessa la cel·la, augmenta l'interval lineal de treball. No obstant, emprar condicions amb baixa força iònica a la dissolució condicionadora pot donar lloc a què la resposta obtinguda estigui també influenciada per variacions de força iònica en la mostra. Aquest fet dificultaria enormement l'ús d'aquest microsystema per a la determinació de plom en mostres mediambientals, on el contingut iònic de la matriu de la mostra acostuma a ser molt elevat. A la figura 5.47. es presenta una corba de calibratge obtinguda sota les condicions experimentals n°3.

Condicions experimentals	1	2	3
Diss. Condicionadora:	1.1 ml/min Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0.01M	0.8 ml/min Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1x10 <sup>-4</sup> M	0.4 ml/min Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1x10 <sup>-4</sup> M
Diss. portadora	1.1 ml/min H <sub>2</sub> O	1.2 ml/min H <sub>2</sub> O	1.2 ml/min H <sub>2</sub> O
Volum injecció	1000 μ L	1000 μ L	1000 μ L
Equació recta	E= 103 + 30·log[Pb <sup>2+</sup> ]	E= 115 + 27·log[Pb <sup>2+</sup> ]	E= 245 + 38·log[Pb <sup>2+</sup> ]
Rang lineal (M)	5x10 <sup>-3</sup> -1x10 <sup>-1</sup> M	5x10 <sup>-4</sup> -5x10 <sup>-2</sup> M	1x10 <sup>-6</sup> -1x10 <sup>-1</sup> M

**Taula 5.9.**  
Característiques de resposta dels microsystemes de flux amb el transductor modificat per electrodeposició de coure amb la membrana DBS/TBPP2.3% sota diferents condicions experimentals.

**Figura 5.47.**  
Corba de calibratge obtinguda amb la membrana DBS/TBPP 2.3% i utilitzant una configuració de cel·la de detecció tipus I sota les condicions experimentals n° 3 de la taula 5.9.



Per tal de descartar que satisfactòries la necessitat de treballar amb dissolucions condicionadores de força iònica tant baixa no tingui a veure amb un funcionament deficient d'aquest tipus de membrana en particular en sistemes de flux, es va decidir avaluar també el comportament de la membrana ETH 5435. L'experiència prèvia del grup amb aquesta membrana mostra un funcionament correcte en condicions de flux continu. Els assajos realitzats demostren, no obstant, un empitjorament de les característiques de resposta pel que fa al límit de detecció (LIRL:  $1 \times 10^{-3}$  M, 207 ppm), tot i utilitzar una menor concentració iònica de la dissolució condicionadora que en sistemes de flux convencionals (LIRL:  $3 \times 10^{-6}$  M, 0.62 ppm).<sup>51</sup> Aquest fet faria inviable la seva utilització per a la determinació de plom en mostres mediambientals. L'equació de la recta sota les condicions experimentals optimitzades és  $E = 89 + 26 \cdot \log[\text{Pb}^{2+}]$  ( $R^2 = 0.991$ ) (condicions hidrodinàmiques: volum injecció 100  $\mu\text{L}$ , 0.1 mL/min  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$  0.01M i 0.47 mL/min  $\text{H}_2\text{O}$  Milli-Q).

Els resultats obtinguts no són satisfactoris per als objectius plantejats. Es creu que aquestes deficiències poden estar relacionades amb la configuració de la cel·la i/o amb el transductor emprat. Així, s'avaluaran altres configuracions de cel·la amb altres tipus de transductors sòlids conductors.

### 5.5.3.2. Configuració de la cel·la de detecció tipus II

El transductor que millors característiques de resposta ha proporcionat històricament és el constituït per una resina conductora amb base epoxi-grafit. No obstant, l'ús d'aquest transductor en micro sistemes de flux fabricats amb tecnologia ceràmica es veu dificultada per la impossibilitat de integrar-lo abans del procés de sinterització. Per solventar aquests problemes, la estratègia utilitzada ha estat integrar-ho després de la sinterització del micro sistema mitjançant una peça auxiliar de metacrilat. Aquesta peça s'adaptarà al micro sistema LTCC, tal i com es mostra a la figura 5.20. i 5.48.

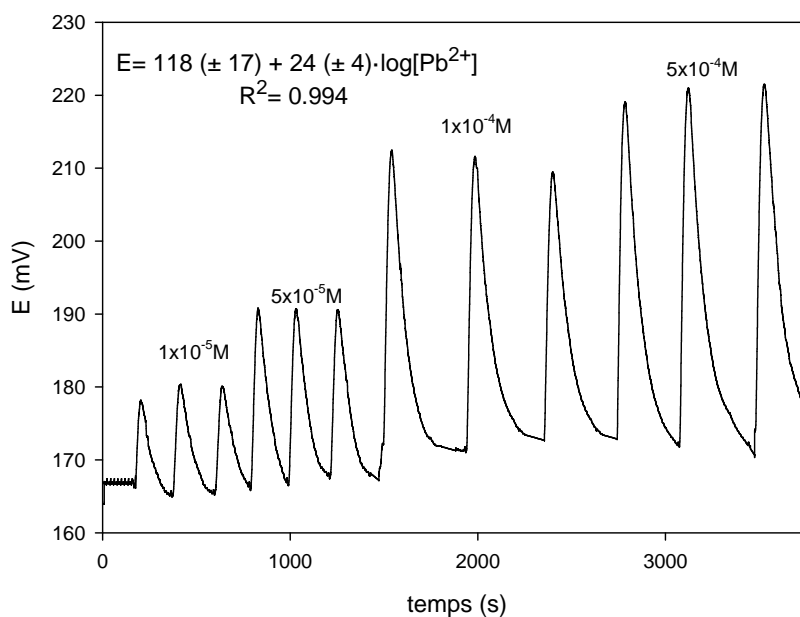
Aquesta nova configuració presenta l'avantatge que un cop les característiques de resposta de la membrana s'haguessin degradat es podria canviar immediatament la peça sense necessitat de procedir a dipositar la membrana nova, deixar-la assecat i condicionar. La configuració de la cel·la integrada al circuit hidràulic del micro sistema és del tipus *wall jet*



**Figura 5.48.**

Esquerra: representació gràfica de la configuració de la cel·la de detecció tipus II. Dreta: configuració del circuit hidràulic encabit dins del micro sistema LTCC.

A la figura 5.49. es mostra un exemple de corba de calibratge sota les condicions experimentals optimitzades utilitzant una membrana DBS/TBPP 2.3%.

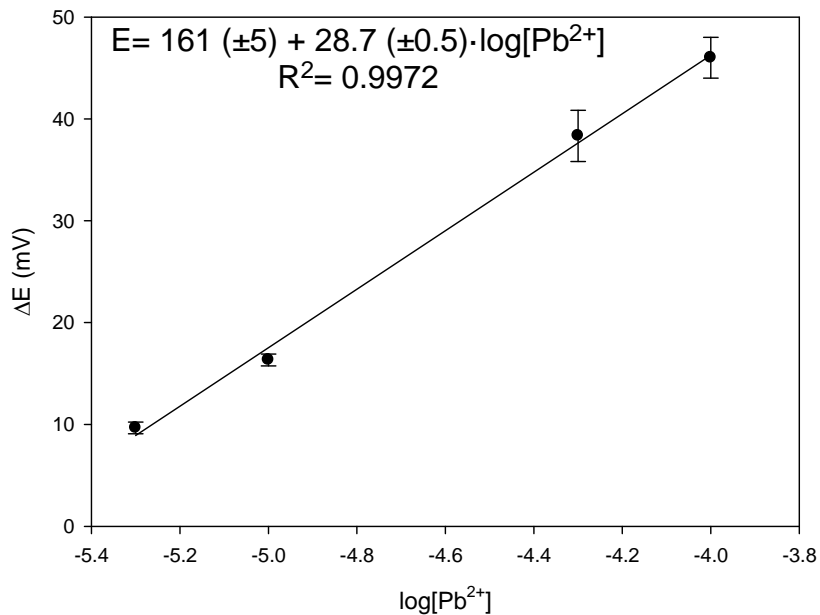
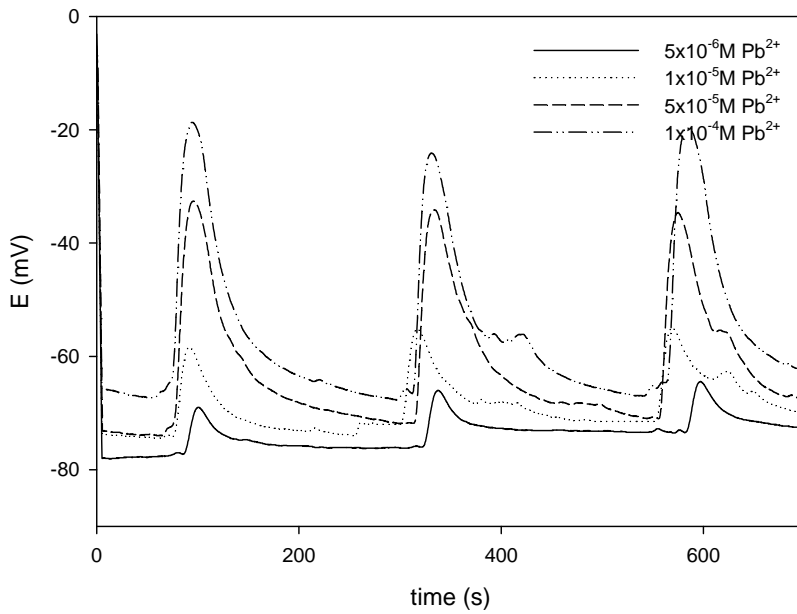


**Figura 5.49.**

Gràfic i equació de la recta obtinguts per a la membrana DBS/TBPP 2.3% en un micro sistema de flux amb una cel·la de detecció tipus II. Condicions experimentals utilitzades: 0.6 mL/min  $Mg(NO_3)_2$  0.01M (dis. condicionadora), 0.6 mL/min  $H_2O$  (dis. portadora) i un volum d'injecció de 275  $\mu L$ .

Si es compara amb la configuració de cel·la de detecció tipus I, amb aquesta nova configuració s'ha aconseguit disminuir el LIRL de  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  (1032 ppm) a  $1 \times 10^{-5} \text{M}$  (2 ppm), utilitzant les mateixes condicions experimental que en el cas 1 de la taula 5.9. tot i emprar un volum d'injecció gairebé quatre cops inferior. A més, aquest nou tipus de microsystema ens permet visualitzar la possibilitat d'emprar plataformes de microfluídica polimèriques com alternativa a les de ceràmica quan es plantegin problemes relacionats amb la integració dels sistemes de detecció potenciomètrica.

D'altra banda, si es pretén la determinació de plom en mostres mediambientals és imprescindible la implementació d'una etapa de preconcentració *on line*. Aquesta etapa és necessària ja que el límit de detecció de la majoria de les membranes selectives acostuma a estar per sobre de la concentració que es pot trobar en mostres reals. Per realitzar aquesta preconcentració s'utilitzarà l'extracció en fase sòlida. Donat que després de la preconcentració l'analit retingut ha de ser eluït amb un àcid fort, la dissolució condicionadora del microsystema de flux ha de tenir una capacitat tamponant adient per neutralitzar l'àcid abans d'arribar a la cel·la de detecció. Assumint la necessitat d'aquest procés de preconcentració, l'ús de la membrana DBS/TBPP 2.3% no és viable. La baixa selectivitat d'aquesta membrana fa inviable l'ús de dissolucions tampó concentrades inclús quan s'empen ions teòricament poc interferents com el magnesi. Per aquest motiu es va substituir la membrana de TBPP per una que incorpora com a ionòfor el ETH 5435. Tot i ser econòmicament molt més costós, les membranes preparades amb aquest ionòfor poden operar de forma satisfactòria amb dissolucions tampó concentrades. A la figura 5.50. es mostra una corba de calibratge d'aquesta membrana en condicions de flux continu amb una configuració de cel·la de detecció tipus II. Un cop més, es pot observar una millora de del LIRL si es compara amb la configuració de cel·la de detecció tipus I (de 207 a 1 ppm).



**Figura 5.50.** Corba de calibratge i equació de la recta per a la membrana ETH 5435 en un microsystema de flux amb una cel·la de detecció tipus II. Condicions experimentals: 0.6 mL/min Acetat de magnesi 0.01M (pH 5), 0.6 mL/min H<sub>2</sub>O Milli-Q i volum d'injecció de 100  $\mu$ L.

Tot i les evidents millores aconseguides, aquesta configuració de cel·la de detecció presenta certs inconvenients. Un problema és que la pressió exercida pels cargols que uneixen la peça de metacrilat i la plataforma LTCC afecta a la resposta obtinguda essent, per tant, el microsystema que s'obté poc robust. L'altre inconvenient és que la concentració d'acetat de magnesi de la dissolució condicionadora (0.01M) no és malauradament capaç encara de tamponar la dissolució d'àcid que seria necessària per a l'elució *on line* de l'analit preconcentrat. Per últim, la construcció d'aquest



microsistema resulta llarga, laboriosa i difícilment automatitzable per a la seva producció en massa.

Degut als inconvenients mencionats, es van explorar altres configuracions de cel·la de detecció que permetin obtenir les característiques de resposta desitjades i, que a més, puguin permetre la implementació senzilla d'una etapa de preconcentració *on line*.

### 5.5.3.3. Configuració de la cel·la de detecció tipus III

Per intentar simplificar el procés de integració de la cel·la de detecció potenciomètrica es va decidir tornar a una configuració monolítica on únicament existeix una etapa de post-processament constituïda per la deposició de la membrana. Donat que la configuració de cel·la tipus I sembla que presenta un problema d'adherència que afecta tant a l'estabilitat de la línia base com a la resposta potenciomètrica es va decidir canviar la configuració de la cel·la de detecció. La membrana i el transductor es situen, en aquest cas, a la part inferior del s del microcanal del circuit hidràulic (veure figura 5.21. i 5.51.). El que es pretén així és millorar l'adherència de la membrana. Com a transductors que s'avaluen la pista de plata soldable serigrafiada, la pista de plata recoberta de una capa de coure electrodepositat (3V/15 min) i la resina conductora d'epoxi-grafit. La membrana selectiva utilitzada en aquest cas ha estat l'ETH 5435. Tot i que la pista de plata serigrafiada ha demostrat ser poc vàlida per a actuar com a transductor, s'avalua també el seu comportament amb aquesta nova configuració de cel·la. D'aquesta manera es vol intentar discernir quina influència té l'adherència i quina el material transductor.

**Figura 5.51.**  
Esquerra:  
representació gràfica  
de la configuració de  
cel·la tipus III.  
Dreta: configuració  
del circuit hidràulic  
encabit dintre del  
microsistema LTCC.



A la figura 5.52. es mostra les corbes de calibratge obtingudes amb els diferents transductors emprant aquesta nova configuració de cel·la de detecció. El dispositiu amb un transductor de plata serigrafiada presenta línies bases estables, cosa que no succeïa amb la configuració de la cel·la de detecció tipus I (veure figura 5.46.). Es creu que aquesta millora en el comportament es degut a què la dissolució que flueix pel circuit hidràulic no

pressiona directament la membrana, limitant l'impacte negatiu que aquesta pressió pot exercir sobre la seva adherència.

Respecte a la configuració de la cel·la de detecció tipus I, s'ha aconseguit millorar les condicions hidrodinàmiques del microsystema, tant pel que fa a la influència del fons iònic en la resposta del detector com amb el que respecta al volum d'injecció emprat (veure taula 5.10.). A més, en el cas del transductor constituït per una pista de plata recoberta de coure electrodepositat s'ha aconseguit passar d'un LIRL 207 a 10.36 ppm. Per tant, es pot concloure que part dels problemes amb aquests transductors són deguts a una manca d'adherència, sent aquesta lleugerament superior en el cas de la superfície de coure, presumiblement a causa de la morfologia rugosa del transductor.

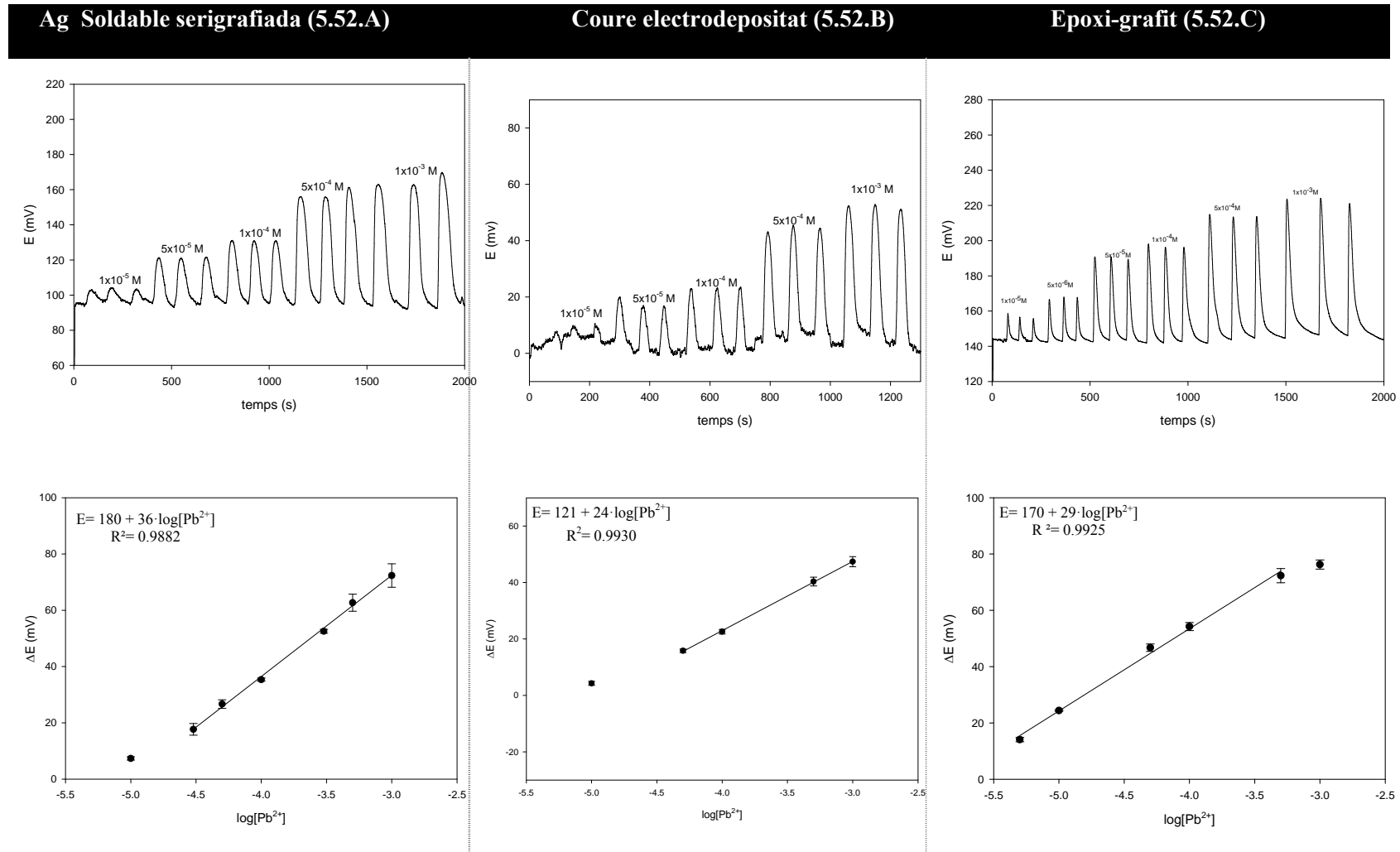
Finalment, els resultats obtinguts per al microsystema amb una configuració de la cel·la de detecció tipus III amb un transductor constituït per un polímer compost d'epoxi-grafit són comparables, tant per les condicions hidrodinàmiques com per les característiques de resposta, als que s'obtenen amb un sistema de flux continu convencional amb detecció potenciomètrica.

**Figura 5.52.A.** Gràfic i corba de calibratge obtinguda usant com a transductor una pista de Ag soldable serigrafiada. Condicions hidrodinàmiques: Dissolució condicionadora: 0.6 mL/min  $1 \times 10^{-4}$  M  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; Dissolució portadora; 0.6 mL/min Aigua Milli-Q; Volum d'injecció: 250  $\mu\text{L}$ .

**Figura 5.52.B.** Gràfic i corba de calibratge usant com a transductor una pista de Ag soldable serigrafiada recoberta de coure electrodepositat (3V/15min). Condicions hidrodinàmiques: 0.6 mL/min  $1 \times 10^{-3}$  M  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; Dissolució portadora: 0.6 mL/min Aigua Milli-Q; Volum d'injecció: 250  $\mu\text{L}$ .

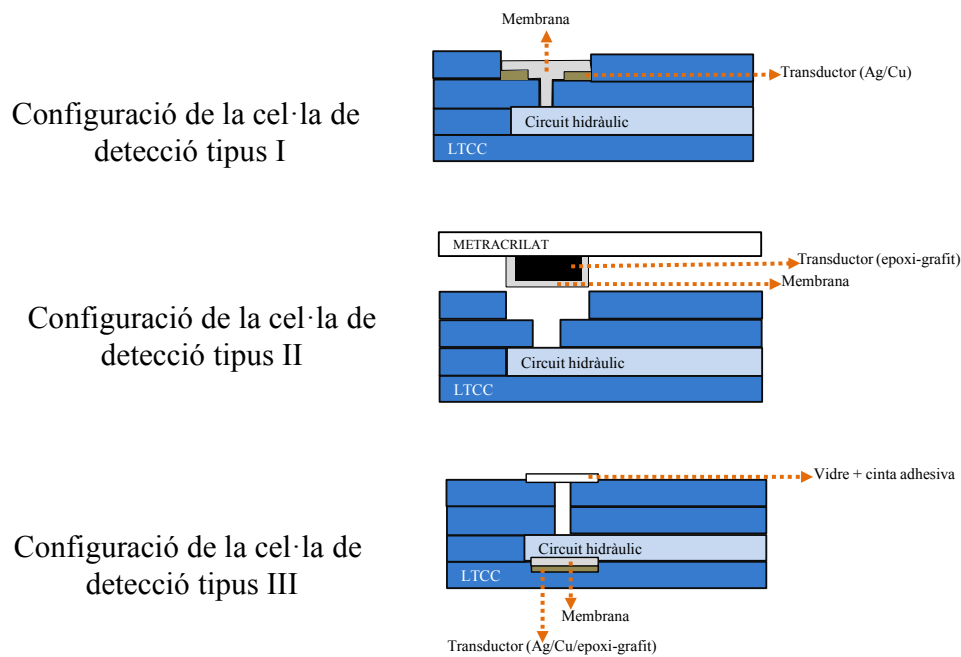
**Figura 5.52.C.** Gràfic i corba de calibratge usant com a transductor constituït per resina epoxi-grafit. Condicions hidrodinàmiques: 1.2 mL/min 0.1 M  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ; Dissolució portadora: 1.2 mL/min Aigua Milli-Q; Volum d'injecció: 100  $\mu\text{L}$ .

5. Sensors potenciomètrics per a la determinació de plom



### 5.5.3.4. Comparació dels diferents transductors i de les diferents configuracions de cel·les de detecció emprades en micro sistemes de flux

Durant aquest treball s'ha avaluat el comportament de diferents transductors constituïts per suports conductors sòlids integrats en diferents configuracions de cel·la de detecció en micro sistemes de flux continu. A la figura 5.53. es mostra una representació gràfica dels diferents transductors i configuracions de cel·la avaluades en aquest treball.



**Figura 5.53.** Representació gràfica de les diferents configuracions de cel·la avaluades amb els transductors emprats en cada cas.

A la taula 5.10. hi ha les característiques de resposta i les condicions experimentals utilitzades. Els resultats que es mostren s'han obtingut utilitzant la membrana ETH 5435.

Pel que fa als transductors, el constituït per la pista de plata recoberta per una capa de coure electrodepositat ha demostrat ser millor transductor que la pista de plata serigrafiada. No obstant, degut a les condicions hidrodinàmiques que s'han d'emprar, cap d'aquests dos transductors resulten útils per a ser implementats en un sistema de cribatge degut als baixos límits de detecció.

El dispositiu que ha proporcionat millors característiques de resposta incorpora el suport conductor constituït per una resina d'epoxi-grafit. És creu que el seu bon funcionament és degut a què el THF dels còctels sensors dissol lleugerament la superfície del transductor, quedant-se la membrana fortament adherida sobre la seva superfície. No obstant, aquest transductor té la limitació que allarga i complica el procés de construcció dels

dispositius ja que al no ser compatible amb el procés sinterització, necessita una etapa de post-processament. Tot i això, els bons resultats obtinguts, tant pel que fa a característiques de resposta com a la freqüència d'anàlisi a la que es possible arribar, compensa en escreix l'increment en el temps de construcció del dispositiu. A més, el fet que la superfície del transductor sigui estable, és a dir, no pateixi, per exemple, processos d'oxidació, fa que aquests dispositius siguin reutilitzables.

Pel que fa a la configuració de la cel·la de detecció, s'ha demostrat que el posicionament de la membrana a la part inferior del microcanal del circuit hidràulic (cel·la de detecció tipus III) proporciona millors característiques de resposta que quan la membrana es troba a la part superior (cel·la de detecció tipus I). Es creu que aquest fet té a veure amb l'adherència de la membrana ja que aquesta no es veu deformada pel flux polsant del líquid. Finalment, el microsistema on el transductor està col·locat en una peça auxiliar al circuit hidràulic (cel·la tipus II) ha demostrat la seva validesa. No obstant, presenta certs inconvenients com que el procés de fabricació i el muntatge són poc robustos i depenen de l'habilitat de l'operari. L'altre inconvenient és la complexitat del procés de construcció d'aquests tipus de microsistemes que difícilment pot ser automatitzat.

Així, per concloure, la configuració la cel·la de detecció tipus III, utilitzant la resina d'epoxi-grafit com a transductor, ha estat la que millors característiques de resposta ha proporcionat. Aquesta configuració de cel·la serà la que s'emprarà per a la validació d'aquest microsistema en mostres reals. Finalment, cal mencionar que aquestes microsistemes han demostrat ser robustos, estables i útils per al disseny de microanalitzadors per determinar diferents paràmetres emprant altres membranes selectives a ions.  
71,72

---

<sup>71</sup> Almeida, S.A.A.; Arasa, E.; Puyol, M.; *et al.*; *Biosensors and Bioelectronics*, **2011**, 30(1), 197.

<sup>72</sup> Calvo-Lopez, A.; Arasa-Puig, E.; Puyol, M.; *et al.*; *Analytical Chimica Acta*, **2013**, 804, 190.

5. Sensors potenciomètrics per a la determinació de plom

**Taula 5.10.** Característiques de resposta i condicions experimentals optimitzades dels diferents transductors i tipus de microsisemes avaluats. La membra utilitzada ha estat la ETH 5435. n.f.: no funciona; n.a.; no avaluat.

Configuració de la cel·la de detecció/transductor	Ag Soldable	Cu Electrodepositat	Epoxi-grafit	
I	Dis. Condicionadora	n.f.	0.1 mL/min Mg(CH <sub>3</sub> COOH) 1x10 <sup>-2</sup> M	n.a.
	Dis. Portadora	n.f.	0.47 mL/min Milli-Q	n.a.
	Vol. Injecció (µL)	n.f.	1000	n.a.
	Equació	n.f.	E= 89 + 26·log[Pb <sup>2+</sup> ]	n.a.
	LIRL (M/ ppm)	n.f.	1x10 <sup>-3</sup> M/ 207 ppm	n.a.
II	Dis. Condicionadora	n.a.	n.a.	0.6 mL/min Mg(CH <sub>3</sub> COOH) 1x10 <sup>-2</sup> M
	Dis. Portadora	n.a.	n.a.	0.6 mL/min Milli-Q
	Vol. Injecció (µL)	n.a.	n.a.	100
	Equació	n.a.	n.a.	E= 161+ 28.7·log[Pb <sup>2+</sup> ]
	LIRL (M/ ppm)	n.a.	n.a.	5x10 <sup>-5</sup> M/ 10.36 ppm
III	Dis. Condicionadora	0.6 mL/min Mg(CH <sub>3</sub> COOH) 1x10 <sup>-4</sup> M	0.6 mL/min Mg(CH <sub>3</sub> COOH) 1x10 <sup>-3</sup> M	1.2 mL/min Mg(CH <sub>3</sub> COOH) 1x10 <sup>-1</sup> M
	Dis. Portadora	0.6 mL/min Milli-Q	0.6 mL/min Milli-Q	1.2 mL/min Milli-Q
	Vol. Injecció (µL)	250	250	100
	Equació	E= 180+ 36·log[Pb <sup>2+</sup> ]	E= 121+ 24·log[Pb <sup>2+</sup> ]	E= 170+ 29·log[Pb <sup>2+</sup> ]
	LIRL (M/ ppm)	5x10 <sup>-5</sup> M/ 10.36 ppm	5x10 <sup>-5</sup> M/ 10.36 ppm	5x10 <sup>-6</sup> M/ 1 ppm

### 5.5.4 Validació de (micro)sistemes de cribatge en mostres reals

Durant aquest capítol s'han anat avaluant diferents components que són necessaris per tal d'obtenir un (micro)sistema de cribatge per a l'ió plom. Així, un cop s'han avaluat aquests components, el següent pas per assolir l'objectiu marcat és validar el seu funcionament en la determinació d'aquest paràmetre en mostres mediambientals. Aprofitant el coneixement adquirit, en aquest apartat s'avaluaran diferents (micro)sistemes de cribatge emprant diferents estratègies.

La primera estratègia està dissenyada per a ser aplicada en l'anàlisi discret en condicions *batch* de mostres reals. En aquesta s'emprarà com a transductor potenciomètric una pasta de grafit serigrafada sobre un substrat polimèric.

La segona estratègia està dissenyada per a l'obtenció d'informació continuada utilitzant un sistema autònom. En aquesta estratègia s'utilitzarà el microsystema de flux prèviament optimitzat. A més, degut a què el límit de detecció de la majoria de membranes selectives acostuma a estar per sobre de la concentració de plom que es pot trobar en mostres reals, caldrà implementar una etapa de tractament previ de mostra per a la preconcentració d'analit. Aquesta etapa es verificarà en columnes reblertes de material quelatant i integrades monolíticament en els microsystemes de flux continu fabricats amb tecnologia LTCC.

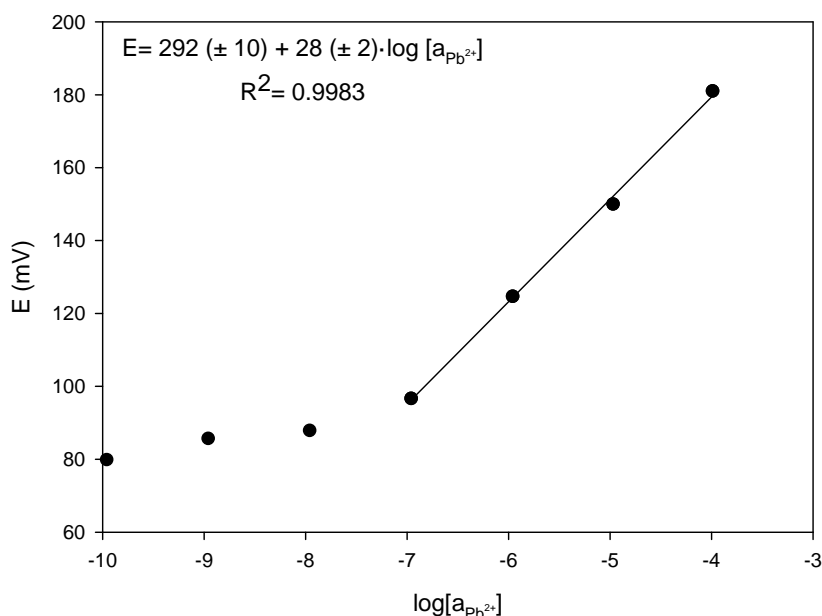
Les mostres que s'emparan per a la validació en tots dos casos seran les fraccions bioextraïble i bioaccessible provinents de sòls contaminats per metalls pesats i prèviament analitzades (§ 4). La importància d'analitzar aquesta fracció radica en què és la fracció més perillosa per als éssers vius. Així, poder conèixer de forma senzilla i econòmica el contingut de plom d'aquesta fracció ens permetria prendre les mesures correctives adients en un temps el més reduït possible. A més, cal remarcar l'elevada dificultat d'analitzar aquestes mostres ja que la matriu és molt complexa (veure taula 4.1. i Annex D). Finalment comentar que encara que en aquest treball no s'hagi explotat aquesta opció, aquest també podria ser emprat per al control de plom a la xarxa de distribució d'aigua potable.

### 5.5.4.1. Sistemes de cribatge per a mesures discretes en condicions *batch*

El bon comportament del grafit com a material transductor es un fet acceptat i reconegut. A més, la possibilitat d'emprar aquest suport conductor sòlid en la fabricació d'elèctrodes de dimensions reduïdes basats en la tecnologia de polímers ens permet dissenyar processos de fabricació reproduïbles, en massa i a baix cost. Aquestes particularitats fan viable que, en cas que fos necessari, els dispositius poguessin ser emprats com a elèctrodes d'un sol ús.

Pel que fa a les membranes avaluades (veure taula 5.8.), la membrana que incorpora l'ionòfor Pb IV (calix[4]arè funcionalitzat, veure figura 5.4.B) és la que proporciona un límit de detecció menor. A més, presenta poca interferència davant la majoria dels ions. Així, es decideix validar el funcionament d'aquestes membranes en elèctrodes miniaturitzats basats en la tecnologia dels polímers. El transductor, en aquest cas, serà una pasta de grafit serigrafiada.

A la figura 5.54 es mostra una corba de calibratge amb un fons d'aigua Milli-Q. Les característiques de resposta que s'obtenen són similars a les descrites a la bibliografia.<sup>54,55</sup>



**Figura 5.54.** Corba de calibratge obtinguda amb elèctrodes fabricats amb la tecnologia del polímers i emprant la membrana Pb IV.

Per a la determinació del contingut de plom als extractes de la fracció bioextraïble i bioaccessible de mostres contaminades s'emprarà la tècnica de l'addició estàndard. Les mostres analitzades es va escollir per a què fossin



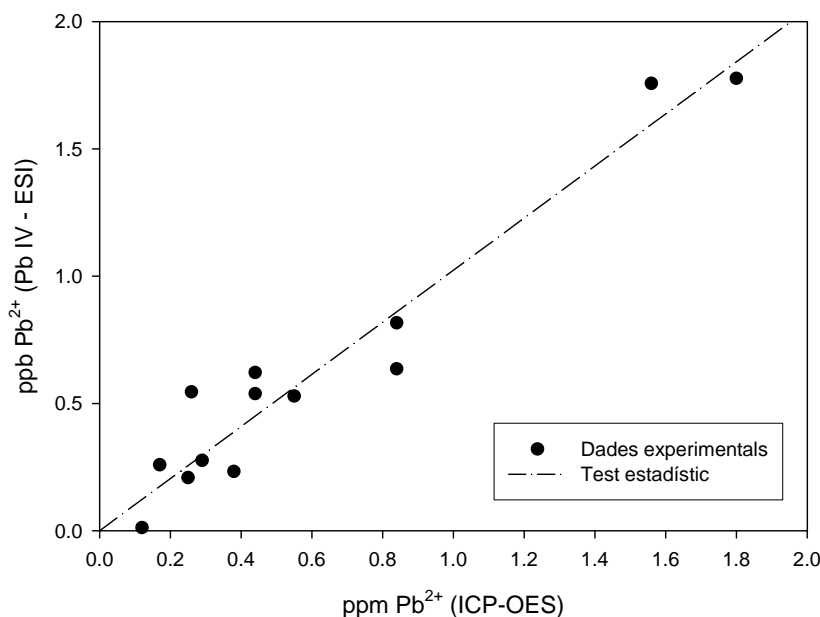
representatives del conjunt de mostres i matrius que ens podem trobar. El calibratge previ de l'elèctrode es realitza sobre un fons d'acetat de magnesi 0.1M. Aquest fons proporciona una matriu més similar a la que trobem als extractes. A la taula 5.11. es mostra la concentració de plom trobada amb la tècnica de referència i el sistema de cribatge per a mesures discretes en condicions *batch*. Queda palesa la correlació existent entre una tècnica i l'altra, tot i l'elevada concentració d'ions interferents que hi ha en el medi.

**Taula 5.11.**

Concentració de plom trobada per als extractes bioaccessibles per ICP-OES i amb el sistema de cribatge per a mesures discretes en condicions *batch*.

	ppm ICP-OES				ppm ESI	
	ppm As	ppm Cd	ppm Cu	ppm Zn	ppm Pb	ppm Pb
	< 0.1	0.04	< 0.06	2.24	0.12	0.10
	< 0.1	0.04	< 0.06	2.24	0.12	0.10
	< 0.1	0.05	< 0.06	0.99	0.17	0.26
	< 0.1	0.10	< 0.06	6.27	0.25	0.21
	0.10	0.11	< 0.06	2.29	0.29	0.28
	< 0.1	0.15	< 0.06	4.37	0.38	0.23
	0.29	0.24	< 0.06	34.42	0.44	0.62
	0.29	0.24	< 0.06	34.42	0.44	0.54
	< 0.1	0.20	< 0.06	6.76	0.55	0.53
	0.12	0.12	< 0.06	18.81	0.84	0.64
	0.12	0.13	< 0.06	18.25	0.87	0.82
	< 0.1	0.51	< 0.06	181.05	1.56	1.76
	< 0.1	0.37	0.08	11.46	1.76	1.78

Els tests estadístics realitzats amb les dades experimentals obtingudes (veure figura 5.55. i taula 5.12) demostren que no existeixen diferències significatives entre la concentració trobada per ICP-OES i aquella obtinguda amb el sistema que aquí es proposa.



**Figura 5.55.** Comparació dels mètodes emprant l'ajust per regressió lineal de la de concentració de Pb<sup>2+</sup> obtinguda amb ICP-OES i amb el sistema de cribatge per a mesures discretes en condicions *batch*.

Test estadístic	Valor dels paràmetres (al 95%)	Existeixen diferències significatives al 95% de confiança?
Proba t per parelles	$t_{calc} = -0.52$ , $t_{tab} = 2.18$ ; $ t_{calc}  > t_{tab}$	No
Regressió directa	Ordenada = $0.02 \pm 0.05$  Pendent = $1.01 \pm 0.05$  $R^2 = 0.9328$	No

**Taula 5.12.** Comparació estadística entre la concentració de Pb<sup>2+</sup> obtinguda amb ICP-OES i amb el sistema de cribatge dissenyat per a mesures discretes en condicions *batch*.

A la vista dels resultats obtinguts, podem concloure que el sistema de cribatge, ha demostrat la seva validesa per aquest propòsit. Aquest sistema aporta com a principals avantatges l'elevada freqüència d'anàlisi (5 min/mostra), el reduït cost i la senzillesa operacional.

### 5.5.4.2. Sistemes de cribatge per a realitzar mesures en condicions de flux continu

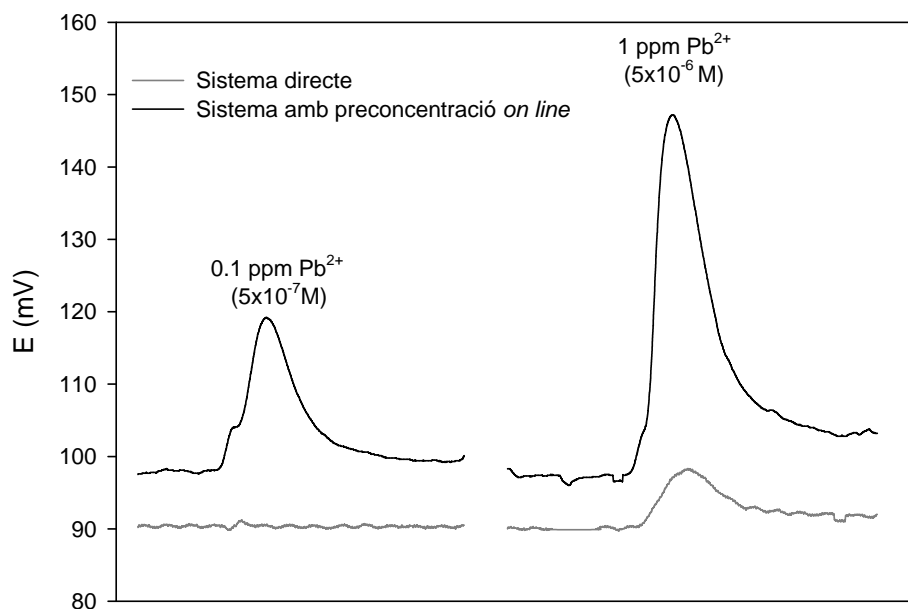
D'altra banda, si es necessita obtenir sistemes altament automatitzats capaços de subministrar informació de forma discreta però continuada amb el temps, els (micro)sistemes de flux en continu representen una bona opció.

Així, per tal de validar aquest microsystemes es va emprar la configuració de la cel·la de detecció prèviament optimitzada (tipus III) amb un suport conductor d'epoxi-grafit com a transductor i ETH 5435 com a ionòfor. Degut al límits de detecció que es volen assolir, s'implementa *on line* una columna de preconcentració també construïda amb la tecnologia LTCC. Cal comentar que en aquest apartat no s'han optimitzat les condicions de treball d'aquestes columnes ja que només es vol fer una prova de concepte demostrant la viabilitat del seu ús per a la preconcentració de l'ió plom.

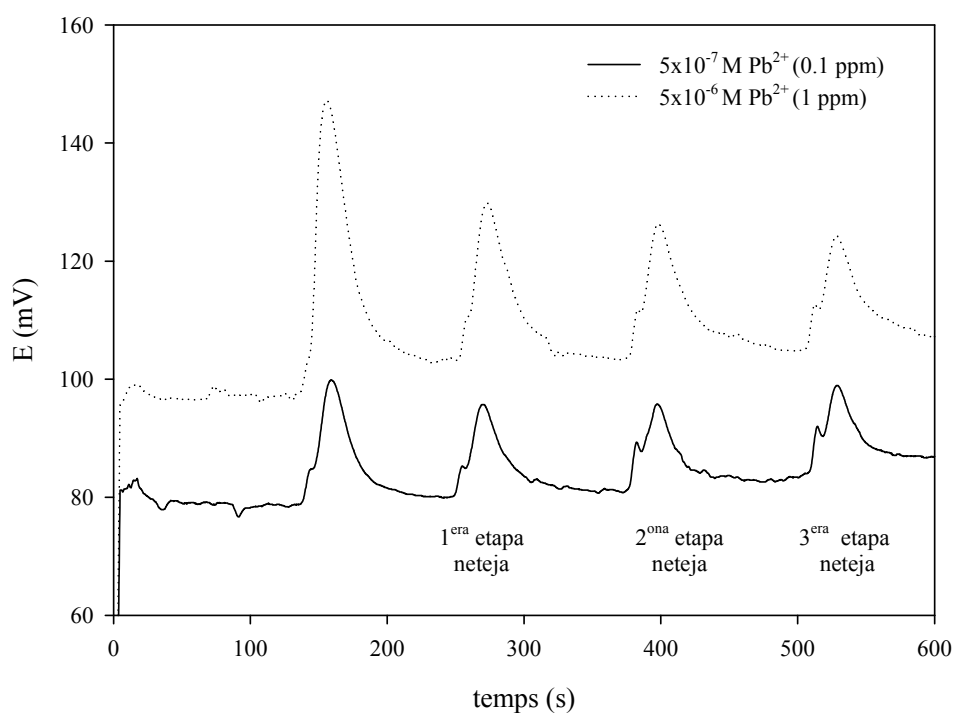
Així, es fixen com a condicions experimentals les utilitzades a l'analitzador AQUAMET. A la figura 5.56. es poden veure els pics que s'obtenen amb i sense etapa de preconcentració. Es demostra que aquesta etapa ha estat eficient, incrementant notablement el senyal corresponent a cadascuna de las dissolucions assajades.

**Figura 5.56.**

Pics obtinguts amb i sense etapa de preconcentració.  
 Condicions experimentals: Volum preconcentrat: 10 mL.  
 Cabal de preconcentració: 1.2 mL/min; Cabal de dissolució condicionadora (acetat de magnesi 0.1M + àcid picolínic  $1 \times 10^{-3}$  M): 1.2 mL/min;  
 Cabal dissolució portadora (aigua Milli Q): 1.2 mL/min.  
 Volum de eluent ( $\text{HNO}_3$  0.3M): 100  $\mu\text{L}$ ;  
 Cabal d'elució: 1.2 mL/min.



D'altra banda, per tal d'obtenir resultats més precisos i reproduïbles s'ha d'assegurar una completa regeneració de la resina. Tal i com es mostra a la figura 5.57. és necessari aplicar tres etapes de neteja (tres injeccions de 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{HNO}_3$  0.3M) per assegurar que s'ha eluït completament l'ió plom retengut a la resina.



**Figura 5.57.**  
Pics obtinguts en l'elució i les diferents etapes de neteja d'una dissolució de  $Pb^{2+}$   $5 \times 10^{-7}$  i  $5 \times 10^{-6}$  M. Les condicions experimental s'emprades són les mateixes que es mostren en la figura 5.56.

A la bibliografia es poden trobar diferents reactius extractants per a la lixiviació dels metalls continguts a la fracció bioaccessible i bioextraïble (§ 4). En aquest treball es van escollir els reactius extractants per a que fossin compatibles amb el sistema de detecció potenciomètrica. Les mostres analitzades també s'han escollit per a que siguin representatives del conjunt de mostres i matrius que ens podem trobar. A la taula 4.1 es pot comprovar l'elevada complexitat de la matriu, tant pel que fa al nombre com a la concentració dels elements que s'hi poden trobar.

D'altra banda, cal tenir en compte que la membrana ETH 5435 és tant selectiva a  $Cd^{2+}$  com a  $Pb^{2+}$ . Així, en cas de que tots dos estiguin presents, el sensor subministrarà un senyal relacionat amb el sumatori de la concentració de ambdós ions. Aquest fet es pot observar als resultats obtinguts en l'anàlisi dels extractes que recullen a la taula 5.13.

**Taula 5.13.**

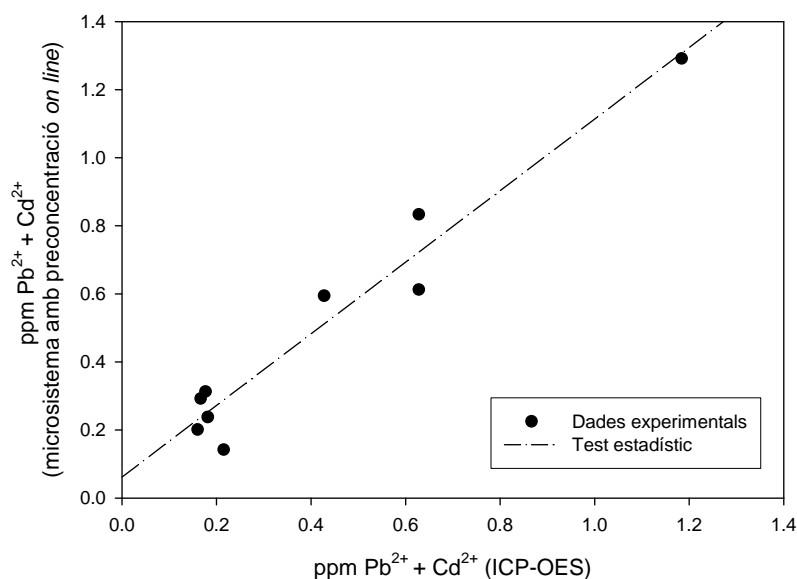
Resultats obtinguts per a la fracció bioextraïble i bioaccessible per ICP i amb el microsystema de preconcentració *online* que es proposa.

ppm ICP						ppm (microsystema amb preconcentració <i>on line</i> )
As	Cd	Cu	Pb	Zn	Pb+ Cd	
<0.1	0.053	<0.06	0.13	0.48	0.182	0.238
0.36	0.095	<0.06	0.53	0.048	0.628	0.834
<0.1	0.054	<0.06	0.12	0.048	0.177	0.313
0.36	0.095	<0.06	0.53	0.048	0.628	0.613
<0.1	0.109	<0.06	0.32	5.8	0.427	0.595
<0.1	0.04	<0.06	0.12	2.09	0.17	0.292
0.37	0.3	0.09	0.88	30.8	1.18	1.291
<0.1	0.072	<0.06	0.14	1.8	0.215	0.142
<0.1	<0.03	<0.06	<0.1	2	<0.13	0.075
0.11	0.06	<0.06	<0.1	0.91	<0.160	0.201

Els tests estadístics realitzats amb les dades experimentals obtingudes (veure figura 5.58. i taula 5.14.) demostren que, tot i no complir estrictament aquests tests, pràcticament no existeixen diferències significatives (suma de la concentració de plom i cadmi) entre la concentració trobada als extractes mitjançant la tècnica de ICP-OES i la concentració trobada emprant el microsystema amb preconcentració *on line*.

**Figura 5.58.**

Comparació per regressió lineal de la suma de concentracions de  $Pb^{2+}$  i  $Cd^{2+}$  obtinguts amb el microsystema amb preconcentració *on line* i el mètode de referència ICP-OES.



Test estadístic	Valor dels paràmetres (al 95%)	Existeixen diferències significatives al 95% de confiança?
Proba t per parelles	$t_{\text{calc}}=2.80, t_{\text{tab}}=2.36;  t_{\text{calc}} >t_{\text{tab}}$	SÍ
Regressió directa	Ordenada= $0.06 \pm 0.04$ Pendent= $1.05 \pm 0.08$ $R^2= 0.9456$	SÍ

**Taula 5.14.**  
Comparació estadística entre la concentració de  $\text{Pb}^{2+}$  +  $\text{Cd}^{2+}$  obtingut amb el microsystema amb preconcentració *on line* i utilitzant el mètode de referència ICP-OES.

El fet que la membrana respongui d'igual manera tant al plom com al cadmi fa que aquest microsystema pugui ser usat com a índex de toxicitat relatiu a aquests metalls pesants, considerats com els més perillosos, presents en les fraccions més accessibles per als éssers vius.

Per concloure, s'ha demostrat la validesa d'aquest microsystema com a sistema automàtic de cribatge d'índex de toxicitat de metalls pesats. Aquest dispositiu es capaç de proporcionar informació en poc temps (15 min/mostra), ajudant a limitar el potencial impacte sobre la salut i esmerçant un menor volum de recursos econòmics degut al menor cost per anàlisi de la tècnica proposada en comparació amb tècniques de referència (ICP-OES). Aquest dispositiu també es podria emprar per a la monitorització de la presència de Pb i Cd a la xarxa de distribució per tal de verificar el compliment de la normativa europea d'aquests metalls en edificis residencials (10  $\mu\text{g/L}$  i 5  $\mu\text{g/L}$  respectivament).

## 5.6. CONCLUSIONS

En aquest capítol es pretenia el desenvolupament i validació de sistemes de cribatge per a la determinació potenciomètrica de plom en mostres mediambientals, tant emprant mesures discretes en condicions *batch* com utilitzant microsystemes automatitzats. Per tal d'assolir els objectius fixats s'han caracteritzat nous ionòfors, nous transductors i configuracions de cel·la de detecció potenciomètriques per a microsystemes de flux. Conclusions més explícites dels diferents elements constitutius optimitzats es poden trobar al capítol (5.5.1.3., 5.5.2.2., 5.5.3.4.)

Els microsystemes desenvolupats han estat emprats amb èxit per a la determinació de plom utilitzant mesures discretes. També s'ha emprat amb èxit per a la determinació del contingut global de plom i de cadmi (índex de toxicitat) en condicions de flux continu a extractes de sòls potencialment tòxics per als éssers vius.



## 6. Sensors

# Voltamperomètrics per a la Determinació de Plom

Avaluació de diferents materials metàl·lics per la construcció d'elèctrode integrables en un substrat ceràmic per a la determinació de plom.

Sistema de cribatge per a la determinació de plom en mostres mediambientals amb un elèctrode de Ag renovat

Avaluació d'elèctrodes de Au obtinguts amb tecnologia microelectrònica per a la determinació de plom.

Integració d'elèctrodes obtinguts per diferents tecnologies de microfabricació en microsistemes de flux basats en la tecnologia LTCC.

Al capítol anterior s'ha avaluat la integració de sensors potenciomètrics en dispositius basats en la tecnologia LTCC per tal d'aconseguir microanalitzadors de flux amb certa autonomia, és a dir, que pugin funcionar durant un cert temps de forma autònoma.

En aquest capítol es pretén avaluar la viabilitat d'integració d'un altre tipus de sensor electroquímic, els voltamperomètrics, que degut a les seves característiques els confereixen avantatges sobre els sensors potenciomètrics

com ara un menor límit de detecció, de l'ordre de mil·lèsimes de ppb, i la possibilitat de determinar simultàniament diversos elements.



## 6.1 INTRODUCCIÓ

Les tècniques d'electroanàlisi va rebre l'impuls definitiu gràcies al desenvolupament de les tècniques voltamperomètriques, fruit dels treballs pioners de Jaroslav Heyrovsky, pels que va rebre el Premi Nobel en 1959. Aquestes tècniques permeten la determinació de moltes substàncies inorgàniques (principalment ions metàl·lics) i orgàniques a nivell de traça sempre que puguin ser oxidades o reduïdes electroquímicament en la superfície dels elèctrodes.

Algunes tècniques voltamperomètriques utilitzen cel·les electrolítiques de tres elèctrodes i estan basades en el registre del corrent que flueix entre l'elèctrode de treball (WE) i l'elèctrode auxiliar (CE) degut a la reducció o oxidació d'un analit (en l'elèctrode de treball) en funció del potencial imposat en l'elèctrode de treball i expressat en respecte a un elèctrode de referència (RE). En canvi, altres cel·les electrolítiques consten de dos elèctrodes: el de treball i un altre elèctrode que actua com a auxiliar i pseudo-referència. Aquest últim elèctrode ha tenir major àrea que l'elèctrode de treball per a què aquesta configuració sigui viable. A més, aquests elèctrodes tenen l'avantatge que causen menys contaminació que els elèctrodes convencionals. Aquesta configuració de cel·la proporciona simplicitat al sistema i és, en certa manera, una miniaturització del muntatge experimental.<sup>1</sup>

Els sistemes electroquímics es dissenyen de tal forma que la contribució d'un o diversos tipus de transport (migració, difusió, convecció)<sup>2</sup> sigui menyspreable. Si la migració es redueix mitjançant l'ús d'un electròlit inert i la convecció es manté constant mitjançant agitació controlada en les proximitats de l'elèctrode es forma una capa on el únic fenomen de transport que es dona és la difusió. El transport de matèria en aquesta capa està controlat únicament pel gradient de concentració. Si el potencial aplicat entre l'elèctrode de treball i l'auxiliar és suficientment elevat, la velocitat de desaparició de l'analit a la superfície de l'elèctrode s'igual a la velocitat de reposició d'aquest des de el sí de la dissolució per difusió. En aquestes condicions, la concentració de l'analit en la superfície de l'elèctrode es fa zero i la intensitat de corrent que passa pel circuit depèn de la velocitat de difusió de l'analit. Aquesta velocitat depèn al mateix temps de la

<sup>1</sup> Brand, M.; Eshkenazi, I.; Kirowa-Eisner, E.; *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 4660.

<sup>2</sup> Alegret, S.; del Valle, M.; Merkoçi, A.; *Sensores electroquímicos*, Col·lecció de materials 147; UAB, Bellaterra, **2004**.

concentració en el sí de la dissolució. Així, la intensitat ( $i$ ) de corrent sota aquestes condicions és proporcional a la concentració de l'analit en el sí de la dissolució i ve donada per l'expressió:<sup>3</sup>

$$i = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D_A}{\delta} \cdot C_A = K_A \cdot C_A \quad (6.1)$$

On  $n$  és el nombre d'electrons consumits en la reacció del parell redox en qüestió,  $F$  la constant de Faraday ( $9.64853 \cdot 10^{-4}$  C/mol),  $A$  l'àrea de l'elèctrode ( $\text{cm}^2$ ),  $D_A$  és el coeficient de difusió de l'analit ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C_A$  la concentració d'aquest (mol/l) i  $\delta$  és el gruix de la capa de difusió Nernst (cm).

Els diferents elèctrodes que componen la cel·la estan submergits en una dissolució que conté l'analit d'interès i un electròlit suport en excés. En funció de l'analit a determinar es selecciona el tipus i materials dels elèctrodes i l'electròlit suport més adient.

Els electròlits suports es requereixen en experiments que es porten a terme a potencial controlat per a disminuir la resistència de la solució, eliminar el component migracional en el transport de massa de l'electròlit i per a mantindre constant la força iònica. L'elecció d'aquest electròlit suport està regit bàsicament per la solubilitat de l'analit. A més, aquest no ha de reaccionar amb l'analit (ni amb els productes de la reacció) i ha de permetre les reaccions electroquímiques en un ampli interval de potencials. L'elecció d'aquest és de gran importància ja que afectarà la sensibilitat de les mesures voltamperomètriques.<sup>4</sup>

Finalment, i per acabar amb les generalitats de l'electroanàlisi, cal comentar que per conveni les intensitats de corrent catòdiques (reducció espècie electroactiva) se les tracta sempre de negatives, mentre que les corrents anòdiques (oxidació espècie electroactiva) se'ls hi dóna un signe positiu.

<sup>3</sup> Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Principios de Análisis Instrumental*, 5ª edició; McGrawHill, Espanya, **2001**.

<sup>4</sup> Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*; Wiley-VCH, New York, **2000**.

### 6.1.1 Tècniques voltamperomètriques

S'han desenvolupat un gran nombre de tècniques voltamperomètriques on s'imposen modulacions variables de potencial, amb l'objectiu de generalment millorar la sensibilitat. A la figura 6.1. es mostren les tècniques més important per aplicacions mediambientals.<sup>5</sup>

Technique	Imposed function	Recorded function	Conc. range (mole L)
Linear sweep voltammetry (LSV) (cyclic voltammetry dotted line)			$10^{-2} - 10^{-6}$
Differential pulse voltammetry (DPV)			$10^{-4} - 10^{-7}$
Square wave voltammetry (SWV)			$10^{-4} - 10^{-8}$
Anodic Stripping Voltammetry (ASV) with linear scan (full line) or modulations (e.g. DP → DPASV or SW → SWASV; dotted line)			$10^{-6} - 10^{-11}$
Adsorptive stripping voltammetry (AdSV) (with or without modulation)			$10^{-6} - 10^{-12}$
Stripping Chronopotentiometry (SCP)			$10^{-5} - 10^{-9}$

**Figura 6.1.**

Tècniques voltamperomètriques més importants per a la determinació de traces de metalls i els seus intervals típics de concentració.  $v$  = velocitat d'escombrat del potencial;  $\Delta E$  = amplada del pols;  $f$  = freqüència;  $t_d$  = temps de preconcentració;  $i_p$  = intensitat del pic;  $E_p$  = potencial del pic.

La voltametria cíclica (CV) és la tècnica més àmpliament usada per a l'adquisició d'informació qualitativa sobre les reaccions electroquímiques. El CV acostuma a ser el primer experiment de caracterització efectuat ja que ofereix una ràpida localització dels potencials redox de les espècies electroactives i l'avaluació de l'efecte del medi en els processos redox. A

<sup>5</sup> Buffle, J.; Tercier Waeber M.-L.; *Trends Anal. Chem.*, **2005**, 2(3), 172.

més, proporciona informació sobre si es treballa amb sistemes reversibles, quasi-reversibles o irreversibles.

Les tècniques de voltamperometria de polsos, com la voltametria diferencial de polsos (DP) o la voltametria d'ona quadrada (SW), van ser introduïdes per Barker i Jenkin amb l'objectiu de millorar els límits de detecció de les mesures voltamperomètriques. La disminució del límit de detecció s'aconsegueix incrementant la relació entre els corrents faradaics, associats amb la reacció redox d'interès, i els no faradaics, associat a corrents capacitatiu o residuals. A més, la tècnica SW, degut a les característiques de les modulacions dels potencials aplicats, fa que aquesta sigui menys sensible a les reaccions irreversibles.<sup>6</sup> Aquesta menor sensibilitat a les reaccions irreversibles fa que la purga del oxigen de la dissolució en estudi sigui innecessària ja que la reducció d'aquest és totalment irreversible.

Tot i la substancial disminució del límit de detecció que s'aconsegueix amb les tècniques de voltamperometria de polsos, aquestes no són apropiades per a l'anàlisi de la majoria de traces de metall ja que no són suficientment sensibles i necessiten d'una etapa de preconcentració prèvia a la mesura, com ara les tècniques de redissolució. Aquestes tècniques milloren la selectivitat i la sensibilitat combinant separació, preconcentració i determinació en un sol procés. En concret, la tècnica de redissolució anòdica (ASV) és la més emprada dintre dels anàlisis de redissolució i consisteix en la deposició catòdica de l'analit durant un temps controlat. Així, amb la conjunció de les tècniques DP i SW amb les ASV és possible la determinació simultània de diversos ions metàl·lics a nivells de traça.

A aquests nivells de concentració, l'asimetria de la línia base pot ser un problema per a la interpretació de la resposta analítica. Per a superar aquesta dificultat, Kirowa-Eisner *et al* van desenvolupar el que s'anomena ASV sostractiva (SASV). Aquesta consisteix en restar al voltamperograma obtingut per a una determinada concentració i un determinat temps de preconcentració, un voltamperograma on el temps de preconcentració és 0 s.<sup>7</sup>

Una altra tècnica voltamperomètrica emprada per aplicacions mediambientals, per a determinacions a nivells de traça, és la tècnica de redissolució adsortiva (AdSV). Aquesta tècnica enalteixen l'àmbit d'aplicació de les mesures de redissolució sobre un gran nombre d'elements traça i es sol usar en metalls que formen compostos intermetàl·lics, reaccionen irreversiblement o no poden formar amalgames (com per

---

<sup>6</sup> Osteryoung, J.G.; Osteryoung, R.A.; *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 101A.

<sup>7</sup> Kirowa-Eisner, E.; Brand, M.; Tzur, D.; *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 385, 325.

exemple el Co i Ni).<sup>8</sup> En l'actualitat, encara s'està avaluant la fiabilitat d'aquesta tècnica per anàlisis de rutina mentre la tècnica ASV fa més de 30 anys que s'empra per a l'anàlisi de traces de metall.

Finalment, la cronoamperometria de redissolució (SCP) consisteix en aplicar un potencial a l'elèctrode de treball des d'un valor on no tenen lloc reaccions de transferència de càrrega fins a un potencial on la concentració de l'espècie electroactiva sigui zero. Aquesta tècnica, tot i que és menys sensible que la ASV, és menys propensa a sofrir defectes degut a l'adsorció de compostos sobre la seva superfície.

### 6.1.2 Elèctrodes de treball voltamperomètrics

Idealment, un elèctrode de treball ha de complir una sèrie de requisits com tenir una baixa resistència òhmica, ser químicament inert en un ampli interval de potencials i presentar una ampla finestra de potencials de treball (determinada generalment per l'oxidació i la reducció del dissolvent i, en alguns casos, per l'oxidació del propi elèctrode). A més, la regeneració de la superfície dels elèctrodes de treball ha de ser fàcil. Finalment, aquest elèctrodes han de ser versàtils, d'un baix cost i sense toxicitat.

Tradicionalment, els elèctrodes de treball més utilitzats per a la detecció de metalls pesants han estat els elèctrodes de mercuri, com l'elèctrode de pel·lícula de mercuri (MFE) i l'elèctrode de gota suspesa de mercuri (HMDE). La utilitat dels elèctrodes de mercuri per a la determinació de ions metàl·lics és deguda a la seva habilitat per a formar amalgames, permetent la preconcentració del metall abans de la seva determinació per tècniques de redissolució. A més, la fàcil regeneració de l'elèctrode (gota) permet obtenir resultats altament reproduïbles. Un altre avantatge dels elèctrodes de mercuri és l'alt sobrepotencial de reducció del ió hidrogen.<sup>9</sup>

Tot i aconseguir una elevada reproductibilitat i sensibilitat en la determinació de metalls pesants utilitzant elèctrodes de mercuri, noves regulacions i consideracions en els riscos per a la salut, han fet que l'ús del mercuri com a material d'elèctrode sigui restringit o inclús prohibit. Aquest fet ha impulsat l'estudi de materials d'elèctrodes alternatius com els elèctrodes sòlids, aptes per a la monitorització *in situ* dels metalls pesants i que siguin "mediambientalment amigables".<sup>10</sup>

---

<sup>8</sup> Legeai, S.; Vittori, O.; *Anal. Chim. Acta*, **2006**, 560, 184.

<sup>9</sup> Merkoçi, A.; Castañeda, M.T.; Alegret, S.; *Applications of Analytical Chemistry in Environmental Research*, **2005**, 1.

<sup>10</sup> Legeai, S.; Soropogui, K.; Cretinon, M.; *et al.*; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2005**, 383, 839.

Els elèctrodes sòlids, ja siguin macro o microelèctrodes, es poden dividir en elèctrodes de carbó i elèctrodes metàl·lics.<sup>3</sup> Al mateix temps, els elèctrodes sòlids poden ser estacionaris o rotatoris sent la configuració de disc planar la més habitual.

Un factor important quan s'usen elèctrodes sòlids és la dependència de la resposta en l'estat de la superfície del elèctrode. En conseqüència, la utilització d'aquests elèctrodes requereix un pretractament precís de l'elèctrode i/o el poliment de la superfície per a l'obtenció de resultats reproduïbles. La naturalesa d'aquest pretractament depèn de la naturalesa del material utilitzat com a elèctrode de treball. Així, per als elèctrodes metàl·lics els pretractaments més habituals són el poliment mecànic de la superfície i l'aplicació successiva d'escombrats de potencial (§ 6.3.5). En canvi, per als elèctrodes basats en carbó s'utilitzen diversos procediments electroquímics, mecànics o termals de la superfície per a l'activació d'aquests elèctrodes.

Els elèctrodes sòlids basats en carbó s'estan emprant molt últimament degut bàsicament al seva àmplia finestra de potencial, la baixa intensitat de corrent residual i a la rica química de la seva superfície. A més, aquests tipus d'elèctrodes tenen un baix cost, són químicament inerts i són adients per a la detecció de molts analits. En contrast, la taxa de transferència electrònica a les superfícies dels elèctrodes de carbó és normalment inferior al que s'observa per als elèctrodes metàl·lics i està fortament influenciada per l'origen i història de la superfície del carbó. Dintre dels elèctrodes basats en carbó destaquen els *glassy carbon*, els de pasta de carbó (compòsit) i els de fibra de carbó.

D'altra banda, els elèctrodes metàl·lics estan constituïts principalment per metalls nobles, sent els més habituals el platí i l'or. Aquests elèctrodes tenen una cinètica de transferència electrònica favorable però són problemàtics degut a les altes intensitats de corrent residual provinents de la formació de capes d'òxid i d'hidrogen adsorbit en la superfície dels elèctrodes. Aquestes pel·lícules poden afectar considerablement a la cinètica de la reacció conduint a l'obtenció de resultats irreproduïbles. Aquestes dificultats poden ser minimitzades aplicant polsos de potencial durant l'activació i neteja de la superfície de l'elèctrode. Comparat amb els elèctrodes de platí, els elèctrodes d'or són menys propensos a la formació de pel·lícules d'òxids estables o a la contaminació de la superfície. Altres elèctrodes metàl·lics emprats per a aplicacions específiques són el coure, el níquel o la plata.

Per tal de minimitzar els procediments d'activació i neteja dels elèctrodes metàl·lics i obtenir una elevada estabilitat en la resposta, s'han utilitzat cel·les que consisteixen en dos elèctrodes de plata. S'especula que la raó de la millora dels resultats és deguda a la dissolució de la plata de l'elèctrode

auxiliar/referència durant l'etapa d'electrodeposició, depositant-se uniformement sobre l'elèctrode de treball i oferint així una superfície renovada després de cada anàlisi.<sup>11</sup>

Un altre tipus d'elèctrodes sòlids són els modificats químicament (CMEs). Aquests es basen en la col·locació d'un reactiu sobre la superfície de l'elèctrode el qual pot solucionar molts problemes electroanalítics i al mateix temps poden ser la base per a noves aplicacions analítiques. Hi ha varies formes en què els CMEs poden ser beneficiosos per a aplicacions analítiques. Aquests inclouen l'acceleració de la reacció de transferència electrònica, l'acumulació preferencial o la permeació selectiva a través d'una membrana. Aquests passos poden conferir una major selectivitat, sensibilitat i estabilitat dels dispositius electroquímics. Dintre dels CMEs es troben les monocapes auto-ensamblades (SAM), l'encapsulació en sol-gel d'espècies reactives, els recobriments permselectius i els polímers conductors entre altres.

Com ja s'ha pogut veure al llarg d'aquesta memòria, la miniaturització és una tendència en el camp de la química analítica. Els elèctrodes de treball miniaturitzats, els microelèctrodes, aporten avantatges pràctiques i obren noves possibilitats com ara la seva integració dintre d'estrets capil·lars d'electroforesi, la monitorització *in vivo* i l'anàlisi de petits volums de mostra ( $\mu\text{l}$ ). Per aquests motius, els microelèctrodes mereixen una consideració especial.

### 6.1.2.1 Microelèctrodes

Tot i que els avantatges dels microelèctrodes han estat reconeguts des dels principis del 1980, només el desenvolupament de la tecnologia microelectrònica ha permès fabricar amb èxit microelèctrodes usant la tecnologia *thick film* (serigrafia) o *thin film* (fotolitografia). A més, aquests microelèctrodes poden ser produïts en massa amb característiques geomètriques<sup>12</sup> ben definides i reproduïbles i, tot a un baix cost.

La definició de microelèctrode és ambigua i és difícil donar una definició en termes de dimensions característiques. A continuació és mostren dues de les possibles definicions:

- Elèctrodes que tenen almenys una dimensió inferior als 25  $\mu\text{m}$  (Wang 2000).

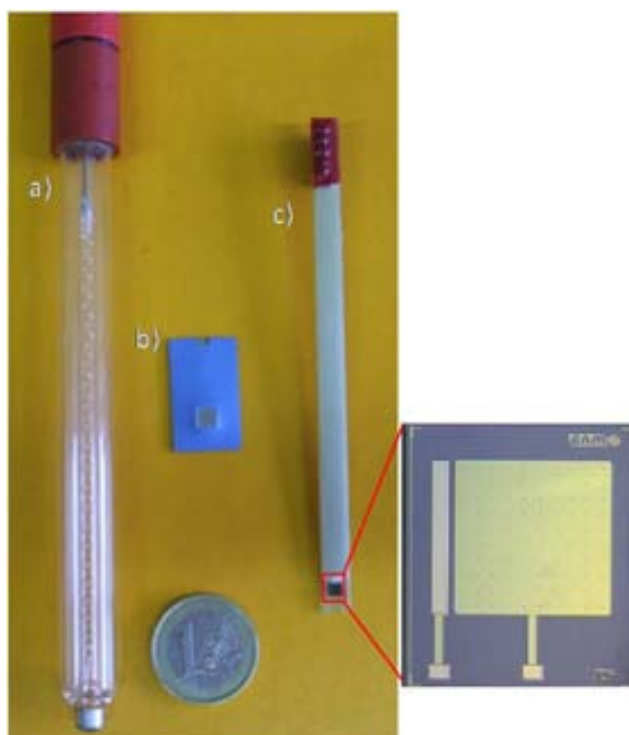
<sup>11</sup> Bonfil, Y.; Kirowa-Eisner, E.; *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 457, 285.

<sup>12</sup> Dickinson, E.J.F.; Streeter, I.; Compton R.G.; *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 4059.

- Elèctrodes en què el transport està controlat només per difusió i en el qual  $r/\delta \ll 1$ , on  $r$  és el radi del elèctrode i  $\delta$  el gruix de la capa de difusió (Buffle i Horvai 2000).

Comparat amb els macroelèctrodes ( $r \geq 100\mu\text{m}$ ), els microelèctrodes tenen algunes característiques que els fan molt atractius. Aquestes característiques són un alt transport de massa, un augment de la sensibilitat en la mesura, no és necessari l'ús d'electròlit suport ni l'eliminació de l'oxigen, un augment de la velocitat d'anàlisi i, a més, és possible la seva implementació en sistemes analítics miniaturitzats.<sup>13</sup>

No obstant, també presenten una sèrie d'inconvenients com la necessitat d'una instrumentació adequada per a la mesura de les baixes intensitats de corrents registrades (en l'interval dels nA als pA). Per tal de pal·liar aquestes desavantatges es recorre a la construcció d'elèctrodes compostos que uneixen les avantatges dels sistemes dels microelèctrodes (soroll baix) amb intensitats de corrents significativament més grans degut a les majors àrees superficials. La superfície dels elèctrodes compostos consisteix en un dispersió uniforme (*array*- feix) o aleatòria (compòsit) dintre d'una matriu continua aïllant. En la figura 6.2. es mostren diferents tipus d'elèctrodes sòlids.



**Figura 6.2.**  
Diferents tipus d'elèctrodes sòlids metàl·lics.  
a) elèctrode comercial,  
b) elèctrode basat en la tecnologia LTCC, c) UMEA (*Ultra Micro Electrode Array*).

<sup>13</sup> Xie, X.; Stueben, D.; Berner, Z.; *Anal. Letters*, **2005**, 38, 2281.



### 6.1.2.2 Elèctrodes de treball per a la detecció de plom

Els elèctrodes de mercuri, com els HMDE o els MFE, continuen sent la millor opció pel que fa al límit de detecció i sensibilitat. Precisament per aquest motiu s'han buscat alternatives per a reduir o eliminar la toxicitat del mercuri sense perdre les seves avantatges. Així, s'ha emprat el mercuri com a recobriment d'elèctrodes serigrafats de carbó obtenint-se resultats comparables amb aquells obtinguts amb GF-AAS en aigües potables.<sup>14</sup> Encara que aquests elèctrodes es puguin considerar no tòxics per a la seva utilització en el laboratori, en el medi ambient i per a la monitorització *in situ*, la corrosió mecànica i/o bacteriana pot donar lloc a l'alliberació del mercuri, cosa que ha fet que no es puguin emprar per aquests propòsits. Recentment, per a evitar l'alliberació del mercuri al medi s'han desenvolupat estratègies com treballar amb amalgames de Ag-Hg immobilitzades en un elèctrode *glassy carbon* i recobertes amb Nafion.<sup>15</sup>

Com a alternativa als elèctrodes de mercuri han sorgit els elèctrodes sòlids, com els elèctrodes basats en metalls nobles. Aquests es poden trobar tant en forma de fil o làmina com obtinguts amb les tecnologies de microfabricació actuals (fotolitografia, serigrafia). Els metalls més emprats per a la determinació de plom han estat la plata<sup>16,17,18</sup> i l'or<sup>19,20</sup>.

En general, el límit de detecció dels elèctrodes de plata per a la determinació de plom són millors que en els elèctrodes d'or. No obstant, aquests últims són menys sensibles a substàncies que poden passivar la superfície dels elèctrodes i que es poden trobar freqüentment en les aigües com ara els surfactants.

També s'ha emprat per a la determinació de traces de plom les pel·lícules de bismut (BiFE) depositades sobre diferents substrats (carbó, platí, or, etc.). Les propietats que atreuen d'aquestes pel·lícules són la preparació simple, l'elevada sensibilitat, l'elevada resolució dels pics i la insensibilitat al oxigen dissolt en solucions aquoses.<sup>21,22,23</sup> No obstant, aquests elèctrodes

<sup>14</sup> Savely, S.M.; Emery, R.J.; Connor, T.H.; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **2000**, 61, 557.

<sup>15</sup> Guo, D.; Li, J.; Yuan, J.; *et al.*; *Electroanalysis*, **2010**, 22(1), 69.

<sup>16</sup> Bas, B.; *Electrochemistry Communications*, **2008**, 10, 156.

<sup>17</sup> Zen, J.M.; Yang, C.C.; Kumar, A.S.; *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 464, 229.

<sup>18</sup> Kirowa-Eisner, E.; Brand, M.; Tzur, D.; *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 385, 325.

<sup>19</sup> Bonfil, Y.; Brand, M.; Kirowa-Eisner, E.; *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 464, 99.

<sup>20</sup> Laschi, S.; Palchetti, I.; Mascini, M.; *Sens. Actuators B-Chem.*, **2005**, 14(1), 460.

<sup>21</sup> Rehacek, V.; Hotovy, I.; Vojs, M.; *et al.*; *Microsyst. Technol.*, **2008**, 14, 491.

<sup>22</sup> Legeai, S.; Soropogui, K.; Cretinon, M.; *et al.*; *Anal. Bional. Chem.*, **2005**, 383, 839.

<sup>23</sup> Kokkinos, C.; Economou, A.; Raptis, I.; *et al.*; *Electrochimica Acta*, **2008**, 53, 5294.

tenen tendència a adsorbir compostos en la seva superfície activa causant una desactivació de l'elèctrode. Un altre material que també s'empra per a la determinació de traces de metall ha estat l'iridi.<sup>24</sup>

A la bibliografia també es pot trobar la utilització de pastes serigrafiades de carbó<sup>25</sup> i elèctrodes de diamant dopats amb or<sup>26</sup>.

Finalment, també hi ha descrit la utilització CMEs. Dintre d'aquest podríem distingir entre aquells usats per a l'acceleració de la reacció de transferència electrònica (1-(2-pirilidazo)-2-naftol (PAN)), i els emprats per a l'acumulació preferencial de l'analit (tiocalix[4]arenes).<sup>27</sup>

Els límits de detecció dels elèctrodes per a la determinació de plom trobats en la bibliografia van des de 0.1 als 0.5 ppb de Pb<sup>2+</sup>. No obstant, quan es vol implementar els elèctrodes avaluats en el laboratori en mostres mediambientals, on les matrius són de major complexitat (col·loides, surfactants, interferents) que les presents en mostres sintètiques, sorgeixen una sèrie de inconvenients.

### 6.1.2.3 Del laboratori a les mesures *in situ*

Les mostres mediambientals són sovint massa complexes per a permetre la seva mesura directament submergint l'elèctrode nu a la mostra. Per tal de poder realitzar mesures ràpides i *in situ*, s'haurien d'integrar diverses etapes (separació, reacció, transport cap a la cel·la de mesura, detecció voltamperomètrica) en un únic sistema analític. A més, la conjunció dels sistemes de flux, aplicats en la automatització dels processos d'anàlisi, amb les tecnologies de microfabricació permet el pretractament *on line* de la mostra (per exemple la transformació d'una espècie inactiva a una altra electroactiva, la eliminació d'interferències) utilitzant microcel·les que redueixen els volums morts, el consum de reactius i el temps de mesura.<sup>28</sup>

Per a obtenir un sensor fiable i amb un període d'autonomia suficient per a mesures *in situ* de mostres mediambientals, els elèctrodes nus estan limitats ja que la complexitat de les mostres fa que s'embruti la superfície de l'elèctrode molt ràpidament, perdent les seves característiques de resposta (6.5h amb un microdisc d'or).<sup>29</sup> Per minimitzar aquests problemes es

<sup>24</sup> Xie, X.; Stüben, D.; Berner, Z.; *et al.*; *Sens. Actuators B-Chem.*, **2004**, 97, 168.

<sup>25</sup> Honeychurch, K.C.; Hart, J.P.; Cowell, D.C.; *Electroanalysis*, **2000**, 12, 171.

<sup>26</sup> Yoon, J.H.; Yan, J.; Kim, J.; *et al.*; *Bulletin of Korean Chemical Society*, **2010**, 31(1), 140.

<sup>27</sup> Honeychurch, K.C.; Hart, J.P.; *Trends Anal. Chem.*, **2003**, 22(7+8), 456.

<sup>28</sup> Wang, J.; Tian, B.; Wang J.; *et al.*; *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 385, 429.

<sup>29</sup> Garnier, C.; Lesven, L.; Billon, G.; *et al.*; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 386, 313.

recobreix la superfície de l'elèctrode amb una capa protectora de gel anomentada GIME (*gel protected voltammetric microelectrode*). Aquesta capa pot actuar com a membrana de diàlisi (separa els components que embruten la superfície de l'elèctrode com ara col·loides, macromolècules i polímers orgànics) o com a cambra de reacció (on tenen lloc reaccions/processos específics per tal de millorar la selectivitat). Exemples de GIME són la capes fines (5-20  $\mu\text{m}$ ) de cel·lulosa o Nafion<sup>30</sup> i membranes gruixudes (100-300  $\mu\text{m}$ ) de gel d'agarosa, sent aquestes últimes les que han proporcionat una major eficiència en mostres d'origen ambiental. El temps de resposta quan s'utilitzen aquestes capes és superior al temps de resposta de l'elèctrode nu però s'aconsegueix millorar el període d'autonomia del sensor (3 dies).<sup>31</sup>

D'altra banda, les amalgames sòlides i els aliatges d'elèctrodes han obert el camp per a la monitorització de metalls en camp sent Mikkelsen *et al.* uns dels pioners. Aquests elèctrodes estan caracteritzats per tenir un alt sobrepotencial per al hidrogen (amplia les possibilitats analítiques de la voltamperometria) i per una superfície de l'elèctrode que no varia tant ràpidament com els altres elèctrodes (disminueix la necessitat i la freqüència d'etapes d'activació i neteja).<sup>32</sup> Amb aquests elèctrodes s'han obtingut sistemes analítics que poden operar de forma autònoma (sense necessitat d'etapes de pretractament) durant 14 dies. En contrapartida, els límits de detecció reportats són superiors als desitjats per a la majoria de possibles situacions mediambientals.<sup>33,34</sup>

Finalment, un altre desavantatge que tenen en general els elèctrodes és la passivació de la superfície degut a la presència de surfactants. Així que recentment s'han realitzat molts esforços per minimitzar aquesta passivació.<sup>35</sup>

---

<sup>30</sup> Braungardt, C.B.; Achterberg, E.P.; Axelsson, B.; *et al.*; *Marine Chemistry*, **2009**, 114(1-2), 47.

<sup>31</sup> Tercier, M.-L.; Buffle, J.; Graziottin, F.; *Electroanalysis*, **1998**, 10(6), 355.

<sup>32</sup> Mikkelsen, Ø.; Schøder, K.H.; *Analyst*, **2000**, 125(2), 163.

<sup>33</sup> Mikkelsen, Ø.; Skogvold, S.M.; Schøder, K.H.; *Electroanalysis*, **2005**, 17, 431.

<sup>34</sup> Mikkelsen, Ø.; Strasunskiene, K.; Skogvold, S.M.; *et al.*; *Electroanalysis*, **2007**, 19, 2085.

<sup>35</sup> Wang, Z.M.; Guo, H.M.; Liu, E.; *et al.*; *Electroanalysis*, **2010**, 22(2), 209.

#### 6.1.2.4 Elecció de l'elèctrode de treball. Compatibilitat amb la tecnologia de microfabricació LTCC

En els apartats anteriors s'ha descrit alguns dels elèctrodes de treball més habitualment emprats per a la determinació de plom tant en el laboratori com per a realitzar mesures *in situ*. En aquest capítol es pretén avaluar la viabilitat de construcció de microanalitzadors de flux amb certa autonomia i econòmicament assequibles basats en la tecnologia LTCC que integren monolíticament el sistema de detecció. Degut als requeriments tecnològics per a la construcció de micro sistemes basats en aquesta tecnologia, no tots els materials d'elèctrodes són adients ni compatibles per a ser encabits dintre d'una estructura ceràmica, bàsicament degut a les altes temperatures que s'assoleixen durant el procés de sinterització (§ Annex E). Així, per exemple, no seria possible utilitzar materials basats en carbó ja que resultarien incinerats durant el procés de sinterització. Al moment en que es va realitzar aquest treball, no era possible utilitzar GIMEs encabits dintre del dispositiu ja que la tecnologia no ho permetia. Actualment, aquesta aproximació podria ser viable pels avenços aconseguits en la integració de membranes.

Una altra opció seria la utilització d'elèctrodes metàl·lics serigrafiats utilitzant pastes compatibles amb la tecnologia LTCC. Tot i que comercialment existeixen pastes de plata (§ Annex E), aquestes contenen altres metalls en la seva composició, com ara plom (veure figura 6.7), cosa que dificultaria la determinació d'aquest metall al nivell de concentració requerit. També es podrien emprar pastes serigràfiques d'or, existents comercialment i compatibles amb les ceràmiques que disposem<sup>36</sup>, però aquestes són cares i possiblement també contenen altres metalls en la seva composició. També existeixen pastes de Pt/Au<sup>37</sup> però tenen els mateixos desavantatges que les pastes d'Au.

Per aquests motius es planteja en la utilització de fulles de metalls nobles els quals han de ser suficientment inerts a la temperatura de sinterització del dispositiu ceràmic (850 °C) per a no veure's danyats o afectats per la formació d'òxids. Per aquest motiu, s'escull el Pt com a primera opció, tot i no ser un material emprat a la bibliografia per a la determinació de plom, ja que s'havia encabit amb èxit dintre d'estructures LTCC.<sup>38</sup> També es va voler avaluar durant aquest treball la viabilitat d'utilitzar altres elèctrodes metàl·lics, tals com l'or i la plata, que tot i ser menys inerts tèrmicament,

<sup>36</sup> [http://www2.dupont.com/MCM/en\\_US/assets/downloads/prodinfo/5731.pdf](http://www2.dupont.com/MCM/en_US/assets/downloads/prodinfo/5731.pdf) (2/3/2010)

<sup>37</sup> [http://www2.dupont.com/MCM/en\\_US/assets/downloads/prodinfo/5739.pdf](http://www2.dupont.com/MCM/en_US/assets/downloads/prodinfo/5739.pdf) (2/3/2010)

<sup>38</sup> Llopis, X.; Ibanez-Garcia, N.; Alegret, S.; *et al.*; *Anal. Chem.*, **2007**, 79, 3662.

posseeixen millors característiques de resposta que el platí. No obstant, com a pas previ a la seva integració en els microsistemes de flux de les gullles metàl·liques, s'integren en un substrat ceràmic dissenyat per poder avaluar el seu comportament com a elèctrode en condicions discretes (*batch*). D'aquesta forma es pot comprovar fàcilment si la superfície del metall resulta afectada durant el procés de sinterització.

D'altra banda, els elèctrodes fabricats amb la tecnologia microelectrònica, degut a què presenten àrees electroactives més petites i una gran reproductibilitat del procés de construcció, són molt atractius per a la determinació de metalls a nivells de traça (§ 6.1.3.1.). En concret, els elèctrodes metàl·lics fabricats amb aquesta tecnologia (veure figura 6.7.) tenen característiques intermèdies entre un macro i un microelèctrode subministrant intensitats de corrents més baixes però mesurables amb instrumentació convencional. Tot i que aquests no poden ser encabits en un substrat ceràmic ja que són fràgils i no suporten l'elevada pressió que s'aplica durant el procés de laminació (§ Annex E), la seva caracterització resulta interessant ja que permetrà comparar el comportament de macroelèctrodes amb diferents àrees electroactives i obtinguts amb diferents tecnologies de microfabricació, tant en condicions *batch* com en microsistemes de flux. Els elèctrodes fabricats amb la tecnologia microelectrònica podrien ser integrats a l'estructura ceràmica un cop el dispositiu ha estat sinteritzat per mitjà de resines epoxi, tot i no ser el més adient.

Als elèctrodes avaluats, i en general en tots els elèctrodes sòlids, pot haver diferents processos de reducció i de redissolució dels quals es pot extreure informació analítica per a determinar metalls a nivells de traça. A continuació es passa a descriure en detall aquests processos.

### 6.1.3 Deposició a baix potencial

El procés de deposició a baix potencial (*Underpotential Deposition*, UPD) és la deposició d'una monocapa d'un metall sobre la superfície d'un substrat a un potencial més positiu que el potencial reversible de Nernst per a una deposició *bulk*. Aquest fenomen no es dona en elèctrodes de mercuri.

El procés de deposició i redissolució del metall en elèctrodes es pot representar com:

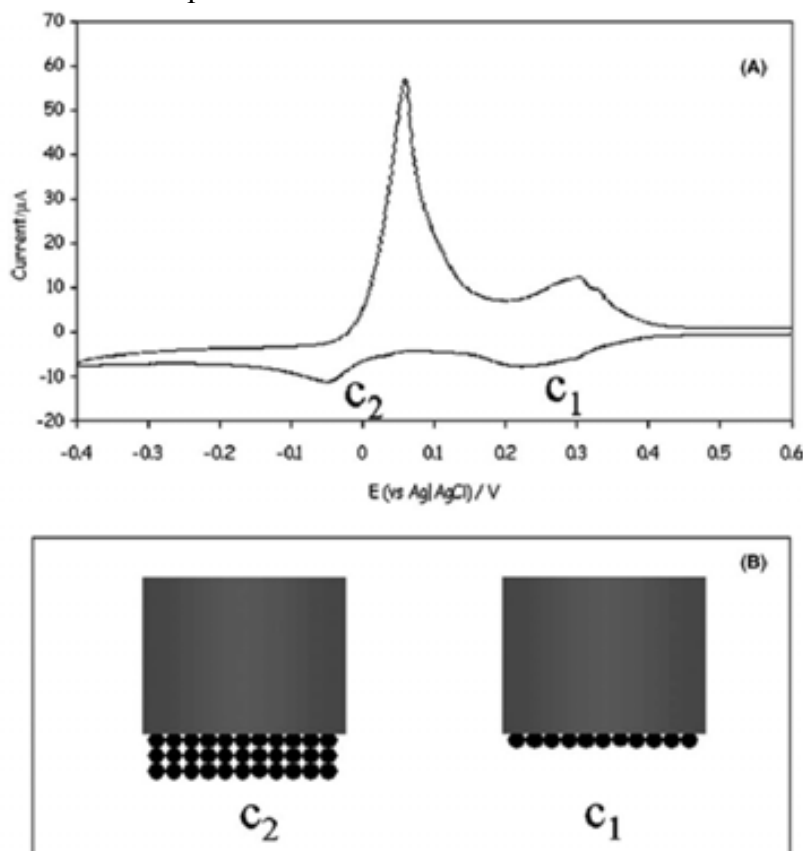


El potencial d'equilibri al qual es produeix la deposició i la redissolució de la fase *bulk* del metall ve donada per l'equació de Nernst (7.2), on  $E_{eq}$  és el potencial d'equilibri (V),  $E^0$  és el potencial estàndard (V),  $a$  és l'activitat,  $n$

és el número d'electrons involucrats en la reacció,  $T$  la temperatura (K),  $R$  la constant de gasos (J/mol·K), i  $F$  la constant de Faraday (C/mol).

$$E_{eq} = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^M}{a^{M^{n+}}} \quad (6.2)$$

Als elèctrodes sòlids, la deposició del metall té lloc en diferents passos. Al exemple de voltamperograma cíclic (CV) que es mostra a la figura 6.3 es pot observar que a potencials més positius que el potencial de Nernst, s'observa la formació d'un primer pic catòdic ( $c_1$ ). Aquest pic correspon a la formació d'una monocapa d'àtoms de metall a la superfície de l'elèctrode (veure figura 6.3.B.). A continuació, apareix un segon pic catòdic,  $c_2$ , proper al potencial de Nernst que correspon a la deposició *bulk* del metall. Al escombrat revers, el deposit *bulk* és el primer en ser redissolt de l'elèctrode i finalment ho fa el dipòsit UPD.<sup>39</sup>



**Figura 6.3.** Exemple (A) i representació esquemàtica (B) de la deposició UPD ( $c_1$ ) i *bulk* ( $c_2$ ) del metall sobre un elèctrode sòlid.<sup>37</sup>

En el procés UPD, les interaccions dels àtoms depositats amb el substrat són més fortes que les interaccions entre els diferents àtoms, llavors, es requereix menys energia per a reduir la primera monocapa degut a la forta atracció entre el metall i el material del substrat de l'elèctrode. Això significa que a potencials més oxidants que els predits termodinàmicament per a la deposició del metall es pot depositar fins a una monocapa del metall

<sup>39</sup> Herzog, G.; Arriagan, D.W.M.; *Trends Anal. Chem.*, **2005**, 24(3), 208.

sobre la superfície de l'elèctrode metàl·lic. Aquest fet pot ser vist com un procés d'adsorció, en el qual l'energia de Gibbs de les interaccions adsorbat-substrat és més forta que les interaccions adsorbat-adsorbat.

La tècnica ASV és sensible i, a més, és perfectament compatible amb els processos UPD per a la detecció de metalls. Les característiques del pic UPD de redissolució (intensitat i càrrega del pic o la pendent al punt d'inflexió del pic) és proporcional a la concentració del metall. A més, la conjunció dels processos UPD amb ASV ofereix avantatges sobre la deposició del metall *bulk*. A aquest subpotencial i sota les condicions d'anàlisi de traces del metall, el depòsit metàl·lic cobreix una petita porció de la superfície de l'elèctrode de treball. Per tant, la superfície de l'elèctrode de treball es manté principalment invariable, resultant en una elevada repetibilitat de la resposta analítica. Aquest fet també disminueix la freqüència en el tractament de la superfície de l'elèctrode (activació i neteja). A més, degut al nombre limitat d'àtoms depositats en la superfície de l'elèctrode (màxim una monocapa), el temps de preconcentració necessari acostuma a ser curt. També és important mantenir el temps de deposició curt ja que la intensitat o la càrrega del pic de redissolució augmenta linealment amb el temps de deposició abans d'arribar a un altiplà que correspon a la deposició/redissolució d'una monocapa sencera.

Entre les avantatges del UPD-ASV, Kirowa-Eisner *et al.*, pioners d'aquesta tècnica, ressalten la possibilitat de poder treballar en presència d'oxigen dissolt, bàsicament degut a la utilització de potencials reductors menys negatius.<sup>40</sup>

Els pics UPD obtinguts i el posicionament d'aquests depenen de diversos factors com: l'electròlit suport, l'analit d'interès, el material de l'elèctrode i de la seva cristal·lografia. Així, caldria distingir entre substrats monocristal·lins, com Au (111), Pt (111), Ag (111) i Ag (100), i policristal·lins. En el primer cas, el subpotencial de deposició i la forma del voltamograma obtingut amb CV pot ser lleugerament diferents en les diferents cares del cristall. En canvi, en els voltamperogrames associats a processos UPD en superfícies policristal·lines sovint s'observen molts pics d'adsorció amb diferents formes. Aquest fet està normalment associat amb diferents cares del cristall exposades simultàniament a la dissolució, cadascuna amb les seves pròpies característiques.<sup>41</sup> El fet que als elèctrodes sòlids pugui haver dos o més processos de reducció i de redissolució afegeix

---

<sup>40</sup> Brand, M.; Eshkenazi, I.; Kirowa-Eisner, E.; *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 4660.

<sup>41</sup> Kirowa-Eisner, E.; Bonfil, Y.; Tzur, D.; *et al.*; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2003**, 552, 171.

complexitat en la interpretació del senyal analític però, tot i així, és possible extreure informació analítica.

Indubtablement, l'obtenció d'un microanalitzador voltamperomètric de plom amb autonomia operacional, a un baix cost i amb baixos requeriments energètics seria de gran utilitat. A més, els baixos límits de detecció (UPD-ASV) que es poden assolir amb els sensors voltamperomètrics i la possibilitat de determinar simultàniament diversos analits en el mateix procés de redissolució, fan que aquests microanalitzadors siguin molt atractius per aplicacions mediambientals.

Durant aquest treball s'estudiaran les característiques de resposta de macroelèctrodes amb diferents materials (Pt, Au, Ag) i àrees electroactives, diferenciats en funció de la tecnologia de microfabricació emprada per a la seva construcció (LTCC i microelectrònica). També s'avaluarà el seu funcionament integrats en micro sistemes de flux per tal de veure les possibilitats d'aquests elèctrodes per a la monitorització ambiental.

Abans de procedir a la seva integració com a detectors en micro sistemes analítics, s'estudiaran les seves característiques analítiques aplicats per a mesures discretes en condicions *batch*. Amb aquells elèctrodes que així ho permetin, s'avaluarà el seu comportament en l'anàlisi de mostres mediambientals.

## 6.2 OBJECTIUS

L'objectiu inicial d'aquest capítol és l'obtenció d'un microanalitzador voltamperomètric de plom basat en la tecnologia LTCC per a la determinació d'aquest metall en mostres mediambientals. Les característiques desitjades per aquests microanalitzadors són tenir integrats tots els elèctrodes dins d'un mateix dispositiu, autonomia operacional, un baix cost i baix consum energètic. No obstant, donada la complexitat i dificultat de l'objectiu plantejat, pels motius prèviament exposats, es defineixen una sèrie d'objectius parcials que a continuació es detallen:

- Avaluació de la viabilitat de construcció d'elèctrodes mediambientalment amigables integrats en un substrat ceràmic per a realitzar mesures discretes en condicions *batch*. Es vol avaluar si les elevades temperatures assolides durant el procés de sinterització afecten a la resposta de l'elèctrode. S'integrarà una fulla de Pt (inert tèrmicament) i es compararà la resposta que proporciona front la subministrada per un elèctrode comercial de característiques



similars. En cas que aquesta integració sigui viable es continuarà amb els objectius següents.

- Integració i caracterització d'altres fulles de metalls (Au i Ag) menys inerts tèrmicament que el Pt i amb millors característiques de resposta per a la determinació de plom.
- Avaluació de les característiques de resposta d'una cel·la de detecció constituïda per dos elèctrodes de Ag integrats en un substrat ceràmic. Aplicació per a la realització de mesures discretes de plom en mostres mediambientals en condicions *batch*.
- Caracterització d'elèctrodes de Au de menor àrea superficial obtinguts per tecnologia microelectrònica. Estudi de la viabilitat d'utilitzar aquests elèctrodes per a la determinació de plom en mostres mediambientals.
- Primer prototip d'un microsystema flux amb detecció voltamperomètrica basat en la tecnologia LTCC i que integri com a sensor fulles metàl·liques o elèctrodes obtinguts per tecnologia microelectrònica.

## 6.3 EXPERIMENTAL

### 6.3.1 Materials i reactius

En aquest apartat es farà una distinció entre els materials emprats en la construcció dels dispositius voltamperomètrics basats en la tecnologia LTCC i els reactius emprats per a la seva caracterització.

Els materials emprats en la construcció dels dispositius han estat fulles de ceràmica verda 951 (254 µm de gruix), pastes de plata -soldable (6146), interna (6142) i via fill (6141)- i pasta dielèctrica (Q9615). Tots aquests materials han estat subministrats per DuPont. Els materials d'elèctrode que s'han integrat en els dispositius han estat fulles de Pt, Au i Ag, tots ells amb una puresa superior al 99.9% i proporcionats per Goodfellow.

Els reactius emprats per a l'activació i neteja dels elèctrodes i per a l'avaluació les característiques analítiques es mostren en la taula 6.1. Totes les dissolucions han estat preparades amb aigua Milli-Q. Les solucions d'analit de diferent concentració emprades han estat preparades per dilució a partir d'una dissolució *stock*.

Reactiu	Casa comercial
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fluka
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Probus
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Merck
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Fluka
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Panreac
Dietanolamina	Fluka
Àcid picolínic	Sigma
Àcid acètic glacial	Panreac
KCl	Fluka
HCl	Panreac
HNO <sub>3</sub>	Panreac
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Panreac
KNO <sub>3</sub>	Fluka
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	Sigma Aldrich

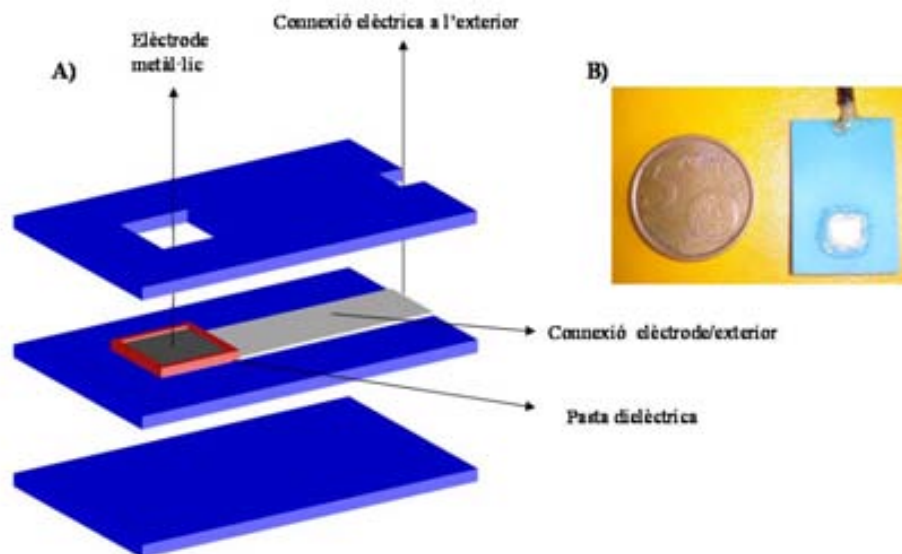
**Taula 6.1.**  
Reactius emprats per a l'activació i neteja dels elèctrodes i per a l'avaluació de les característiques analítiques.

### 6.3.2 Metodologia de construcció d'elèctrodes i la seva integració en microsistemes de flux

En aquest treball s'utilitzen dos tipus d'elèctrodes obtinguts per diferents tecnologies de microfabricació. Els primers elèctrodes són fulles metàl·liques integrades en un substrat ceràmic. El segon tipus d'elèctrodes s'han construït utilitzant la tecnologia microelectrònica. La metodologia de construcció d'aquests elèctrodes així com la seva integració en microsistemes de flux basats en la tecnologia LTCC s'exposen a continuació.

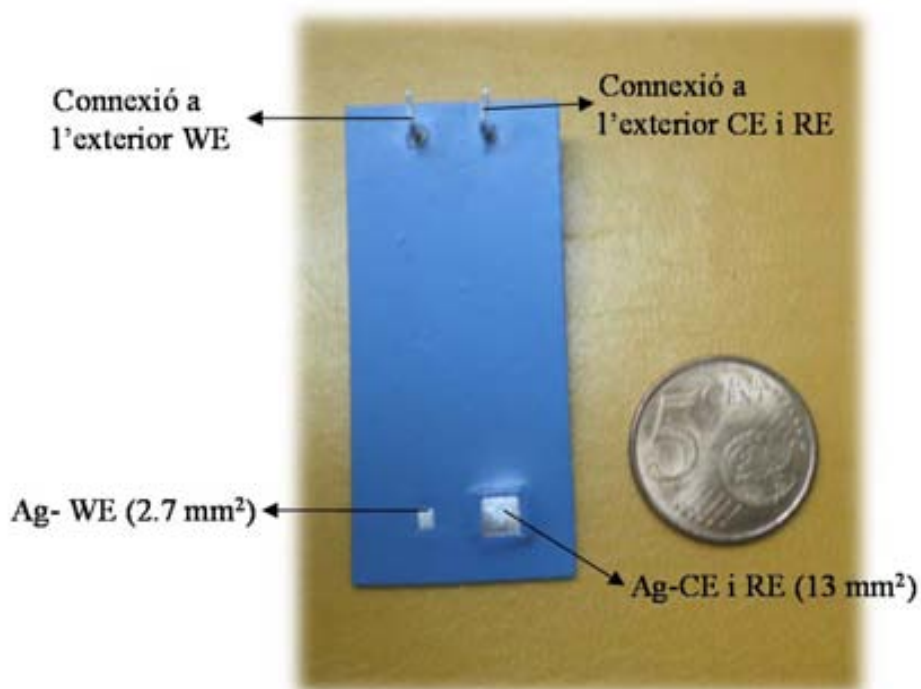
#### ▪ Elèctrodes integrats en un substrat ceràmic

La construcció dels elèctrodes integrats en substrats ceràmics està adaptada de la metodologia general de microfabricació LTCC (§ Annex E). L'esquema de construcció d'aquests elèctrodes per a treballar en condicions *batch* es mostra a la figura 6.4. Aquests consten de dues capes ceràmiques utilitzades com a base. Sobre una d'aquestes bases es serigrafia una pista interna de Ag, la funció de la qual serà establir la connexió entre el propi elèctrode i l'exterior. Sobre aquesta pista, i per sota la fulla (làmina) del metall (5x5 mm<sup>2</sup>), es posen petites gotes de pasta via fill de Ag per tal d'assegurar la connexió anterior. Tot seguit, s'utilitza la pasta dielèctrica per a aïllar l'àrea electroactiva de les connexions elèctriques. Finalment, es posen les tapes abans de procedir a la laminació dels sensors.



**Figura 6.4.**  
A) Esquema de construcció i  
B) fotografia d'un elèctrode (Ag) integrat en un substrat ceràmic.

Seguint la mateixa metodologia de construcció que l'emprada per als elèctrodes metàl·lics integrats en un substrat ceràmic, s'ha construït els elèctrodes de Ag per a treballar en una cel·la de dos elèctrodes, ambdós integrats en un mateix substrat (veure figura 6.5.).



**Figura 6.5.**  
Fotografia d'un dispositiu que inclou dos elèctrodes (WE: elèctrode de treball i CE/RE: elèctrode auxiliar/referència) de Ag integrats en un mateix substrat ceràmic per a ser emprats en cel·les de dos elèctrodes.

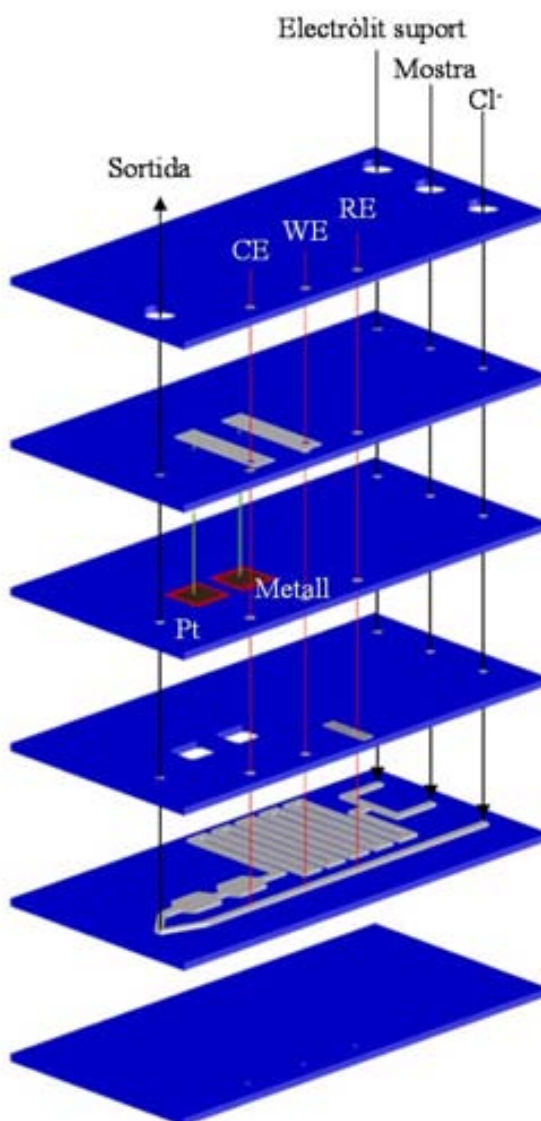
Pel que fa a les cel·les en sistemes de flux, aquestes han de complir alguns requisits com un baix volum mort i ser fàcils de construir i mantenir (activacions/neteges). A més, s'han de tenir en compte una sèrie de consideracions com que els elèctrodes de referència i auxiliar han d'estar

posicionats després de l'elèctrode de treball per a evitar que els productes de les reaccions de l'elèctrode auxiliar, o la dissolució emprada per obtenir un potencial constant de l'elèctrode de referència, no interfereixin en l'elèctrode de treball.<sup>4</sup> Tenint en compte aquests requisits i les consideracions per a les cel·les en sistemes de flux es dissenyen els microsistemes de flux. A la figura 6.6. es mostra l'esquema de construcció d'aquests dispositius.

Aquests microsistemes incorporen tres entrades, l'entrada de l'electròlit suport i la de la mostra que s'uneixen en l'interior del dispositiu per a ser transportats fins als elèctrodes de treball i auxiliar. La tercera entrada correspon a un canal addicional per on flueix una dissolució de  $\text{Cl}^-$  d'una concentració elevada.

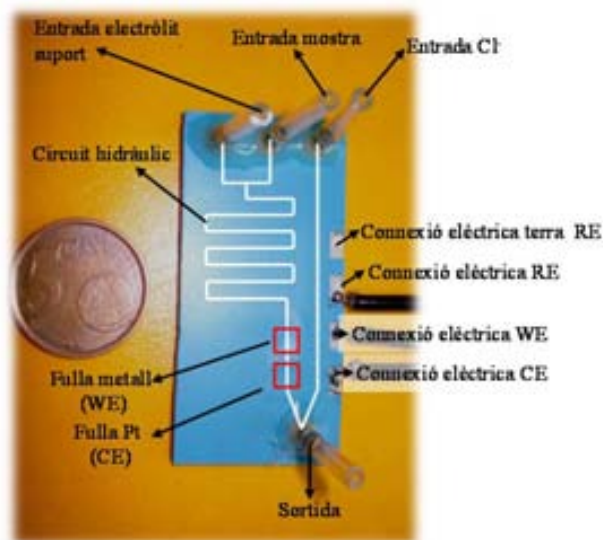
Les fulles metàl·liques que actuen com a elèctrode de treball i auxiliar estan connectades a la capa de ceràmica superior a través de vies omplertes amb pasta de plata. En aquest cas, hi ha dues vies per a cada peça metàl·lica per assegurar el contacte amb la capa superior. En aquesta última capa hi han les pistes que posen en contacte els elèctrodes amb la connexió exterior. Les fulles metàl·liques s'han envoltat amb pasta dielèctrica (color vermell) per a evitar que el líquid exterior entri amb contacte amb la connexió elèctrica.

El procediment d'integració de l'elèctrode de referència és el mateix que es descriu a § 5.3.2.2.



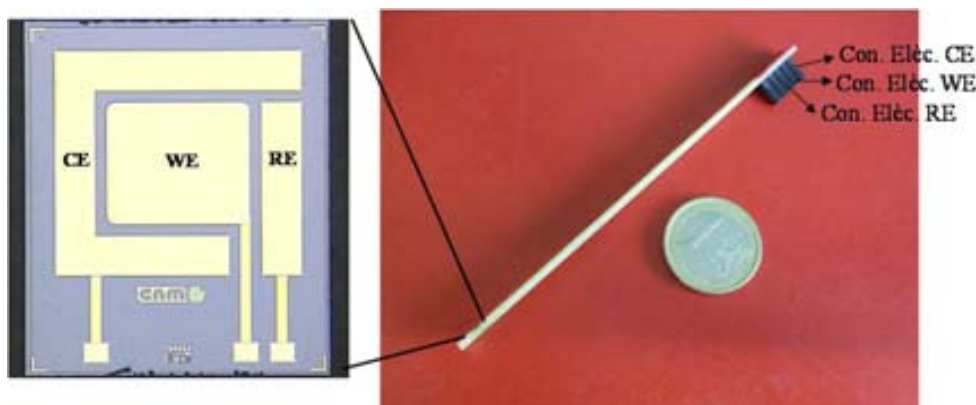
**Figura 6.6.**

Esquema de construcció i fotografia d'un microsystema de flux on s'encabeix el CE (elèctrode auxiliar) i el WE (elèctrode de treball) com a fulles metàl·liques. Les línies vermelles representen el contacte entre el circuit hidràulic i els elèctrodes. Les línies verdes representen la connexió elèctrica dels diferents elèctrodes amb l'exterior.



### ▪ Elèctrodes construïts amb tecnologia microelectrònica

El segon tipus d'elèctrodes estudiat es mostra a la figura 6.7. Aquests són capes metàl·liques (Pt, Au) d'un gruix de 100 nm depositades per la tecnologia *thin film* sobre un substrat de silici. Aquests han estat proporcionats pel Centre Nacional de Microelectrònica (CNM) i inclouen l'elèctrode de treball, l'auxiliar i el referència, tots del mateix metall i en un mateix xip. En condicions *batch* s'han avaluat directament sobre els suports plàstics en què venen integrats.



**Figura 6.7.**  
Fotografia d'un elèctrode obtingut amb la tecnologia *thin film* sobre un substrat de silici el qual integra, elèctrode auxiliar (CE), l'elèctrode de treball (WE) 1.6 mm<sup>2</sup> i l'elèctrode de referència (RE).

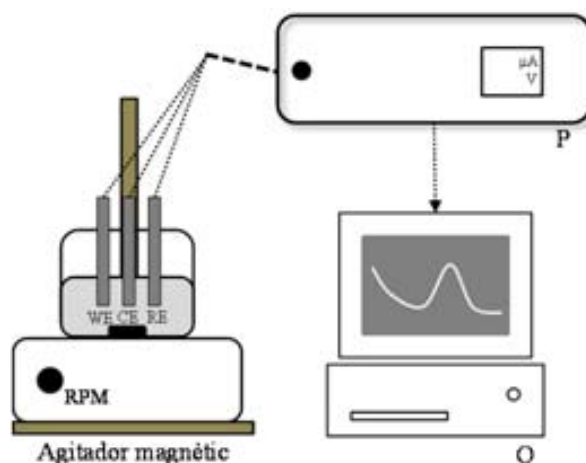
Alhora d'integrar aquests elèctrodes en microsisemes de flux s'adapta el disseny que es pot veure a la figura 6.6. i s'encabeixen l'elèctrode de treball un cop sinteritzat el dispositiu amb cola epoxídica. En aquests casos, l'elèctrode auxiliar (Pt) i l'elèctrode de referència s'han integrat de la mateixa manera que l'exposada en el cas anterior. En aquest cas, el volum de la cel·la de l'elèctrode de treball és de 4.95  $\mu\text{L}$ .

### 6.3.3 Instrumentació i muntatge experimental

Les mesures voltamperomètriques s'han dut a terme a temperatura ambient utilitzant un potenciostat  $\mu$ -Autolab tipus II controlat pel paquet de software GPES 4.9 (*General Purpose Electrochemical System*). En alguns ocasions, les mesures s'han dut a terme en una cel·la integrada per tres elèctrodes i en altres, en una cel·la de dos. Si la tècnica emprada és sensible a les reaccions irreversibles com és la reducció del  $\text{O}_2$ , aquest s'ha d'eliminar aquest de la mostra. En cas que sigui necessari, el  $\text{O}_2$  es desplaça amb un corrent suau de  $\text{N}_2$ . En aquest treball, les mesures s'han realitzat sense desplaçament d'oxigen, ja que aquest fet comporta una menor complexitat instrumental de cara a futures aplicacions. El potenciostat està controlat per un ordinador que emmagatzema les dades i mostra els voltamperogrames obtinguts.

Per a l'avaluació dels elèctrodes voltamperomètrics basats en la tecnologia LTCC per a mesures discretes en condicions *batch*, s'ha emprat com a elèctrode de referència un elèctrode de doble unió líquida Ag/AgCl subministrat per la casa comercial ORION. Com a elèctrode auxiliar s'ha fet servir un elèctrode de platí, ja sigui comercial (ORION) o fabricat amb la tecnologia LTCC. Pel que fa als elèctrodes proporcionats pel CNM, quan s'avaluen en condicions *batch*, es fa servir un elèctrode de referència de doble unió líquida Ag/AgCl (ORION). En la majoria de casos, l'electròlit de la camisa externa de l'elèctrode de referència és el mateix que l'electròlit suport emprat. L'elèctrode auxiliar emprat ha estat qualsevol dels comentats en anterioritat o el mateix que incorpora el xip.

La representació esquemàtica del muntatge experimental emprat en les mesures en condicions *batch* quan s'utilitza una cel·la de tres elèctrodes es mostra a la figura 6.8. Quan s'empra una configuració de cel·la de dos elèctrodes s'utilitza el mateix muntatge experimental però l'elèctrode de referència i l'auxiliar estan curtcircuitats.

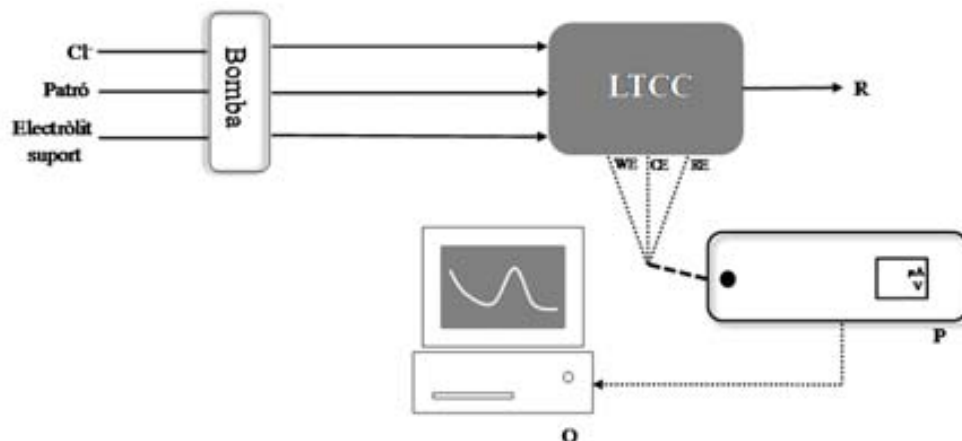


**Figura 6.8.**  
Representació esquemàtica del muntatge experimental per a realitzar mesures discretes en condicions *batch*. O- sistema d'adquisició de dades; P- potenciostat.

D'altra banda, quan es pretén la determinació de traces de metall s'ha de tenir en compte que el material de la pròpia cel·la o dels mateixos elèctrodes poden distorsionar els resultats obtinguts. Per aquest motiu, s'han de tenir una sèrie de consideracions en compte com la de no utilitzar cel·les de Pyrex, ja que es pot produir la lixiviació del metall adsorbit en les parets de la cel·la durant l'anàlisi. El material recomanat bibliogràficament a cel·la és el quars.<sup>16</sup> Durant el present treball s'ha utilitzat una cel·la de polipropilè d'un sol ús per evitar la contaminació entre els diferents experiments.

Pel mateix motiu comentat anteriorment, tampoc no són recomanables els elèctrodes de referència de vidre Pyrex. L'elèctrode de referència que s'ha fet servir està fabricat amb un material epoxídic.

Finalment, el muntatge experimental per a l'avaluació dels elèctrodes en microsistemes de flux es mostra a la figura 6.9. Per a la propulsió dels fluids s'empra una bomba peristàltica (Gilson Minipuls) de cabal regulable. Per a poder diferenciar els cabals subministrats pels diferents canals de la bomba peristàltica, s'han utilitzat tubs de tygon amb diferents diàmetres interns (Ismatech). Les connexions entre aquests tubs i el dispositiu es realitzen amb tubs de tefló amb un diàmetre intern de 0.8 mm (Tecny Fluor).



**Figura 6.9.** Representació esquemàtica del muntatge experimental utilitzat en microsistemes de flux. O- sistema d'adquisició de dades; P- potenciostat; R- residu.

### 6.3.4 Tècniques voltamperomètriques utilitzades

En aquest apartat es pretén mostrar de forma gràfica (veure figura 6.10) les modulacions dels potencials i els diferents paràmetres que caracteritzen les diferents tècniques voltamperomètriques utilitzades en aquest treball.

Una tècnica emprada és la voltamperometria cíclica (CV) d'esglaió normal.<sup>42</sup>

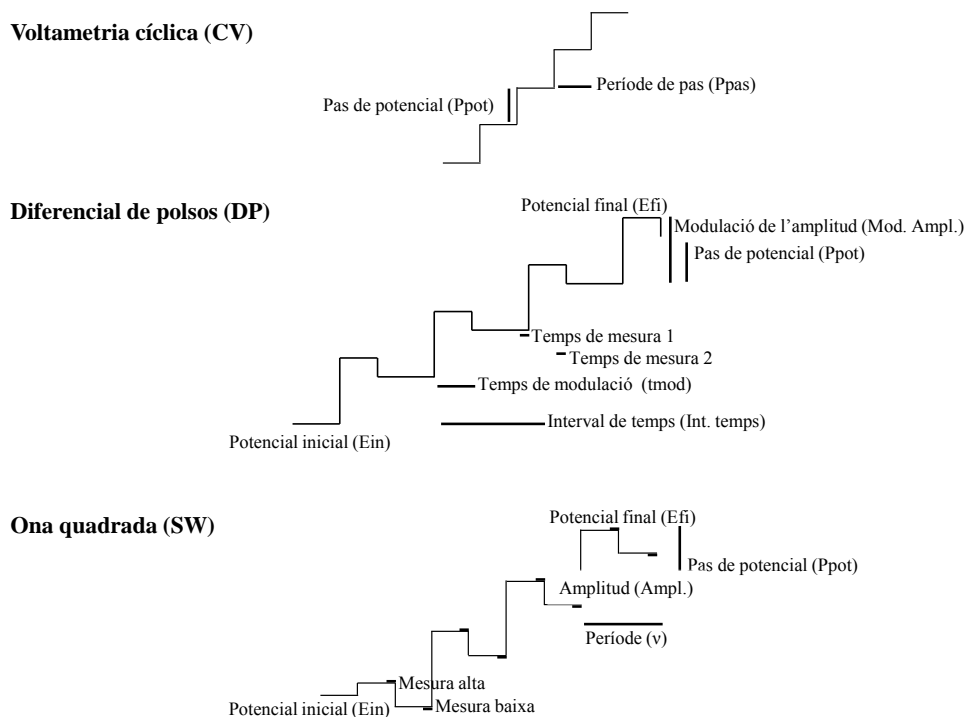
En aquesta tècnica, el potencial s'incrementa en passos al final de cada interval de temps. Aquesta aplicació del potencial es avantatjosa ja que disminueix la corrent capacitativa de la mateixa manera que el mètode diferencial de polsos. No obstant, quan s'està interessat en fenòmens d'adsorció o UPD aquest comportament és indesitjat.

Finalment, es mostra la modulació que es fa del potencial utilitzant la tècnica de diferencial de polsos (DP) i la d'ona quadrada (SW).<sup>43</sup>

<sup>42</sup> Bott, A.W.; *Current separations*, **1997**, 16(1), 23.

<sup>43</sup> Autolab; *User Manual Electrochemical Methods Version 4.9*, Utrecht, **2001**.





**Figura 6.10.** Modulacions del potencial aplicat amb les diferents tècniques voltamperomètriques utilitzades.

### 6.3.5 Procediments d'activació i neteja dels elèctrodes

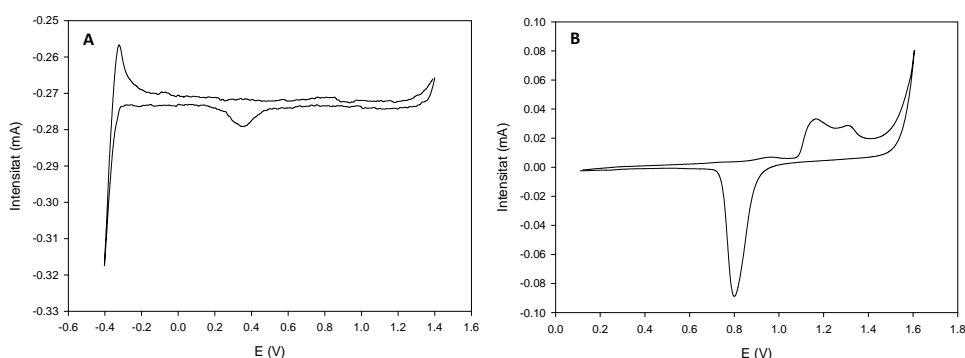
Els elèctrodes sòlids estan caracteritzats per una repetitivitat i reproductibilitat de la superfície insatisfactòria i amb curts períodes d'estabilitat. Aquest fet és degut als canvis permanents que es produeixen a la capa superficial del metall degut a la polarització, a la deposició i a la dissolució dels productes que apareixen en els processos de l'elèctrode. També són deguts a la contaminació per adsorció (surfactants, matèria orgànica) sobre la superfície de l'elèctrode. En conseqüència, el elèctrodes sòlids requereix un pretractament precís de la superfície per a l'obtenció de resultats reproduïbles.<sup>3</sup>

Els procediments d'activació i neteja dels elèctrodes poden ser mecànics o electroquímics. Els procediments mecànics utilitzats per a fulles metàl·liques consisteixen en la neteja dels elèctrodes amb etanol seguit de poliments successius de la superfície de l'elèctrode utilitzant paper d'alúmina, amb grans de paper cada cop més petits, fins que el metall adquireix aparença de mirall. Després es neteja l'elèctrode amb aigua i es posa a un bany d'ultrasons durant uns minuts per a finalment, tornar a ser netejat amb aigua. No obstant, per a elèctrodes obtinguts amb la tecnologia *thin i thick film* aquest procediment d'activació i neteja no són viables, degut

als petits gruixos de metall depositats (100 nm-50  $\mu\text{m}$ ). En aquests casos s'utilitzen procediments electroquímics.<sup>16</sup>

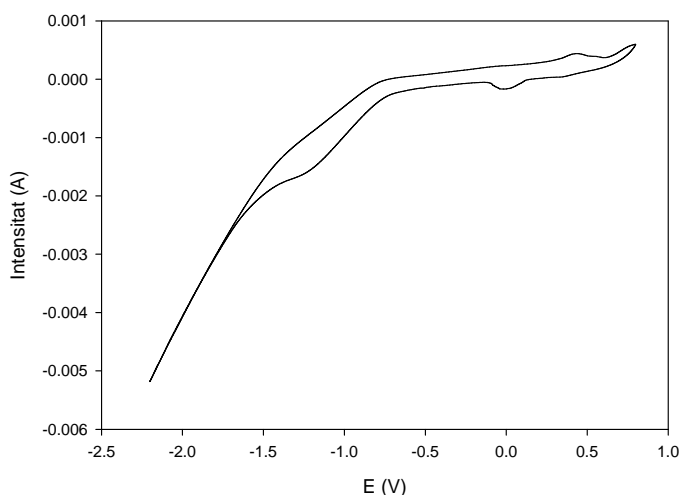
Tampoc seria viable aplicar procediments d'activació i neteja mecànics per als elèctrodes metàl·lics encabits en micro sistemes LTCC, i s'empren procediments electroquímics. Aquests consisteixen en realitzar escombrats de potencials successius. Existeixen diferents procediments per a fer-ho.

Un procediment consisteix en la realització de CV successius amb  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , amb el qual s'obtenen voltamperogrames característics de cada metall. La principal limitació d'aquest procediment és que es requereix molt de temps. A la figura 6.11. es pot veure un CV típic per a Pt (A) i per a Au (B).



**Figura 6.11.**  
Voltamperograma obtinguts en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M per a A) un elèctrode de Pt i B) un de Au integrats en un substrat ceràmic. Mode CV:  $P_{\text{pot}} = 100$  mV,  $P_{\text{pas}} = 100$  mV/s.

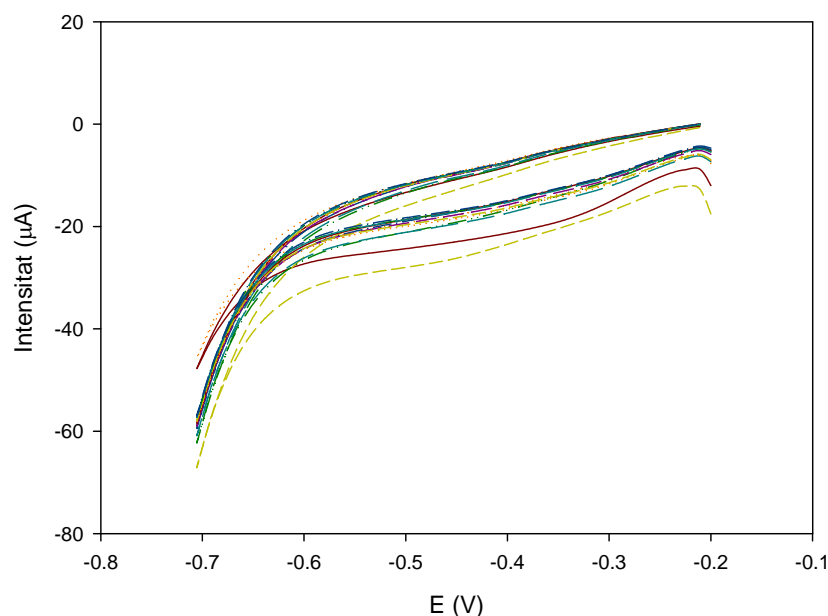
Una alternativa que disminueix el temps necessari per a la neteja i activació dels elèctrodes és la generació d'hidrogen a potencials de reducció. El reactiu emprat per aquest propòsit ha estat  $\text{KNO}_3$  0.1M i es realitzen CV successius fins a obtenir voltamperogrames constants (veure figura 6.12.).



**Figura 6.12.**  
Voltamperograma obtingut en  $\text{KNO}_3$  0.1M utilitzant un elèctrode de Au integrat en un substrat ceràmic. Mode CV:  $t_{\text{eq}} = 10$  s,  $P_{\text{pot}} = 100$  mV,  $P_{\text{pas}} = 100$  mV/s.

Una altra alternativa és la realització de CV successius amb l'electròlit suport que s'emprarà en els experiments posteriors (veure figura 6.13.). Aquest procediment d'activació i neteja ha estat l'utilitzat en el cas de l'elèctrode de Ag, ja que és el que es recomana en la literatura, i consisteix en variar els potencials des d'on té lloc l'oxidació de la plata fins al

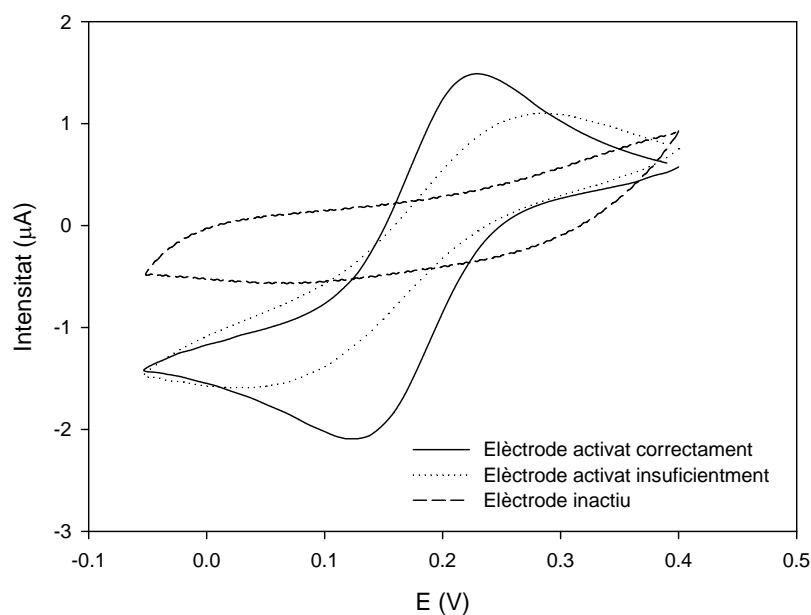
potencial on té lloc la reducció del hidrogen fins obtenir voltamperogrames iguals.<sup>44</sup>



**Figura 6.13.**  
 Voltamperogrames obtinguts en 0.01M HNO<sub>3</sub>/0.01M KCl en un elèctrode de Ag integrat en un substrat ceràmic. Mode CV: P<sub>pot</sub>= 10mV, P<sub>pas</sub>= 20 mV/s.

Un cop s'han activat i netejat els elèctrodes es pot verificar si el procés ha estat efectiu o insuficient. Aquesta verificació es porta a terme amb K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 1x10<sup>-3</sup>M en un fons de KNO<sub>3</sub> 0.1M preparat el mateix dia. El voltamperograma ha de ser reproduïble sota les mateixes condicions, els pics han de tenir una intensitat apreciable, a més d'estar ben resolt. En cas contrari, s'hauria de repetir un altre cop als procediments d'activació i neteja mencionats abans (veure figura 6.14.).

<sup>44</sup> Bas, B.; Jakuboewska, M.; *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 615, 39.



**Figura 6.14.**  
 Voltamperogrames  
 obtinguts amb  
 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$   $1 \times 10^{-3} \text{M}$  en  
 un fons de  $\text{KNO}_3$   $0.1 \text{M}$   
 en un elèctrode de Au  
 obtingut amb la  
 tecnologia *thin film*.  
 Mode CV:  $t_{\text{eq}} = 10 \text{s}$ ,  
 $P_{\text{pot}} = 10 \text{mV}$ ,  $P_{\text{pas}} =$   
 $50 \text{mV/s}$ .

Per tal de tenir resultats representatius i comparables s'ha d'establir un protocol de treball, bàsicament enfocat a minimitzar els canvis en la superfície de l'elèctrode i la contaminació entre experiments. Per tal de tenir la superfície de l'elèctrode el més semblant possible en totes les experiències es realitza una etapa d'activació i neteja de l'elèctrode després de cada corba de calibratge o grup d'experiments. En ocasions, després d'aquesta etapa es verifica l'àrea de superfície activa de l'elèctrode amb  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

### 6.3.6 Procediments per a la construcció de corbes de caracterització i de calibratge

En aquest apartat es distingeix entre les corbes de caracterització i corbes de calibratge. Les primeres es realitzen utilitzant la mateixa concentració de patró i augmentant el temps de preconcentració. Aquestes s'utilitzen per a caracteritzar el sistema i escollir el temps de preconcentració necessari per tal d'assolir els límits de detecció objectiu (o les característiques de resposta adients). D'altra banda, anomenarem corbes de calibratge quan s'augmenta la concentració de l'analit sota unes condicions de treball fixades. Els dos tipus de corbes s'han de dur a terme de forma ininterrompuda realitzant les diferents mesures en el menor temps possible. D'aquesta forma s'eviten canvis en la magnitud del senyal degut a variacions en la temperatura i canvis en la resposta del elèctrode.

En aquest treball, per començar amb la caracterització dels diferents materials i tipus d'elèctrodes utilitzats, es realitzen corbes de calibratge utilitzant la tècnica de voltamperometria cíclica. Amb aquesta tècnica es vol localitzar els diferents potencials d'oxidació i reducció i, en alguns casos, buscar l'electròlit suport que proporcioni millors característiques de resposta.

Per a realitzar les corbes de calibratge utilitzant la voltametria cíclica en condicions *batch*, s'addiciona un volum perfectament conegut de l'electròlit suport en la cel·la i es realitzen CV successius fins que aquests siguin constants. A partir d'aquest moment s'addiciona amb una micropipeta un volum d'una concentració d'analit coneguda. La dissolució s'homogeneïtza amb l'ajut d'un agitador magnètic i s'atura aquest per a procedir al registre del voltamperograma. En el menor temps possible s'addiciona una altra alíquota d'analit en la cel·la i es procedeix de la mateixa manera.

Per a realitzar les corbes de calibratge amb la tècnica CV en micro sistemes de flux s'introdueix amb l'ajuda d'una bomba peristàltica l'electròlit suport i l'analit d'una concentració coneguda. En aquest cas, s'enregistra el CV amb el flux parat. Tot seguit, s'introdueix al micro sistema una concentració superior i es realitza el CV de la mateixa manera.

En general, el següent pas en el procediment de treball, un cop escollit l'electròlit suport i localitzats els pics d'oxidació i reducció, consisteix en la localització, en cas d'existir, dels pics UPD. Aquests pics es localitzen realitzant corbes de calibratge utilitzant un ampli interval de concentracions de l'analit. Les tècniques que s'empren per tal de fer-ho són les de redissolució anòdica (SWASV i DPASV).

A continuació, s'acostuma a realitzar corbes de caracterització per tal d'escollir el temps de preconcentració òptim que proporcioni les característiques de resposta adients amb el mínim temps possible. En general, aquesta caracterització es realitza per a 10 ppb de  $Pb^{2+}$  (límit legal en aigües potables, 98/83/CE). Un cop escollit aquest temps es realitzen corbes de calibratge successives per tal de caracteritzar la resposta de l'elèctrode i observar l'evolució de les alçades de pic. Les tècniques que s'utilitzen són les de redissolució anòdica.

Quan s'utilitza les tècniques SWASV i DPASV per a mesures discretes en condicions *batch*, es manté la dissolució en agitació constant i suau durant el temps de preconcentració de l'analit. Passat aquest temps s'atura l'agitació i es procedeix al registre del pic d'oxidació. Primer es realitza aquest procés amb l'electròlit suport utilitzant les mateixes condicions que s'empraran per a la corba de calibratge amb l'objectiu d'estabilitzar la resposta de l'elèctrode fins a obtenir registres d'intensitats constants. A partir d'aquest moment es realitzen addicions d'analit perfectament conegudes sobre un

volum d'electròlit suport conegut. Tot seguit es segueixen els passos detallats abans. En condicions de flux, es fa passar l'electròlit suport i l'analit de concentració coneguda a un determinat cabal durant un temps de preconcentració determinat. Passat aquest temps, s'atura el flux i s'enregistra el pic d'oxidació. I així successivament per a la resta de patrons de concentració perfectament coneguda o per als diferents temps de preconcentració.

A la taula 6.2. es mostra de forma resumida les condicions per a l'obtenció de cada punt de les corbes de caracterització i de calibratge:

Etapa	Pretractament		Mesura	
	Període de condicionament	Període de deposició	Període d'equilibri	Execució de l'escombrat
<b>Agitació (batch)</b>	Engegada	Engegada	Parada	Parada
<b>Flux</b>	Engegat	Engegat	Parat	Parat

**Taula 6.2.**  
Condicions de treball per a mesures discretes en condicions *batch* i de flux per a l'obtenció de cada punt de les corbes de caracterització i calibratge.

La determinació de plom en mostres reals es du a terme mitjançant el mètode de l'addició estàndard ( $n=3$ ).

## 6.4 METODOLOGIA DE CàLCUL

### 6.4.1 Avaluació del senyal analític

Hi ha tres mètodes per a quantificar el senyal analític quan es treballa amb el software GPES:

- Corrent del pic de la redissolució (alçada de pic)
- Càrrega del pic de la redissolució (àrea del pic), i
- La suma dels valors absoluts de la pendent als dos punts d'inflexió del pic.

La pendent al punt d'inflexió és la que millor s'adapta quan la línia base al voltant del pic és asimètrica. Quan s'utilitza la intensitat de corrent o càrrega del pic la pendent obtinguda si que es veu influenciada pel fons (asimetria línia base).

Els resultats obtinguts per Kirowa-Eisner *et al.* han demostrat que la linealitat de la recta obtinguda amb la pendent als dos punts d'inflexió del pic és millor que la obtinguda amb l'alçada o l'àrea del pic. No obstant, aquests últims han estat els més usats en anterioritat, obtenint-se també bons coeficients de correlació de les rectes per a la majoria de situacions.

Qualsevol dels tres mètodes anteriors és apropiat per a mesurar el senyal analític per concentracions de  $\text{Pb}^{2+}$  superiors a 1nM. A concentracions inferiors a aquesta, només la pendent als dos punts d'inflexió del pic és apropiada.<sup>16</sup>

L'avaluació del senyal analític en aquest treball s'ha realitzat utilitzant l'alçada del pic de redissolució.

### **6.4.2 Tractament matemàtic de les corbes de calibratge**

Per al tractament matemàtic de les corbes de calibratge es representa la concentració de l'analit front l'alçada dels pics de redissolució utilitzant un paquet gràfic. El tractament matemàtic es realitzarà d'aquells punts que estiguin dintre de la zona lineal de resposta, és a dir, descartant els possibles punts no lineals de l'inici de la corba de calibratge i la possible part final, on no hi ha variació de l'alçada del pic amb la concentració de l'analit. La forma de les corbes de calibratge que es poden obtenir són similars a les que es poden veure a la figura 5.25. del capítol anterior.

## **6.5 RESULTATS I DISCUSSIÓ**

Aquest apartat està dividit en dos blocs principals. Al primer bloc s'exposen els resultats obtinguts amb diferents materials electroactius integrats per les diferents tecnologies de microfabricació utilitzades: LTCC (Pt, Ag i Au) i microelectrònica (Au) en condicions *batch*. Finalment, en el segon bloc s'avalua el comportament d'elèctrodes obtinguts per les diferents tecnologies de microfabricació i integrats com a detectors en micro sistemes de flux basats en la tecnologia LTCC.

### **6.5.1 Avaluació dels elèctrodes per a mesures discretes en condicions *batch***

#### **6.5.1.1 Caracterització d'elèctrodes de Pt integrats en un substrat ceràmic**

Donat que durant el procés de construcció dels dispositius s'assoleixen temperatures pròximes als 850°C, primer s'utilitza el Pt com a material d'elèctrode. Aquest, tot i no ser la millor opció per a la determinació de

plom, és inert tèrmicament i ha de ser capaç de suportar altes temperatures sense resultar danyat ni formar òxids sobre la seva superfície. Bàsicament, el primer que es vol és avaluar la viabilitat del procés de construcció i la resposta que proporcionen els dispositius obtinguts front un elèctrode comercial de característiques similars. D'aquesta manera es vol comprovar si el procés de construcció altera d'alguna manera el metall.

Pel que fa a l'orientació cristal·lina de la làmina, no es coneix amb exactitud però segons informació del proveïdor no és monocristal·lina.

### ▪ **Electròlits suports i localització dels pics**

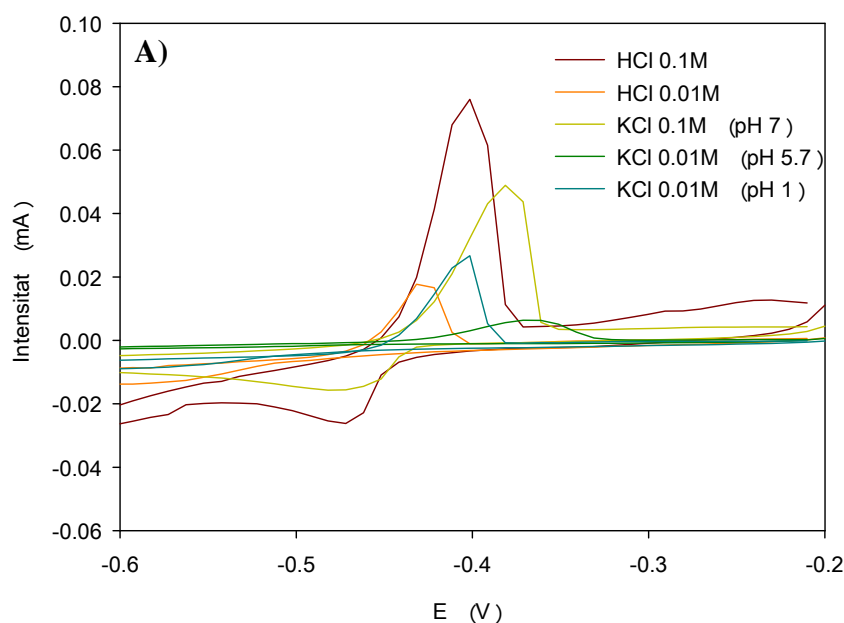
Per tal de començar a caracteritzar la resposta d'aquests elèctrodes es realitzen voltamperogrames cíclics (CV) utilitzant diferents electròlits suport típics. En aquest cas, s'avalua HCl (0.1 i 0.01M) i KCl 0.1 (pH 7) i 0.01M (pH 1 i 5.6 ajustat amb HNO<sub>3</sub>). Es vol avaluar l'efecte de la força iònica i del pH de l'electròlit suport en la resposta. La figura 6.15.A. mostra els voltamperogrames obtinguts per a una mateixa concentració i diferents electròlits suports sota les mateixes condicions. Es pot observar que a major força iònica, les alçades dels pics són superiors. D'altra banda, electròlits suports amb una força iònica similar a pH àcids les alçades dels pics també són superiors. Els resultats més satisfactoris s'han obtingut amb HCl 0.1M.

Una de les condicions que ha de complir l'electròlit suport és que no ha de reaccionar amb l'analit ni amb els productes de la reacció. Els ions Cl<sup>-</sup> tenen tendència a formar un precipitat de PbCl<sub>2</sub>, sobretot a concentracions elevades de plom. En principi, a les concentracions a les quals es treballa la formació d'aquest precipitat no està afavorit.

A la figura 6.15.B. es mostren els voltamperogrames cíclics obtinguts per a diferents concentracions d'analit utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport. També s'observa una menor intensitat dels pics catòdics que dels anòdics, característic de sistemes irreversibles ( $i_{pa}/i_{pc} \gg 1$ ). Aquest fet és un exemple típic de les deposicions de Pb tipus *bulk* i està amb concordança amb les observacions realitzades en els elèctrodes sòlids.<sup>45</sup>

<sup>45</sup> Zen, J.-M.; Yang, C.-C.; Kumar, A.S.; *Electrochimica Acta*, **2001**, 47, 899.



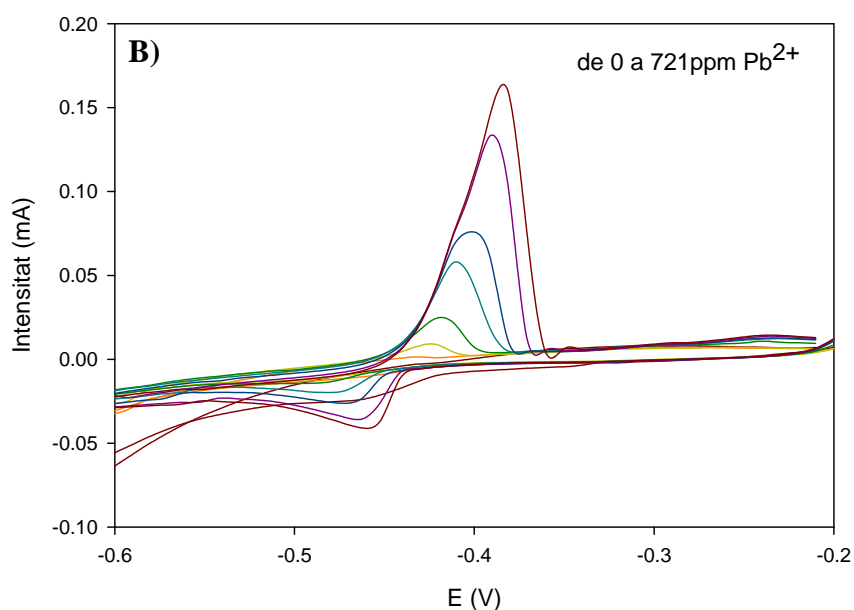


**Figura 6.15.**

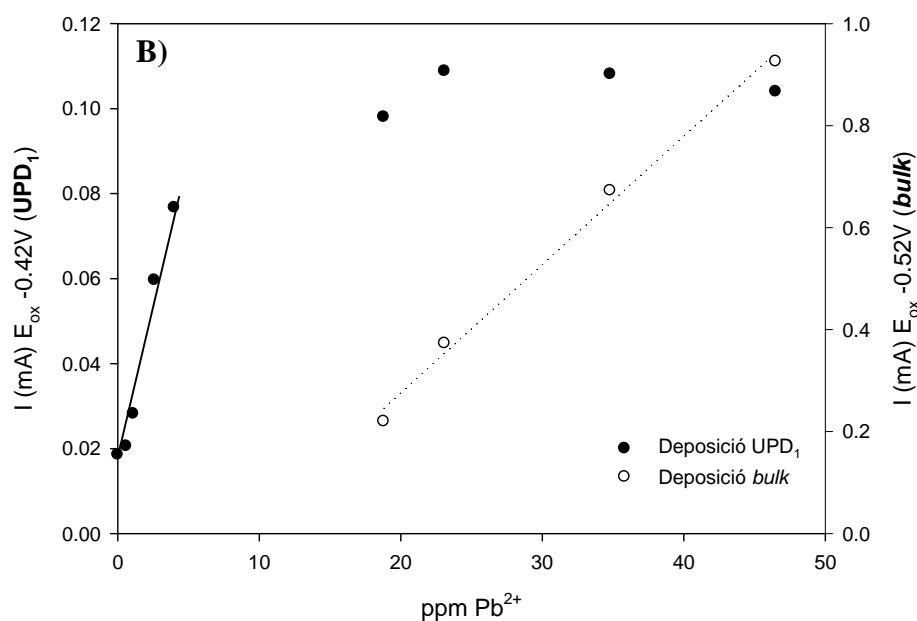
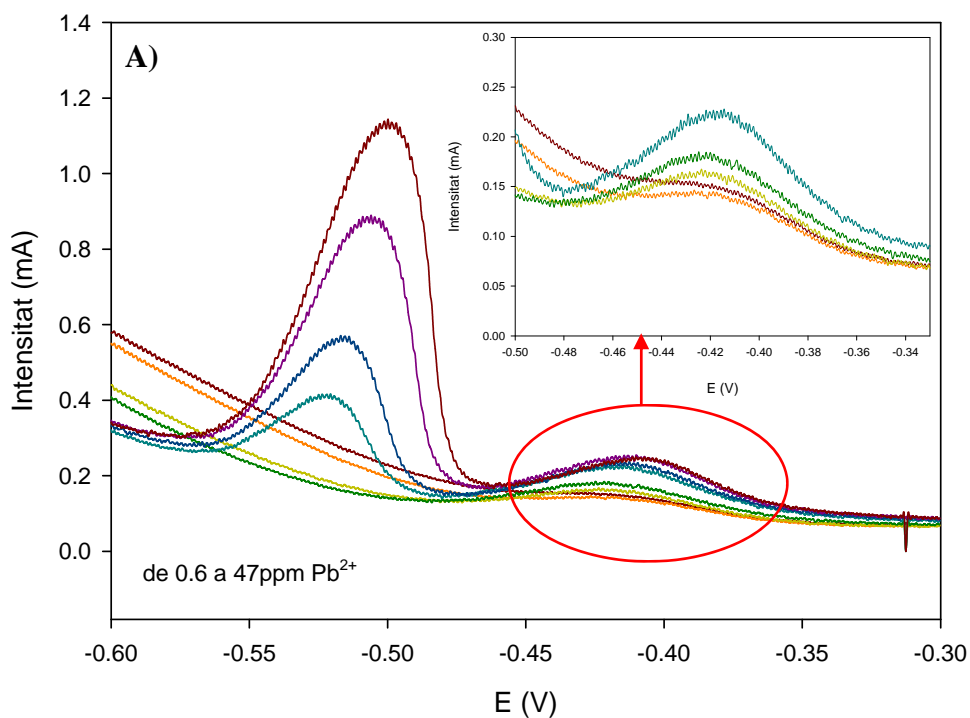
CV obtinguts en condicions *batch* amb un elèctrode de Pt integrat en un substrat LTCC.

**A)** CV obtinguts per a 325ppm  $Pb^{2+}$  en els diferents electrolits suports avaluats.

**B)** CV obtinguts per a diferents concentracions de  $Pb^{2+}$  utilitzant HCl 0.1M com a electrolit suport. Mode CV:  $t_{eq}$ : 5 s;  $P_{pot}$ = 10 mV,  $P_{pas}$ = 10 mV/s.



Dintre dels electrolits suports utilitzats, el HCl 0.1M és el que proporciona millors característiques i és el que s'utilitzarà per a estudis posteriors. El que es pretén a continuació és estudiar la presència i la posició dels pics UPD en la deposició de Pb sobre una superfície de Pt. Per tal de fer-ho, es realitza una corba de calibratge. A la figura 6.16. es pot veure que a les concentracions més baixes avaluades hi ha un pic que augmenta linealment amb la concentració de plom. Aquest pic correspon al pic  $UPD_1$  i apareix cap a -0.42 V. Un cop aquest pic assoleix la seva càrrega màxima, apareix el pic *bulk* ( $E_{ox}$ = -0.52 V) mantenint-se la intensitat del pic  $UPD_1$  en un altiplà de intensitat constant. A partir d'aquest moment es troba que el pic *bulk* augmenta linealment amb la concentració de plom.



**Figura 6.16.**  
**A)** Corba de calibratge i  
**B)** intensitat dels pics obtinguts per a diferents concentracions de  $\text{Pb}^{2+}$  en un elèctrode de Pt integrat en un substrat ceràmic en condicions *batch* i utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport. Mode DP-ASV: Econd: 0 V durant 5 s, Edep: -0.6 V durant 60 s,  $t_{\text{mod}}=50$  ms, Int. Temps= 500 ms,  $P_{\text{pot}}=50$  ms, Mod. Ampl.= 500 mV.

Per tant, el pic  $\text{UPD}_1$  és el que ens proporciona informació analítica a concentracions baixes i serà en aquest pic el que ens centrarem a partir d'aquest moment.

Cal comentar que un pH àcid en l'electròlit suport és de vital importància en els resultats obtinguts. Si s'empres electròlits suports amb pH bàsics apareixeria un pic en la zona compresa entre -0.4 V i 0.2 V independent de

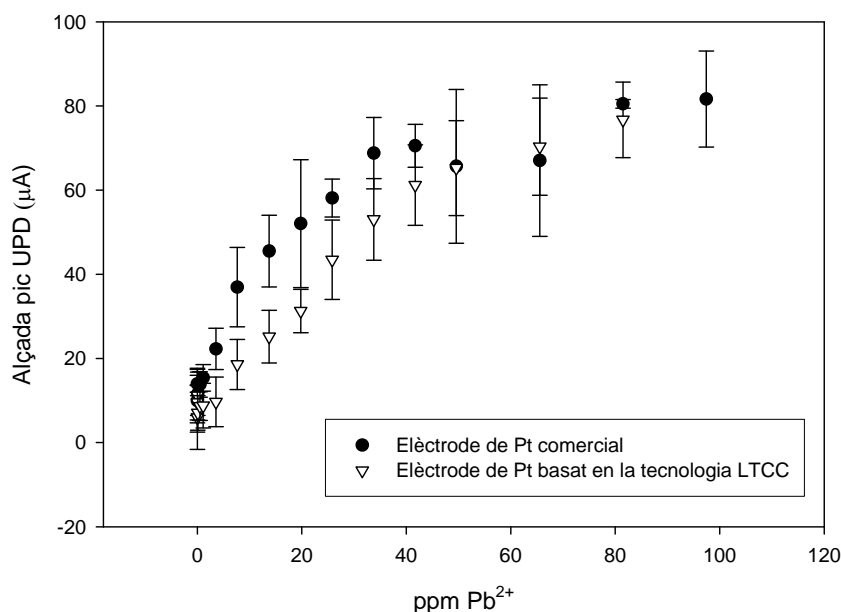
la concentració del analit. Aquest pic s'atribueix a l'adsorció dels grups hidroxil en la superfície del Pt i se'l denomina “*butterfly*”.<sup>46,47</sup>

### ▪ Comparació amb un elèctrode comercial de Pt

Un dels principals objectius en l'avaluació dels elèctrodes de Pt és comparar la resposta que proporcionen els elèctrodes en estudi amb un de comercial de característiques similars. Aquesta comparació té per objectiu avaluar si la resposta dels elèctrodes construïts es veu afectada per les altes temperatures assolides durant el procés de fabricació dels dispositius ceràmics. La figura 6.17. mostra els resultats obtinguts quan es calibra un elèctrode de Pt fabricat amb la tecnologia LTCC i un elèctrode comercial, tots dos amb una superfície aproximada de 25 mm<sup>2</sup>. Els resultats obtinguts són comparables, demostrant així la viabilitat de construcció d'elèctrodes voltamperomètrics integrats en substrats ceràmics.

**Figura 6.17.**

Comparació de la resposta entre un elèctrode de Pt comercial i un integrat en un substrat ceràmic per a diferents concentracions de Pb<sup>2+</sup> utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport. Mode DP-ASV: Econd: 0 V durant 5 s, Edep: -0.6 V durant 60 s, t<sub>mod</sub>= 50 ms, Int. Temps= 500 ms, P<sub>pot</sub>= 50 ms, Mod. Ampl.= 500 mV.



### ▪ Caracterització de l'elèctrode

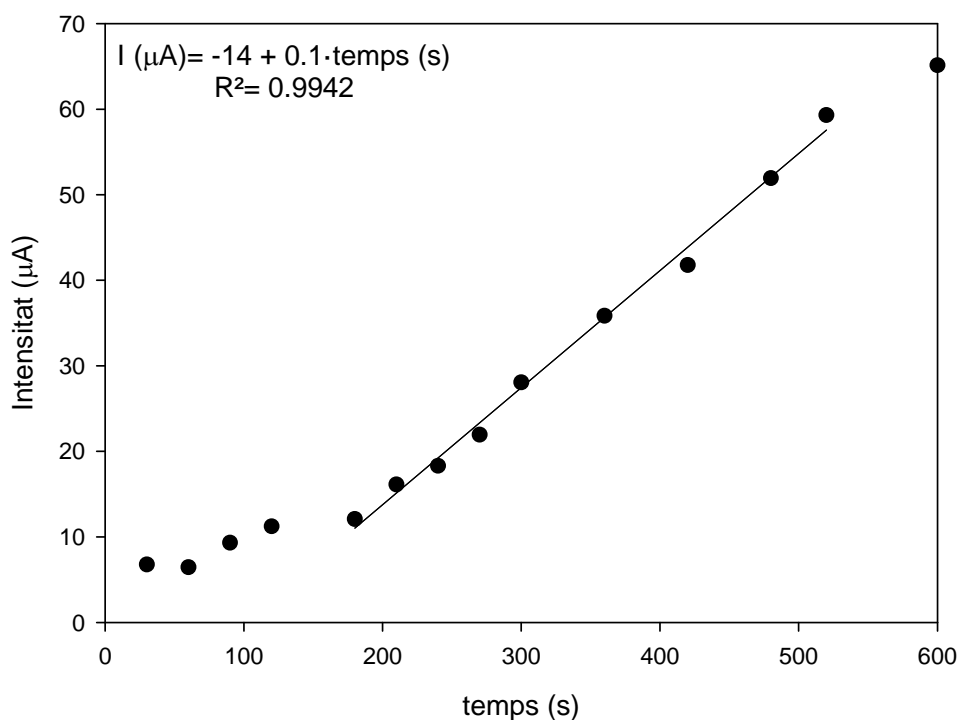
Un cop establert que els elèctrodes construïts proporcionen característiques de resposta comparables amb les d'un comercial es procedeix a caracteritzar la resposta dels elèctrodes fabricats.

Així, s'avaluarà el temps de preconcentració òptim. La corba de caracterització obtinguda per una concentració de 10 ppb de Pb<sup>2+</sup> es mostra

<sup>46</sup> Markovic, N.M.; Grgur, B.N.; Lucas, C.A.; *et al.*; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, 94, 3373.

<sup>47</sup> Grgur, B.N.; Markovic, N.M.; Ross, P.N.; *Langmuir*, **1997**, 13, 6370.

a la figura 6.18. Tal i com es pot veure, la zona de resposta lineal va des del 180 s fins als 540 s.

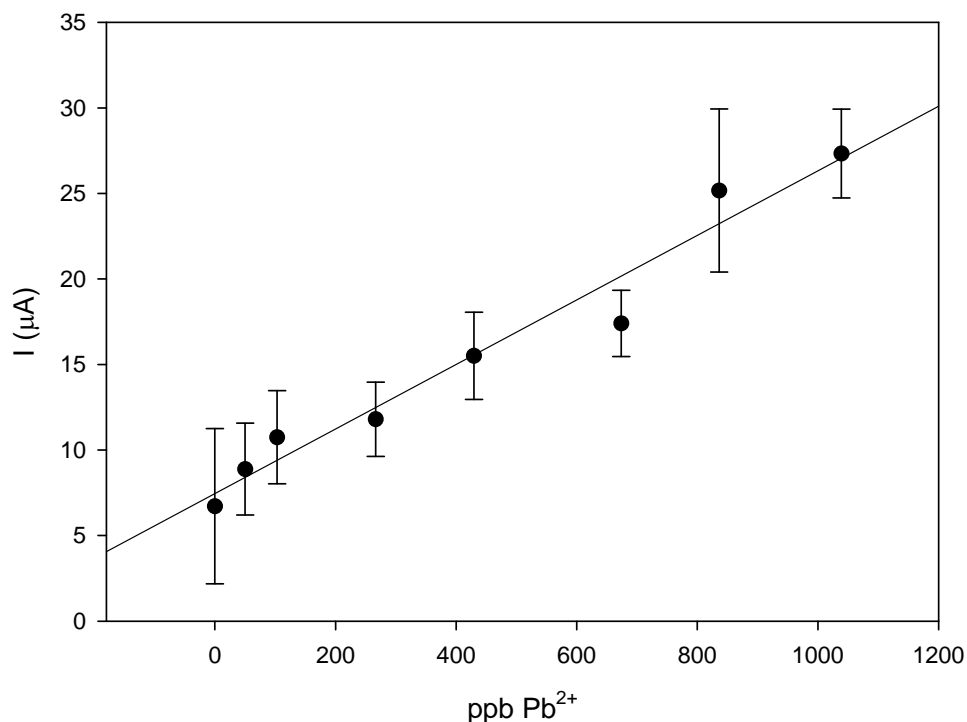


**Figura 6.18.**  
Corba de caracterització obtinguda amb un elèctrode de Pt integrat en un substrat ceràmic per a 10 ppb Pb<sup>2+</sup> utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport. Mode DPASV: Econd: 0 V durant 5 s, Edep: -0.6 V, t<sub>mod</sub>= 50 ms, Int. Temps= 500 ms, P<sub>pot</sub>= 50 ms, Mod. Ampl.= 500 mV.

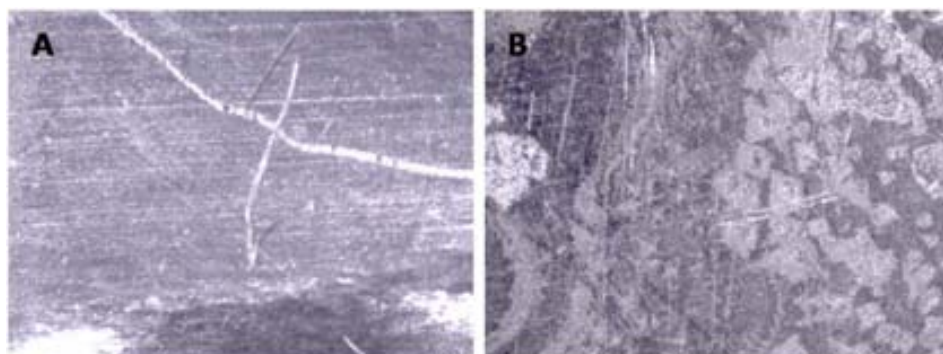
La caracterització de l'elèctrode es va continuar realitzant corbes de calibratge emprant un temps de preconcentració de 180 s, ja que ens permetria determinar 10 ppb (límit màxim de plom en aigua) en un temps d'anàlisi relativament curt. A la figura 6.19. es mostra la corba de calibratge (n=3). Es va observar una disminució progressiva de la sensibilitat al realitzar corbes de calibratge successives indicant una passivació irreversible de l'elèctrode.

**Figura 6.19.**

Corbes de calibratge obtingudes amb un elèctrode de Pt integrat en un substrat ceràmic per a diferents concentracions de  $Pb^{2+}$  utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport.  
 Mode DPASV:  $E_{cond}$ : 0 V durant 5 s,  $E_{dep}$ : -0.6 V durant 180 s,  $t_{mod}$ = 50 ms, Int. Temps= 500 ms,  $P_{pot}$ = 50 ms, Mod. Ampl.= 500 mV.



La passivació de l'elèctrode es va evidenciar amb una disminució de les alçades de pic i amb un desplaçament del pic de redissolució a potencials més positius a mesura que es realitzaven determinacions successives amb l'elèctrode. Així, el pic de redissolució que en els primeres proves sortia cap a -0.42 V, al final, aquest apareix cap a -0.35 V. Aquest desplaçament de pic pot ser degut a una alteració permanent en la superfície de l'elèctrode. Tal i com s'observa a la figura 6.20.B., a la superfície de l'elèctrode apareix un sòlid blanc, probablement  $Pb^0$ , que es deposita de forma irreversible sobre la superfície de l'elèctrode. La presència d'aquest sòlid no es detectable quan l'elèctrode no s'ha utilitzat (veure figura 6.20.A.).



**Figura 6.20.**

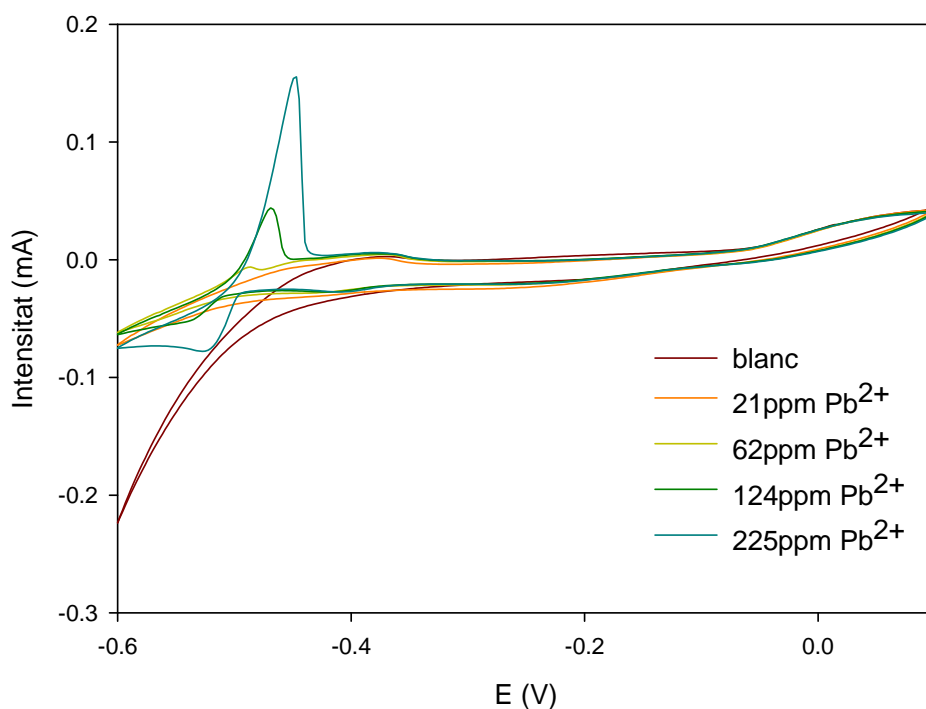
Fotografies de la superfície d'un elèctrode de Pt **A)** nou i **B)** després de ser utilitzat durant un període de temps.

### 6.5.1.2 Caracterització d'elèctrodes de Au integrats en un substrat ceràmic

El següent material d'elèctrode que es va avaluar va ser una fulla de Au integrada en un substrat ceràmic. Aquest metall és menys inert tèrmicament que el Pt, no obstant, després del procés de sinterització no es va observar la formació d'òxids ni altres compostos sobre la seva superfície. D'altra banda, pel que fa la cristal·lografia, no es coneix quina és exactament però el proveïdor afirma que no és monocristal·lina.

Per a la detecció de plom en elèctrodes d'or, al igual que en elèctrodes de plata i *glassy carbon*, és necessari un pH inferior a 4.<sup>19</sup> Així, els possibles àcids que es podrien emprar són HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i HCl, sent aquest últim un dels que millor característiques de resposta ha proporcionat i, per tant, un dels més habitualment emprats en aquest estudi.

A la figura 6.21. es mostren els CV obtinguts per a diferents concentracions d'analit. Un cop més, s'observen evidències de que el sistema no és completament reversible.



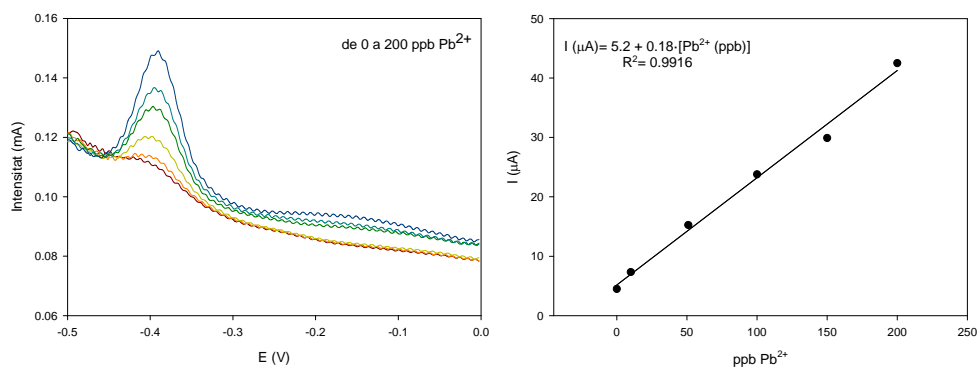
**Figura 6.21.**  
Voltamperogrames obtinguts amb un elèctrode de Au integrat en un substrat ceràmic utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport. Mode CV: ; P<sub>pot</sub>= 10 mV, P<sub>pas</sub>= 100 mV/s.

A la figura 6.22. es mostra el gràfic i la corba de calibratge usant HCl 0.1M com a electròlit suport i emprant un temps de preconcentració de 300 s. Sota les condicions i les concentracions d'analit utilitzades només s'ha observat l'aparició d'un pic, segurament UPD, a -0.4 V. A la bibliografia, per als elèctrodes pol·licristal·lins d'or s'espera dos pics UPD, el primer a -0.05 V i el segon a -0.26 V.<sup>20</sup> La posició d'aquests pics no correspon a la posició del

pic que s'obté. Per a elèctrodes de Au obtinguts amb la tecnologia microelectrònica (§ 6.5.1.4.) s'avalua la posició dels diferents pics UPD en un orientació cristal·lina (1, 1, 1) s'observa l'aparició de tres pics UPD (-0.15, -0.32 i -0.43 V). El pic obtingut amb la fulla de Au integrada en un substrat ceràmic (veure figura 6.22.) podria correspondre al pic UPD<sub>3</sub> trobat en els elèctrodes obtinguts amb la tecnologia microelectrònica. Que no s'observin la resta de pics UPD (-0.32 i -0.15 V) podria ser degut a què les alçades d'aquests, de l'ordre de 0.1  $\mu\text{A}$ , no són apreciables degut a les elevades corrents residuals associades amb elèctrodes amb major àrea superficial. Finalment, i tal i com es pot veure en aquesta mateixa figura, és viable la determinació de concentracions relativament baixes de plom (10 – 200 ppb  $\text{Pb}^{2+}$ ) mesurant a -0.4V i utilitzant un temps de preconcentració de 300 s.

**Figura 6.22.**

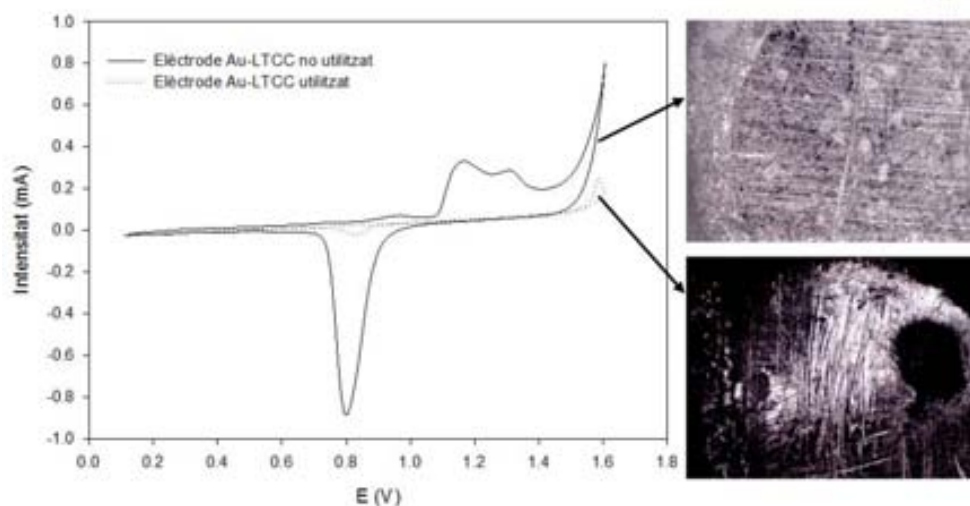
Corba de calibratge i intensitats del pic obtingudes utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport utilitzant un elèctrode de Au integrat en un substrat ceràmic. Mode SWASV:  $E_{\text{cond}} = 0.5 \text{ V}$  durant 30 s;  $E_{\text{dep}} = -0.6 \text{ V}$  durant 300 s,  $v = 15 \text{ Hz}$ ,  $P_{\text{pot}} = 3 \text{ mV/s}$ ,  $\text{Ampl.} = 0.028 \text{ mV}$ .



Al cap de pocs calibrats, l'elèctrode comença a perdre sensibilitat, les corbes de calibratge van perdent linealitat, els voltamperogrames apareixen bruts i no s'aconsegueix restablir la sensibilitat per moltes etapes de neteja que es realitzen. Al mateix temps, s'observa un desplaçament dels pics d'oxidació cap a potencials més positius.

Si s'empra un temps de preconcentració de 600 s s'aconsegueix determinar entre 2 i 16 ppb  $\text{Pb}^{2+}$ , però amb una deficient linealitat en la resposta. A més, la utilització de temps de preconcentració tant elevats comporta un deteriorament encara més ràpid de la superfície de l'elèctrode.

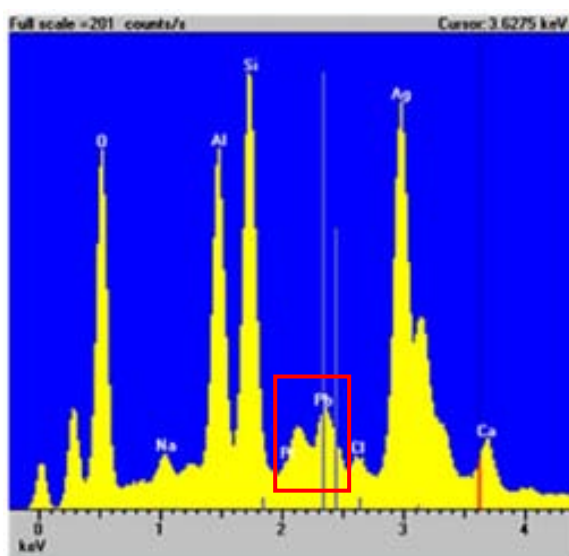
Al realitzar CV amb  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M s'obtenen voltamperogrames típics per a cada material d'elèctrode. A la figura 6.23. es mostra un CV per a un elèctrode de Au utilitzat i un altre elèctrode nou. Tal i com es pot veure, l'elèctrode utilitzat està pràcticament inactivitzat, mentre que un elèctrode nou mostra un voltamperograma típic d'or en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M. Les fotografies preses d'un elèctrode utilitzat mostra que la major part de la superfície està coberta per un sòlid compacte el qual podria correspondre a la formació d'una amalgama entre l'or i el plom.



**Figura 6.23.** Voltamperogrames i fotografies de la superfície d'un elèctrode de Au no utilitzat (dalt dreta) i un altre utilitzat (baix dreta) integrats en un substrat ceràmic. Mode CV:  $P_{pot} = 100$  mV,  $P_{pas} = 100$  mV/s.

### 6.5.1.3 Caracterització dels elèctrodes de Ag integrats en un substrat ceràmic

Un altre material reportat per a la determinació de plom és el Ag. Aquest tipus d'elèctrode permet obtenir límits de detecció inferiors que en el cas de l'or però la seva superfície és veu més influenciada per la presència de surfactants.<sup>19</sup> Al igual que en el cas del Au, es podrien utilitzar pastes de Ag serigrafiades en la pròpia ceràmica com a elèctrodes. No obstant, aquestes pastes contenen plom i altres metalls pesants en la seva composició, la qual cosa impedeix la seva utilització com a elèctrodes per a la determinació de plom (veure figura 6.24.).



**Figura 6.24.** Anàlisi de la pasta de plata soldable (6146) utilitzant l'espectroscòpia dispersiva de raig X (EDS).



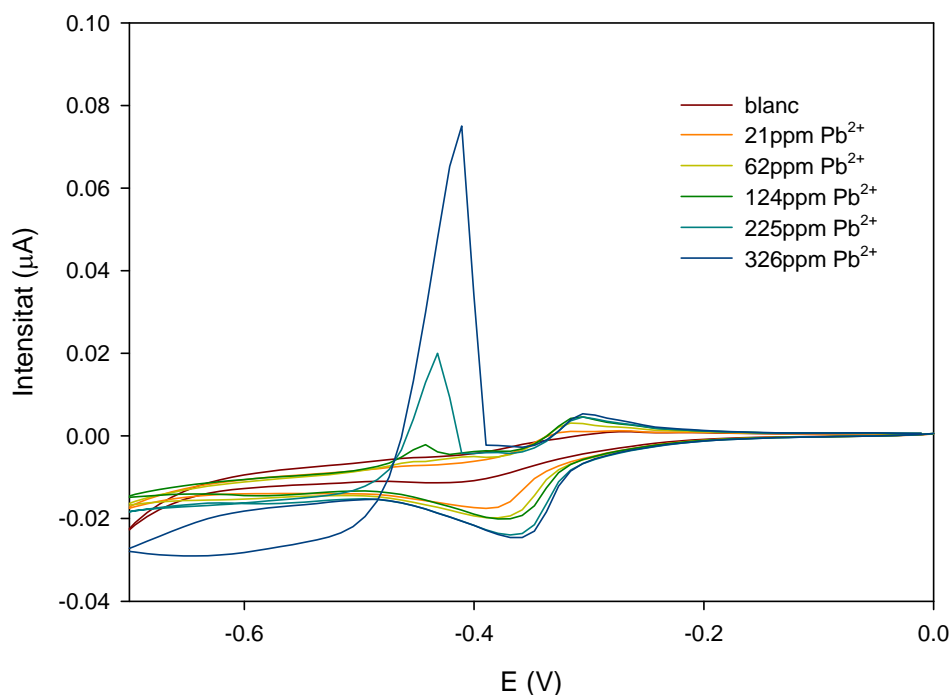
Així, que s'opta un cop més per la integració d'una fulla metàl·lica de Ag en un substrat ceràmic. En aquest cas, tampoc no s'observa la formació d'òxids ni altres compostos sobre la seva superfície després del procés de sinterització, pel que es procedeix a caracteritzar aquests elèctrodes. Igual que en el cas de l'or, és necessari un pH inferior a 4 per a la detecció del plom i es podrien emprar com a electròlits suport els mateixos que en el cas de l'or. No obstant, la literatura recomana per als elèctrodes de Ag la utilització de HNO<sub>3</sub>.<sup>19</sup>

Un ió que acostuma a estar associat amb la presència de Pb és el Cd. Un dels elèctrodes que millor s'adapten per a poder determinar simultàniament aquests dos ions són els de Ag. Això es pot aconseguir en presència de clorurs en l'electròlit suport.<sup>19</sup> Així, per a estudiar les possibilitats que ofereixen aquests elèctrodes pol·licristal·lins de Ag, s'empra com a electròlit suport una dissolució 0.01M HNO<sub>3</sub>/0.01M KCl.

A la figura 6.25. es pot veure el CV obtingut per a diferents concentracions d'analit. El gràfic està d'acord amb altres reportats en la bibliografia per a condicions similars amb la presència d'un sol pic UPD.<sup>17</sup> A la bibliografia està descrit la dependència dels tipus de pics (*bulk*, UPD) i la posició d'aquests en funció de la velocitat d'escaneig. Aquesta dependència és característica de les reaccions quasi-reversibles, les quals es poden dirigir cap a sistemes reversibles o irreversibles. En el cas de la Ag, a velocitats d'escaneig elevades (superiors a 100 mV/s), els pics *bulk* no apareixen i s'obtenen sistemes reversibles.<sup>48</sup>

---

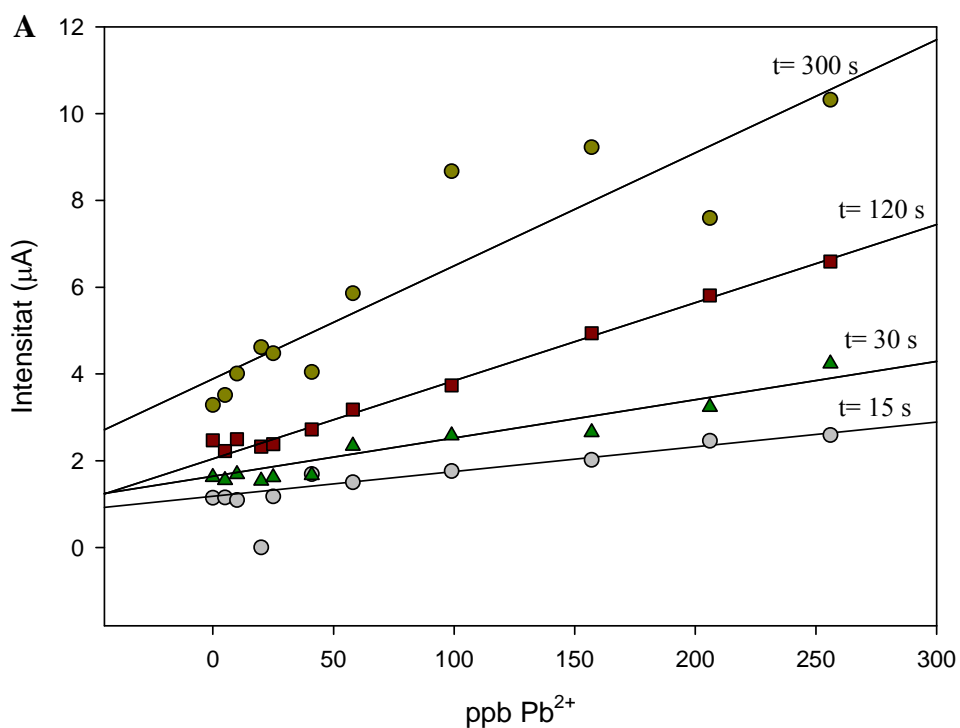
<sup>48</sup> Zen, J.-M.; Yang, C.-M.; Kumar, A.; *Electrochimica Acta*, **2001**, 47, 899.



**Figura 6.25.**  
CV obtinguts utilitzant  
0.01M HNO<sub>3</sub>/0.01M  
KCl com a electròlit  
suport en un elèctrode  
de Ag integrat en un  
substrat ceràmic. Mode  
CV: P<sub>pot</sub> = 10 mV,  
P<sub>pas</sub> = 20 mV/s.

Per continuar amb la caracterització d'aquests elèctrodes es realitzen corbes de calibratge amb diferents temps d'electrodeposició de l'analit per tal de trobar el temps òptim. A la figura 6.26.A. s'observa que al augmentar el temps de preconcentració també ho fa el senyal del blanc, probablement degut a la lixiviació del plom de la ceràmica per la presència de HNO<sub>3</sub> a l'electròlit suport. Així, s'han d'establir uns protocols per tal de minimitzar la influència del plom lixiviat. Aquest protocol consisteix en la neteja dels elèctrodes en HNO<sub>3</sub> diluït en aigua en una proporció 1:1 seguit per una neteja amb EDTA 1x10<sup>-3</sup>M. Després d'aplicar aquest protocol de condicionament previ es realitzen corbes de calibratge utilitzant un temps de preconcentració de 30 i 300 s. Tal i com es pot veure a la figura 6.26.B., els senyals del blanc per als dos temps són similars. Així mateix es guanya amb sensibilitat i linealitat de la resposta, sobretot a temps de preconcentració elevats. En conseqüència, es possible utilitzar temps de preconcentració superiors o iguals a 300 s per tal de poder detectar plom a les baixes concentracions requerides.

6. Sensors voltamperomètrics per a la determinació de plom



**Figura 6.26.**

Corbes de calibratge obtingudes amb un elèctrode de Ag integrat en un substrat ceràmic utilitzant 0.01M HNO<sub>3</sub>/0.01M KCl com a electròlit suport.

**A)** Sense protocol de neteja.

**B)** Comparació de la resposta obtinguda amb i sense protocol de neteja per a dos temps de preconcentració (30 i 300 s).

Mode SWASV:

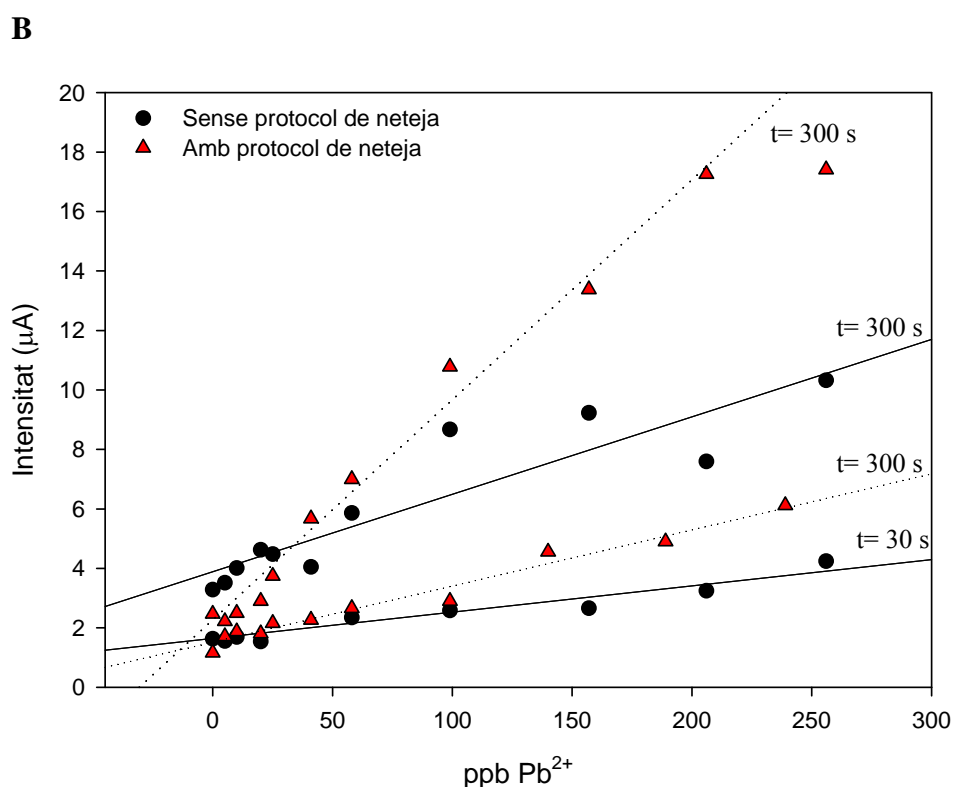
$E_{\text{cond}} = -0.1 \text{ V}$  durant

10 s;  $E_{\text{dep}} = -0.7 \text{ V}$ ,

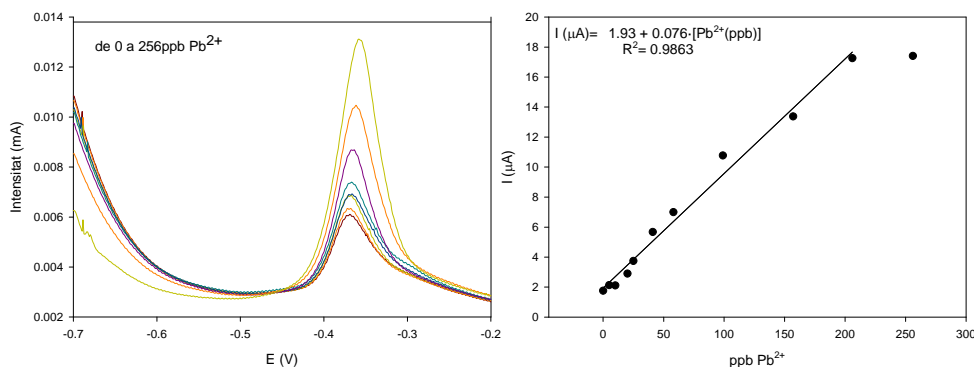
$t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$ ,  $\nu = 8 \text{ Hz}$ ,

$P_{\text{pot}} = 1 \text{ mV/s}$ ,

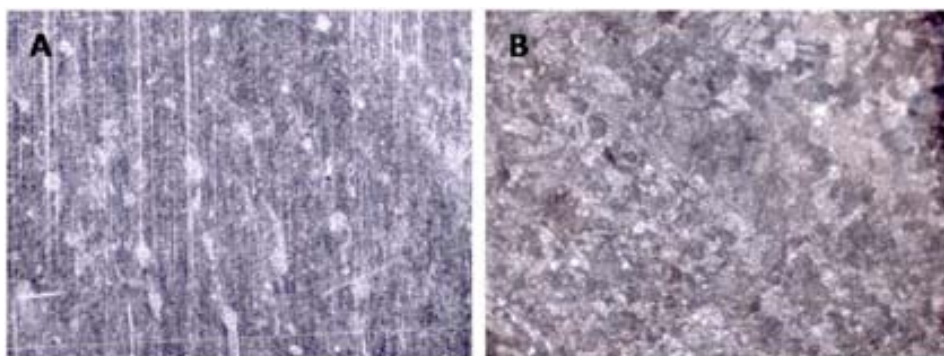
Ampl. = 10 mV.



A la figura 6.27. es mostra la corba de calibratge i les alçades dels pics obtingudes per aquest elèctrode utilitzant un temps de preconcentració de 300 s. Sota aquestes condicions s'aconsegueix determinar plom de forma lineal de 5 fins a 200 ppb de Pb<sup>2+</sup>.



Un cop més, aquests elèctrodes tenen un temps de vida limitat, observant-se una disminució progressiva de les intensitats de corrent a mesura que es realitzen calibratges, tot i aplicar protocols d'activació i neteja de la superfície. A les fotografies que es mostren a la figura 6.28, es pot percebre en l'elèctrode utilitzat la presència d'un sòlid cristal·lí blanquinós sobre la superfície del elèctrode.<sup>43</sup> Presumiblement aquest sòlid es va formant a mesura que es treballa i va cobrint la superfície fins fer-la inutilitzable. A més, aquest fet comporta que la resposta de l'elèctrode canviï en cada moment, fent difícil la extrapolació/comparació de resultats obtinguts en diferents moments del temps de vida útil de l'elèctrode. L'aparició de cristalls en els elèctrodes utilitzats demostra la no completa reversibilitat del sistema sota les condicions emprades.



**Figura 6.28.**  
Fotografies de la superfície d'un elèctrode de Ag **A)** nou i **B)** després de ser utilitzat durant un període de temps.

A la bibliografia es troben treballs que empen elèctrodes de Ag per a la determinació de Pb utilitzant cel·les de dos elèctrodes, el de treball i un auxiliar/pseudo-referència de plata amb una àrea superior a la del elèctrode de treball. Aquesta configuració de la cel·la de dos elèctrodes, a més de simplificar el sistema, causa menys contaminació (per exemple alliberació de la solució de la camisa externa dels elèctrodes de referència de doble unió) que succeeix en les cel·les típiques de tres elèctrodes. A més, en la mateixa bibliografia hi ha descrit un deteriorament més ràpid del sistema quan s'empra un elèctrode de Pt com a elèctrode auxiliar.<sup>16</sup> Per tant, és possible que la configuració de cel·la emprada hagi degradat més

ràpidament les característiques de resposta de l'elèctrode. Així, que es procedeix a avaluar aquesta nova configuració de cel·la de dos elèctrodes de Ag integrats en un substrat ceràmic.

### ▪ Elèctrode de Ag renovat

El primer pas consisteix en avaluar les característiques de resposta de la nova cel·la. Aquesta caracterització estarà enfocada per a la seva aplicació en la determinació de plom en sòls contaminats per metalls pesants, tant en la fracció bioextraïble (0- 1000 ppb) com en la fracció total (§ 4.1.3.1).

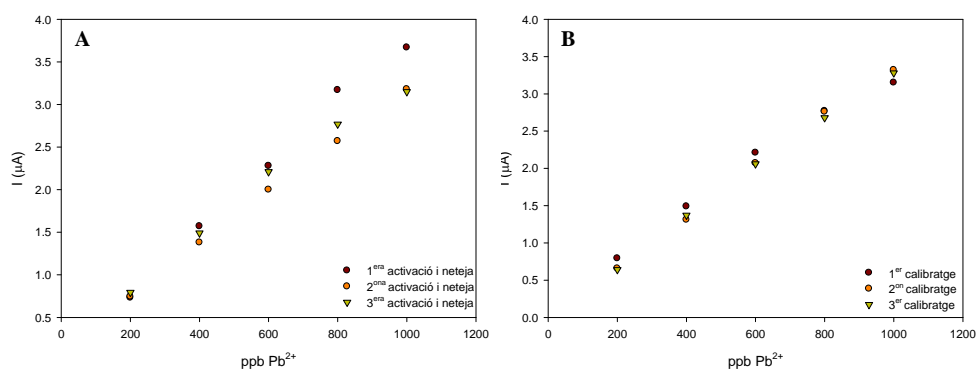
Abans de començar amb la caracterització d'aquesta cel·la és necessària l'estabilització de la superfície de l'elèctrode mitjançant la realització d'escombrats de potencials successius (10 escombrats).

Una de les característiques que fan atractius als elèctrodes de Ag renovats és la regeneració continua de la superfície de l'elèctrode. A la figura 6.29. es mostra les alçades de pic obtingudes per a (A) calibratges realitzats després de diferents procediments d'activació i neteja de l'elèctrode (§ 6.3.5.) i (B) per diferents corbes de calibratge realitzades consecutivament dintre d'una mateix procediment d'activació i neteja. Tal i com es pot veure, en tots els casos els resultats que s'obtenen són molt semblants, corroborant l'elevada reproductibilitat que presenten aquests tipus d'elèctrodes. Per a una mateixa concentració (200 ppb  $Pb^{2+}$ ) analitzada 10 vegades el % RSD és del 6.8%.

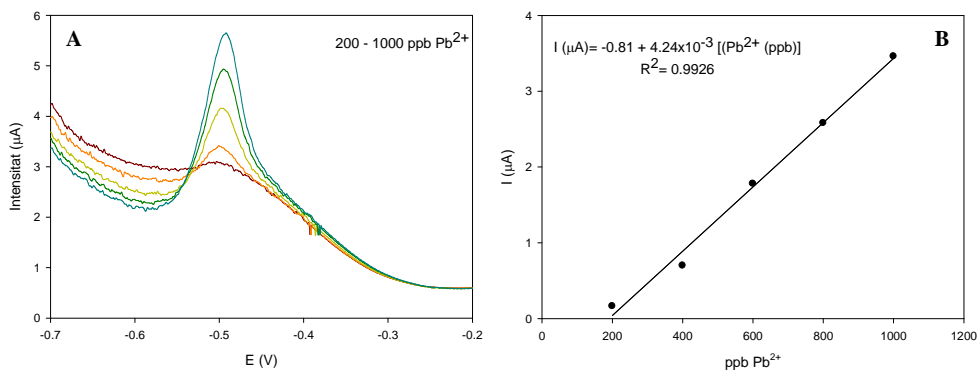
**Figura 6.29.**

Intensitat dels pics obtinguts al realitzar corbes de calibratge A) per a procediments d'activació i neteja diferents B) dins d'un mateix procediment d'activació i neteja utilitzant una configuració de cel·la de dos elèctrodes de Ag integrats en un mateix substrat ceràmic i emprant 0.01M  $HNO_3/0.01M$  KCl com a electròlit suport.

Mode SWASV:  $E_{cond}$ : -0.1 V durant 10 s;  $E_{dep}$  = -0.7 V durant 10 s,  $t_{eq}$  = 15 s,  $\nu$  = 8 Hz,  $P_{pot}$  = 1 mV/s, Ampl. = 10 mV.



Ja que també es vol aplicar aquests elèctrodes per a la determinació de plom de la fracció bioextraïble i bioaccessible (§ 4), es va avaluar el comportament d'aquesta cel·la quan s'addiciona àcid acètic glacial 0.11M (HAc; reactiu extractant d'aquesta fracció) a l'electròlit suport. Els resultats (veure figura 6.30.) demostren característiques de resposta similars a les trobades quan s'empra 0.01M  $HNO_3$  i KCl com a electròlit suport. No obstant, cal comentar que la presència d'àcid acètic degrada més ràpidament les característiques de resposta de l'elèctrode.



**Figura 6.30.**  
**A)** Corba de calibratge i  
**B)** alçades de pic utilitzant una cel·la de dos elèctrodes de Ag integrats en un mateix substrat ceràmic i emprant 0.01M HNO<sub>3</sub>/0.01M KCl/0.11HAC com a electròlit suport. Mode SWASV: E<sub>cond</sub>: -0.1 V durant 10 s; E<sub>dep</sub>= -0.7 V durant 10 s, t<sub>eq</sub>= 15 s, ν= 8 Hz, P<sub>pot</sub>= 1 mV/s, Ampl.= 10 mV.

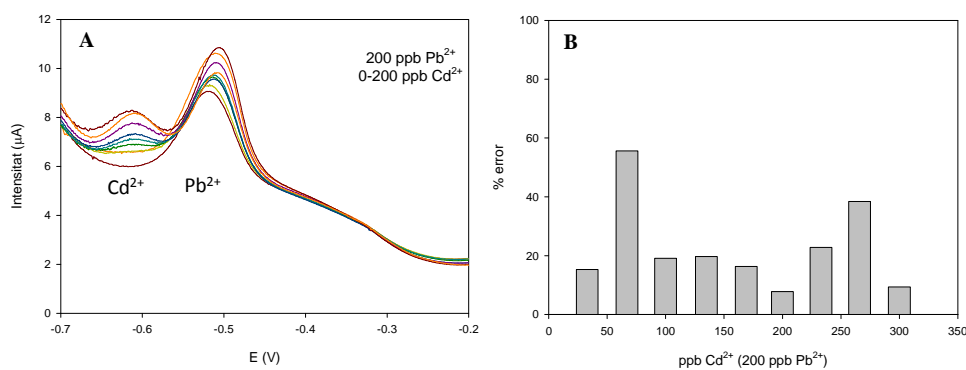
Degut al gran nombre d'elements metàl·lics que es troben en els extractes i que poden interferir en la determinació del plom, es procedeix a avaluar l'afectació de diferents ions sobre la resposta de plom. Els ions metàl·lics que s'avaluaran són aquells que segons la bibliografia poden presentar un major grau d'interferència, com és el cas del coure,<sup>17, 49</sup> o que es troben en una elevada concentració en els extractes que es volen analitzar, com és el cas del zinc (veure taula 4.1). A més, una altra característica que presenten els elèctrodes de Ag és la possibilitat de determinar simultàniament Pb i Cd. Aquesta determinació és possible degut a què els ion Cl<sup>-</sup> del modifica la posició dels pics d'aquests ions (el pic del plom es desplaça a potencials més negatius i el pic del Cd es manté en la mateixa posició).

Per tal d'avaluar la influència d'altres ions metàl·lics en la resposta del plom, s'addicionen concentracions creixents del possible interferent sobre l'electròlit suport el qual conté 200 ppb de Pb<sup>2+</sup>. La concentració màxima d'interferents que s'avalua és similar a la que s'ha trobat en les últimes campanyes de mostreig del sòls contaminats per metalls pesants (§ 4). A la figura 6.31.A. es mostra una corba de calibratge obtinguda per a 200 ppb de Pb i concentracions creixents de Cd (0-200 ppb). La concentració habitual de Cd en els extractes està entre 3 i 200 ppb. Tal i com es pot veure, aquests dos pics apareixen separats i ben resoltos. El pic del Cd apareix a -0.61 V i el de Pb a -0.5 V. A la figura 6.31.B. mostra el percentatge d'error mesurat en la determinació de plom en presència de diferents concentracions de Cd i comparat amb la resposta que s'obté sense interferent en el medi. Tal i com es pot veure, el percentatge d'error és del 23% de mitjana.

<sup>49</sup> Bas, B.; Jakubowska, M.; *Anal. Chim. Acta*, **2008**, 615, 39.

**Figura 6.31.**

**A)** Corba de calibratge i  
**B)** % d'error quan s'addicionen concentracions creixents de  $\text{Cd}^{2+}$  sobre un fons que conté 200 ppb de  $\text{Pb}^{2+}$

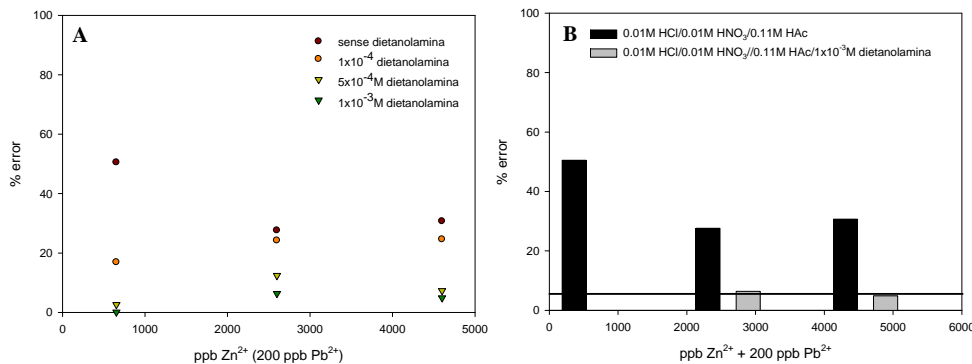


utilitzant una configuració de cel·la de dos elèctrodes de Ag integrats en un mateix substrat ceràmic i emprant 0.01M  $\text{HNO}_3$ /0.01M  $\text{KCl}$ /0.11M  $\text{HAc}$  com a electròlit suport.

Mode SWASV:  $E_{\text{cond}}$ : -0.1 V durant 10 s;  
 $E_{\text{dep}}$  = -0.7 V durant 10 s,  $t_{\text{eq}}$  = 15 s,  $\nu$  = 8 Hz,  
 $P_{\text{pot}}$  = 1 mV/s, Ampl. = 10 mV.

Un altre ió que pot interferir en la resposta, bàsicament degut a l'elevada concentració que es pot trobar en els extractes solubles en àcid, és el zinc. L'elevada concentració d'aquest és degut a la presència d'una refinaria electrolítica de zinc (§ 4.1.5) a prop de la zona de mostreig. Així, en situacions extremes es troba una concentració per sobre dels 22 ppm, sent la concentració més habitual entre 1 i 4 ppm. Tal i com es pot veure a la figura 6.32.A., el percentatge d'error que es comet en la determinació de plom en presència de zinc és de l'ordre del 35 %. El zinc no presenta un pic definit però fa augmentar la intensitat del pic d'oxidació del plom. Per tal de disminuir aquest percentatge d'error es pensa en la utilització d'agents complexants amb gran selectivitat per al zinc. A la bibliografia hi ha descrit la utilització de KCN com a agent complexant, no obstant, degut a la seva elevada toxicitat, es busquen altres agents<sup>50</sup> com ara la dietanolamina. Així, com a primer pas s'optimitza la concentració d'aquest complexant en l'electròlit suport. Tal i com es pot veure a la figura 6.32.A., els millors resultats s'obtenen amb  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  de dietanolamina. Amb l'addició d'aquesta concentració d'agent complexant a l'electròlit suport s'aconsegueix disminuir de forma substancial el percentatge d'error, sent en aquest de l'ordre del 10% (veure figura 6.34.B.).

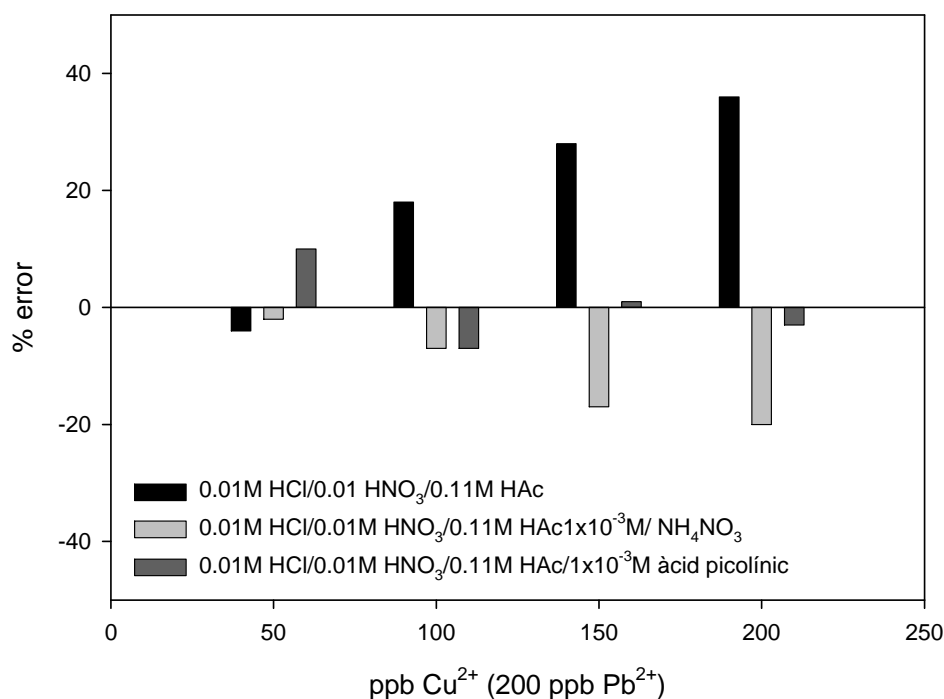
<sup>50</sup> Kayal, N.; Singh, N.; *Chemistry Central Journal*, **2008**, 2(4).

**Figura 6.32.**

**A)** Percentatge d'error obtingut quan es realitzen addicions creixents de Zn en un dissolució que conté 200 ppb de Pb<sup>2+</sup> i emprant diferents concentracions de dietanolamina com a agent selectiu complexant

**B)** % d'error amb i sense dietanolamina utilitzant una configuració de cel·la de dos elèctrodes de Ag integrats en un mateix substrat ceràmic i emprant 0.01M HNO<sub>3</sub>/0.01M KCl/0.11M HAc com a electròlit suport. Mode SWASV: Ídem figura 6.31.

Un altre ió que pot interferir en la resposta del plom és el coure. Aquest probablement ocupa una petita fracció de l'elèctrode de Ag en forma de nuclis tridimensionals, tot modificant la superfície d'aquest. Tal i com es pot veure a la figura 6.35., el grau d'interferència que provoca aquest és considerable. Per tant, s'avalua l'efecte de diferents agents complexants tals com el NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub><sup>51</sup> i l'àcid picolínic<sup>52</sup>. Tal i com es pot veure a la figura 6.33., l'àcid picolínic és el que ha demostrat millors característiques de resposta al obtenir-se % d'error menors al 10%.

**Figura 6.33.**

Percentatge d'error que es comet quan es realitzen addicions creixents de Cu<sup>2+</sup> en un dissolució que conté 200 ppb de Pb<sup>2+</sup> i emprant NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 1x10<sup>-3</sup>M i àcid picolínic 1x10<sup>-3</sup>M com a agents complexants. La cel·la que s'empra és de dos elèctrodes de Ag i estan integrats en un mateix substrat ceràmic. Com a electròlit suport s'empra 0.01M HNO<sub>3</sub>/0.01M KCl/0.11M HAc. Mode SWASV: Ídem figura 6.31.

<sup>51</sup> Ringbom, A.; *Formación de complejos en química analítica*, 1ª edició; Ed. Alhambra, Madrid, 1979.

<sup>52</sup> Fonseca, O.; *Desarrollo de un analizador automático para la determinación de ión plomo en muestras medioambientales*. Tesis doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, 2003.



Com la concentració de coure que es pot trobar en els extractes és normalment inferior a 6 ppb, no s'addicionarà cap agent complexant selectiu a coure. No obstant, cal comentar que l'addició d'àcid picolínic podria ser de gran utilitat per a la determinació de plom en aigües potables, degut a l'alt contingut de coure que acostuma a haver-hi de  $\text{Cu}^{2+}$  (1 ppm).

Finalment, a la figura 6.34. es pot veure els voltamperogrames obtinguts per a tots als ions interferents avaluats addicionant dietanolamina  $1 \times 10^{-3} \text{M}$ . Tal i com es pot veure, aquells que afecten més substancialment a la resposta són el zinc i coure, aquest últim bàsicament degut a l'elevada concentració avaluada.

**Figura 6.34.**

Voltamperogrames obtinguts addicionant diferents ions interferents en un dissolució que conte 200 ppb de  $\text{Pb}^{2+}$  i utilitzant  $0.01 \text{M HNO}_3/0.01 \text{M KCl}$  com a electròlit suport. S'utilitza una configuració de cel·la de dos elèctrodes de Ag integrats en un mateix substrat ceràmic.

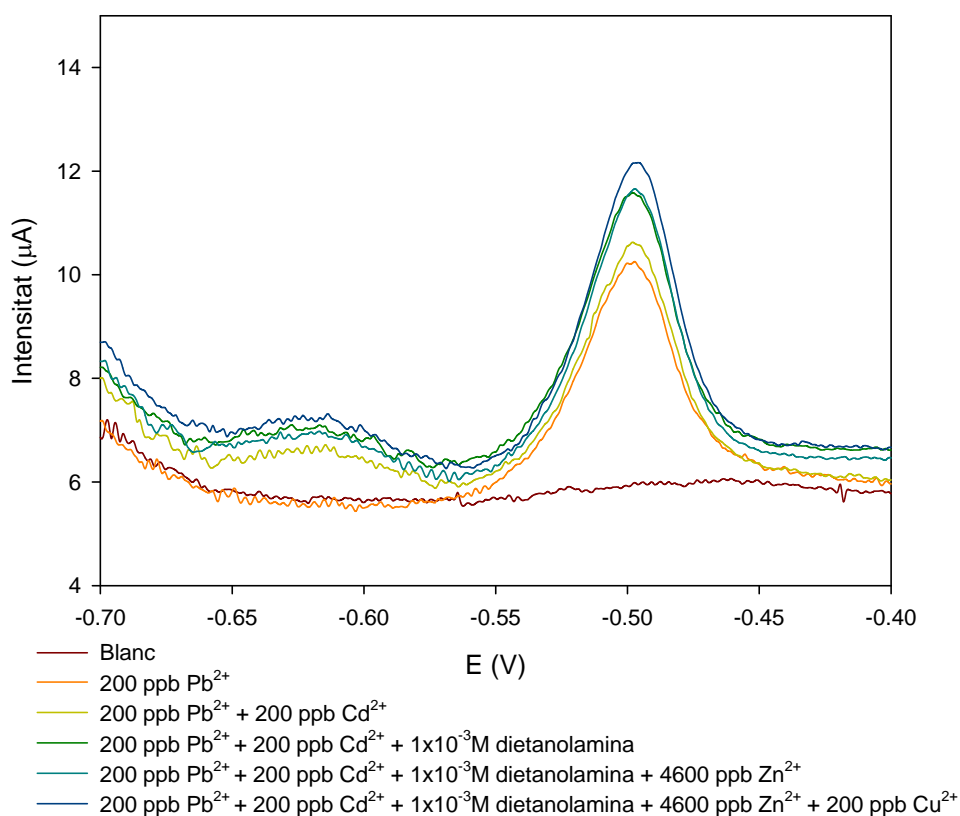
Mode SWASV:

$E_{\text{cond}} = -0.1 \text{ V}$  durant 10 s;

$E_{\text{dep}} = -0.7 \text{ V}$  durant 10 s,

$t_{\text{eq}} = 15 \text{ s}$ ,  $v = 8 \text{ Hz}$ ,  $P_{\text{pot}} =$

$1 \text{ mV/s}$ ,  $\text{Ampl.} = 10 \text{ mV}$ .

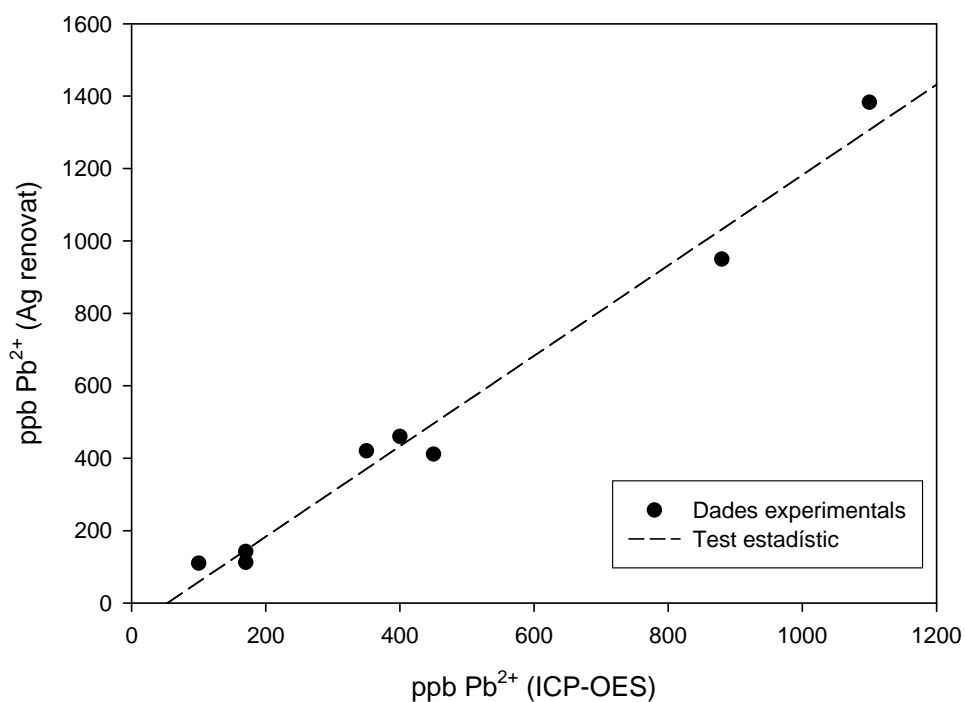


Un cop establert l'efecte de les principals interferències, s'utilitza aquesta cel·la de dos elèctrodes per a la determinació de plom en la fracció bioextraïble i bioaccessible de mostres de sòls contaminats per metalls pesants. Per fer-ho, s'addiciona a la mostra problema petits volums de dissolucions concentrades de dietanolamina, KCl i  $\text{HNO}_3$  per tal de fixar una concentració adient d'aquests a l'electròlit suport. Per a la determinació del plom s'empra la metodologia de l'addició estàndard.

ppm ICP-OES				ppm ESI	
ppb As	ppb Cd	ppb Cu	ppm Zn	ppb Pb	ppb Pb
110	90	< 60	1.8	< 100	110
115	62	< 60	2.2	170	112
< 100	286	< 60	7.06	170	142
< 100	65	< 60	1.7	350	420
< 100	83	< 60	0.86	400	460
200	166	80	10.4	450	400
210	160	< 60	2.1	1100	1583
170	240	< 60	4.7	880	950
210	160	< 60	2.1	1100	1383

**Taula 6.3.**  
Concentració de plom obtingut per ICP-OES per als extractes de la fracció bioextraïble i bioaccessible i concentració obtinguda amb l'elèctrode de Ag renovat.

Els tests estadístics realitzats amb les dades experimentals obtingudes (veure figura 6.35 i taula 6.4) demostren que, tot i no complir estrictament aquests tests, demostren que hi ha una correlació acceptable entre la concentració trobada als extractes mitjançant la tècnica de ICP-OES i la concentració trobada amb aquesta configuració de cel·la de dos elèctrodes de Ag.



**Figura 6.35.**  
Comparació per regressió lineal entre la concentració de  $Pb^{2+}$  obtinguda per ICP-OES i l'obtinguda amb l'elèctrode de Ag renovat.

**Taula 6.4.**

Comparació estadística entre la concentració de  $Pb^{2+}$  obtinguda amb ICP-OES i l'elèctrode de Ag renovat.

Test estadístic	Valor dels paràmetres (al 95%)	Existeixen diferències significatives al 95% de confiança?
Proba t per parelles	$t_{\text{calc}} = -1.75$ , $t_{\text{tab}} = 2.67$ ; $ t_{\text{calc}}  > t_{\text{tab}}$	No
Regressió directa	Ordenada = $-67 \pm 60$ Pendent = $1.24 \pm 0.2$ $R^2 = 0.9813$	Sí

Cal comentar que les característiques de resposta dels dispositius es deterioren més ràpidament quan s'empren mostres reals. Per tal de solucionar aquest inconvenient, en un futur es podrien emprar elèctrodes de Ag serigrafats sobre substrats polimèrics d'un sol ús.

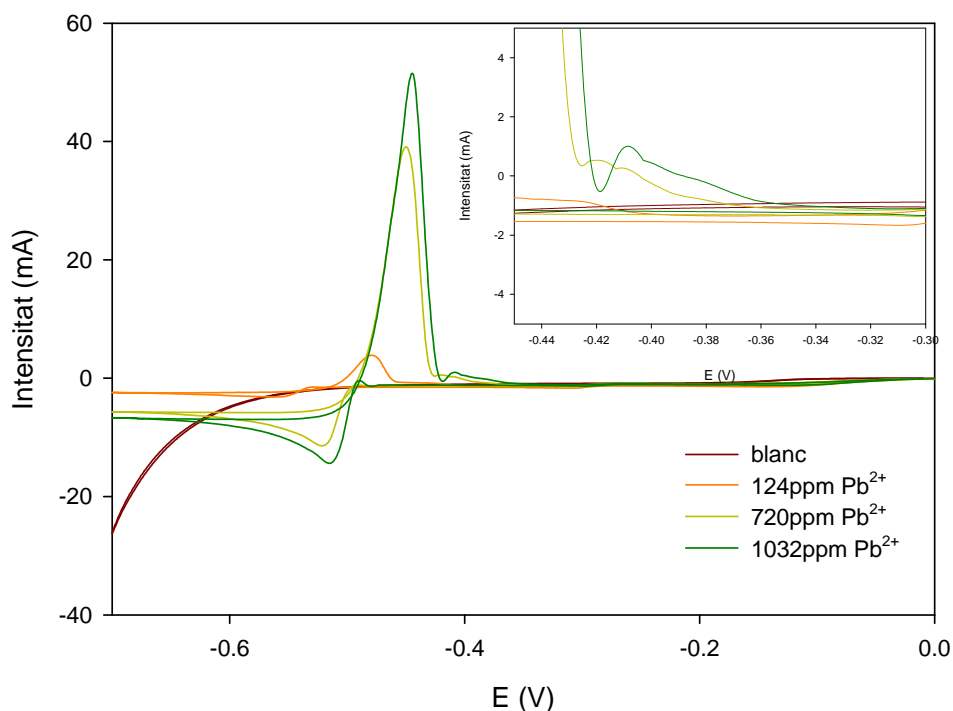
Així, vist els resultats es pot concloure que la configuració de cel·la de dos elèctrodes de Ag integrats en un mateix substrat ceràmic és útil com a sistema de cribatge per a la fracció bioextraïble.

#### 6.5.1.4 Caracterització d'elèctrodes Au construïts amb tecnologia microelectrònica

La construcció d'elèctrodes voltamperomètrics amb la tecnologia microelectrònica aporta una sèrie d'avantatges com la possibilitat d'una producció en massa, a un baix cost i amb una elevada reproductibilitat de la superfície. Els metalls que es poden depositar amb la tecnologia *thin film* són la Ag, el Au i el Pt. La Ag presenta problemes migracionals, que fan necessari addicionar altres metalls com el Pt i Pd. Degut a què el Pt no proporciona bones característiques de resposta per a la determinació de plom, s'opta per avaluar el comportament d'elèctrodes de Au obtinguts amb aquesta tecnologia i amb una orientació cristal·logràfica (1,1,1).

En aquest apartat s'estudiarà el comportament d'aquests elèctrodes en dos electròlits suports. El primer electròlit emprat ha estat el HCl 0.1M, habitual per a realitzar aquest tipus de mesures.<sup>20</sup> El segon electròlit avaluat ha estat l'àcid acètic glacial 0.11M (HAc), ja que la determinació de plom en aquest medi permetria analitzar directament la fracció bioextraïble i bioaccessible a on l'extractant és l'àcid acètic.

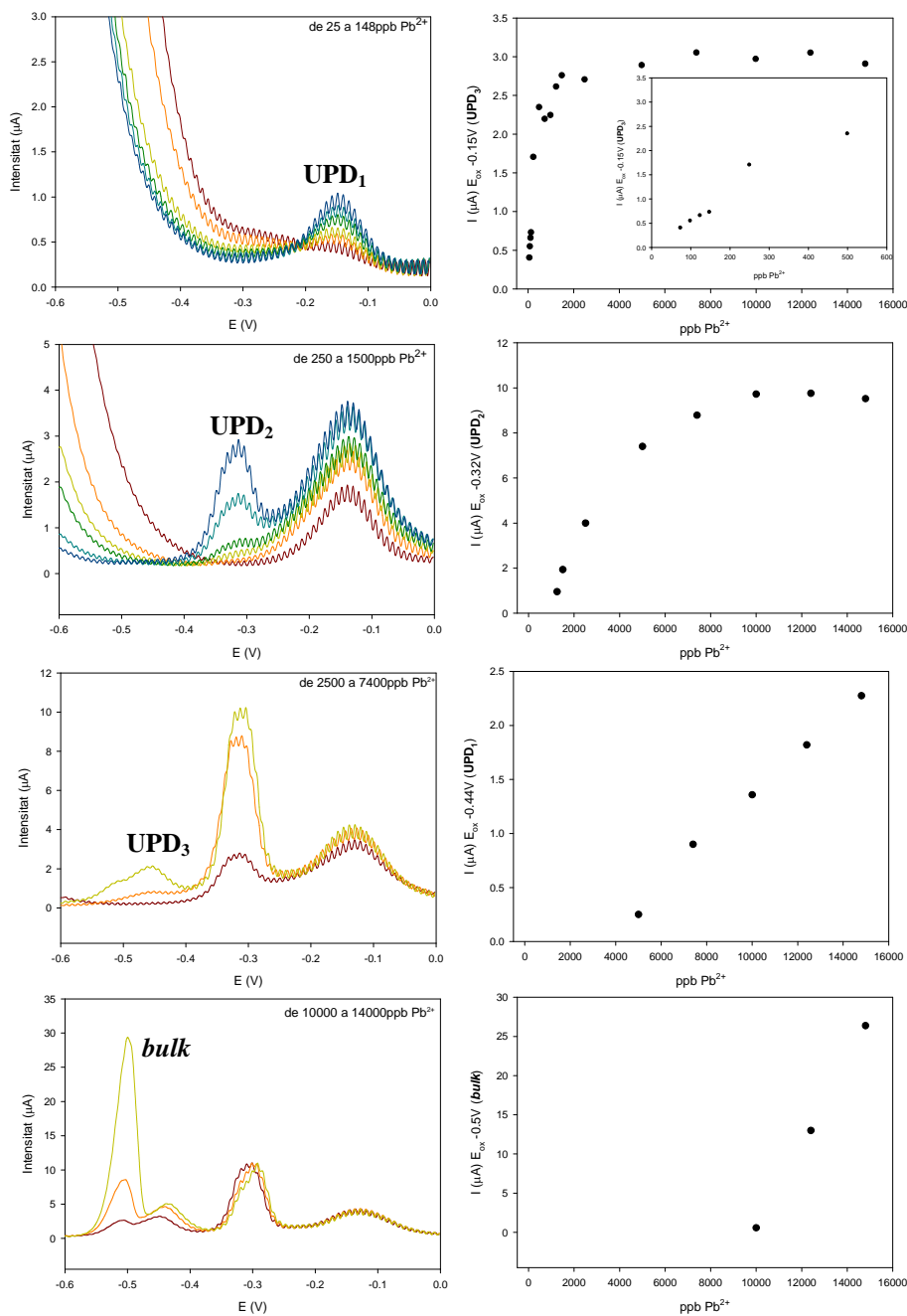
Els CV obtinguts amb HCl 0.1M es presenten a la figura 6.36, i es demostra, un cop més, la manca de reversibilitat del sistema. En aquest cas, degut als menors corrents residuals es pot apreciar un pic UPD, cosa que en l'elèctrode integrat en un substrat ceràmic aquest pic no s'apreciava (veure figura 6.21.).



**Figura 6.36.**  
 Voltamperogrames obtinguts amb un elèctrode de Au fabricat amb la tecnologia *thin film*.  
 Electròlit suport: HCl 0.1M.  
 Mode CV:  $P_{pot}=10$  mV,  $P_{pas}=100$  mV/s.

Per a estudiar els processos UPD en aquest substrat i en l'electròlit suport emprat (HCl 0.1M), es realitzen addicions de  $Pb^{2+}$  a diferents intervals de concentració emprant un temps de preconcentració de 60 s (veure figura 6.37.). Sota les condicions utilitzades, s'observa l'aparició de 3 pics UPD a part del pic *bulk*. El pic  $UPD_1$  és el que apareix a concentracions més baixes del analit (aproximadament a -0.15 V). L'aparició del pic  $UPD_2$  (-0.32 V), i d'acord amb altres estudis, no apareix fins que el pic  $UPD_1$  ha assolit la seva càrrega màxima. A partir d'aquest moment, la intensitat del pic  $UPD_1$  arriba a un altiplà d'intensitat constant que correspon a la deposició/redissolució d'una monocapa sencera en la cara del metall corresponent. A mesura que augmenta la concentració de l'analit apareix el pic  $UPD_3$ , situat cap a -0.43 V. Aquest pic no apareix fins que el pic  $UPD_2$  ha assolit la seva càrrega màxima. Finalment, a concentracions elevades apareix el pic *bulk*.<sup>17</sup>

## 6. Sensors voltamperomètrics per a la determinació de plom

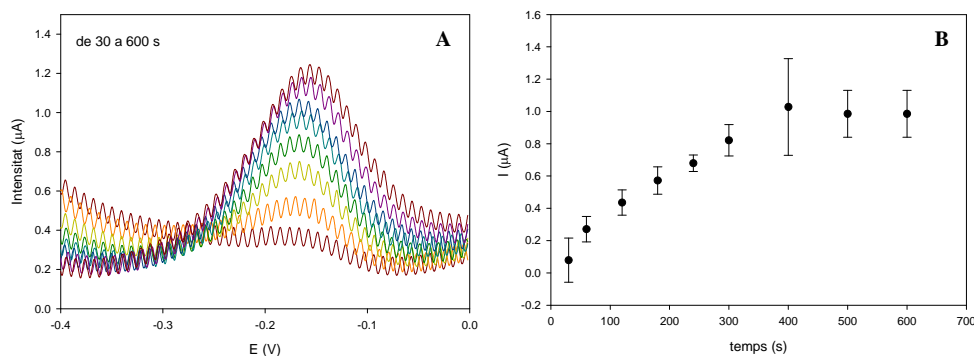


**Figura 6.37.** Localització dels pics de plom en un elèctrode de Au (1,1,1) obtingut amb la tecnologia *thin film* utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport. Mode SWASV:  $E_{\text{cond}}: 0.5 \text{ V}$  durant 30 s;  $E_{\text{dep}} = -0.6 \text{ V}$  durant 60 s,  $v = 15 \text{ Hz}$ ,  $P_{\text{pot}} = 3 \text{ mV/s}$ ,  $\text{Ampl.} = 281 \text{ mV}$ .

Un cop caracteritzats els pics UPD que apareixen sota les condicions en estudi, ens centrarem en el pic UPD<sub>1</sub> que és el que ens proporciona informació a concentracions baixes del analit.

A la figura 6.38. es mostra la corba de caracterització ( $n=3$ ) amb 10 ppb de  $\text{Pb}^{2+}$ . Tal i com es pot veure, s'observa una resposta lineal des de 30 s fins a 300 s de preconcentració. A partir de 400 s de preconcentració s'assoleix un altiplà de intensitat constant i la forma del pic apareix distorsionada i més ampla com a resultat del canvi de les característiques de l'or. Es considera que a partir d'aquest punt s'ha format una capa més compacta de  $\text{Pb}^0$  en la

superfície de l'elèctrode resultant en diferents energies dels llocs actius.<sup>53</sup> En el gràfic de la corba de calibratge es pot veure que en els registres hi ha soroll. Aquest fet, pot ser atribuït a què tot i que es un elèctrodes de dimensions petites, continua comportant-se com un macroelèctrode on la relació senyal/soroll és baixa. També podria ser degut a una mala definició dels paràmetres en el mode de treball i a què l'equip de mesura utilitzant no és totalment idoni per a mesurar a aquestes baixes intensitats.



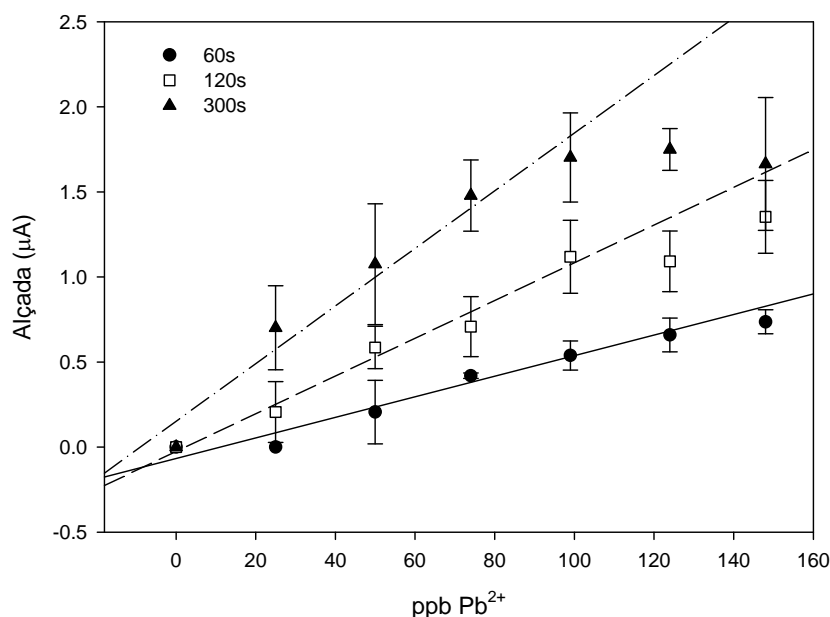
**Figura 6.38.**  
**A)** Corba de caracterització i  
**B)** intensitat dels pics obtinguts en HCl 0.1M + 10 ppb Pb<sup>2+</sup> utilitzant un elèctrode de Au obtingut amb la tecnologia *thin film*.  
 Mode SWASV: E<sub>cond</sub>= 0.5 V durant 30 s; E<sub>dep</sub>= -0.6 V, ν= 15 Hz, P<sub>pot</sub>= 3 mV/s, Ampl.= 281 mV.

A la figura 6.39. es mostra les corbes de calibratge (n=3) obtingudes utilitzant diferents temps de preconcentració (60, 120 i 300 s) compresos dins de l'interval lineal de resposta obtingut en la corba de caracterització de l'elèctrode. Tal i com es pot veure, a mesura que augmenta el temps de preconcentració augmenta el senyal però també la dispersió en les alçades de pic mesurades. En el cas de 300 s de preconcentració també s'assoleix un altiplà de intensitats a partir de 100 ppb de Pb<sup>2+</sup>. D'altra banda, també es pot observar que durant la caracterització de l'elèctrode aquest s'ha anat passivant ja que les altures de pic obtingudes durant les corbes de calibratge per a 60 s de preconcentració ja són inferiors dels que cabria esperar observant la corba de caracterització del mateix elèctrode (veure figura 6.38.).

<sup>53</sup> Masawat, P.; Liawruangrath, J.M.; *Sens. Actuators B-Chem.*, **2003**, 91, 91.

**Figura 6.39.**

Corbes de calibratges obtingudes amb un elèctrode de Au construït amb la tecnologia *thin film* i utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport. Mode SWASV:  $E_{\text{cond}}: 0.5$  V durant 30 s;  $E_{\text{dep}} = -0.6$  V durant 300 s,  $\nu = 15$  Hz,  $P_{\text{pot}} = 3$  mV/s,  $\text{Ampl.} = 281$  mV.



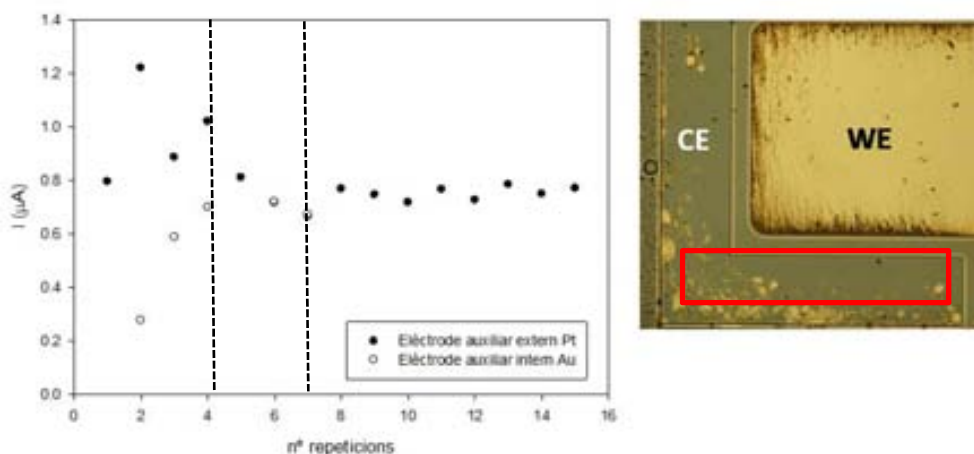
Finalment, augmentant el temps de preconcentració a 600 s s'aconsegueix detectar linealment de 5 ppb fins a 30 ppb de l'analit. No obstant, aquest temps de preconcentració tant elevat porta a una més ràpida passivació de l'elèctrode, i per tant, a una disminució més accelerada en la resposta de l'elèctrode.

#### ▪ Avaluació de l'elèctrode auxiliar integrat en el xip de silici

Com ja s'ha comentat, els xips proporcionats pel CNM incorporen l'elèctrode de treball, l'auxiliar i el referència (no operatiu) sobre un mateix substrat de silici. Indubtablement, poder utilitzar els diferents elèctrodes que componen el xip portaria a un major grau de simplificació i miniaturització del sistema. En aquest apartat es vol avaluar el funcionament i el temps de vida de l'elèctrode auxiliar del xip utilitzat per a la determinació de plom. Per tal de fer-ho, es compararà la resposta que proporciona amb la resposta que proporciona un elèctrode auxiliar extern de Pt sota les mateixes condicions experimentals.

Tal i com s'observa en la figura 6.40., en tots dos casos, durant les primeres mesures s'observa el condicionament de l'elèctrode. Entre la cinquena i la setèima repetició es pot comprovar que la resposta subministrada pels dos elèctrodes auxiliars és comparable. No obstant, a partir d'aquest moment es deixa de tenir resposta en l'elèctrode auxiliar de Au integrat en el xip, mentre l'elèctrode auxiliar extern de Pt continua proporcionant una elevada repetitivitat en les mesures. La fotografia que es mostra a la dreta de figura 6.39. mostra com l'or del elèctrode auxiliar s'ha oxidat. La oxidació del Au

comença a 0.9 V<sup>18</sup> i, per tant, un elèctrode auxiliar de Au no seria el idoni per a l'anàlisi de metalls pesants ja que l'aplicació de voltatges negatius, en aquest cas -0.6 V al elèctrode de treball i, per tant, 0.6 V en l'elèctrode auxiliar, porta a una dissolució progressiva per oxidació de la fina capa d'or (100 nm) depositada sobre el substrat de silici. En aquesta mateixa fotografia s'observa que en l'àrea de l'elèctrode de treball s'ha format una capa de color negre, principalment als extrems. Aquest mateix fet també s'ha observat en els elèctrodes de Au integrats en un substrat ceràmic (veure figura 6.23.).



**Figura 6.40.**

Esquerra: Alçades de pic obtingudes amb un elèctrode de Au construït amb la tecnologia *thin film* utilitzant un C.E. extern de Pt i un d'intern en 100 ppb de Pb<sup>2+</sup> i HCl 0.1M com a electrolit suport. Mode SWASV: E<sub>cond</sub>: 0.5 V durant 30 s; E<sub>dep</sub> = -0.6 V durant 60s, v = 15 Hz, P<sub>pot</sub> = 3 mV/s, Ampl. = 28 mV. Dreta: Fotografia del C.E. i W.E. després de la seva utilització

## 6.5.2 Avaluació dels elèctrodes en microsystemes de flux

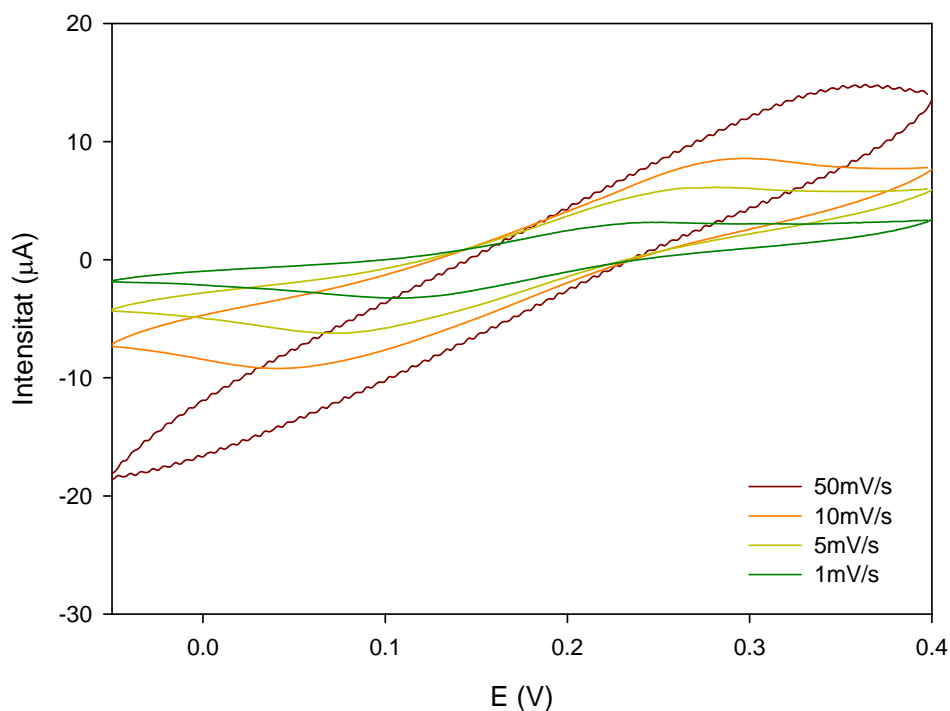
### 6.5.2.1 Elèctrodes de Pt en microsystemes de flux

Finalment, el que es pretén en aquest estudi es veure la viabilitat en la integració d'elèctrodes metàl·lics prèviament avaluats en condicions *batch* encabits dins de l'estructura del microsystemes de flux basats en la tecnologia LTCC. Un cop més, el primer material que s'avalua és el Pt ja que és un metall inert tèrmicament i ja ha estat integrat amb èxit prèviament al Grup de Recerca.<sup>38</sup>

Al començar amb la caracterització (CV) dels elèctrodes de Pt encabits dins d'un microsystema de flux utilitzant les mateixes condicions que les utilitzades per a aquests mateixos elèctrodes en condicions *batch*, no s'ha pogut obtenir els voltamperogrames típics del ferricianur (veure figura 6.41.). Només s'aconsegueixen al disminuir la velocitat d'escombrat. Que la posició dels pics d'oxidació i reducció d'un sistema reversible, com és el cas del ferricianur, variïn amb la velocitat d'escombrat, podria ser degut a un mal



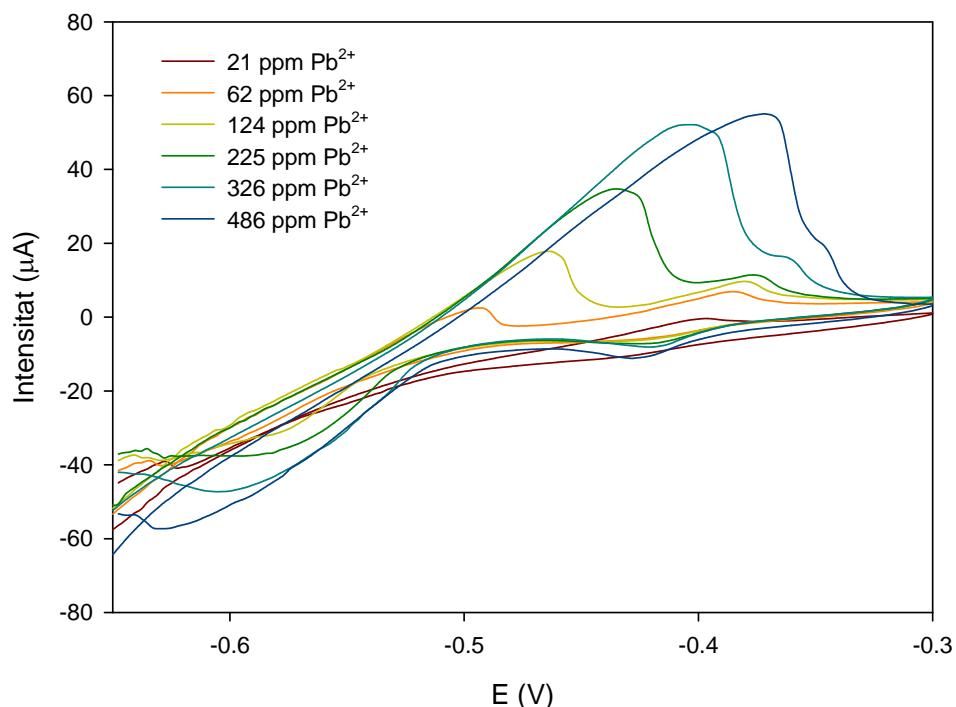
segellat de la cel·la o també que durant el procés de sinterització del dispositiu el metall queda encabit dintre de l'estructura pel que els gasos que generats durant aquest procés no poden sortir tant lliurement i es possible que s'hagi format alguna capa que hagi modificat la superfície de l'elèctrode. Per tant, ja els primers resultats semblen indicar que possiblement la configuració de la cel·la no és la més idònia (veure figura 6.6.).



**Figura 6.41.**

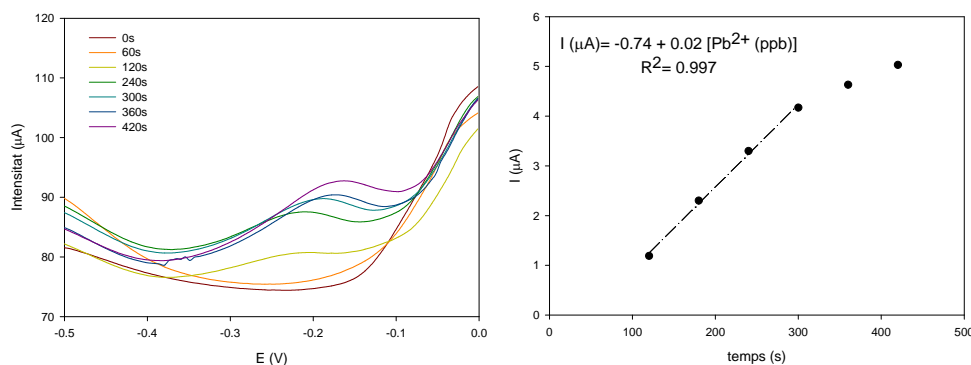
Voltamperogrames obtinguts amb  $K_3Fe(CN)_6$   $1 \times 10^{-3} M$  en un fons de  $KNO_3$   $0.1 M$ . Mode CV:  $P_{pot} = 10$  mV,  $P_{pas} =$  variable mV/s.

Els voltamperogrames típics del ferricianur s'obtenen a velocitats d'escaneig inferiors a  $5$  mV/s i serà aquesta velocitat la que s'emprarà per a realitzar els CV amb diferents concentracions de plom. A velocitats d'escaneig superiors s'obtenen CV sense pics definits. Tal i com es pot veure a la figura 6.42., els voltamperogrames que s'obtenen mostren un comportament típic totalment irreversible mentre que en mesures discretes en condicions *batch* aquest metall mostrava un comportament quasi-reversible (veure figura 6.15.). Un fet que podria explicar aquest fet són que les dimensions de la cel·la ( $3.75$  mm x  $4.3$  mm) àrea contacte de l'elèctrode x  $0.42$  mm alçada ( $6.75$  mm<sup>3</sup>). Hi ha molta superfície de l'elèctrode en contacte en un capa molt fina d'analit, cosa que pot fer que el plom depositat es quedi adsorbit més fortament sobre la superfície de l'elèctrode.



**Figura 6.42.**  
Voltamperogrames obtinguts amb HCl 0.1M com a electròlit suport i diferents concentracions de plom en condicions de flux. Mode CV:  $P_{pot} = 10$  mV,  $P_{pas} = 5$  mV/s.

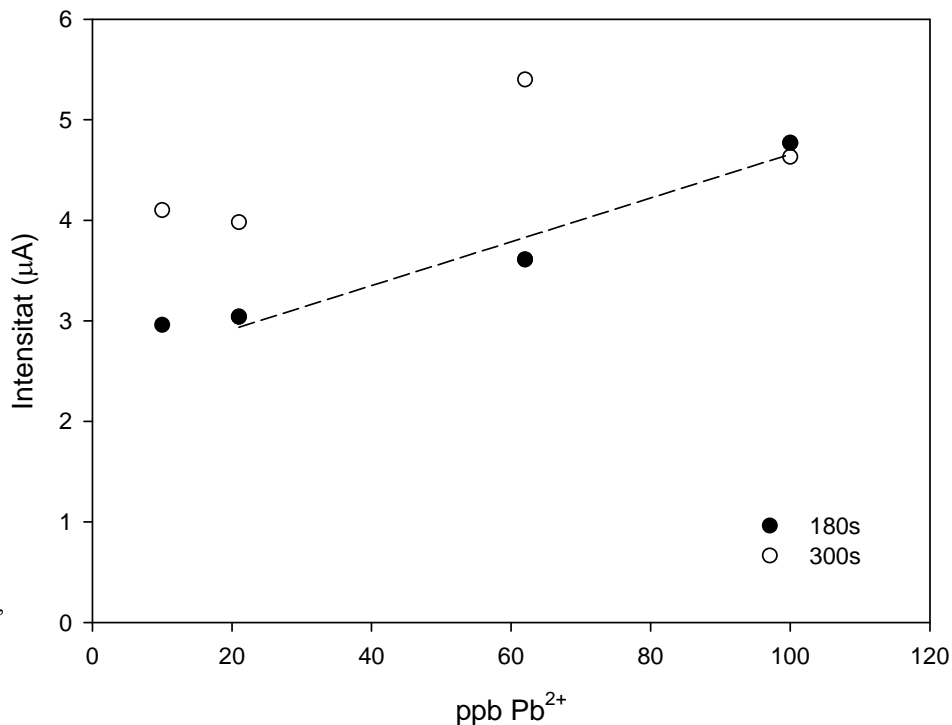
A la figura 6.43. es mostra el gràfic i la corba de calibratge obtingut quan es preconcentren 100 ppb de  $Pb^{2+}$  utilitzant un cabal de 0.4 ml/min, tant per a l'electròlit suport com per a l'analit. Els pics anòdics apareixen a potencials més positius que els pics UPD<sub>1</sub> trobats per aquest mateix material avaluat en mesures discretes en condicions *batch* (veure figura 6.16.). A més, el posicionament del pic varia cap a potencials més positius a mesura que es va treballant amb els dispositius. Probablement, el  $Pb^0$  es va adsorbint gradualment sobre la superfície de l'elèctrode i el potencial d'oxidació que obtenim correspon a una mescla entre el potencial degut a l'oxidació del Pb sobre el Pt i l'oxidació del Pb sobre un elèctrode de  $Pb^0$ . A mesura que en la superfície hi ha més  $Pb^0$  adsorbit el potencial es va desplaçant cap a potencials més positius corresponent al potencial  $Pb^{2+}/Pb^0$  -0.127 V.<sup>54</sup>



**Figura 6.43.**  
Gràfic i corba de calibratge obtingut per a 100 ppb de  $Pb^{2+}$  en HCl 0.1M amb un elèctrode de Pt integrat en un microsystema de flux basat en la tecnologia LTCC. Mode DPASV:  $E_{cond} = 0$  V durant 5s,  $E_{dep} = -0.6$  V,  $t_{mod} = 50$  ms, Int. Temps = 500 ms,  $P_{pot} = 50$  ms, Mod. Ampl. = 500 mV.

<sup>54</sup> McTigue, P.T.; Verity, B.; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1985**, 194(2), 191.

Finalment, es realitzen calibrats utilitzant diferents temps de preconcentració i diferents concentracions de l'analit (veure figura 6.44.).



**Figura 6.44.**

Intensitat dels pics obtinguts per a 100 ppb Pb<sup>2+</sup> en HCl 0.1M amb un elèctrode de Pt integrat en un microsystema de flux basat en la tecnologia LTCC Mode DPASV: Econd: 0 V durant 5 s, Edep: -0.6 V, t<sub>mod</sub>= 50 ms, Int. Temps= 500 ms, P<sub>pot</sub>= 50 ms, Mod. Ampl.= 500 mV.

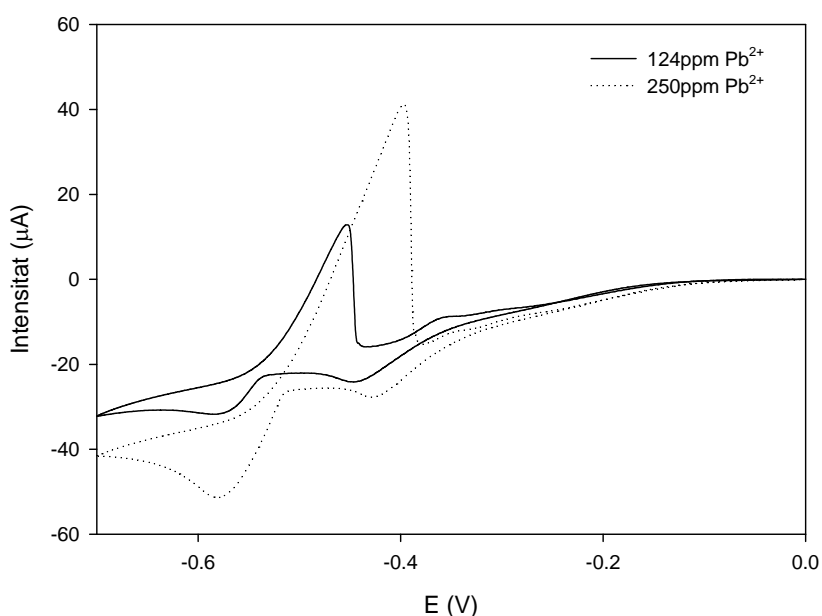
Quan el temps de preconcentració és 180 s s'observa una certa linealitat en la resposta des de 20 fins a 100 ppb. No obstant, utilitzant un temps de preconcentració de 300 s els resultats obtinguts ja no són satisfactoris semblant que la superfície està totalment passivada. S'observa una manca de sensibilitat, segurament degut al major temps de preconcentració i a que l'elèctrode es va degradant.

### 6.5.2.2 Elèctrodes de Au construïts amb la tecnologia microelectrònica integrats en microsystemes de flux

En aquest apartat es pretén avaluar la viabilitat d'integració d'elèctrodes obtinguts amb la tecnologia *thin film*, en aquest cas Au, en microsystemes de flux basats en la tecnologia LTCC.

Un cop més, la primera prova que es realitza són els voltamperogrames cíclics per a la verificació del funcionament i el posicionament dels pics. Als voltamperogrames que es mostren a la figura 6.45. es pot veure la presència del pic *bulk* i del pic UPD<sub>1</sub>, que en la caracterització d'aquest en mesures discretes en condicions *batch* no s'havia observat. Aquest fet segurament es

pot atribuït a què en aquestes condicions la velocitat d'escaneig emprada havia estat inferior (10 mV/s). En general, a mesura que augmenta la velocitat d'escaneig s'afavoreix la deposició UPD sobre la *bulk*.<sup>43</sup> Integrant l'elèctrode un cop el dispositiu ha estat sinteritzat, no es troben els fenòmens observats en el cas de Pt encabit dintre de l'estructura (sistemes totalment irreversibles). Aquest fet podria corroborar la hipòtesi que les fulles metàl·liques encabides dintre de l'estructura ceràmica resulten afectades d'alguna manera durant el procés de sinterització d'aquesta.

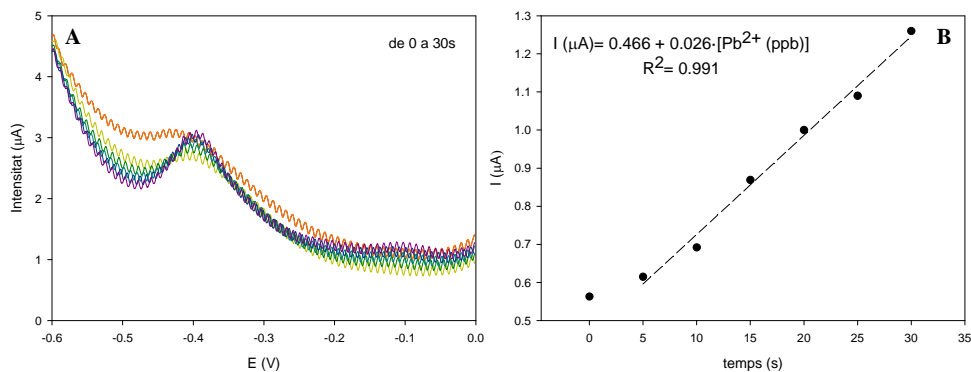


**Figura 6.45.** Voltamperogrames obtinguts utilitzant un elèctrode de Au construït amb la tecnologia *thick film* integrat en un microsystema de flux basat en la tecnologia LTCC utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport. Mode CV:  $P_{pot}=10\text{mV}$ ,  $P_{pas}=100\text{mV/s}$ .

Per comprovar el funcionament d'aquest microsystema es fa passar HCl 0.1M com a electròlit suport i una dissolució patró de 207 ppb  $\text{Pb}^{2+}$ , tots dos a un cabal de 0.4 ml/min. La concentració de patró utilitzada és relativament elevada però s'opta per utilitzar aquesta, per tal de poder emprar un temps de preconcentració curt i, d'aquesta manera, allargar el temps de vida de l'elèctrode. A més, es sospita que els sistemes de flux poden arrastrar la fina capa d'or litografiada fent disminuir encara més el temps de vida de l'elèctrode. A la figura 6.46. es mostra la corba de caracterització i les alçades dels pics obtingudes per aquest microsystema.

**Figura 6.46.**

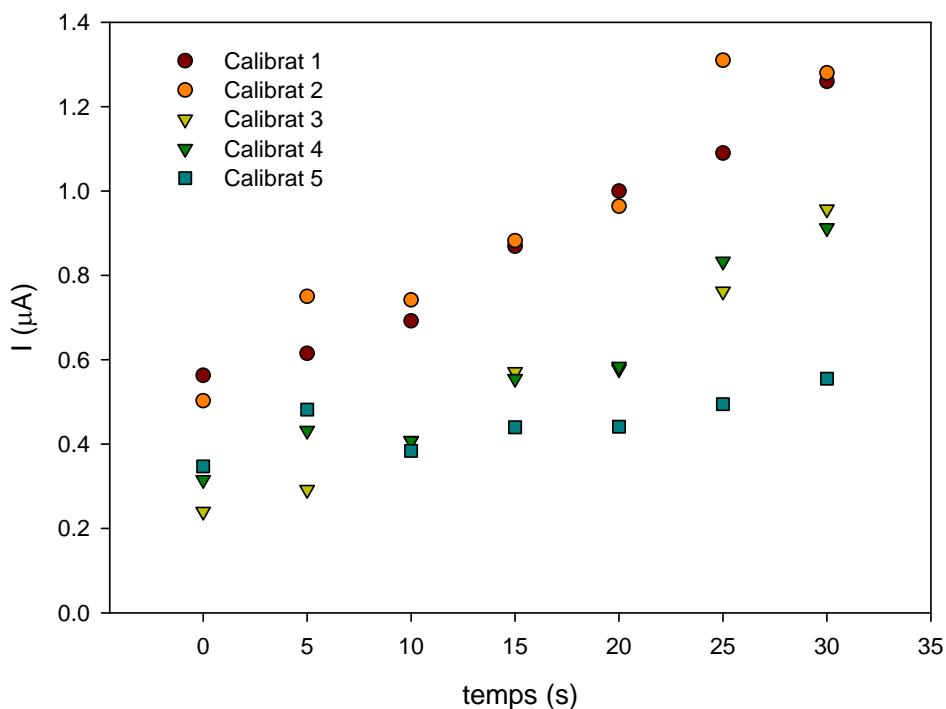
**A)** Corba de caracterització i **B)** intensitats dels pics obtinguts utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport i 207 ppb de  $Pb^{2+}$  com a patró en un elèctrode de Au construït amb la tecnologia *thin film* i integrat en un microsystema de flux basat en la tecnologia LTCC. Mode SWASV:  $E_{cond}=0.5V$ ;  $E_{dep}=-0.6V$ ,  $\nu=15\text{ Hz}$ ,  $P_{pot}=3\text{ mV/s}$ ,  $Ampl.=281\text{ mV}$ .



A la figura 6.47. es mostra les alçades del pic d'oxidació obtingudes quan es realitzen corbes de caracterització successives utilitzant les mateixes condicions que en el cas anterior. En aquesta figura es pot observar com la sensibilitat i la linealitat de la corba disminueixen progressivament. Aquesta pèrdua progressiva de les característiques de resposta, molt més ràpida que les que presenten aquests elèctrodes en condicions *batch*, podria confirmar la sospita de què els sistemes de flux provoquen la pèrdua de la fina capa de metall litografiat (100 nm).

**Figura 6.47.**

Corbes successives de caracterització obtingudes utilitzant un elèctrode de Au construït amb la tecnologia *thin film* i integrat en un microsystema de flux basat en la tecnologia LTCC utilitzant HCl 0.1M com a electròlit suport i 207 ppb de  $Pb^{2+}$  com a patró. Mode SWASV:  $E_{cond}=0.5\text{ V}$ ;  $E_{dep}=-0.6\text{ V}$ ,  $\nu=15\text{ Hz}$ ,  $P_{pot}=3\text{ mV/s}$ ,  $Ampl.=281\text{ mV}$ .



Un cop més, a mesura que es realitzen calibrats successius s'observa un desplaçament de la posició dels pics d'oxidació cap a potencials més positius (de -0.4 V a -0.3 V).

Finalment, cal comentar que el reduït temps de vida que presenten aquestes elèctrodes sota les condicions experimentals emprades, faria inviable la seva

utilització en micro sistemes de flux capaços de fer mesures contínues de forma automàtica i automatitzada.

## 6.6 CONCLUSIONS

La fita final d'aquest capítol era l'obtenció d'un microanalitzador voltamperomètric per a la determinació de plom que integrés tots els elèctrodes (mediambientalment amigables) encabits dins d'un mateix dispositiu ceràmic. Al mateix temps també es volia comparar i estudiar la viabilitat d'integrar en aquests dispositius ceràmics miniaturitzats elèctrodes obtinguts amb diferents tecnologies de fabricació (fulles metàl·liques i elèctrodes obtinguts per tecnologia microelectrònica).

El primer pas va consistir en comprovar la viabilitat de construir elèctrodes integrats en un substrat ceràmic. Per tal de fer-ho, s'avalua com a material d'elèctrode Pt, que tot i no ser el més adient per a la determinació de plom, és tèrmicament inert i, per tant, compatible amb el procés de construcció de la tecnologia LTCC. Els resultats obtinguts han sigut comparables amb aquells obtinguts amb un elèctrode de Pt comercial de característiques similars, demostrant així la viabilitat de utilitzar aquests tipus d'elèctrodes.

D'altra banda, les característiques de resposta dels elèctrodes Pt per a la determinació de plom estan caracteritzats per alts límits de detecció i passivació del elèctrode, segurament degut a l'adsorció irreversible de  $Pb^0$  sobre la superfície de l'elèctrode. Per tant, s'han de buscar altres materials més adients per a la determinació del plom, mediambientalment amigables i compatibles amb la tecnologia de fabricació LTCC. Així, els materials d'elèctrode que s'han estudiat són el Au i la Ag.

Pel que fa al Au, la integració d'aquest metall ha demostrar ser compatible amb el procés de construcció característic de la tecnologia LTCC. Aquest ha presentat millors característiques de resposta que el Pt, aconseguint determinar de forma lineal de 0 a 200 ppb (temps de preconcentració= 300 s). Quan s'avalua les característiques de resposta d'elèctrodes de Au construïts amb tecnologia microelectrònica, s'assoleixen característiques de resposta similars a aquelles obtingudes amb un elèctrode de Au integrat amb un substrat ceràmic. No obstant, el temps de preconcentració és molt inferior (60 s).

L'altre material avaluat com a elèctrode de treball fou la plata. Aquesta, tot i ser menys inert tèrmicament que els materials mencionats fins ara, també ha demostrat ser compatible amb la tecnologia LTCC. Aquest metall proporciona característiques de resposta similars, encara que amb menor

sensibilitat, als obtinguts amb elèctrodes de Au integrats en un substrat ceràmic.

D'altra banda, una de les principals limitacions dels elèctrodes metàl·lics és la passivació de la seva superfície. Aquest fet limita la seva aplicació en anàlisis de rutina. Així, per tal d'obtenir resultats més reproduïbles i amb menors necessitats d'etapes de neteja i activació, s'ha emprat una configuració de cel·la de dos elèctrodes de Ag integrats en un mateix substrat ceràmic. Aquesta configuració de cel·la no només simplifica el muntatge experimental, sinó que també minimitza el risc de contaminació de la dissolució sota a estudi. A més, aquest sistema s'ha aplicat amb èxit per a la determinació de plom als extractes de la fracció bioextraïble i bioaccessible de sòls contaminats per plom en l'entorn de la ciutat mexicana de Torreón. En aquest cas, per tal de limitar la interferència que causen alguns metalls presents en les mostres a analitzar s'han utilitzat agents complexants selectius tals com la dietanolamina, en el cas del Zn, i l'àcid picolínic en el cas del Cu. També s'ha aconseguit separar els pics del Pb i del Cd, molt pròxims entre sí.

L'última fita d'aquest treball era la construcció dels primers prototips de microanalitzadors. A aquest respecte es va construir un microanalitzador amb un elèctrode de Pt com a elèctrode de treball. D'aquest microanalitzador es va arribar a la conclusió que el volum i/o configuració de la cel·la no era la més adient. A més, també es va observar una major passivació de l'elèctrode sota aquestes condicions, probablement degut a la formació d'alguna pel·lícula orgànica adsorbida sobre la superfície de l'elèctrode durant la sinterització.

Finalment, quan s'integra un microelèctrode de Au en un microsistema de flux s'han obtingut millors característiques de resposta que en el cas anterior, bàsicament degut al tipus de material d'elèctrode emprat. No obstant, s'observa un deteriorament ràpid de les característiques de resposta, segurament degut a què el sistema de flux s'endú la fina capa de metall depositat sobre el substrat de silici. Així, la integració de microelèctrodes en microsistemes de flux autònoms no serà viable degut al reduït temps de vida que demostren aquests elèctrodes sota aquestes condicions.

En general, i per concloure, en major o menor grau, els elèctrodes avaluats estan caracteritzats per una passivació progressiva de la seva àrea electroactiva i, per tant, per la pèrdua de les característiques de resposta. També s'ha pogut observar un major grau de passivació a temps de preconcentració elevats cosa que ens impedeix poder assolir límits de detecció adients.

Després de la realització d'aquest treball i, vist les principals limitacions que s'han observat (ràpida passivació dels elèctrodes de treball, limitades

possibilitats d'integració d'elèctrodes), s'han buscat estratègies per a la integració dels elèctrodes de forma externa al dispositiu ceràmic sinteritzat. Una estratègia emprada ha estat dissenyar una estructura que permet integrar l'elèctrode després del procés de sinterització i facilitar la seva substitució quan perd característiques de resposta enroscant l'elèctrode de treball a un orifici destinat a aquest fi en el dispositiu. Així, es podrien utilitzar també altres materials, com ara elèctrodes basats en carbó i GIMes, que d'una altra manera no seria possible.







## 7. Conclusions

**L**a present tesi es centra en l'obtenció de la informació i/o les eines necessàries per tal de conèixer si es compleix amb la legislació vigent referent a la concentració de plom en diferents medis. Aquesta tesi s'ha dividit en dos blocs. Al primer bloc s'ha monitoritzat la contaminació per plom en l'aigua de consum i en sòls emprant bàsicament les tècniques analítiques clàssiques. Al segon bloc, i per tal de solucionar/minimitzar els inconvenients que presenten aquestes tècniques clàssiques, s'han desenvolupat nous sistemes de cribatge emprant sensors electroquímics (potenciomètrics i voltamperomètrics) com a sistemes de detecció i aprofitant les avantatges que proporcionen les tecnologies de miniaturització.

En aquesta memòria s'ha pogut observar l'evolució de la Química Analítica durant els últims anys, tant des del punt de vista instrumental com conceptual. Des del punt de vista instrumental, s'ha vist l'evolució des dels mètodes de referència als macroanalitzadors i d'aquests fins als microanalitzadors. L'obtenció d'aquests últims ha estat possible gràcies a les noves tecnologies de microfabricació, com ara la LTCC. Des del punt de vista conceptual s'ha vist la tendència de la Química Analítica en l'àmbit de la monitorització ambiental cap a la utilització de sistemes de cribatge que proporcionin informació més adaptada a les necessitats actuals (informació ràpida, de baix cost, reduir el volum d'informació a estrictament la d'interès i de forma entenedora per la societat en general).

Les conclusions específiques per a cada tema abordat es troben al final de cada capítol, no obstant, a continuació es descriuen una sèrie de conclusions generals.

Antigament, i fins un passat no massa llunyà (anys 70), es van emprar canonades de plom com a sistema de distribució domiciliària d'aigua. Tot i que avui en dia s'empren canonades d'altres materials, encara se'n pot trobar de plom, essent aquesta la principal font d'ingesta d'aquest metall per l'aigua de consum. La directiva europea 98/83/CE obliga a les companyies distribuïdores d'aigua a conèixer els nivells de plom d'aquestes llars (inferior a 10 ppb a l'any 2013), susceptibles de patir contaminació de plom, tot seguint un protocol de mostreig adient, encara que no especifica quin. Així, en aquest treball i en col·laboració amb les empreses Adasa Sistemas S.A i Societat d'Aigües de Barcelona, s'ha construït i optimitzat un equip automatitzat basat en la detecció potenciomètrica de plom que incorpora columnes de preconcentració. Aquest equip s'ha emprat per avaluar un protocol de mostreig que es proposa per tal d'avaluar la ingesta de plom que es fa per l'aigua de consum, tot seguint les recomanacions de la mateixa directiva. D'aquest estudi es pot concloure que la degradació de la qualitat de l'aigua per contaminació de plom degut al sistema de distribució, ha estat molt important i, tenint en compte la seva antiguitat, la seva ingesta s'ha prolongat durant molt anys, amb els efectes que això hagi pogut tenir.

Pel que fa a la contaminació dels sòls, també s'ha monitoritzat una zona contaminada per metalls pesants causada per una foneria a la ciutat de Torreón (Mèxic). L'afectació de la població va esdevenir tan alarmant que l'empresa va prendre mesures correctives per minimitzar les fuites fugitives i va iniciar accions de remeiació de la zona afectada. Aquest estudi s'ha dut a terme amb col·laboració amb l'empresa Met-Mex Peñoles. De la monitorització continua del sòl seguint els procediments clàssics (esquemes d'extracció seqüencial i mètodes d'anàlisi de referència) es pot concloure que les accions preses per l'empresa han estat efectives, tot i que encara en alguns llocs no es compleix la legislació vigent. De l'observació dels resultats es pot veure com la concentració del plom, en les diverses fraccions, tant la total com la bioaccessible, han anat disminuint progressivament al llarg dels anys. A més, la informació s'ha pres de forma geo-referenciada per tal de poder generar mapes de distribució probabilística, fàcilment entendibles per la població en general. Aquest estudi també s'ha emprat per obtenir l'experiència i la informació necessària per a desenvolupar sistemes de cribatge que permetin obtenir ràpidament informació per conèixer si el sòl compleix amb la legislació pertinent.

Un dels principals inconvenients dels abordatges analítics clàssics és que esdevenen insostenibles donat el gran nombre d'informació que reclama la societat, l'elevat cost i la demora en l'obtenció de la informació. Per tal de solucionar/minimitzar els inconvenients d'aquests abordatges clàssics, la segona part d'aquesta memòria s'ha centrat en el desenvolupament de nous sistemes de cribatge miniaturitzats emprant sensors electroquímics (potenciomètrics i voltamperomètrics) per a la determinació de plom en mostres mediambientals. Aquests s'han desenvolupat per a què siguin operatius tant en mesures discretes en condicions *batch* com en sistemes de flux continu.

Per al desenvolupament de nous sistemes de cribatge amb detecció potenciomètrica, l'ionòfor és un component clau. Així, en aquest treball s'han avaluat diferents ionòfors, tant comercials com sinteritzats al Grup de Recerca. En funció de les característiques de resposta que presenten les membranes preparades, la interferència que ocasionen altres ions presents en el medi, el límit de detecció o si són operatius en condicions de flux, aquestes s'han aplicat per al desenvolupament de diferents tipus de (micro)sistemes d'anàlisi. Per tal d'integrar sensors potenciomètrics en microsisemes de flux, primer s'ha estudiat el comportament de nous transductors conductors sòlids (Ag serigrafiada, coure electrodepositat amb diferents morfologies) compatibles amb la tecnologia de microfabricació LTCC en condicions *batch*. D'aquests estudis es pot concloure que la modificació de la superfície del transductor amb nanograns de coure millora les característiques de resposta degut a l'augment de l'àrea de contacte entre la membrana i el transductor, i a la millora l'adherència de la membrana. També s'ha optimitzat la configuració de la cel·la de detecció en microsisemes de flux. En aquesta optimització s'han avaluat diferents transductors (Ag serigrafada, Cu electrodepositat, epoxi-grafit) i en diferents posicions respecte a la plataforma microfluídica. La configuració de cel·la de detecció que proporciona millors resultats és la que es basa en el posicionament del transductor sòlid per sota de la plataforma microfluídica, essent l'epoxi-grafit el que proporciona millors característiques de resposta. Malauradament, el major límit de detecció obtingut amb les membranes compatibles amb sistemes de flux, fa necessari la integració d'una etapa de preconcentració prèvia. Així, s'ha desenvolupat un microsisema de flux amb preconcentració *on line*, tot microfabricat amb la tecnologia LTCC, que ha demostrat la seva validesa per a la determinació de plom en la fracció bioextraïble i bioaccessible de sòls contaminats per metalls pesants. També

s'han emprat sensors potenciomètrics amb baixos límits de detecció per a la determinació directa de plom de les mateixes fraccions de sòls en mesures discretes en condicions *batch*.

Finalment, amb l'objectiu de desenvolupar nous sistemes de cribatge alternatius a les tècniques analítiques clàssiques per a la determinació de plom. En aquesta memòria també s'ha avaluat el comportament de diferents sensors voltamperomètrics metàl·lics compatibles amb el procés de construcció de dispositius LTCC (Pt, Au, Ag) com d'altres obtinguts per tecnologia microelectrònica (Au). Entre els diferents sensors avaluats, l'or i la plata són els elèctrodes que presenten millors característiques de resposta. Malauradament, aquests e caracteritzen per una passivació progressiva de la seva superfície, cosa que dificulta la seva aplicació per l'anàlisi de rutina en sistemes automàtics de flux, que requereixen d'una elevada autonomia operacional. Aquest efecte encara és més acusat amb elèctrodes obtinguts amb tecnologia microelectrònica. De l'estudi realitzat, es pot concloure que la configuració de la cel·la de detecció emprada en microsisemes de flux no és la més adient ja que en aquests casos seria més convenient disposar d'una configuració on l'elèctrode fos fàcilment bescanviable. Per minimitzar aquesta passivació progressiva de la superfície, s'han emprat els que s'han anomenat 'elèctrodes de plata renovada'. Aquests consisteixen en una cel·la de dos elèctrodes del mateix material, operatius en mesures discretes en condicions *batch*, on la superfície de l'elèctrode de treball es va renovant de forma continua. Amb aquesta configuració de cel·la, i mitjançant l'addició d'agents complexants selectius als principals interferents, s'ha aconseguit determinar amb èxit el contingut de plom de la fracció bioextraïble i bioaccessible de sòls contaminats per metalls pesants.

# **Annexos**



# Annex A:

Química del Plom

Cicles Biogeoquímics

Acumulació i bioaccessibilitat de plom en sòls

Toxicitat del plom

En aquest annex es pot trobar informació complementària sobre la química del plom. També s'exposa el cicle biogeoquímic que marca el transport i la mobilització dels metalls entre els diferents medis i els factors que influencien en la acumulació i bioaccessibilitat dels metalls un cop aquest han entrat en el sòl. Finalment, es pot trobar informació relativa a la captació del plom pels éssers humans i la toxicitat del plom.

## A.1. QUÍMICA DEL PLOM

La toxicitat d'un metall no bé regida només per la seva presència en el medi, entès com a quantitat de metall total. La forma química en la que es troba, és a dir, la seva especiació, marcarà el seu grau de biodisponibilitat per als éssers vius i, per tant, el possible grau d'afectació per als sistemes biològics. A més, l'especiació també marcarà el seu fraccionament en el sòl i un cop més, la biodisponibilitat d'aquest (§ 4). Per tant, resulta interessant conèixer la química del plom per poder entendre el seu comportament en els diferents medis. A continuació s'explicarà a grans trets les principals espècies de plom.<sup>1</sup>

---

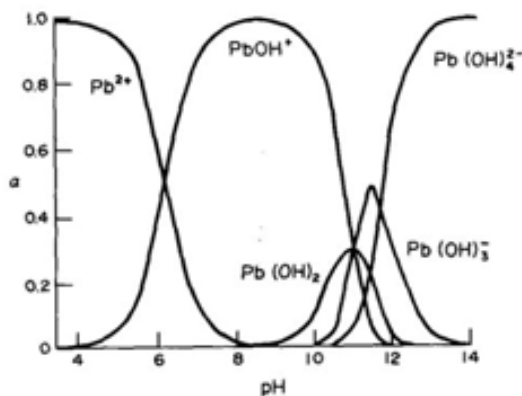
<sup>1</sup> Fergusson J.E.; *The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*; Pergamon Press, Oxford, 1990.



El plom té dos estats oxidats el  $Pb^{2+}$  i el  $Pb^{4+}$  a part del seu estat elemental  $Pb^0$ . L'estat tetravalent és un agent oxidant molt fort i el divalent és l'estat d'oxidació més estable.

El  $Pb^{4+}$  està associat amb lligands electronegatiu ( $O^{2-}$ ,  $F^-$  i  $Cl^-$ ) i l'enllaç és bàsicament covalent. En canvi, el  $Pb^{2+}$  està associat a lligands reductors ( $Br^-$ ,  $I^-$  i  $S^{2-}$ ). En general, l'ordre d'estabilitat relativa dels compostos de plom és:  $Pb^{2+}$  > organocompostos de  $Pb^{4+}$  > compostos inorgànics de  $Pb^{2+}$  > organocompostos de  $Pb^{2+}$ . En el medi ambient l'espècie principal és  $Pb^{2+}$  inorgànic mentre que les formes orgàniques solen ser tetravalents.

La hidròlisis del  $Pb^{2+}$  en aigua dona  $PbOH^+$ . Els hidròxids produeixen materials bàsics però fins a pH 12 no hi ha evidències de formació del sòlid  $Pb(OH)_2$ . Alguns hidròxids de plom són  $PbOH^+$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_3^-$  i  $Pb(OH)_4^{2-}$ . Altres hidròxids de plom que també existeixen en dissolució inclouen el  $Pb_4(OH)_4^{4+}$  (el principal),  $Pb_2OH^{3+}$ ,  $Pb_3(OH)_4^{2+}$  i  $Pb_6(OH)_8^{4+}$ . A la figura A.1. es mostra el diagrama de distribució de les espècies d'hidròxid de plom.



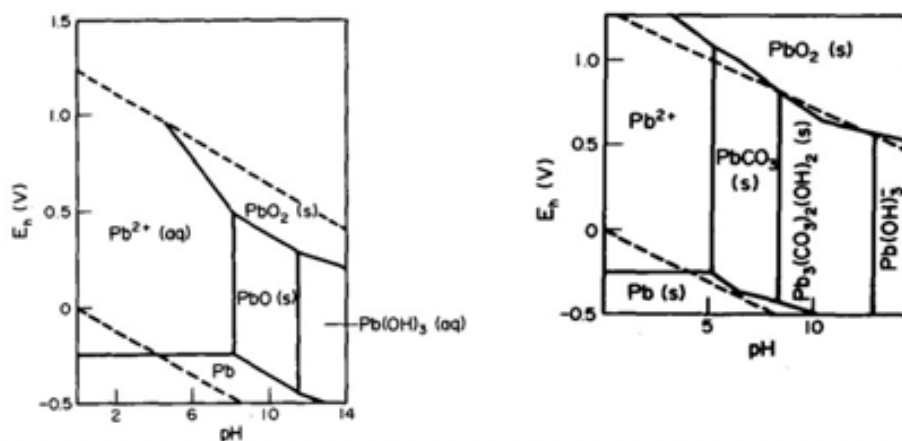
**Figura A.1.**  
Diagrama de distribució per a les espècies d'hidròxids de plom.

D'altra banda, el plom metàl·lic té una solubilitat raonable en aigües toves i àcides i dona lloc a hidròxids solubles. Aquest fet s'anomena la plumbosolvència del plom. Amb l'increment del pH i/o la duresa de l'aigua es redueix aquesta plumbosolvència, d'aquí que l'addició de cal és una metodologia per a reduir el contingut de plom en aigües que passen a través de canonades d'aquest material.

Unes altres espècies de plom són els halurs i se'n coneixen de  $Pb^{2+}$  i de  $Pb^{4+}$  ( $PbCl_2$  i  $PbF_4$ ) i de compostos mixtos ( $PbBrCl$  i  $PbFCl$ ). La presència de

cloro espècies de plom en dissolució són importants. La presència d'aquestes en aigua de consum ve majoritàriament marcada per la utilització de productes derivats del clor per a la desinfecció de les aigües.

Un altre factor a tenir en compte per tal de poder avaluar la possible biodisponibilitat de plom és la seva solubilitat. En sistemes aquàtics, molts compostos de  $Pb^{2+}$  tenen baixa solubilitat en aigua, com el  $PbCl_2$ , i la majoria són insolubles com el  $PbCO_3$  i  $PbS$ . Les espècies de plom en sistemes aquàtics les podem resumir en els següents diagrames  $E_h$ -pH (veure figura A.2.).<sup>2</sup>



**Figura A.2.**  
Diagrames  $E_h$ -pH.  
Esquerra: per al sistema  
 $Pb/H_2O/OH^-$ .  
Dreta: per al sistema  
 $Pb/H_2O/CO_2$ .

Pel que fa als compostos orgànics, el plom acostuma a estar en la seva forma tetravalent ( $R_4Pb$ ). Aquests compostos són insolubles en aigua però solubles en dissolvents no polars i estables a l'aire. Altres compostos amb les mateixes característiques són el  $R_3PbX$  i el  $R_2PbX_2$ . El tetrametil de plom i el tetraetil de plom són els compostos més destacats dintre d'aquest grup i es feien industrialment per a l'addició al petroli.

## A.2.CICLES BIOGEOQUÍMICS: TRANSPORT I MOBILITZACIÓ

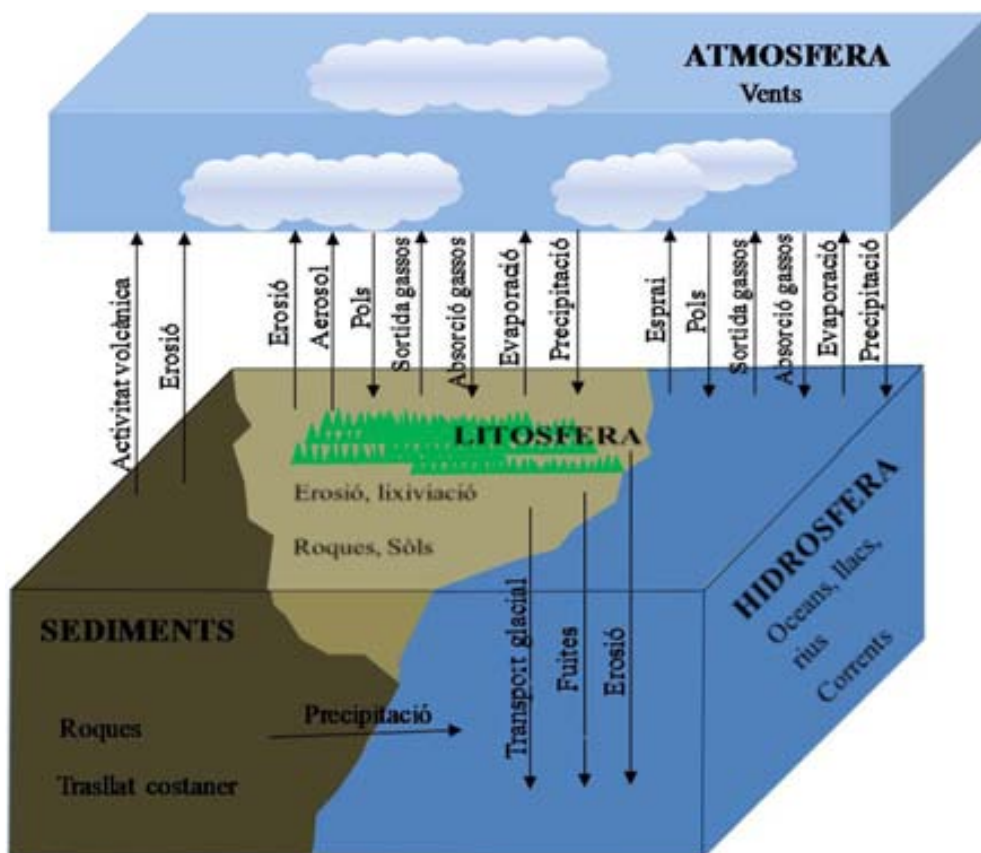
Els metalls pesants formen part de l'escorça terrestre com a constituents naturals. Aquests es distribueixen per l'atmosfera, la hidrosfera, la litosfera i la biosfera a través dels cicles biogeoquímics. El cicle dels elements, dintre

<sup>2</sup> Elwood, P.C.; Morton M.; St Leger, A.S.; *Lancet*, **1976**, 1, 590.

i entre aquestes esferes, és el resultat de diversos materials i d'energies d'interacció. Les fonts d'energia són la radiació solar (ultra violeta, visible i infraroja), la mecànica (cinètica i potencial), la química i l'energia tèrmica de la terra. Així, els elements es poden alliberar i recombinar de diferents maneres. A la figura A.3. es mostra el transport dels metalls a través del món físic. Tal i com es pot veure, hi ha múltiples processos per al transport d'un medi a un altre. Cal comentar que els sediments estant inclosos al gràfic ja que són les majors fonts per a l'expansió dels metalls en l'atmosfera i en la biosfera.

Cada esfera de la terra conté una font d'elements traça. Aquesta font consta de dues parts: una que interacciona amb la biosfera (font activa) i una altra que no interacciona amb la biosfera (font inactiva). En general, les emissions a l'atmosfera són considerades les més importants ja que aquesta és, probablement, la principal via de transport dels metalls pesants seguit per la hidrosfera.

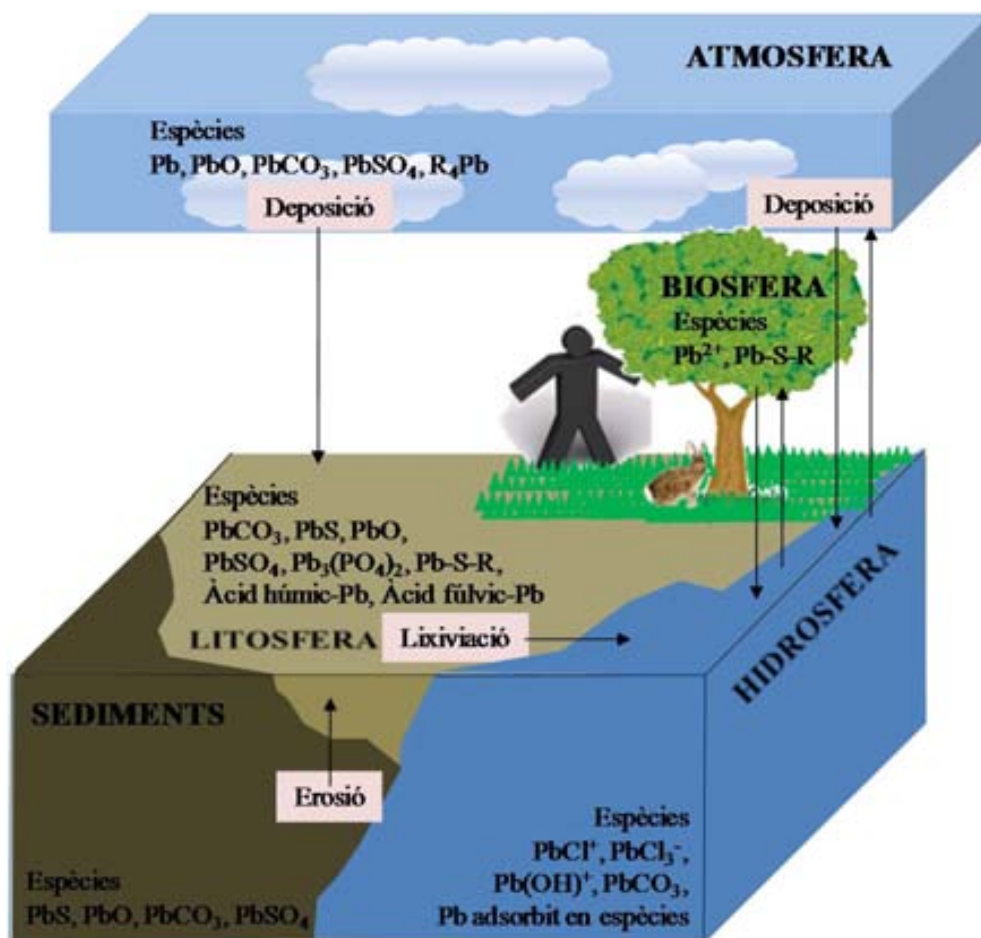
Un dels principal mecanisme dels cicles biogeoquímics dels materials és l'erosió, ja sigui física o química. Aquesta allibera quantitats significatives dels elements lligats a les roques. Els factors més importants en l'erosió química són l'aigua i la seva composició química (el pH, la temperatura, la reactivitat de les espècies amb el  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  (carbonatació), la hidròlisis, la solubilitat i les propietats redox de les espècies). Els metalls pesants dels minerals originals poden ser alliberats per factors de solubilitat i per l'estabilitat termodinàmica dels materials erosionats.



**Figura A.3.**  
Transport de materials  
dintre del món físic.

El moviment dels materials entre les piscines s'anomena flux i en la majoria de situacions naturals els sistemes estan en estat estacionari. No obstant, les entrades antropogèniques, superiors a les aportacions endogèniques, distorsionen aquest equilibri. Les emissions degudes a l'acció humana solen estar localitzades en certes àrees, especialment en àrees urbanes i industrials.

En el cas del plom, la piscina més gran pel que fa al transport d'aquest és l'atmosfera, tot i que aquesta concentració sigui inferior que en la litosfera. A la figura A.4. es mostra el cicle biogeoquímic per a les emissions antropogèniques de plom. En aquesta figura es considera que les emissions externes a l'atmosfera provenen de la crema de carbó i petroli, de l'erosió de la pintura, de les fonderies de plom i de fonderies no ferroses. Pel a la litosfera i a la hidrosfera es considera que les principals emissions antropogèniques provenen del depòsit d'aerosols i de la pintura.



**Figura A.4.**  
Cicle biogeoquímic del plom per a les emissions antropogèniques.

### A.3. COMPARACIÓ DE LA CONCENTRACIÓ DE PLOM NATURAL I L'ACTUAL

Una raó important per a conèixer les concentracions naturals dels elements és obtenir un punt de referència per estimar el grau de pol·lució. No obstant, la concentració natural és difícil d'obtenir perquè probablement ja no existeix. Per tant, és necessari estimar aquestes concentracions per altres mètodes com poden ser la mesures en àrees remotes (l'Antàrtica i l'Àrtic), les mesures en un nivell de sedimentació previ d'on es considera que va començar la contaminació antropogènica o la mesura en materials que existissin abans de la industrialització. A la taula A.1. hi ha l'estimació de la concentració de plom en temps remots, és a dir, abans no comences la contaminació antropogènica.

Aire (pg/m <sup>3</sup> )	6-100	Sediments aigua dolça (µg/g)	4-50	Animals (ng/g)	1-12	Cabell (µg/g)	1.2
Gel/neu (pg/g)	1-2	Sediments oceans (µg/g)	10-12	Sang (µg/dL)	0.83-5.2	Plantes (µg/g)	0.005
Roques (µg/g)	12-40	Aigua dolça (ng/L)	5-50	Òssos (µg/g)	0.5-2	Dents (µg/g)	< 1-5
Sòls (µg/g)	12-20	Aigua oceans (ng/L)	1-5	Peix (ng/g)	0.3-0.4		

**Taula A.1.**  
Estimació de la concentració de plom en temps remots.

Per tal de veure el grau de contaminació per plom existent en l'actualitat només fa falta observar la legislació europea 98/83/CE en matèria de qualitat de l'aigua de consum (§ 3). Aquesta legislació es considera restrictiva pel que fa als nivells de concentració del contaminat i estableix una concentració màxima de 10 µg/L de plom. Aquesta concentració és molt superior als 5-50 ng/L estimats com a concentració natural.

Pel que fa als nivells de plom en sang, aquests es solen mesurar en població infantil degut al riscs que comporta per aquesta població la intoxicació amb plom (§ A.5.2). Segons organismes de prestigi internacional, com la Organització Mundial de la Salut (OMS) o la *Center for Disease Control and Prevention* (CDC), els límits tolerables de plom en sang en menors de 15 anys són 15 i 10 µg/dL respectivament.<sup>3</sup> Aquests nivells ja estan molt per sobre del que es considera com a concentració natural. Un exemple d'alts nivell de plom en sang en població infantil (25 µg/dL) els trobem en Astúries degut a les característiques de l'aigua (toves i pH baix) i a la utilització de canonades de plom.<sup>4,5</sup> Un altre exemple d'alts nivells de plom en sang els trobem en el cas tractar en el capítol 4. En aquest cas, un 80% de població infantil superava els límits tolerables (un 44.8% tenia més de 20 µg/dL)<sup>6</sup>.

<sup>3</sup> Calderón L.; Móra Z.; Gómez, N.; *et al.*; *VITAL Academia Biomédica Digital*, **2006**, 29.

<sup>4</sup> Loza C.; *Bol. Pediatr.*, **2000**, 40, 27.

<sup>5</sup> Rodríguez V.; Cañada A.; Molejón A.; *et al.*; Plomo en el agua potable de consumo y test de screening de plumbemia en niños de Asturias; Servicio de Salud Pública, consejería de Servicios Sociales del Principado de Asturias, **1996**.

<sup>6</sup> Met-Mex Peñoles S.A.; Acciones y resultados de once años trabajando en conjunto: Autoridades, Comunidad y Empresa, **2009**.

L'aire tampoc s'escapa de la pol·lució per plom. Aquesta contaminació es pot exemplificar en una ciutat mitjana, com Saragossa al maig del 2002. En aquesta moment, tot i que ja estava prohibit la utilització de benzines amb plom (legislació 98/70/EC), la concentració mesurada fou de 116 ng/m,<sup>3,7</sup> molt per sobre de la concentració considerada com a natural. Situacions de major risc es dona en zones mineres o on hi ha foneries.

Pel què fa als nivells de plom en sòls, en l'actualitat és possible trobar concentracions superiors a 4000 µg/g en zones urbanes, un cop més, molt superior a la concentració estimada com a natural. Aquestes concentracions tan elevades es poden trobar habitualment en zones mineres o prop de les foneries. Afortunadament, degut a un major control de les emissions s'està limitant la contaminació del sòl. No obstant, degut a la gran persistència del plom en el sòl (probablement és el metall pesant menys mòbil de tots), encara avui en dia es pot trobar la seva presència en les capes superficials dels sòls que van ser contaminades en el segle IV abans de Crist.

### A.3.1. El plom en el sòl com a marcador històric

Degut a l'elevada persistència del plom en el sòl (entre 800 i 6000 anys), la història de la contaminació per aquest metall ha pogut ser reconstruïda gràcies als anàlisis dels histosòls i relacionada amb diferents èpoques històriques.<sup>8</sup>

Tal i com es pot veure en la figura A.5., els seus màxims continguts corresponen en determinats períodes prehistòrics i històrics.

La primera contaminació es detecta en mostres en una antiguitat d'uns 2700 anys i correspon a l'edat del bronze.

El segon període de contaminació per plom correspon amb la frenètica activitat minera que va portar a terme l'Imperi Romà a la península Ibèrica

---

<sup>7</sup> De la Cruz M.T.; Laborda F.; Callen M.S.; *et al.*; *Journal of Environmental Monitoring*, **2009**, 11, 2052.

<sup>8</sup> Martínez Cortizas A.; Novoa Muñoz J.C.; Pontevedra Pombal X.; *et al.*; Paleocontaminación. Evidencias de contaminación atmosférica antrópica en Galicia durante los últimos 4000 años. Dpto. edafología y química agrícola, Universidad de Santiago de Compostela, **1997**.

fa aproximadament uns 2000 anys. En aquest període la producció de Pb a Iberia representava el 40% del mundial. Amb la caiguda d'aquest Imperi també ho va fer la contaminació del plom i va tornar a incrementar-se amb l'arribada a la península dels pobles germànics com els Visigots (segle VI).

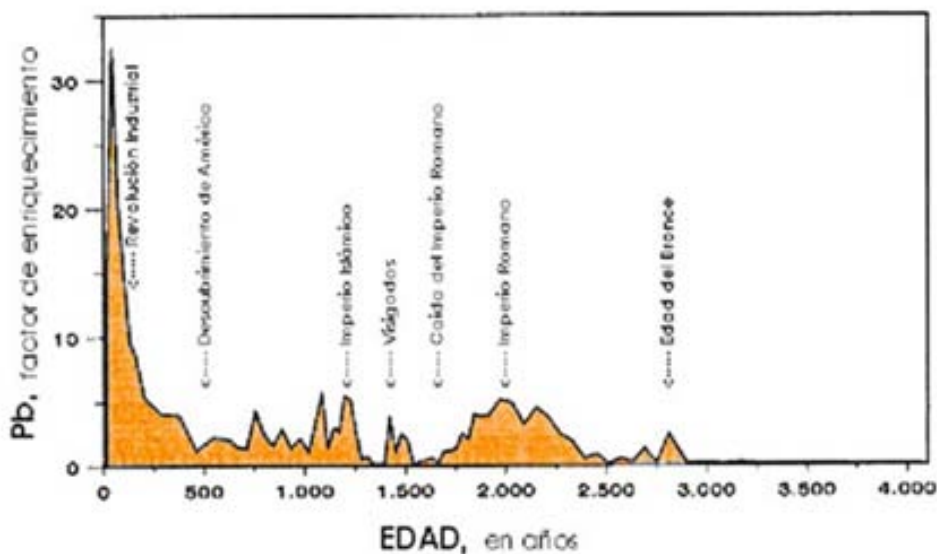
Durant la conquesta de la península per l'Islam va haver una caiguda dràstica dels continguts de Pb. Amb l'establiment del domini àrab en el sud i dels Cristians al nord, es va propiciar el desenvolupament de les civilitzacions, que coincideix amb nivells màxims que es troben entre el segle IX i el XI.

Degut a les diverses guerres de l'Edat Mitja condueixen al segle XIV a un col·lapse sociopolític i econòmic que porten a una disminució de la concentració del plom en el sòl. Finalment, les reserves mineres de la Península queden exhaustes en el segle XV coincidint amb el descobriment del Nou Món.

La Revolució Metal·lúrgica i Industrial dels segles XVIII i XIX incorpora abundants materials que provoquen un increment marcat del Pb en els sòls representat per la intensa contaminació resultant.

Finalment, la indústria basada en el petroli del segle XX està representat per acumulacions 35 vegades superiors que les trobades en condicions no contaminants corresponent a períodes prehistòrics de l'Edat de Pedra. Recentment, la implantació de la gasolina sense plom i la substitució de canonades de Pb per altres de PVC queda reflectida per un dràstic decreixement de la contaminació d'aquest en el sòl.





**Figura A.5.**  
Evolució històrica de la concentració de plom en un sòl de Galícia.<sup>1</sup>

El plom, un cop entra en el medi, segueix els processos biogeoquímics (veure figura A.3 i A.4). La toxicitat d'un agent contaminat no només depèn de si mateix, sinó que també de les característiques del sòl on es troba.

#### A.4. FACTORS QUE INFLUENCIEN EN L'ACUMULACIÓ I BIOACCESSIBILITAT DELS METALLS EN SÒLS

La sensibilitat del sòl a l'agressió dels agents contaminants serà diferent dependent d'una sèrie de característiques edàfiques.<sup>9</sup>

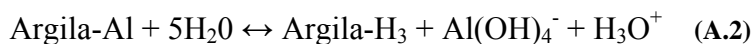
##### ▪ pH

L'adsorció dels metalls pesants està fortament condicionada pel pH del sòl i, per tant, també la seva solubilitat. El pH d'un sòl pot estar influenciat tant pels cations adsorbits a les argiles com pel clima de la regió.

Els cations adsorbits a les argiles poden donar lloc a sòls amb diferent pH. Per exemple, el predomini d'ions com el Ca, Mg, Na i K (típics de sòls àrids) tendeixen a augmentar el pH del sòl (veure A.1). Mentre l'abundància

<sup>9</sup> Fergusson J. E.; *Chemistry, environmental impact and health effects*, Pergamon Press (1991).

d'altres metalls en el sòl, com Al i Fe, tendeix a disminuir el pH d'aquest (veure A.2).



Pel que fa al clima, els sòls àcids estan associats a climes humits (veure B.3).



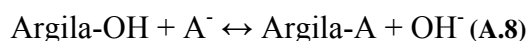
### ▪ Capacitat d'intercanvi catiònic (CIC)

El CIC és l'habilitat de mantenir i intercanviar ions. La matèria orgànica i les argiles són materials intercanviadors d'ions molt efectius. El motiu pel qual les argiles tenen aquesta capacitat es degut a la gran àrea superficial d'aquestes. Les reaccions següents (veure A.4-A.7) resumeixen les formes en què les argiles i els àcids orgànics actuen com a intercanviadors catiònics.



La força d'adsorció dels cations a les argiles és un reflex de la càrrega dels ions. Així, i en general, la força d'adsorció segueix l'ordre  $\text{M}^{3+} > \text{M}^{2+} > \text{M}^+$ . Alguns cops, per als cations amb la mateixa càrrega l'ordre és l'invers al què s'espera en base del radi iònic (menor radi, major adsorció). Aquest fet és degut a què el radi que marca la força d'adsorció és el de l'ió hidratat (generalment més gran per als cations més petits) i no el del catió lliure.

La capacitat d'intercanvi aniónic de les argiles no és tant significant com el catiònic, però és important per als metalls pesants que existeixen en forma aniónica en els sòl, com per exemple, l'arsenat i el selenat. L'intercanvi iònic té lloc seguint la reacció A.8:



D'altra banda, sòls arenosos no tenen aquesta capacitat de fixació dels metalls pesants. Llavors, aquests passen ràpidament al subsòl i poden contaminar els nivells freàtics.

### ▪ **Condicions redox**

El potencial d'oxidació-reducció és el responsable de què el metall es trobi en el seu estat oxidat o reduït. Els diagrames  $E_h$ -pH s'utilitzen per a mostrar l'estabilitat dels metalls pesants front a un canvi en les condicions ambientals.

Aquestes variacions ambientals poden produir un canvi directe en la valència de certs metalls. Així, per exemple, en condicions reductores el  $Fe^{3+}$  es transforma a  $Fe^{2+}$ , on els ions reduïts són molt més solubles.

Al mateix temps, les condicions redox poden afectar indirectament en la mobilitat dels metalls. Molts metalls estan associats o adsorbits a hidròxids de Fe i Mn. Aquests no són estables a  $E_h$  baixos (condicions reductores) i es converteixen en  $FeS$  o  $FeCO_3$ , depenent de les condicions químiques. Quan això té lloc, els metalls que estaven associats amb els hidròxids de Fe i Mn, en principi poc biodisponible, es mobilitzen.

D'altra banda, quan els sòls i els sediments contenen quantitats significants de pirita ( $FeS$ ) i es produeix un augment del  $E_h$  (creació de condicions més oxidants) el  $S^{2-}$  s'oxida a  $SO_4^{2-}$ , alliberant quantitats de  $H_2SO_4$ . Llavors, el sòl es pot acidificar fortament i els metalls es fan molt solubles.

A la taula A.2. es mostra la mobilitat relativa dels metalls pesants i dels elements associats en funció de les condicions de pH i E<sub>h</sub>.

Mobilitat	Oxidant	Àcid	Neutre i alcalí	Reductor
<b>Alta</b>	Zn	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au		
<b>Mitjana</b>	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd	Cd	Cd	
<b>Baixa</b>	Pb	Pb	Pb	
<b>Molt baixa</b>	Fe, Mn, Al, Sn, Pt, Cr, Zr	Al, Sn, Pt, Cr	Al, Sn, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, Cd, Pb

**Taula A.2.**  
Mobilitat relativa dels metalls pesants en funció de les condicions de pH i E<sub>h</sub>.

## ▪ Matèria Orgànica

La matèria orgànica reacciona amb els metalls formant complexos de canvi i quelats.

La matèria orgànica pot adsorbir tant fortament alguns metalls, com és el cas de Cu, que poden quedar en posició no disponible per a les plantes. Per això, algunes plantes de sòls orgànics presenten una certa carència d'elements com el Cu. El Pb i el Zn formen quelats solubles molt estables.

La complexació de la matèria orgànica del sòl és un dels processos que governa la solubilitat i la bioassimilació dels metalls pesants. La toxicitat d'aquests es potència en gran mesura per la seva forta tendència a formar complexos organometàl·lics. Aquests complexos augmenten la seva solubilitat i faciliten la seva biodisponibilitat i dispersió. A més, l'estabilitat i la no degradació d'aquest complexos pels microorganismes incrementa la persistència de la toxicitat.

L'estabilitat dels complexos formats tendeix a seguir la seqüència: Cu > Fe > Mn o Co > Zn.

### ▪ Òxids i hidròxids de Fe, Mn

Aquests òxids i hidròxids juguen un paper important en la retenció dels metalls pesants, ja que tenen una alta capacitat de fixar els metalls pesants i immobilitzar-los. A més, aquests compostos es presenten finament disseminats en la massa del sòl pel que són molt actiu. Els sòls amb alt contingut de Fe i Mn tenen una gran capacitat d'absorbir metalls divalents, especialment el Cu, Pb i en menor grau Zn, Co, Cr, Mo i Ni.

### ▪ Carbonats

La presència moderada de carbonats (5-20%) garanteix el manteniment de valors alts de pH (pH >6.5). Aquest fet redueix de forma considerable la biodisponibilitat dels metalls pesants, ja que en medis neutres o bàsics existeix una tendència a formar òxids i hidròxids. No obstant, al bloquejar-se els centres actius de la superfície del sòl pel ions Ca es minimitza la CIC del sòl.

### ▪ Salinitat

L'augment de la salinitat mobilitza els metalls tòxics, alterant l'equilibri de l'intercanvi iònic i augmentant la complexació soluble. També pot reduir l'activitat microbiana.

### ▪ Conductivitat elèctrica

La mesura de la conductivitat elèctrica permet conèixer de manera orientativa el contingut de sals dissoltes presents en el sòl. Així, valors de conductivitat elevats poden afavorir la complexació de metalls, ja que l'elevat contingut salí i, per tant, d'anions complexants, beneficia la mobilització dels metalls al solubilitzar-se.<sup>10</sup>

En definitiva, el tipus de sòls i les condicions ambientals influenciaran en la disponibilitat relativa dels metalls per les plantes i, per tant, la incorporació en els organismes.

---

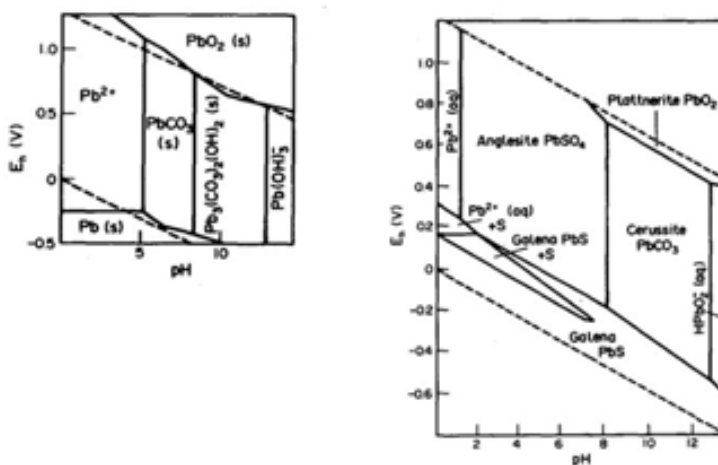
<sup>10</sup> Pérez González, G.; Disponibilitat de metalls tòxics en llocs contaminats. Tesi doctoral (2005).

### A.4.1. Espècies, fraccionament i biodisponibilitat del plom en sòls

La meteorització de la principal mena de plom, el PbS, produeix PbSO<sub>4</sub>, tot alliberant el plom retintut. L'alliberació d'aquest involucra un gran nombre de processos químics, com ara l'adsorció en argiles, en matèria orgànica i en òxids de Fe/Mn, la precipitació del compost insoluble i la coordinació tant a lligants orgànics com inorgànics.

Alguns dels compostos insolubles de plom són Pb(OH)<sub>2</sub>, PbCO<sub>3</sub>, PbS, PbSO<sub>4</sub>, PbO, PbO·PbSO<sub>4</sub>, Pb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Pb<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH). Aquestes espècies depenen del pH del sòl, la font de plom (natural o antropogènica), de les espècies aniòniques presents i de les condicions redox. Els compostos de plom que provenien de les emissions de cotxes PbBrCl, PbBrOH, (PbO)<sub>2</sub>·PbBr<sub>2</sub>, són ràpidament convertides en el sòl a alguns dels compostos mencionats abans. La insolubilitat dels compostos, la seva quantitat relativa en el sòl i el pH regularan la seva concentració en el sòl-aigua. Això pot estar determinat pels diagrames de distribució Pb/OH i els diagrames E<sub>h</sub>-pH. En sòls salins també és possible la formació de clorocomplexos de plom.

Un exemple interessant el representa el diagrama E<sub>h</sub>-pH per a Pb (veure figura A.6.). La fase estable dominant és PbCO<sub>3</sub>, que es fa més inestable si les condicions ambientals són àcides. El PbCO<sub>3</sub> té un elevat producte de solubilitat i quant aquest mineral es troba en aigües superficials s'observa concentracions altes de Pb. D'un altra banda, quan el sofre és abundant es formen complexos indicats en el diagrama de la dreta. Sota condicions reductores (baix E<sub>h</sub>) el PbS és la fase estable. El sulfur de plom es forma en estuaris i en medis marins on els sulfats es redueixen a sulfurs que reaccionen amb el plom per a formar el sulfur de plom (insoluble). Per tant, condicions ambientals que provoquen un augment del potencial redox, podria originar la inestabilitat del sulfur de plom, amb la pujada de la concentració de plom dissolt.<sup>10</sup>



**Figura A.6.**  
 Esquerra: diagrama  $E_h$ -pH per al sistema Pb-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. Dreta:  $E_h$ -pH per alguns minerals i espècies de plom.<sup>3</sup>

L'especiació de plom es determina per procediments d'extracció seqüencial i suggereix que el plom es troba lligat bàsicament a òxids de Fe/Mn/Al, argiles i matèria orgànica i en menor grau a carbonats i a les fraccions intercanviables. No obstant, la proporció pot variar considerablement d'estudi en estudi com també varia amb la distància al focus d'emissió.

Com per a l'arsènic i el mercuri, el plom en el sòl pot ser biometilat produint compostos tòxics i volàtils com el (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Pb i (CH<sub>3</sub>)<sub>4-n</sub>Pb<sup>n+</sup>. Aquesta reacció també inclou l'oxidació del metall. El plom limita l'activitat enzimàtica de la microbiota i com a resultat, el material orgànic, que ja estat completament descompost, tendeix a acumular-se en el sòl.<sup>1</sup>

## A.5. EL PLOM EN ELS ÉSSERS HUMANS

La concentració de plom que es troba en els éssers humans és molt variable i depèn majoritàriament de la distància a la font d'emissió i del grau de contaminació del menjar que s'ingereix.

La mesura de la concentració de metalls pesants en el cos humà es pot realitzar tant en mostres *post mortem* com *avant mortem*. Les primeres mostres poden ser de qualsevol part del cos, però les principals seccions que normalment s'analitzen són aquelles on el plom s'acumula (els ronyons, el fetge, el cor, els múscles, el cervell, els pulmons, els ossos i el pàncrees). Les mostres *avant mortem* poden ser d'orina, de deposicions fecals, de saliva, de suor, de llet materna, d'ungles, de sang, de dents i de cabells, sent aquests tres últimes mostres les més habitualment emprades per a la mesura de la concentració de plom en els éssers humans.<sup>1</sup>

Pel que fa a la concentració de plom en sang, aquesta fluctua amb el temps i només dóna informació de l'exposició recent. Això representa un problema quan es vol relacionar els nivells de plom en sang, que és una mesura transitòria, al funcionament neurofisiològic en nens, els quals s'han desenvolupant durant un llarg període de temps.

D'altra banda, la mesura del plom en les dents soluciona aquest problema ja que proporciona una informació històrica de la ingesta de plom. No obstant, el plom en les dents no està homogèniament distribuït i, per tant, és difícil saber quina dent i quina part d'aquesta analitzar.

Encara resulta més difícil analitzar i interpretar els resultats de la concentració de plom en els cabells ja que els resultats depenen de quina part del cap prové el cabell i de la distància a l'arrel.

Tot i que cadascuna de les mostres *avant mortem* habitualment analitzades tenen les seves deficiències i dificultats, la major part del treball es realitza en mostres de sang i normalment s'interpreten els resultats en funció de la distància respecte a la font de plom.<sup>11</sup>

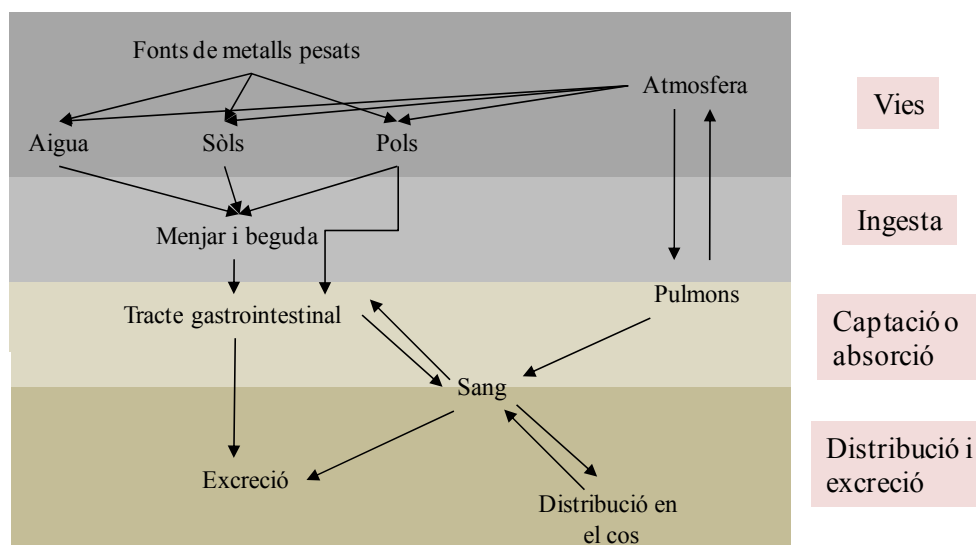
### **A.5.1. La captació de metalls pesants pels éssers humans**

El plom pot entrar en el cos humà procedent principalment de quatre vies (el menjar, la beguda, l'aire i la pols). Un cop aquest metall ha estat ingerit i/o captat pels éssers humans, aquest passa al flux sanguini on es distribueix pel cos i s'excreta. Un diagrama simplificat d'aquest procés es mostra a la figura A.7.

---

<sup>11</sup> Albalak R.; Hart-McElroy R.; Noonan G.; *et al.*; *Archives of Environmental Health*, **2003**, 58, 172.





**Figura A.7.** Diagrama de captació dels metalls pesants pels éssers humans.

Hi ha tres modes principals de captació de materials externs pels éssers humans: la ingestió de menjar i aigua, la inhalació de l'aire i la transferència a través de la pell.<sup>1</sup> Altres vies de captació minoritàries són la intravenosa, la intramuscular i la vaginal.<sup>12</sup> A continuació s'explica breument les principals característiques de captació de metalls pesants, i en especial de plom.

### ▪ Ingestió

El plom que s'ingereix pot provenir del menjar, de la beguda i de la pols. El grau d'absorció del plom en el tracte intestinal vindrà marcat per on es trobi el metall.

El menjar es digereix a l'estómac per enzims hidrolitzants que produeixen petites molècules que són absorbibles. Per ajudar a aquesta digestió, en l'estómac hi ha àcid clorhídric. Aquest és responsable del pH àcid de l'estómac (pH 1-3) i en presència de metalls pesants pot fer que aquests esdevinguin catiónics o aniònics (per exemple anions clorocomplexos). Un cop el material ha estat digerit es mou a través del duodè i de l'intestí petit (pH 6-7) on es poden adsorbir a les parets i passar al flux sanguini.

La font d'ingesta més important de plom, tant per adults com per als nens, és el menjar. Afortunadament, aquesta ingesta està disminuint degut a la

<sup>12</sup> Fonseca O.; *Desarrollo de un analizador para la determinación del ión plom en muestras mediambientales*. Tesis Doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, 2003.

reducció de les llaunes amb soldadures de plom i a l'eliminació del plom de petroli (fa disminuir la pols en el menjar). Pel que fa al grau d'assimilació, aquesta és superior en l'aigua que en el menjar sòlid. D'aquí que controlar i limitar la presència d'aquest metall en aigua, bàsicament degut a les canonades de plom que es feien servir fins fa relativament pocs anys, esdevingui important (§ 3).

Finalment, la pols també pot ser una font d'ingesta significant, sobretot per als nens. La pols s'acumula en les mans dels nens i, com tenen tendència a posar-se les mans a la boca, la ingesta s'incrementa per aquesta via. L'absorció d'aquesta pols en el tracte intestinal és molt superior que l'absorció del plom provinent del menjar. Aquest fet és degut a que al pH dels fluids de l'estómac i amb presència de HCl l'extracció del plom present en la pols està al voltant del 80-95%. Així, aquesta gran absorció del plom present en la pols explicaria els nivells tant elevats de plom en sang en nens que viuen prop de fonts d'emissió de plom (§ 4).

Un cop el plom està en l'organisme pot circular i depositar-se en qualsevol òrgan. Part d'aquest plom també es pot eliminar per l'orina, la femta i la suor.

Finalment, comentar que la captació del plom via digestió es pot veure's afavorida per algunes circumstàncies com ara el dejuni o la falta de ferro i calci en la dieta.

### ▪ **Inhalació**

La inhalació és una altra via de captació de metalls pesants. Avaluar el grau d'absorció de metalls pesants a través del sistema respiratori és complex ja que intervenen molts processos.

El primer procés és la inhalació de l'aire que conté l'aerosol del metall pesant. La quantitat inhalada depèn del les respiracions per minut i del volum respirat per dia.

El segon procés és la quantitat d'aerosol que es deposita als pulmons. Aquesta depèn de la mida, de la forma i de la càrrega de les partícules. Així, algunes partícules penetren dins del sistema pulmonar mentre que altres es depositen prop del punt d'entrada. En general, les partícules de més de 2 µm es queden retingudes en els mocs de la part alta del sistema respiratori i

s'eliminen per activitat ciliar en la boca o per via de la glotis i l'estómac. Les partícules entre 0.1 –2 µm poden moure's fins arribar al sistema pulmonar i alveolar i, eventualment, es poden absorbir dintre del flux sanguini. Finalment, les partícules de < 0.01 µm poden penetrar dins dels pulmons però es poden eliminar per exhalació. Així que, partícules més petites, les més fàcilment transportables pel vent, són les que més danys poden causar a priori. D'aquí, la importància de mesurar la concentració de plom en partícules amb diferent dimensions de partícula (§ 4).

El tercer i últim procés és l'absorció dels materials depositats en el flux sanguini. Aquest procés és més eficient que el procés d'absorció en el tracte intestinal. Es calcula que en els pulmons es deposita entre un 30 i 85% de plom procedent de l'aerosol inhalat. D'aquest plom depositat, entre un 40-100% s'absorbeix al flux sanguini. Aquest grau d'absorció depèn de la mida de la partícula i sembla que les partícules petites s'absorbeixen gairebé un 100%.

En les persones fumadores una font addicional d'aerosol de plom és el fum dels cigarrets

La captació de plom per inhalació es major en adults que en nens ja que els primers inhalen major quantitat d'aire.

#### ▪ Absorció de metalls pesants per la pell

La pell també és una ruta per la qual els elements poden entrar al cos. La pell és eficient per a excloure aigua, partícules, espècies iòniques inorgàniques i materials d'alt pes molecular però no repèl substàncies liposolubles. La pell és, per tant, susceptible a l'absorció de compostos organometàl·lics i compostos solubles en alguns dissolvents orgànics.

Els compostos d'alquil de plom s'absorbeixen a través de la pell, per tant, la neteja de la pell amb productes de petroli que contenen derivats d'aquest són perillosos. És probable que els compostos inorgànics també s'absorbeixin per la pell però no està clar si aquests arriben a la sang o són excretats per la suor o la saliva.

Un cop el plom ha estat captat pels éssers humans aquest es distribueix pel cos produint efectes nocius per a la salut. El grau d'afectació vindrà marcat pel grau d'exposició i per l'edat dels afectats sent, de forma general, més sever en nens i dones embarassades

### **A.5.2. La toxicitat del plom per als éssers humans**

Un material tòxic és una substància que té efectes adversos en la salut. Moltes substàncies químiques poden ser classificades com a tòxiques però unes ho són més que unes altres. El nivell de toxicitat d'una substància està relacionat amb la quantitat que causa efectes adversos i del tipus d'efecte que produeix.

Els efectes tòxics d'un element es mesuren per la relació entre la dosi i l'evidència d'efectes adversos. Pel que fa a les dosis, aquestes poden ser agudes o cròniques. Les dosis agudes són una gran quantitat de material tòxic que produeix un començament ràpid dels efectes que normalment són intensos i poden causar la mort. Les dosis cròniques, que són les més comuns, solen ser d'una quantitat inferior però continuades al llarg d'un llarg període de temps. En aquest cas, els símptomes dels efectes adversos comencen gradualment.

Els metalls pesants són espècies altament tòxiques que es poden acumular en els òrgans vitals i/o poden interaccionar amb els sulfurs continguts en els enzims i en les proteïnes. La població més sensible a aquesta contaminació són els infants (per exemple: major risc de sofrir danys en el sistema nerviós central pel  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  i pel plom) i les dones grans (per exemple: major risc de sofrir danys en els ossos a conseqüència dels Cd).

D'altra banda, els òrgans crítics afectats pels metalls pesants varia de metall a metall. Per exemple, els òrgans afectats pel  $\text{Cd}^{2+}$  i  $\text{Hg}^{2+}$  és el ronyó, per al  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  és el cervell, per al plom el sistema hematològic o el cervell. El As no afecta a un òrgan específic però sí a la pell.

En el cas concret del plom, aquest produeix dos tipus diferents d'efectes tòxics sobre els éssers humans: els fisiològics i els neurològics.

### ▪ Toxicitat fisiològica del plom

Una de les principals característiques del plom és que inhibeix la biosíntesi de l'hem (component fèrric de la porfirina de l'hemoglobina) en cinc punts de la ruta sintètica.<sup>1</sup> Així, un dels primers símptoma d'enverinament crònic que s'observen és l'anèmia. Altres símptoma que també es poden presentar són fatiga, mals de caps i abdominals, vòmits, pal·lidesa, enrampades musculars, irritabilitat i falta de coordinació muscular. El plom també produeix l'enfermetat de saturnisme caracteritzada per l'acumulació en els óssos, el renyo i el sistema nerviós.<sup>13</sup>

Inicialment, el plom es concentra al fetge i d'aquí passa a acumular-se als óssos i a les dents. És important destacar que la major part del plom que roman al cos s'emmagatzema als óssos, ja que és químicament similar al calci. Quan el plom es troba en aquests depòsits no s'han associat efectes nocius per la salut. No obstant, aquest plom es pot remobilitzar sota algunes circumstàncies, com per exemple en èpoques de deficiència o major necessitat de calci (l'embaràs, la lactància i l'osteoporosi senil). Un cop remobilitzat dels óssos entra al torrent sanguini on tornar a ser potencialment tòxic per als teixits.

Pel que fa a l'acumulació del plom en el renyo pot causar la fallida renal en els casos més greus d'intoxicació (població ocupacionalment exposada, o que han consumit grans quantitats de plom de fonts insospitades).

El plom també afecta al sistema reproductor causant esterilitat. En dones embarassades la presència d'aquest incrementa el risc d'hipertensió i de d'efectes de naixements. El plom també està implicat en el síndrome de mort sobtada del nadons.

---

<sup>13</sup> Magnus Francis, B.; *Toxic Substances in the Environment*; John Wiley and Sons, New York, 1994.

Els efectes del plom a diferents concentracions d'aquest en sang es mostren en la taula A.3.

Plom en sang (µg/dL)	Efecte
4 – 6	Inhibició ALAD
15	Elevació d'eritròcits de porfirina en sang
20 - 25	Anomalies cromosòmiques
30	Toxicitat per al fetus
30 – 40	Reducció fertilitat femenina
30 - 40	Alteració espermatogènesis en els homes
40	Reducció conduccions nervioses perifèriques
40	Reducció de la síntesi de l'hemoglobina
50	Deficiències renals
>50	Anèmia
50 – 60	Neuropatia perifèrica
100 - 120	Encefalopatia

**Taula A.3.**  
Efectes del plom a diferents concentracions en la salut.

No hi ha evidències disponibles que el plom sigui carcinogen o teratogènic, però sí altres com en Ni, Mo, Cr i Co.<sup>14</sup>

A més, el plom competeix amb altres metalls en el cos i pot produir deficiències aparents en els elements essencials (veure taula A.4.).

Element	Efecte del plom
<b>Fe</b>	El plom competeix pel ferro en els intestins i inhibeix la incorporació del ferro a la protoporfirina IX, produint deficiències de ferro i anèmia.
<b>Ca</b>	El plom incrementa la deficiència de calci però el calci pot alleugerar la toxicitat del plom, per aquesta raó es demana als treballadors de plom que beguin llet.
<b>Zn</b>	El plom interfereix amb els enzims de zinc. L'addició de Zn també pot alleugerar els efectes del plom.
<b>Cu</b>	El plom incrementa la deficiència de coure.

**Taula A.4.**  
Competència del plom amb altres metalls en el cos.

### ▪ Neurotoxicitat del plom

L'acumulació de plom en el cervell dona lloc a deficiències neurològiques. En les situacions més severes d'intoxicació produeix inquietud, hiperactivitat i debilitació de la memòria que pot produir tant el coma com la mort.

<sup>14</sup> Lavilla I.; Costas M.; San Miguel P.; *Biometals*, 2009, 22, 863.

A més, la inhibició de la biosíntesi de l'hemo també influència l'activitat d'algunes enzimes com per exemple el triptòfan (regula els nivells de serotonina al cervell).

La majoria dels metalls pesants (Hg, As) tenen efectes neurotòxics, tant en el sistema nerviós perifèric com en el sistema nerviós central. En el cas del plom afecta als nens i als adults, principalment a concentracions elevades. S'han realitzats molts d'esforços per investigar si exposicions a baixes concentracions de plom provoquen deficiències neurofisiològiques en els nens. El pes de les evidències senyala alguns defectes en la intel·ligència, causant retard mental i alteracions en les funcions cognitives i en el comportament. Alguns càlculs indiquen que cada increment de 10 µg/dL en sang comporta una reducció d'entre 1 i 5 punts en el coeficient intel·lectual del nen exposat.<sup>15</sup> Tot i que el plom no és tant perillós com el mercuri, hi ha altres raons perquè el plom és més perillós per a la població. Aquests són la major producció i l'ampli ús d'aquest metall.

#### ▪ **Tractaments per a l'enverinament per plom**

Degut a l'alta incidència d'enverinament en els treballadors de la indústria de plom i, en general, d'enverinament accidental en la població, s'han desenvolupat mètodes per a eliminar el plom del sistema humà. El principal mètode és l'addició d'un reactiu al flux sanguini, de forma intravenosa o subcutània, el qual complexa el plom i l'elimina del cos. Exemples d'aquest reactius són el CaNa<sub>2</sub>EDTA, el 2,3-dimercaptopropanol i la D-penicilamina. En la majoria de situacions és necessari seguir diversos tractaments ja que la remobilització del plom dels teixits emmagatzemats, com per exemple el ossos, produeix un altre cop toxicitat.

Altres estratègies que es segueixen per a disminuir l'absorció del plom és la ingesta de dietes riques en calci i ferro.

---

<sup>15</sup> Goyer, R.A.; *Environmental Health Perspective*, **1996**, 104(10), 1050.

# Annex B: Components d'un $\mu$ -TAS

Aquest annex pretén proporcionar una idea de l'estat de l'art i alguns exemples de mecanismes de funcionament dels diferents components que idealment hauria d'incloure un  $\mu$ -TAS.

## B.1. PLATAFORMES MICROFLUÍDIQUES

Les plataformes microfluídiques són l'element principal i la base per a la fabricació de sistemes d'anàlisi miniaturitzats. Aquestes plataformes, degut a la seva importància, han estat les que més desenvolupament han experimentat. La microfluídica permet la integració de les etapes de pretractament de la mostra i de processos de mescla/reacció. També dota de connectivitat a les diferents operacions unitàries del procés analític.

Per al bon funcionament del sistema microfluídic per a l'anàlisi (bio)químic és necessari que la mescla entre dos o més líquids segregats sigui ràpida. La gran majoria de processos (bio)químics necessiten la mescla dels reactius tant per a la conversió en productes com per a la seva mesura en el sistema de detecció. Per tant, un bon micromesclador és una part substancial dels  $\mu$ -TAS. Un bon micromesclador ha de ser capaç d'homogeneïtzar els fluids en un espai reduït, utilitzant volums molt petits de mostra (nano- o microlitres), i en un temps acceptable. No obstant, la dificultat d'obtenir una mescla efectiva dels fluids en sistemes a escala micro radica en què el flux és bàsicament de règim laminar i, per tant, el procés de mescla es basa completament en processos de difusió molecular entre capes de diferent concentració.<sup>1</sup> Amb la finalitat d'augmentar el grau de mescla s'han proposat diferents tipus de micromescladors que els podríem agrupar en dos grups.<sup>2</sup>

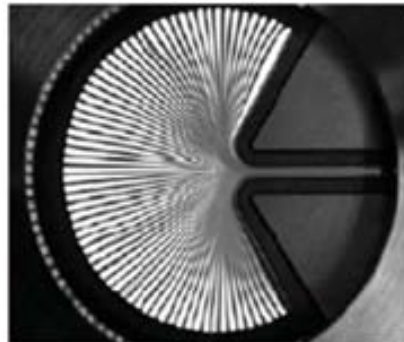
---

<sup>1</sup> Malecha, K.; Golonka, L.J.; Baldyga, J.; *et al.*; *Sens. Actuators B-Chem*, **2009**, 143, 400.

<sup>2</sup> Mansur, E.A.; Mingxing, Y.E.; Youdong, W.; *et al.*; *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2008**, 16(4), 503.



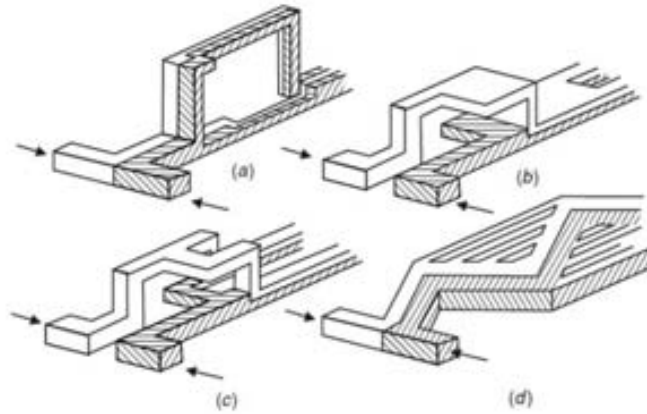
- **Micromescladors actius:** Es serveixen de parts mòbils o d'algun tipus d'energia com a ultrasons per a imposar una pertorbació al sistema. Aquests són els que millor grau de mescla proporcionen en termes de temps i espai, no obstant, la construcció del dispositiu és complexa, tenen un alt cost i requereixen d'energia per al seu funcionament.
- **Micromescladors passius:** Aquests no utilitzen ningun tipus d'energia, només els mecanismes emprats per a impulsar els fluids a través dels canals (bombes o caigudes de pressió). Per tal de tenir un bon grau de mescla entre els diferents reactius es fan servir canals amb geometries complexes per tal d'augmentar l'àrea de contacte interfacial. Per augmentar aquesta àrea s'han emprat diferents estratègies com la laminació repetitiva, la divisió i recombinació dels fluxos o la creació de fluxos caòtics.
  - La laminació repetitiva consisteix en mesclar líquids mitjançant la creació de làmines seqüencials dels reactius (de l'ordre de pocs micròmetres) reconduint-los a una cambra de flux (veure figura B.1.).



**Figura B.1.**  
Exemple de laminació

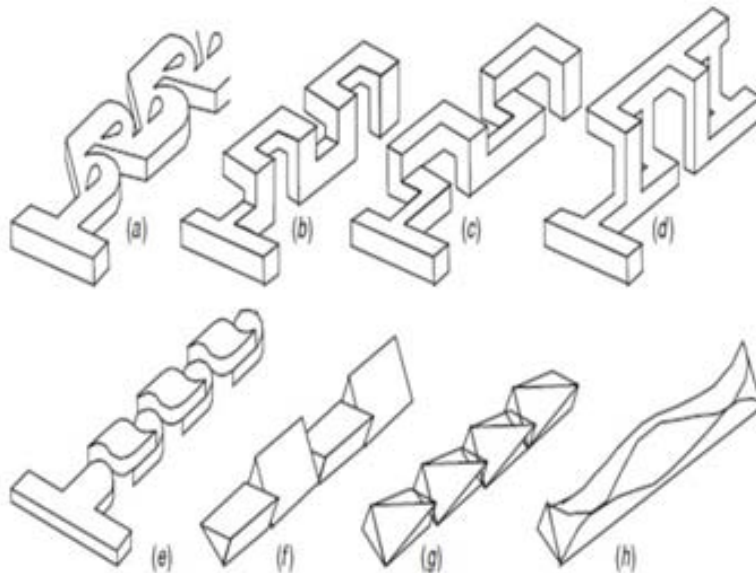
- La divisió i recombinació dels fluxos consisteix en dividir els canals d'entrada en  $n$  subcanals que després s'uneixen en un flux laminar (veure figura B.2.).<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Nguyen, N.-T.; Wu, Z.; *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2005**, 15, R1.



**Figura B.2.**  
Exemple de micromescladors que empren la divisió i recombinació dels fluxos.

- La creació de fluxos caòtics imposa perturbacions al flux mitjançant la creació de turbulències. Aquestes turbulències es poden generar mitjançant estructures tridimensionals o per estructures planars amb un nombre de Reynolds elevat. Les estructures 3-D amb serpentina (veure figura B.3. (b), (c) i (d)) són les que han demostrat induir un major grau de mescla dels reactius, sent l'únic paràmetre de control en aquest casos el cabal. No obstant, el gradient de concentració entre els reactius és d'igual importància que la geometria del canal alhora d'obtenir bons graus de mescla, especialment a valors de Reynolds baixos, on el flux és bàsicament de règim laminar.



**Figura B.3.**  
Disseny de micromescladors que actuen per convecció caòtica: (a) estructura de tesla modificada; (b) en forma de C; (c) en forma de L; (d) en forma de L connectades fora del pla; (e) microcanals torçats; (f), (g) i (h) altres dissenys de canals torçats.

Com a primera aproximació al disseny dels micromescladors, i amb la finalitat d'optimitzar el treball i els costos, hi ha la possibilitat de simular mitjançant la computació dinàmica de la fluídica (CFD) el grau de mescla

aconseguit amb les diferents configuracions abans de procedir a la seva fabricació.

Actualment, s'utilitzen les plataformes fluídiques integrades<sup>4</sup> per a l'anàlisi d'ADN, per a la separació de compostos mitjançant tècniques electroforètiques<sup>5</sup>, per a la construcció de dispositius de mà, per a realitzar immunoassatjos i per a l'anàlisi químics entre altres.

## B.2. ETAPES DE PRETRACTAMENT

En moltes ocasions, els detectors utilitzats, tant en sistemes micro com en sistemes convencionals, no són tot el selectius o sensibles com es desitjaria. Per aquests motius, habitualment és necessari la integració d'etapes de pretractament de la mostra que ajuden a eliminar interferències de la matriu i/o millorar el límit de detecció de la tècnica utilitzada.

Les etapes de pretractament es podrien classificar en quatre grans grups:<sup>6</sup> la derivatització (marcatge, complexació), el pretractament bioquímic (amplificació, digestió enzimàtica), la separació de l'analit (diàlisis, filtració, purificació) i la preconcentració de la mostra (extracció en fase sòlida, isotacoforesis).

La integració d'aquestes etapes en sistemes miniaturitzats ha de complir una sèrie de requisits bàsics com: ser necessari un volum de mostra i/o reactius compatibles amb el sistema miniaturitzat, un temps d'anàlisi raonable i un consum energètic compatible amb el sistema del qual forma part. No obstant, les principals limitacions alhora d'integrar aquesta etapa provenen del procés de fabricació ja que molts materials emprats presenten baixa versatilitat estructural cosa que dificulta la integració de determinades operacions unitàries del procés analític.

---

<sup>4</sup> Erickson, D.; Dongqing L.; *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 507, 11.

<sup>5</sup> Deng, G.; Collins, G.E.; *J. Chromatogr. A*, **2003**, 989, 396.

<sup>6</sup> Ibáñez-García, N.; *Miniaturización de Analizadores Químicos Mediante la Tecnología LTCC*. Tesi Doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, **2007**.

### B.3. GESTIÓ DE FLUIDS: MICROBOMBES I MICROVÀLVULES

El principal problema d'impulsar líquids a través de microcanals és la gran diferència de pressió (resistència hidràulica) existent entre l'interior i l'exterior del dispositiu. Aquesta diferència de pressió dificulta el pas dels líquids per aquests canals. Per tant, en la fabricació de microbombes hi ha una dificultat extra ja que han de ser capaces d'impulsar líquids per camins restringents al pas.

En algunes ocasions, per al transport microfluídic es pot aprofitar les avantatges dels mecanismes passius com la tensió superficial. No obstant, en la majoria de situacions són necessàries la utilització de (micro)bombes i/o (micro)vàlvules. Les bombes a macroescala, com les cambres de pressió/buit o les vàlvules, proporcionen un transport microfluídic apropiat, obtenint-se així sistemes híbrids. No obstant, per a molts sistemes microfluídics una bomba activa continguda en el dispositiu que tingui volum comparable amb el que s'ha de bombejar és necessari o altament desitjable. Per exemple, en sistemes on els reactius són cars i el volum del dispositiu és de microlitres tenir que bombejar mil·lilitres amb les bombes macro és una despesa innecessària. A més, poder disposar de microbombes seria de gran utilitat en múltiples camps com el mèdic i el mediambiental. Un exemple per al camp mèdic serien les microbombes capaces de dispensar insulina als pacients diabètics. Precisament aquesta aplicació va ser el primer intent de construcció de microbombes per Jan Smits.<sup>7</sup> Pel que fa a l'anàlisi química en el camp mediambiental, les microbombes conferirien una elevada portabilitat del dispositiu. Malauradament, no hi ha comercialitzades microbombes que reuneixin les característiques adients i les que podrien estar més pròximes són molt cares.

Segons Laser *et al.* les bombes es poden classificar en dos grups:<sup>8</sup>

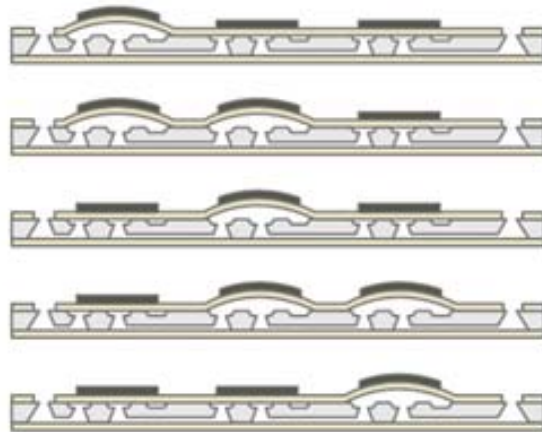
- Bombes de desplaçament: exerceixen forces de pressió en el fluid a través del moviment d'una o més fronteres. Les bombes de desplaçament recíproques emprant conductors pizoelèctrics són, dintre d'aquest grup, les que més interès han generat ja que proporcionen un cabal normalitzat però hi ha un elevat cost en la generació de pressió.

<sup>7</sup> Smits, J.G.; *Sens. Actuators A-Phys.*, **1990**, 21, 203.

<sup>8</sup> Laser, D.J.; Santiago, J.G.; *Journal of Micromechanics and Microengineering*, **2004**, 14, R35.

**Figura B.4.**

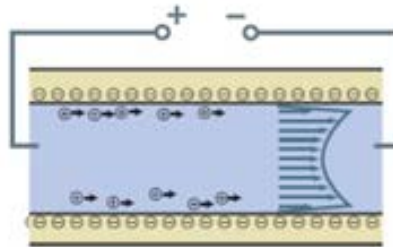
Microbomba de desplaçament recíproc. Aplicant voltatge als actuadors pizoelèctrics (peces de color negre) fa que es bombi el material conduït el fluid.<sup>8</sup>



- Bombes dinàmiques: addicionen energia al fluid de manera que incrementen el seu moment, en el cas de les bombes centrífugadores, o la seva pressió, en el cas de les bombes electroosmòtiques.

**Figura B.5.**

Un camp elèctric extern que causa el moviment del contra ió per una paret carregada negativament. La força del ió arrossega el flux contra el gradient de pressió.<sup>8</sup>



Les microbombes que es troben a la literatura presenten una falta de fiabilitat, són difícils de construir i tenen un gran cost econòmic. Tots aquests fets estan dificultant la seva integració als  $\mu$ -TAS. Comercialment hi ha disponibles bombes, com les de *ThinXXS*,<sup>9</sup> molt més petites que les convencionals, amb els quals es poden obtenir sistemes híbrids amb dimensions adients (veure figura B.6.). No obstant, aquestes tenen una baixa robustesa mecànica, cosa que dificulta el seu ús amb matrius complexes.

**Figura B.6.**

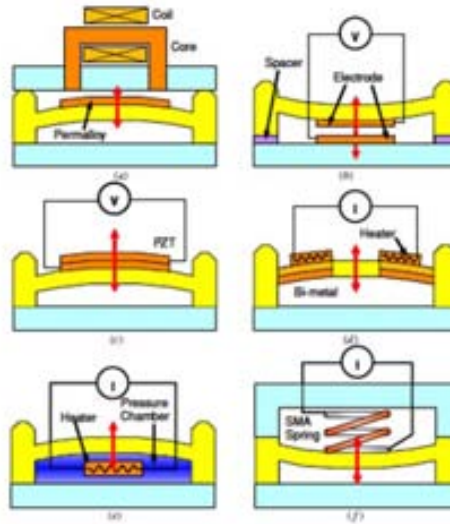
Bomba de la casa comercial *ThinXXS* per a l'obtenció de sistemes híbrids.



<sup>9</sup> <http://www.thinxxs.com/main/produkte/micropumps.html> (17/2/10)

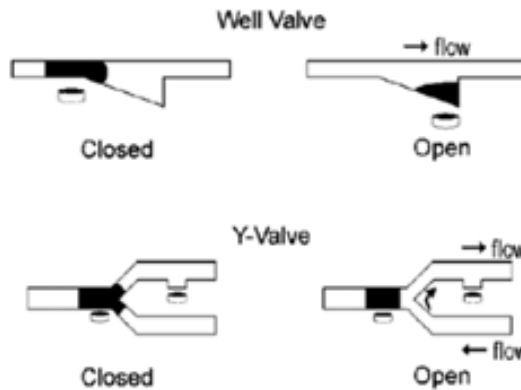
Un altre component bàsic per a la gestió dels fluids són les (micro)vàlvules. Aquestes es poden dividir segons Oh *et al.* en:<sup>10</sup>

- Actives: actuen per l'acció de sistemes externs o interns i al mateix temps es poden dividir en:
  - Mecàniques: són membranes movibles mecànicament i estan acoblades a mètodes d'actuació magnètica, elèctrica, pizoelèctrica o termal (veure figura B.7).



**Figura B.7.** Il·lustració de les principals vàlvules actives amb ports mòbils:  
 (a) electromagnètic;  
 (b) electrostàtic;  
 (c) pizoelèctric;  
 (d) bimetàl·lic;  
 (e) termoneumàtic i  
 (f) aliatge d'actuació.<sup>10</sup>

- No mecàniques: operen per la utilització de materials intel·ligents funcionalitzats (veure figura B.8.).



**Figura B.8.** El moviment de ferrofluids dintre dels canals poden actuar com a vàlvules mitjançant imants.<sup>10</sup>

- Passives: treballen sense actuador i obtenen la seva energia a través de diferència de pressió a través de les vàlvules. Molts cops, les microvàlvules passives es consideren part de les microbombes.

<sup>10</sup> Oh, K.W.; Ahn, C.H.; *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2006, 16, R13.

Aquestes al mateix temps es poden dividir en mecàniques i no mecàniques.

Els principals inconvenients o deficiències que presenten aquestes vàlvules, tot i que s'estan realitzant molts esforços per a minimitzar-los, són que hi ha pèrdua de líquids, presenten un elevat consum energètic, un temps de resposta gran i un cost econòmic considerable, hi ha volums morts i una manca de compatibilitat bioquímica. A dia d'avui, no s'ha aconseguit integrar una microvàlvula dintre dispositiu. No obstant, comercialment (NResearch Incorporated,<sup>11</sup> SMC<sup>12</sup>) existeixen vàlvules de dimensions més reduïdes que les convencionals que permetrien l'obtenció de sistemes híbrids (veure figura B.9.).



**Figura B.9.**  
Microvàlvula de la  
casa comercial  
SMC per a  
l'obtenció de  
sistemes híbrids.

## B.4. MICROACTUADORS

Un (micro)actuador (magnètic o pizeoelèctric) és un element que permet dispensar energia al sistema i generar l'efecte desitjat (mescla, impulsió, increment o disminució tèrmica, etc.) sobre un sistema automàtic. Aquests no són elements necessaris en la majoria de microsisntemes automàtics d'anàlisi però sí ho són, per exemple, per a la construcció de dispositius PCR (*Polymerse Chain Reaction*) o per a la duplicació de les cadenes d'ADN (àcid desoxiribonucleic).

Les tecnologies de fabricació no sempre faciliten la integració d'aquests elements, ni tampoc de l'electrònica associada per a portar a terme el seu control. Per aquest motiu, en la majoria de casos, es situen de manera externa respecta al dispositiu on té lloc la reacció, obtenint-se sistemes híbrids.

<sup>11</sup> <http://www.nresearch.com/> (17/2/10)

<sup>12</sup> [http://content.smcetech.com/pdf/LVM-B\\_ES.pdf](http://content.smcetech.com/pdf/LVM-B_ES.pdf) (17/2/10)

## B.5. SISTEMES DE DETECCIÓ

A la bibliografia es poden trobar exemples de sensors electroquímics (sensors potenciomètrics<sup>13</sup> i sensors voltamperomètrics<sup>14</sup>) i òptics<sup>15</sup> (quimioluminiscència<sup>16</sup>) integrats en microsisitemes d'anàlisi.

Tot i la gran selectivitat dels mètodes òptics, la miniaturització d'aquests sistemes de detecció presenta com a principal inconvenient la disminució del camí òptic i, en conseqüència, de la sensibilitat del mètode. Un altre inconvenient és l'efecte negatiu de la terbolesa de la mostra. La utilització de tècniques electroquímiques representa una alternativa al mètodes òptics. A més, és viable la miniaturització de sensors electroquímics tot i presentar algunes limitacions i/o deficiències (§ 5 i 6).

Tal i com s'ha pogut veure en aquest annex, a dia d'avui encara no és factible la miniaturització completa de tots els elements que hauria de incloure un  $\mu$ -TAS. Així, els analitzadors que s'obtenen estan dintre de l'escala meso (de l'ordre dels cm). Per tant, en realitat s'hauria de parlar de mesoanalitzadors amb característiques intermèdies entre un macro i un microanalitzador.

---

<sup>13</sup> Ibáñez-García, N.; Mercader M.B.; da Rocha Z.M.; *et al.*; *Anal. Chem.*, **2006**, 78, 2985.

<sup>14</sup> Chen, G.; Lin, Y.; Wang, J.; *Talanta*, **2006**, 68, 497.

<sup>15</sup> Li, H.-F.; Lin, J.-M.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2009**, 393, 555.

<sup>16</sup> Ibáñez-García, N.; Machado Gonçalves, R.D.; da Rocha, Z.M.; *et al.*; *Sens. Actuators B-Chem.*, **2006**, 118, 67.





# Annex C: Punts de Mostreig emprats per a la Monitorització dels Sòls a la Ciutat de Torreón

M	Direcció	Latitud	Longitud	Distància (m)
1	Bosc Venustiano Carranza (Matamoros i Carrer 14)	25.54010	-103.43410	1024
2	Carrer 11 459 Bis Sur	25.53620	-103.43650	1401
3	Carrer Román Cepeda 944 (Luis Echeverría 1)	25.53310	-103.43830	1813
4	Avda. Central entre Gardenias i Heliotropos (Torreón Jardín)	25.53030	-103.42560	2610
5	Claveles entre Laguna Sur i Nogal (Torreón Jardín)	25.53040	-103.42940	1763
6	Cipreses i Mimbres (Escuela, Jardines de California)	25.52840	-103.43400	1303
7	Carrer L entre 5a i 6a (Eduardo Guerra)	25.51870	-103.42720	752
8	Carrer 6a entre H i G (Eduardo Guerra)	25.51960	-103.43160	378
9	Carrer 6a i B (Eduardo Guerra)	25.52220	-103.43590	1077
10	Pista de Softbol (Instituto Tecnológico de La Laguna)	25.53020	-103.43670	823
11	Edifici 34 (Instituto Tecnológico de La Laguna)	25.53260	-103.43570	1071
12	Carrer 9 del Tiro (Vicente Guerrero)	25.51210	-103.43630	1507
13	Carrer 6 y Avda. 6 (Vicente Guerrero)	25.51360	-103.43870	1332
14	Carrer 3 y Avda. 4 (Vicente Guerrero)	25.51640	-103.43980	944
15	Estadi de Beisbol Sección 74 (Peñoles)	25.52150	-103.44150	910
16	Colonia Zacatecas (Barda de la Planta Refinadora Peñoles)	25.51970	-103.44910	1955

**Taula C.1.**  
Punts de mostreig emprats per a la monitorització de la contaminació per plom a la ciutat mexicana de Torreón.

## Annex C: Punts de mostreig emprats per a la monitorització del sòls a la ciutat de Torreón

M	Direcció	Latitud	Longitud	Distància (m)
17	Turó de las Noas, Carretera del Cristo	25.52220	-103.46180	959
18	Francisco Sarabia 51 (Primer de Mayo)	25.52410	-103.45060	797
19	Plaça de la Colonia Primero de Mayo)	25.52730	-103.45260	2781
20	G.A. Madero i J.R. Mijares	25.52210	-103.47140	2055
21	Avda. Luis Reyna a l'altura de la Cepeda (Col.Aceitera)	25.53410	-103.46100	1450
22	Calçada Colón 931 Sur (Colonia Vencedora)	25.53220	-103.45530	1069
23	Calçada Colón (Clínica San Rafael)	25.53160	-103.45080	545
24	Corregidora y Rayón	25.54540	-103.44970	1876
25	Abasolo, entre Calçada Colón i Degollado	25.54230	-103.44760	2029
26	Avda. Ocampo i Calle 10	25.54330	-103.43750	1423
27	González Ortega entre Juárez i Hidalgo	25.53730	-103.44660	1425
28	Matamoros 643 Poniente	25.54030	-103.45680	1942
29	Raúl Madero i Gtz. Ortiz (Col. Luis Echeverría 2)	25.52990	-103.44510	2386
30	Avda. Central i Passeig de Las Flores (Col. Torreón Jardín)	25.52570	-103.41700	2140
31	Unidad Deportiva de Torreón	25.53445	-103.41353	3127
32	Gómez Morín 413 (Col. Torreón Residencial)	25.52277	-103.40134	4170
33	Àrea de jocs, Plaça de Col. Campestre La Rosita	25.51529	-103.40833	3663
34	Passeig Central 214 (Fracc. La Fuente)	25.51097	-103.41536	3202
35	Durango 143 (Col. Santiago Ramírez)	25.50209	-103.41416	3865
36	G.A. Madero 40 (Col 1º de Mayo)	25.52333	-103.44933	702
37	Avda. Ferrocarril y Victoria (1º de Mayo)	25.52716	-103.44996	748
38	Matamoros 643 Pte.	25.54011	-103.45628	2140
39	Plaza Flores Magón (Gómez Palacio)	25.54705	-103.47788	4245
40	Llit sec del Río Nazas (cerca del Puente)	25.54460	-103.47119	3516
41	Arocena 7, Plaza Kennedy (Col. Los Angeles)	25.55227	-103.44556	3013
42	Saltillo 307 (Col. San Isidro)	25.56012	-103.43929	3734

## Annex C: Punts de mostreig emprats per a la monitorització a la ciutat de Torreón

<b>M</b>	<b>Direcció</b>	<b>Latitud</b>	<b>Longitud</b>	<b>Distància (m)</b>
43	Calz. Abastos 186 B (Col. Abastos)	25.55418	-103.42366	3747
44	Area de Juegos, Plaza de Col. Nuevo Torreón)	25.54082	-103.41016	3703
45	Juárez i H. Colegio Militar	25.53799	-103.41683	2980
46	Corregidora i Gútemberg	25.54563	-103.42996	2616
47	Plaça Madero (Avda. 6 de octubre i Carrer 10)	25.54990	-103.43758	2765
48	Avda. Ocampo i Calle 10	25.54295	-103.43748	2063
49	J. N. Luz María Serradel (Carrer 6 entre H i G, Col. E. Guerra)	25.52019	-103.43139	1294
50	González Ortega entre Juárez i Hidalgo	25.53792	-103.44645	1425



# Annex D:

## Contingut Total i Bioaccessible (Biodisponible i Bioextraïble) de Plom i Cadmi en Sòls de la Ciutat de Torreón

### D.1. CAMPANYA 2004-1

#### D.1.1. Fracció no tamisada

- Digestió àcida

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	1.64	47	26	< 0.1	4
2	1.50	50	27	< 0.1	< 3
3	0.80	24	28	0.66	16
4	0.13	5	29	0.44	9
5	0.40	11	30	0.59	15
6	0.11	4	31	0.17	6
7	0.67	20	32	0.28	5
8	7.89	352	33	< 0.1	< 3
9	0.32	13	34	0.22	4
10	0.81	27	35	0.43	17
11	1.21	54	36	0.89	20
12	1.95	20	37	4.14	120
13	0.23	10	38	0.54	17
14	0.49	22	39	0.11	4
15	1.35	37	40	0.17	6
16	0.58	21	41	0.12	< 3
17	0.68	19	42	< 0.1	< 3
18	1.71	48	43	< 0.1	< 3
19	0.12	3	44	0.13	3
20	1.35	15	45	0.38	9
21	1.22	34	46	0.23	4
22	5.14	130	47	0.19	3
23	8.43	366	48	0.75	21
24	0.12	4	49	0.25	9
25	0.98	22	50	< 0.1	< 3

**Taula D.1.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2004-1.

▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.2.**

Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2004-1. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	27	3.7	1.08	0.15
1'	28	3.7	1.13	0.15
2	49	4.9	1.95	0.20
2'	62	5.3	2.48	0.21
3	30	4.0	1.21	0.16
3'	23	3.7	0.90	0.15
4	6	0.3	0.22	0.01
4'	10	0.3	0.40	0.01
5	4	1.9	0.15	0.08
5'	5	1.8	0.19	0.07
6	5	0.5	0.21	0.02
6'	6	0.6	0.24	0.02
7	6	1.0	0.22	0.04
7'	6	0.9	0.23	0.04
8	135	22.0	5.39	0.88
8'	284	36.0	11.34	1.44
9	4	0.7	0.15	0.03
9'	10	1.1	0.41	0.04
10	45	2.7	1.78	0.11
10'	11	0.8	0.46	0.03
11	49	3.1	1.94	0.12
11'	56	3.5	2.24	0.14
12	5	0.7	0.21	0.03
12'	40	0.8	1.61	0.03
13	6	1.3	0.23	0.05
13'	5	1.2	0.18	0.05
14	7	1.6	0.29	0.06
14'	7	1.7	0.30	0.07
15	91	3.7	3.63	0.15
15'	94	3.9	3.76	0.16
16	93	3.6	3.70	0.14
16'	87	3.9	3.47	0.16
17	88	3.5	3.53	0.14
17'	87	3.4	3.47	0.14
18	71	3.4	2.84	0.14
18'	77	3.8	3.05	0.15
19	< 3	< 0.2	<0.12	<0.01
19'	3	0.2	0.10	0.01
20	9	1.1	0.34	0.04
20'	6	1.0	0.23	0.04
21	76	4.8	3.02	0.19
21'	73	4.5	2.90	0.18
22	134	16.0	5.38	0.64
22'	165	14.5	6.57	0.58
23	136	720	5.44	28.75
23'	143	740	5.73	29.59
24	3	0.3	0.13	0.01
24'	3	0.2	0.11	0.01
25	31	1.3	1.23	0.05
25'	9	1.4	0.36	0.06

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	5	0.9	0.18	0.04
26'	4	1.1	0.17	0.04
27	10	0.4	0.38	0.02
27'	15	0.5	0.60	0.02
28	20	1.1	0.78	0.04
28'	23	0.9	0.90	0.04
29	24	1.0	0.96	0.04
29'	27	1.0	1.07	0.04
30	29	1.0	1.15	0.04
30'	27	0.9	1.06	0.04
31				
31'				
32				
32'				
33				
33'				
34				
34'				
35				
35'				
36				
36'				
37				
37'				
38				
38'				
39				
39'				
40				
40'				
41				
41'				
42				
42'				
43				
43'				
44				
44'				
45				
45'				
46				
46'				
47				
47'				
48				
48'				
49				
49'				
50				
50'				

Annex D: Contingut total i bioaccessible (biodisponible i bioextraïble) de plom i cadmi en sòls de la ciutat Torreón

▪ Fracció bioextraïble

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	2.2	0.60	86.98	23.97
1'	2.2	0.56	87.88	22.58
2	2.2	0.67	87.39	26.72
2'	2.3	0.73	91.73	29.00
3	1.7	0.35	69.26	13.82
3'	1.9	0.35	76.18	14.12
4	0.1	0.05	5.03	2.20
4'	0.2	0.08	8.21	3.04
5	0.3	0.14	13.82	5.70
5'	0.3	0.13	13.38	5.19
6	0.1	0.06	5.26	2.53
6'	<0.1	0.06	<4	2.38
7	2.5	0.35	101.36	13.94
7'	2.3	0.33	93.71	13.24
8	21.0	3.15	837.85	125.68
8'	20.0	4.08	799.27	163.10
9	0.6	0.19	22.41	7.43
9'	0.4	0.19	16.20	7.53
10	1.8	0.40	71.75	16.03
10'	2.0	0.41	79.19	16.41
11	3.1	0.98	125.55	38.95
11'	3.2	0.98	126.21	39.33
12	0.2	0.06	8.86	2.36
12'	0.6	0.05	24.12	2.02
13	0.5	0.15	18.10	5.92
13'	0.4	0.14	15.67	5.49
14	0.7	0.29	29.79	11.61
14'	0.8	0.34	31.49	13.68
15	2.4	0.53	95.10	20.95
15'	2.1	0.50	85.95	20.20
16	3.8	0.39	151.00	15.48
16'	3.6	0.37	144.93	14.67
17	0.9	0.32	35.47	12.74
17'	0.9	0.31	36.52	12.27
18	1.8	0.65	72.18	25.92
18'	1.4	0.61	57.10	24.48
19	<0.12	0.04	<4.79	1.76
19'	<0.12	0.04	<4.79	1.77
20	3.7	0.20	146.92	8.09
20'	3.0	0.21	120.10	8.23
21	2.1	0.42	85.17	16.98
21'	0.4	0.04	17.23	1.68
22	3.2	1.11	128.54	44.33
22'	3.3	1.27	132.07	50.63
23	35.5	5.45	1417.17	217.69
23'	37.6	5.45	1502.52	217.77
24	0.4	0.04	16.76	1.53
24'	<0.1	0.04	<3.99	1.63
25	0.6	0.25	24.01	9.89
25'	0.6	0.24	25.86	9.51

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	0.18	0.04	<4	2.07
26'	0.17	0.04	<4	1.93
27	0.38	0.02	76.06	15.30
27'	0.60	0.02	16.67	1.75
28	0.78	0.04	35.37	8.20
28'	0.90	0.04	36.46	7.77
29	0.96	0.04	16.43	4.04
29'	1.07	0.04	14.50	4.17
30	1.15	0.04	71.31	9.88
30'	1.06	0.04	79.55	9.67
31				
31'				
32				
32'				
33				
33'				
34				
34'				
35				
35'				
36				
36'				
37				
37'				
38				
38'				
39				
39'				
40				
40'				
41				
41'				
42				
42'				
43				
43'				
44				
44'				
45				
45'				
46				
46'				
47				
47'				
48				
48'				
49				
49'				
50				
50'				

**Taula D.3.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi en la fracció no tamisada a la campanya 2004-1. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.



▪ **Fracció bioaccessible directa**

**Taula D.4.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa de a la fracció no tamisada a la campanya 2004-1. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	2.0	0.47	81.72	18.65
21'	2.0	0.45	78.32	18.00
22				
22'	2.8	1.03	110.27	41.12
23	33.8	6.48	1352.90	259.35
23'	33.8	6.31	1349.93	252.34
24	< 0.1	0.04	<4	1.76
24'	< 0.1	0.04	<4	1.62
25	0.7	0.35	26.97	14.12
25'	0.7	0.25	27.13	9.94
26	< 0.1	0.06	<4	2.22
26'	< 0.1	0.05	<4	2.14
27	< 0.1	0.04	<4	1.45
27'	0.4	0.04	17.21	1.62
28	0.8	0.20	33.39	8.13
28'	1.0	0.22	41.87	8.99
29	0.4	0.11	17.43	4.31
29'	0.4	0.11	15.91	4.26
30	1.7	0.24	68.16	9.75
30'	1.8	0.25	70.74	10.21

▪ **Fracció extreta amb HCl 0.1M (simulació condicions estomacals)**

**Taula D.5.**

Contingut de plom i cadmi obtingut amb HCl 0.1 M com a reactiu extractant a la fracció no tamisada a la campanya 2004-1. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
21'	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
22	< 0.1	0.19	<4	7.67
22'	< 0.1	0.19	<4	7.75
23	0.57	2.65	22.70	2.65
23'	0.71	2.87	28.47	2.87
24	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
24'	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
25	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
25'	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
26	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
26'	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
27	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
27'	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
28	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
28'	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
29	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
29'	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
30	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20
30'	< 0.1	< 0.03	<4	<1.20

## D.1.2. Fracció tamisada

- Digestió àcida

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	1.89	55	26	0.10	4
2	2.01	65	27	0.10	< 3
3	0.85	24	28	0.69	16
4	0.23	7	29	0.48	9
5	0.58	16	30	0.77	19
6	0.15	5	31	0.17	6
7	0.71	23	32	0.30	5
8	5.86	469	33	< 0.1	< 3
9	0.48	19	34	0.24	5
10	0.92	30	35	0.46	18
11	1.88	77	36	0.99	21
12	1.59	29	37	5.56	145
13	0.31	11	38	0.91	29
14	0.70	30	39	0.14	4
15	1.53	43	40	0.27	9
16	0.66	19	41	0.12	< 3
17	0.75	20	42	0.12	< 3
18	1.89	47	43	< 0.1	< 3
19	0.17	5	44	0.13	3
20	1.20	16	45	0.44	10
21	1.37	40	46	0.26	5
22	6.26	157	47	0.23	3
23	10.9	482	48	0.99	28
24	0.20	6	49	0.32	12
25	1.25	29	50	< 0.1	< 3

**Taula D.6.**  
Contingut total de plom i cadmi  
a la fracció tamisada a la  
campanya 2004-1.

▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.7.**

Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2004-1. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	26.10	6.30	1.04	0.25	26	< 3	0.80	< 0.12	0.03
1'	36.70	11.20	1.47	0.45	26'	5.70	2.40	0.23	0.10
2	40.80	10.20	1.63	0.41	27	12.80	0.70	0.51	0.03
2'	35.70	7.20	1.43	0.29	27'	17.80	2.20	0.71	0.09
3	23.10	3.40	0.92	0.14	28	7.00	0.80	0.28	0.03
3'	27.90	8.20	0.11	0.33	28'	18.40	6.20	0.74	0.25
4	8.10	3.20	0.32	0.13	29	14.50	3.40	0.58	0.14
4'	10.00	3.80	0.40	0.15	29'	16.40	3.20	0.66	0.13
5	33.50	18.80	1.34	0.75	30	83.00	32.40	3.32	1.29
5'	31.50	18.00	1.26	0.72	30'	30.00	9.20	1.20	0.37
6	5.70	1.60	0.23	0.06	31	11.40	4.80	0.46	0.19
6'	9.30	5.40	0.37	0.22	31'	4.80	0.90	0.19	0.04
7	40.10	28.40	1.60	1.13	32	14.10	2.00	0.56	0.08
7'	72.30	42.40	2.89	1.70	32'	16.50	3.10	0.66	0.12
8	98.80	18.40	3.95	0.74	33	9.50	9.30	0.38	0.37
8'	99.20	18.00	3.97	0.72	33'	4.70	4.00	0.19	0.16
9	15.70	4.20	0.63	0.17	34	20.80	4.50	0.83	0.18
9'	20.90	4.30	0.83	0.17	34'	13.10	3.40	0.52	0.14
10	75.00	15.60	2.99	0.62	35	10.30	3.20	0.41	0.13
10'	49.00	10.30	1.96	0.41	35'	7.50	1.90	0.30	0.08
11	29.60	8.50	1.18	0.34	36	20.90	5.50	0.84	0.22
11'	21.50	3.30	0.86	0.13	36'	35.90	11.20	1.44	0.45
12	51.90	9.80	2.07	0.39	37	41.40	6.40	1.66	0.26
12'	47.50	8.20	1.90	0.33	37'	47.50	7.80	1.90	0.31
13	20.50	9.30	0.82	0.37	38	8.50	3.10	0.34	0.12
13'	36.20	10.20	1.44	0.41	38'	13.70	5.40	0.55	0.22
14	19.10	10.90	0.76	0.44	39	< 3	0.70	< 0.12	0.03
14'	37.60	16.60	1.50	0.66	39'	3	1.10	0.12	0.04
15	36.30	4.20	1.45	0.17	40	13.50	2.60	0.54	0.10
15'	29.50	2.30	1.18	0.09	40'	12.50	1.50	0.50	0.06
16	81.20	6.50	3.25	0.26	41	19.40	4.20	0.78	0.17
16'	70.80	5.60	2.83	0.22	41'	21.40	3.00	0.86	0.12
17	43.10	6.60	1.72	0.26	42	8.50	1.00	0.34	0.04
17'	41.80	2.80	1.67	0.11	42'	8.50	1.40	0.34	0.06
18	41.60	4.50	1.66	0.18	43	4.20	0.40	0.17	0.02
18'	43.00	3.70	1.71	0.15	43'	< 3	0.30	< 0.12	0.01
19	64.90	35.40	2.59	1.41	44	12.60	3.90	0.50	0.16
19'	5.50	4.60	0.22	0.18	44'	5.40	1.20	0.22	0.05
20	30.20	5.70	1.21	0.23	45	12.20	3.30	0.40	0.13
20'	17.00	3.30	0.68	0.13	45'	16.80	5.40	0.67	0.22
21	35.80	5.00	1.43	0.20	46	7.30	1.10	0.29	0.04
21'	33.70	4.80	1.35	0.19	46'	12.20	3.10	0.49	0.12
22	95.40	29.00	3.81	1.16	47	10.70	1.50	0.43	0.06
22'	189.20	54.00	7.57	2.16	47'	27.80	3.60	1.11	0.14
23	735.00	1170.00	29.36	46.73	48	90.67	44.00	3.63	1.76
23'	574.00	1200.00	22.92	47.91	48'	32.50	18.40	1.30	0.74
24	15.30	6.60	0.61	0.26	49	18.50	16.40	0.74	0.66
24'	12.30	4.50	0.49	0.18	49'	36.40	28.80	1.46	1.15
25	27.70	19.60	1.11	0.78	50	9.80	7.80		
25'	73.70	43.20	2.95	1.73	50'	5.10	1.30		

▪ **Fracció bioextraïble**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	3.20	0.69	127.87	27.62
1'	2.93	0.66	117.00	26.92
2	2.59	0.84	103.13	33.69
2'	2.77	0.84	110.71	33.38
3	1.78	0.36	71.33	14.42
3'	1.81	0.36	71.93	14.43
4	0.21	0.084	8.243	3.33
4'	0.23	0.084	9.16	3.37
5	0.19	0.121	7.78	4.84
5'	0.40	0.182	15.86	7.29
6	0.16	0.077	6.48	3.06
6'	0.14	0.072	5.65	2.89
7	2.12	0.358	85.06	14.29
7'	2.30	0.283	91.81	11.32
8	17.07	6.47	708.07	258.63
8'	18.96	7.40	757.86	295.80
9	0.69	0.30	27.41	11.94
9'	0.83	0.29	33.08	11.48
10	2.07	0.35	82.60	14.12
10'	1.83	0.44	73.07	17.66
11	3.19	1.17	27.41	46.72
11'	3.47	1.15	138.91	46.01
12	2.10	0.13	83.75	5.34
12'	1.78	0.20	71.00	7.98
13	0.69	0.23	27.43	9.23
13'	0.70	0.18	28.01	7.05
14	1.29	0.43	51.58	17.20
14'	1.36	0.41	54.49	16.33
15	3.16	0.62	125.94	24.91
15'	2.97	0.62	118.53	24.58
16	4.20	0.37	167.87	14.70
16'	4.07	0.37	162.81	14.80
17	1.22	0.36	48.81	14.43
17'	1.19	0.37	47.61	14.74
18	2.45	0.70	97.985	27.88
18'	2.41	0.70	96.43	27.78
19	< 0.1	0.05	< 4	1.29
19'	< 0.1	0.06	< 4	2.48
20	2.56	0.22	102.31	8.69
20'	2.61	0.21	104.34	8.48
21	35.80	5.00	1.43	0.20
21'	33.70	4.80	1.35	0.19
22	95.40	29.00	3.81	1.16
22'	189.20	54.00	7.57	2.16
23	735.00	1170.00	29.36	46.74
23'	574.00	1200.00	22.92	47.91
24	15.30	6.60	0.61	0.26
24'	12.30	4.50	0.49	0.18
25	27.70	19.60	1.11	0.78
25'	73.70	43.20	2.95	1.73

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 3	0.80	95.81	21.14
26'	5.70	2.40	97.53	21.08
27	12.8	0.70	192.41	56.06
27'	17.8	2.20	195.41	52.48
28	7.00	0.80	921.35	198.79
28'	18.40	6.20	1054.34	235.85
29	14.50	3.40	7.84	3.30
29'	16.40	3.20	7.95	3.39
30	83.00	32.40	25.60	9.95
30'	30.00	9.20	23.868	9.25
31	11.40	4.80	< 4	3.17
31'	4.80	0.90	4.522	3.58
32	14.10	2.00	12.90	1.75
32'	16.50	3.10	13.23	1.61
33	9.50	9.30	36.23	9.19
33'	4.70	4.00	40.96	8.78
34	20.80	4.50	21.99	4.40
34'	13.10	3.40	21.29	4.43
35	10.30	3.20	64.51	11.53
35'	7.50	1.90	69.73	11.77
36	20.90	5.50	< 4	1.79
36'	35.90	11.20	< 4	1.92
37	41.40	6.40	11.42	1.83
37'	47.50	7.80	11.47	1.81
38	8.50	3.10	< 4	1.62
38'	13.70	5.40	5.41	1.80
39	< 3	0.70	25.76	2.73
39'	3.00	1.10	25.71	2.72
40	13.50	2.60	31.50	10.39
40'	12.50	1.50	29.03	10.27
41	0.143	0.032	5.73	1.30
41'	0.125	0.032	5.01	1.28
42	0.159	0.039	6.33	1.55
42'	0.161	0.038	6.48	1.52
43	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
43'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
44	0.10	0.04	4.17	1.60
44'	0.10	0.04	4.09	1.60
45	0.61	0.11	24.52	4.30
45'	0.70	0.12	28.10	4.70
46	0.13	0.06	5.34	2.30
46'	0.13	0.06	5.26	2.32
47	0.46	0.04	18.19	1.69
47'	0.50	0.04	19.80	1.54
48	1.11	0.29	44.28	11.78
48'	1.10	0.31	44.00	12.33
49	0.63	0.16	25.35	6.30
49'	0.64	0.16	25.65	6.22
50	< 0.1	< 0.03		
50'	< 0.1	< 0.03		

**Taula D.8.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi en la fracció tamisada a la campanya 2004-1. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

▪ **Fracció bioaccessible directa**

**Taula D.9.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció a la fracció tamisada a la campanya 2004-1. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	2.1	0.53	84.124	21.377
21'	2.1	0.54	84.960	21.661
22	4.4	1.40	176.547	55.854
22'	4.1	1.35	166.049	54.080
23	24	7.2	951.969	286.075
23'	23	7.2	903.142	287.284
24	0.22	0.094	8.832	3.758
24'	0.21	0.092	8.324	3.662
25	0.70	0.28	27.966	11.092
25'	0.77	0.28	30.934	11.268
26	< 0.1	0.067	>4	2.697
26'	< 0.1	0.068	>4	2.738
27	0.39	0.048	15.433	1.926
27'	0.37	0.047	14.908	1.894
28	0.96	0.24	38.428	9.403
28'				
29	0.53	0.11	20.979	4.486
29'	0.54	0.11	21.556	4.484
30	1.8	0.32	72.453	12.675
30'	1.8	0.31	70.997	12.470

## D.2. CAMPANYA 2004-2

### D.2.1. Fracció no tamisada

- Digestió àcida

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	0.91	16	26	0.41	7
2	1.70	58	27	< 0.1	< 3
3	0.53	14	28	0.18	6
4	0.12	4	29	0.27	7
5	0.25	6	30	0.64	19
6	0.19	7	31	< 0.1	< 3
7	0.68	28	32	0.18	5
8	8.06	398	33	< 0.1	< 3
9	0.18	6	34	0.21	6
10	0.21	11	35	0.34	15
11	2.28	114	36	0.11	4
12	0.62	10	37	4.76	109
13	0.49	15	38	0.19	7
14	0.58	32	39	0.13	4
15	1.42	46	40	< 0.1	< 3
16	0.72	24	41	0.18	3
17	0.85	23	42	0.10	< 3
18	1.41	43	43	0.37	4
19	0.23	7	44	0.16	4
20	0.18	< 3	45	< 0.1	< 3
21	1.68	44	46	0.15	3
22	2.69	62	47	0.72	19
23	7.26	204	48	0.18	4
24	0.49	15	49	0.42	15
25	0.45	12	50	0.12	3

**Taula D.10.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2004-2.

▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.11.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2004-2. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	420	4.4	16.80	0.18	26	43	2.8	1.72	0.11
1'	2912	111	116.42	4.44	26'	43	1.5	1.72	0.06
2	3144	9.6	125.72	0.38	27	16	1.8	0.63	0.07
2'	509	9.3	20.35	0.37	27'	32	8.4	1.28	0.34
3	101	4.7	4.02	0.19	28	30	7.9	1.18	0.32
3'	101	2.9	4.02	0.12	28'	9	1.4	0.36	0.06
4	15	1.1	0.60	0.04	29	33	5.2	1.32	0.21
4'	539	31	21.54	1.23	29'	16	1.1	0.64	0.04
5	27	1.1	1.08	0.04	30	600	81	23.99	3.24
5'	94	4.0	3.74	0.16	30'	92	24	3.69	0.98
6	47	2.0	1.87	0.08	31	7	0.4	0.27	0.02
6'	200	22	7.99	0.86	31'	7	0.4	0.27	0.02
7	42	3.0	1.70	0.12	32	9	2.2	0.36	0.09
7'	26	1.6	1.04	0.06	32'	30	2.6	1.20	0.10
8	158	30	6.31	1.18	33	< 3	0.2	< 0.12	0.01
8'	162	26	6.46	1.04	33'	< 3	< 0.1	< 0.12	0.00
9	108	42	4.33	1.68	34	219	40	8.77	1.60
9'	14	12.1	0.56	0.48	34'	8	0.5	0.30	0.02
10	64	2.7	2.55	0.11	35	70	13.0	2.80	0.52
10'	37	5.4	1.46	0.22	35'	83	15.0	3.33	0.60
11	89	5.8	3.56	0.23	36	15	0.7	0.60	0.03
11'	97	9.5	3.87	0.38	36'	29	1.6	1.17	0.06
12	1299	49	51.94	1.96	37	227	9.1	9.06	0.36
12'	181	1.9	7.25	0.08	37'	225	12.0	9.02	0.48
13	144	42	5.77	1.68	38	5	0.5	0.19	0.02
13'	9	1.2	0.34	0.05	38'	25	12.0	1.00	0.48
14	3316	252	132.52	10.07	39	8	2.1	0.31	0.08
14'	1294	2.5	51.75	0.10	39'	3	0.6	0.12	0.02
15	278	7.3	11.13	0.29	40	4	< 0.1	0.15	0.00
15'	287	6.3	11.46	0.25	40'	9	1.5	0.34	0.06
16	2079	49	83.10	1.96	41	33	1.2	1.31	0.05
16'	573	2.8	22.92	0.11	41'	434	2.0	17.34	0.08
17	188	4.2	7.51	0.17	42	3	0.4	0.14	0.02
17'	1019	30	40.73	1.20	42'	3	0.3	0.13	0.01
18	3504	18.4	140.12	0.74	43	4	0.3	0.18	0.01
18'	638	9.3	25.51	0.37	43'	53	8.0	2.11	0.32
19	160	12.0	6.39	0.48	44	108	2.5	4.31	0.10
19'	194	2.0	7.76	0.08	44'	17	0.4	0.69	0.02
20	573	0.3	22.92	0.01	45	22	2.2	0.88	0.09
20'	309	0.3	12.34	0.01	45'	22	0.6	0.90	0.02
21	1115	6.3	44.55	0.25	46	60	4.7	2.39	0.19
21'	239	14.2	9.56	0.57	46'	9	0.6	0.35	0.02
22	214	12.0	8.56	0.48	47	74	11.0	2.95	0.44
22'	720	79	28.82	3.16	47'	39	1.9	1.57	0.08
23	98	23	3.93	0.91	48	276	10.0	11.03	0.40
23'	1738	160	69.47	6.40	48'	19	0.7	0.74	0.03
24	850	3.2	33.99	0.13	49	75	9.0	2.99	0.36
24'	149	4.7	5.96	0.19	49'	22	1.0	0.88	0.04
25	1162	2.8	46.47	0.11	50	19	0.5	0.76	0.02
25'	184	1.4	7.34	0.06	50'	182	0.8	7.26	0.03

▪ **Fracció bioextraïble**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	1.4	0.18	55.15	7.06
1'	0.95	0.11	37.97	4.40
2	2.6	0.78	102.41	31.10
2'	2.6	0.78	104.25	31.00
3	1.2	0.19	49.52	7.72
3'	1.2	0.19	46.87	7.52
4	0.16	0.061	6.34	2.44
4'	0.18	0.046	7.16	1.83
5	0.48	0.10	19.05	4.13
5'	0.50	0.10	20.14	4.00
6	0.32	0.11	12.65	4.32
6'	0.37	0.095	14.94	3.80
7	0.93	0.41	37.07	16.27
7'	0.97	0.39	38.80	15.53
8	31	5.7	1244.24	226.61
8'	99	7.0	3952.89	278.53
9	0.21	0.07	8.24	2.60
9'	0.16	0.09	6.22	3.54
10	0.22	0.16	8.83	6.50
10'	0.26	0.17	10.29	6.89
11	5.2	1.7	207.38	68.90
11'	4.7	1.8	188.65	73.20
12	0.34	0.078	13.53	3.11
12'	0.50	0.11	20.07	4.51
13	1.62	0.24	64.58	9.58
13'	1.51	0.27	60.29	10.79
14	0.53	0.43	21.26	17.11
14'	0.85	0.47	34.10	18.73
15	4.8	0.68	191.94	27.34
15'	4.5	0.73	181.78	29.27
16	4.9	0.37	196.81	14.61
16'	4.2	0.41	167.45	16.24
17	1.1	0.33	42.65	13.18
17'	1.6	0.36	63.18	14.40
18	4.9	0.56	194.93	22.53
18'	5.3	0.74	212.58	29.58
19	0.22	0.083	8.71	3.33
19'	0.20	0.086	7.85	3.44
20	0.29	0.034	11.78	1.38
20'	0.21	0.034	8.36	1.38
21	1115	6.3	44.55	0.25
21'	239	14.2	9.56	0.57
22	214	12.0	8.56	0.48
22'	720	79	28.82	3.16
23	98	23	3.93	0.91
23'	1738	160	69.47	6.40
24	850	3.2	33.99	0.13
24'	149	4.7	5.96	0.19
25	1162	2.8	46.47	0.11
25'	184	1.4	7.34	0.06

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	43	2.8	1.72	0.11
26'	43	1.5	1.72	0.06
27	16	1.8	0.63	0.07
27'	32	8.4	1.28	0.34
28	30	7.9	1.18	0.32
28'	9	1.4	0.36	0.06
29	33	5.2	1.32	0.21
29'	16	1.1	0.64	0.04
30	600	81	23.99	3.24
30'	92	24	3.69	0.98
31	7	0.4	0.27	0.02
31'	7	0.4	0.27	0.02
32	9	2.2	0.36	0.09
32'	30	2.6	1.20	0.10
33	< 3	0.2	< 4	0.01
33'	< 3	< 0.1	< 4	0.00
34	219	40	8.77	1.60
34'	8	0.5	0.30	0.02
35	70	13.0	2.80	0.52
35'	83	15.0	3.33	0.60
36	15	0.7	0.60	0.03
36'	29	1.6	1.17	0.06
37	227	9.1	9.06	0.36
37'	225	12.0	9.02	0.48
38	5	0.5	0.19	0.02
38'	25	12.0	1.00	0.48
39	8	2.1	0.31	0.08
39'	3	0.6	0.12	0.02
40	4	< 0.1	0.15	< 1.20
40'	9	1.5	0.34	0.06
41	0.25	0.047	9.86	1.87
41'	0.26	0.045	10.26	1.81
42	0.22	0.043	8.82	1.74
42'	0.21	0.043	8.45	1.74
43	0.36	0.049	14.44	1.97
43'	0.35	0.047	13.95	1.89
44	0.14	0.048	5.71	1.92
44'	0.15	0.052	5.88	2.07
45	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
45'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
46	0.10	0.045	4.01	1.79
46'	< 0.1	0.049	< 4	1.96
47	0.53	0.17	21.13	6.62
47'	0.52	0.17	20.90	6.87
48	0.12	0.060	4.72	2.41
48'	< 0.1	0.052	< 4	2.07
49	0.98	0.22	39.04	8.65
49'	1.1	0.24	43.86	9.47
50	0.45	0.071	18.13	2.84
50'	0.50	0.071	20.01	2.82

**Taula D.12.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2004-2. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.



▪ **Fracció bioaccessible directa**

**Taula D.13.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa de a la fracció no tamisada a la campanya 2004-2. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.51	0.42	20.31	16.84
21'	0.56	0.43	22.38	17.38
22	1.9	0.72	76.62	28.75
22'	1.8	0.69	70.96	27.64
23	41	4.0	1656.12	161.37
23'	43	4.1	1705.06	162.39
24	0.56	0.19	22.50	7.67
24'	0.53	0.19	21.23	7.62
25	0.44	0.17	17.79	6.91
25'	0.44	0.17	17.67	6.85
26	0.37	0.091	14.74	3.66
26'	0.40	0.092	15.85	3.68
27	0.16	0.045	6.44	1.79
27'	0.17	0.044	6.77	1.76
28	0.52	0.11	20.89	4.24
28'	0.67	0.11	26.94	4.24
29	0.53	0.12	21.15	4.84
29'	0.53	0.12	21.04	4.83
30	3.4	0.37	137.60	14.65
30'	3.46	0.37	138.58	14.63

**D.2.2. Fracció tamisada**

▪ **Digestió àcida**

**Taula D.14.**

Contingut total de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2004-2.

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	0.95	17	26	0.44	8
2	1.87	64	27	< 0.1	< 3
3	0.59	16	28	0.26	8
4	0.17	5	29	0.28	7
5	0.27	7	30	1.06	31
6	0.23	8	31	0.11	< 3
7	0.68	29	32	0.23	6
8	7.78	470	33	< 0.1	< 3
9	0.24	9	34	0.23	6
10	0.26	12	35	0.44	17
11	3.48	165	36	0.18	6
12	0.40	10	37	5.16	114
13	0.65	20	38	0.31	10
14	0.79	44	39	0.17	5
15	1.63	44	40	< 0.1	< 3
16	0.82	22	41	0.17	3
17	0.90	22	42	0.19	5
18	2.33	47	43	0.38	4
19	0.27	7	44	0.16	4
20	0.13	< 3	45	< 0.1	< 3
21	1.96	49	46	0.24	5
22	2.87	66	47	0.91	22
23	10.31	299	48	0.21	5
24	0.57	16	49	0.45	16
25	0.54	14	50	0.12	3

▪ **Fracció biodisponible**

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	17	1.1	0.68	0.04
1'	19	0.9	0.74	0.04
2	16	2.3	0.62	0.09
2'	18	2.4	0.70	0.10
3	14	1.3	0.57	0.05
3'	11	1.0	0.43	0.04
4	< 3	< 0,1	< 0.12	< 0.004
4'	< 3	0.2	< 0.12	0.01
5	< 3	0.7	< 0.12	0.03
5'	< 3	1.2	< 0.12	0.05
6	4	0.5	0.14	0.02
6'	4	0.3	0.16	0.01
7	3	1.0	0.13	0.04
7'	4	1.0	0.17	0.04
8	50	23	2.00	0.92
8'	52	31	2.09	1.24
9	< 3	0.4	< 0.12	0.02
9'	< 3	0.5	< 0.12	0.02
10	5	0.5	0.20	0.02
10'	6	0.7	0.22	0.03
11	12	3.3	0.49	0.13
11'	11	1.8	0.42	0.07
12	< 3	0.6	< 0.12	0.02
12'	4	0.6	0.18	0.02
13	< 3	2.2	< 0.12	0.09
13'	< 3	2.3	< 0.12	0.09
14	38	2.8	1.52	0.11
14'	< 3	1.3	< 0.12	0.05
15	39	3.9	1.54	0.16
15'	48	2.6	1.90	0.10
16	30	1.5	1.22	0.06
16'	92	4.8	3.67	0.19
17	28	1.7	1.13	0.07
17'	32	1.7	1.28	0.07
18	56	2.7	2.22	0.11
18'	89	4.4	3.57	0.18
19	37	1.4	1.50	0.06
19'	< 3	0.6	< 0.12	0.02
20	6	0.2	0.24	0.01
20'	5	0.2	0.19	0.01
21	14	1.4	0.56	0.06
21'	13	1.5	0.52	0.06
22	29	5.5	1.18	0.22
22'	38	4.6	1.50	0.18
23	83	34	3.28	1.35
23'	67	32	2.67	1.28
24	11	1.2	0.44	0.05
24'	16	1.6	0.63	0.06
25	6	0.5	0.22	0.02
25'	6	1.3	0.24	0.05

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 3	0.5	< 0.12	0.02
26'	< 3	0.4	< 0.12	0.02
27	3	1.1	0.12	0.04
27'	< 3	0.2	< 0.12	0.01
28	< 3	0.3	< 0.12	0.01
28'	< 3	0.8	< 0.12	0.03
29	3	0.5	0.13	0.02
29'	4	1.1	0.17	0.04
30	4	1.0	0.14	0.04
30'	3	1.0	0.13	0.04
31	4	0.4	0.16	0.02
31'	4	0.6	0.14	0.02
32	< 3	< 0.1	< 0.12	< 0.004
32'	< 3	< 0.1	< 0.12	< 0.004
33	< 3	< 0.1	< 0.12	< 0.004
33'	< 3	< 0.1	< 0.12	< 0.004
34	< 3	0.3	< 0.12	0.01
34'	< 3	0.4	< 0.12	0.02
35	< 3	0.5	< 0.12	0.02
35'	< 3	0.5	< 0.12	0.02
36	4	8.1	0.16	0.32
36'	< 3	9.2	< 0.12	0.37
37	31	0.6	1.25	0.02
37'	63	6.2	2.53	0.25
38	< 3	0.7	< 0.12	0.03
38'	7	12.2	0.27	0.49
39	< 3	0.9	< 0.12	0.04
39'	< 3	0.8	< 0.12	0.03
40	< 3	0.8	< 0.12	0.03
40'	< 3	0.8	< 0.12	0.03
41	3	0.2	0.13	0.01
41'	23	0.3	0.90	0.01
42	< 3	0.8	< 0.12	0.03
42'	< 3	0.5	< 0.12	0.02
43	< 3	0.3	< 0.12	0.01
43'	< 3	0.3	< 0.12	0.01
44	3	0.2	0.13	0.01
44'	8	3.5	0.30	0.14
45	< 3	0.6	< 0.12	0.02
45'	< 3	< 0.1	< 0.12	< 0.004
46	3	0.5	0.12	0.02
46'	< 3	0.4	< 0.12	0.02
47	95	27	3.80	1.08
47'	27	1.7	1.08	0.07
48	8	0.5	0.31	0.02
48'	7	0.6	0.28	0.02
49	7	1.1	0.29	0.04
49'	7	1.0	0.30	0.04
50	15	0.5	0.58	0.02
50'	14	1.5	0.57	0.06

**Taula D.15.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2004-2. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

▪ **Fracció bioextraïble**

**Taula D.16.**

Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2004-2. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	1.2	0.19	46.70	7.8	26	0.35	0.084	17.65	3.37
1'	1.1	0.20	45.49	8.1	26'	0.29	0.093	11.66	3.71
2	2.6	0.79	105.85	31.7	27	0.17	0.053	6.90	2.14
2'	2.5	0.79	101.49	31.6	27'	0.15	0.039	6.08	1.56
3	1.1	0.21	45.61	8.5	28	0.32	0.11	13.00	4.53
3'	1.1	0.22	45.88	9.0	28'	0.33	0.11	13.14	4.34
4	0.13	0.062	5.07	2.5	29	0.48	0.11	19.30	4.26
4'	0.12	0.083	4.97	3.3	29'	0.46	0.10	18.32	4.16
5	0.37	0.11	14.76	4.4	30	3.2	0.48	129.66	19.13
5'	0.37	0.12	14.67	4.7	30'	3.6	0.46	142.63	18.20
6	0.35	0.12	14.06	4.6	31	< 0.1	0.035	< 4	1.38
6'	0.36	0.11	14.26	4.6	31'	< 0.1	0.043	< 4	1.70
7	0.75	0.43	30.18	17.1	32	< 0.1	0.070	< 4	2.82
7'	0.83	0.41	33.01	16.5	32'	< 0.1	0.072	< 4	2.90
8	33	7.3	1327.67	291.6	33	< 0.1	0.033	< 4	1.33
8'	33	7.0	1330.51	280.5	33'	< 0.1	0.031	< 4	1.25
9	0.33	0.14	13.32	5.4	34	0.41	0.10	16.37	4.04
9'	0.33	0.13	13.28	5.3	34'	0.42	0.090	16.71	3.60
10	0.37	0.18	14.65	7.4	35	0.36	0.22	14.32	8.87
10'	0.37	0.19	14.76	7.7	35'	0.37	0.22	14.64	8.64
11	4.7	2.4	187.72	95.3	36	0.85	0.12	34.14	4.97
11'	4.6	2.4	184.62	96.6	36'	0.84	0.11	33.57	4.59
12	0.75	0.16	29.90	6.2	37	14	1.5	549.19	58.08
12'	0.73	0.15	29.30	6.1	37'	13	1.5	526.70	58.86
13	1.5	0.30	60.95	12.1	38	0.47	0.13	18.83	5.35
13'	1.5	0.31	59.29	12.4	38'	0.48	0.13	19.10	5.27
14	1.4	0.65	57.18	26.0	39	< 0.1	0.059	< 4	2.36
14'	1.5	0.61	61.97	24.2	39'	< 0.1	0.059	< 4	2.35
15	7.0	0.67	278.74	27.0	40	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
15'	6.7	0.71	267.85	28.5	40'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
16	6.8	0.39	273.16	15.6	41	0.20	0.041	8.02	1.65
16'	6.6	0.40	265.17	16.0	41'	0.20	0.037	7.91	1.46
17	2.0	0.37	81.81	14.9	42	0.23	0.060	9.09	2.40
17'	2.0	0.35	81.52	14.0	42'	0.26	0.056	10.29	2.22
18	11	0.77	452.23	30.9	43	0.29	0.053	11.55	2.12
18'	11	0.78	433.60	31.0	43'	0.28	0.055	11.17	2.20
19	0.21	0.10	8.38	4.0	44	0.14	0.052	5.51	2.09
19'	0.20	0.096	8.16	3.8	44'	0.14	0.047	5.54	1.89
20	0.19	0.032	7.48	1.3	45	< 0.1	0.045	< 4	1.80
20'	0.21	0.032	8.48	1.3	45'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
21	0.54	0.42	21.72	16.98	46	< 0.1	0.056	< 4	2.25
21'	0.59	0.44	23.56	17.51	46'	< 0.1	0.055	< 4	2.22
22	2.5	0.68	99.49	27.02	47	0.87	0.15	43.41	6.03
22'	3.4	0.75	135.82	29.85	47'	0.71	0.18	28.37	7.11
23	56	4.1	2203.26	161.84	48	0.10	0.062	4.06	2.48
23'	58	4.3	2317.52	172.42	48'	0.10	0.062	4.10	2.46
24	0.79	0.22	31.45	8.72	49	0.82	0.25	32.81	10.06
24'	0.75	0.22	29.95	8.60	49'	0.84	0.25	33.54	10.02
25	0.44	0.17	17.61	6.85	50	0.44	0.063	17.60	2.51
25'	0.42	0.24	16.93	9.53	50'	0.53	0.059	21.12	2.35

▪ **Fracció bioaccessible directa**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	1.1	0.48	43.85	19.15
21'	0.96	0.43	38.23	17.16
22	2.5	0.70	99.90	27.82
22'	3.0	0.72	118.18	28.69
23	57	3.9	2268.97	157.64
23'	56	3.9	2242.29	155.17
24	0.84	0.22	33.56	8.84
24'	0.82	0.22	32.84	8.79
25	0.49	0.18	19.64	7.02
25'	0.46	0.19	18.40	7.41
26	0.28	0.095	11.13	3.80
26'	0.29	0.095	11.58	3.78
27	0.17	0.041	6.85	1.62
27'	0.18	0.042	7.13	1.70
28	0.37	0.12	14.98	4.94
28'	0.39	0.14	15.52	5.40
29	0.53	0.11	21.29	4.55
29'	0.52	0.11	20.93	4.48
30	3.2	0.48	127.21	19.16
30'	3.2	0.48	129.33	19.05

**Taula D.17.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa de a la fracció tamisada a la campanya 2004-2.  
 Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

## D.3. CAMPANYA 2005

### D.3.1. Fracció no tamisada

- Digestió àcida

**Taula D.18.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2005.

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	< 0.1	< 3	26	< 0.1	< 3
2	1.72	56.2	27	0.16	3.4
3	0.49	14.5	28	0.13	3.3
4	0.34	5.2	29	0.22	5.5
5	0.22	8.1	30	0.73	19.9
6	0.43	10.4	31	0.12	3.4
7	1.52	63.9	32	< 0.1	< 3
8	0.30	15.8	33	< 0.1	< 3
9	0.21	7.8	34	< 0.1	< 3
10	< 0.1	3.9	35	0.21	7.0
11	1.81	74	36	1.36	25.5
12	0.85	12.9	37	< 0.1	11.2
13	0.66	17.4	38	0.66	20.4
14	1.90	56	39	< 0.1	< 3
15	< 0.1	< 3	40	0.99	4.6
16	1.26	38.1	41	0.35	5.8
17	1.01	28.8	42	0.16	3.1
18	1.95	53.7	43	0.28	4.1
19	0.14	3.3	44	0.12	< 3
20	3.61	29.3	45	< 0.1	< 3
21	0.20	7.6	46	< 0.1	< 3
22	< 0.1	< 3	47	0.63	17.2
23	7.35	232	48	0.67	17.8
24	0.21	5.9	49	0.49	18.8
25	0.94	25.9	50	0.18	3.8

▪ **Fracció biodisponible**

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
1'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
2	92	4.7	3.68	0.19
2'	85	4.4	3.39	0.18
3	28	2.5	1.13	0.10
3'	34	2.8	1.37	0.11
4	<3	0.2	< 0.12	0.01
4'	<3	0.3	< 0.12	0.01
5	<3	1.0	< 0.12	0.04
5'	<3	1.0	< 0.12	0.04
6	5	0.7	0.19	0.03
6'	4	0.7	0.14	0.03
7	25	2.8	1.02	0.11
7'	28	3.0	1.17	0.12
8	15	1.5	0.58	0.06
8'	19	1.9	0.76	0.08
9	9	1.1	0.37	0.04
9'	10	1.1	0.41	0.04
10	<3	0.2	< 0.12	0.01
10'	<3	0.2	< 0.12	0.01
11	64	4.7	2.54	0.19
11'	71	5.1	2.82	0.20
12	<3	0.4	< 0.12	0.02
12'	<3	0.5	< 0.12	0.02
13	<3	0.8	< 0.12	0.03
13'	<3	0.9	< 0.12	0.04
14	59	4.4	2.38	0.18
14'	62	4.8	2.46	0.19
15	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
15'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
16	55	2.6	2.21	0.10
16'	76	3.1	3.03	0.12
17	14	5.6	0.55	0.22
17'	13	5.7	0.52	0.23
18	59	3.5	2.37	0.14
18'	61	3.4	2.43	0.14
19	4	5.1	0.17	0.20
19'	4	5.0	0.16	0.20
20	24	0.6	0.93	0.02
20'	28	0.6	1.10	0.02
21	9	2.6	0.34	0.10
21'	9	2.7	0.34	0.11
22	4	0.7	0.16	0.03
22'	5	0.7	0.20	0.03
23	25	31	1.00	1.24
23'	32	33	1.29	1.32
24	<3	0.4	< 0.12	0.02
24'	4	0.6	0.15	0.02
25	13	1.2	0.53	0.05
25'	10	1.1	0.41	0.04

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	<3	0.2	< 0.12	0.01
26'	<3	0.2	< 0.12	0.01
27	8	0.5	0.34	0.02
27'	10	0.5	0.40	0.02
28	4	0.4	0.16	0.02
28'	4	0.3	0.15	0.01
29	4	0.4	0.16	0.02
29'	4	0.5	0.16	0.02
30	32	2.1	1.26	0.08
30'	30	2.1	1.20	0.08
31	4	0.2	0.15	0.01
31'	4	0.2	0.14	0.01
32	<3	0.4	< 0.12	0.02
32'	<3	0.4	< 0.12	0.02
33	<3	0.2	< 0.12	0.01
33'	<3	0.2	< 0.12	0.01
34	<3	1.5	< 0.12	0.06
34'	<3	1.7	< 0.12	0.07
35	7	0.7	0.28	0.03
35'	11	0.8	0.46	0.03
36	19	2.3	0.78	0.09
36'	19	2.1	0.75	0.08
37	<3	1.7	< 0.12	0.07
37'	<3	1.6	< 0.12	0.06
38	20	1.1	0.81	0.04
38'	20	1.4	0.78	0.06
39	<3	0.3	< 0.12	0.01
39'	<3	0.4	< 0.12	0.02
40	4	0.2	0.17	0.01
40'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
41	4	0.6	0.17	0.024
41'	<3	0.5	< 0.12	0.020
42	9	0.3	0.37	0.012
42'	12	0.4	0.47	0.016
43	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
43'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
44	4	0.2	0.14	0.008
44'	4	0.2	0.14	0.008
45	5	0.2	0.20	0.008
45'	5	0.2	0.20	0.008
46	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
46'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
47	21	1.3	0.84	0.052
47'	20	1.4	0.81	0.056
48	13	1.1	0.52	0.044
48'	12	1.0	0.49	0.040
49	15	1.2	0.60	0.048
49'	15	1.3	0.61	0.052
50	16	0.5	0.64	0.020
50'	15	0.6	0.60	0.024

**Taula D.19.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2005. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

▪ **Fracció bioextraïble**

**Taula D.20.**

Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2005. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
1'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	26'	< 0.1	0.030	< 4	1.20
2	3.9	0.90	154.77	36.0	27	0.64	0.080	25.71	3.21
2'	3.7	0.87	147.93	34.8	27'	0.67	0.080	26.66	3.20
3	0.80	0.19	32.07	7.6	28	0.16	0.082	6.44	3.29
3'	0.78	0.20	31.34	8.0	28'	0.19	0.080	7.47	3.20
4	< 0.1	0.061	< 4	2.5	29	0.28	0.096	11.17	3.82
4'	< 0.1	0.065	< 4	2.6	29'	0.29	0.093	11.66	3.72
5	0.22	0.17	8.79	6.8	30	1.8	0.40	71.37	16.14
5'	0.20	0.17	8.08	6.7	30'	1.8	0.40	71.87	16.18
6	0.83	0.22	33.36	8.9	31	0.11	0.047	4.49	1.86
6'	0.77	0.21	31.01	8.3	31'	0.10	0.045	4.15	1.79
7	1.01	0.81	40.53	32.3	32	< 0.1	0.042	< 4	1.69
7'	1.29	0.75	51.54	30.0	32'	< 0.1	0.043	< 4	1.70
8	0.74	0.29	29.52	11.7	33	< 0.1	0.048	< 4	1.91
8'	0.76	0.29	30.19	11.4	33'	< 0.1	0.047	< 4	1.88
9	0.26	0.15	10.27	6.1	34	0.17	0.066	6.64	2.62
9'	0.27	0.16	10.64	6.3	34'	0.15	0.072	6.12	2.86
10	< 0.1	0.077	< 4	3.1	35	0.25	0.106	10.13	4.22
10'	< 0.1	0.085	< 4	3.4	35'	0.27	0.11	10.63	4.30
11	4.5	1.7	180.96	66.2	36	0.33	0.33	13.28	13.11
11'	5.4	1.6	214.42	65.7	36'	0.32	0.32	12.82	12.87
12	1.4	0.12	56.89	5.0	37	< 0.1	0.13	< 4	5.09
12'	0.8	0.18	33.24	7.2	37'	< 0.1	0.12	< 4	4.74
13	1.7	0.34	66.93	13.5	38	2.4	0.50	94.10	19.89
13'	1.7	0.33	67.84	13.3	38'	2.6	0.48	104.89	19.11
14	4.1	1.0	165.46	40.1	39	< 0.1	0.052	< 4	2.09
14'	3.8	0.98	150.20	39.1	39'	< 0.1	0.054	< 4	2.16
15	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2	40	0.21	0.099	8.39	3.96
15'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2	40'	0.20	0.10	7.85	4.14
16	6.9	0.59	276.65	23.7	41	0.37	0.070	14.60	2.79
16'	6.6	0.52	265.69	20.8	41'	0.38	0.067	15.14	2.68
17	3.0	0.49	119.40	19.6	42	0.25	0.058	9.96	2.32
17'	3.0	0.53	121.78	21.0	42'	0.25	0.055	9.89	2.18
18	2.0	0.65	79.29	25.9	43	0.11	0.053	4.30	2.13
18'	2.0	0.68	78.76	27.1	43'	< 0.1	0.060	< 4	2.41
19	0.11	0.080	4.30	3.2	44	0.15	0.052	5.84	2.07
19'	0.12	0.082	4.68	3.3	44'	0.15	0.054	6.04	2.16
20	3.9	0.24	155.26	9.6	45	0.15	0.061	6.15	2.44
20'	3.0	0.25	119.93	10.1	45'	0.15	0.054	6.02	2.17
21	0.24	0.11	9.52	4.48	46	< 0.1	0.040	< 4	1.60
21'	0.23	0.11	9.31	4.57	46'	< 0.1	0.041	< 4	1.64
22	0.12	0.050	4.92	2.00	47	0.41	0.17	16.45	6.73
22'	0.11	0.048	4.53	1.91	47'	0.42	0.17	16.76	6.86
23	16	3.1	623.12	123.77	48	0.87	0.27	34.80	10.85
23'	16	2.7	628.79	109.16	48'	0.86	0.27	34.35	10.88
24	0.20	0.089	7.86	3.55	49	0.86	0.30	34.53	11.82
24'	0.20	0.088	7.79	3.53	49'	0.87	0.30	34.80	11.96
25	1.4	0.36	56.73	14.34	50	0.81	0.083	32.19	3.31
25'	1.4	0.35	55.92	13.92	50'	0.85	0.086	34.16	3.45

▪ **Fracció bioaccessible directa**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.2	0.12	9.28	4.81
21'	0.22	0.12	8.82	4.98
22	0.2	0.05	6.13	1.97
22'	0.1	0.05	4.95	2.02
23	13	3.1	510.60	123.70
23'	12	3.1	496.52	123.11
24	0.28	0.10	11.01	3.83
24'	0.28	0.10	11.20	3.82
25	1.19	0.36	47.58	14.47
25'	1.13	0.36	45.34	14.47
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27	0.93	0.080	37.08	3.19
27'	0.90	0.081	36.13	3.23
28	0.21	0.07	8.45	2.64
28'	0.21	0.06	8.41	2.31
29	0.31	0.09	12.16	3.76
29'	0.32	0.10	12.90	3.84
30	1.9	0.35	74.99	13.90
30'	1.9	0.35	75.87	13.91

**Taula D.21.**  
Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció no tamisada a la campanya 2005.  
Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

### D.3.2. Fracció tamisada

▪ **Digestió àcida**

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	< 0.1	< 3	26	< 0.1	< 3
2	1.91	60.7	27	0.16	< 3
3	0.51	14.2	28	0.28	7.0
4	0.27	5.6	29	0.22	5.0
5	0.29	11.1	30	0.94	27.6
6	0.41	9.5	31	0.10	< 3
7	1.70	67.5	32	0.10	< 3
8	0.24	13.6	33	< 0.1	< 3
9	0.21	8.2	34	< 0.1	< 3
10	< 0.1	4.0	35	0.20	6.0
11	3.07	109	36	1.81	32.2
12	0.54	12.1	37	< 0.1	5.5
13	0.64	18.2	38	0.95	29.0
14	1.95	62	39	< 0.1	< 3
15	< 0.1	< 3	40	0.22	5.7
16	1.03	28.7	41	0.29	4.5
17	1.18	30.4	42	0.16	< 3
18	1.93	46.6	43	0.22	3.7
19	0.24	5.6	44	< 0.1	< 3
20	1.69	18.3	45	0.10	< 3
21	0.20	6.1	46	< 0.1	< 3
22	< 0.1	< 3	47	0.71	16.4
23	8.36	239	48	0.66	15.2
24	0.19	5.0	49	0.42	15.9
25	1.04	25.9	50	0.18	3.4

**Taula D.22.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2005.



▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.23.**

Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2005. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	<3	0.2	<0.12	0.01
1'	<3	<0.1	<0.12	<0.004
2	38	3.0	1.51	0.12
2'	42	3.0	1.68	0.12
3	29	2.2	1.14	0.09
3'	33	2.2	1.32	0.09
4	<3	0.3	<0.12	0.01
4'	<3	0.3	<0.12	0.01
5	8	1.9	0.31	0.08
5'	5	1.6	0.20	0.06
6	6	0.9	0.25	0.04
6'	8	0.9	0.30	0.04
7	20	2.6	0.81	0.10
7'	20	2.6	0.86	0.10
8	6	1.0	0.26	0.04
8'	7	1.0	0.29	0.04
9	6	0.9	0.25	0.04
9'	7	0.9	0.27	0.04
10	<3	0.4	<0.12	0.02
10'	<3	1.1	<0.12	0.04
11	21	3.9	0.84	0.16
11'	22	3.8	0.88	0.15
12	4	1.0	0.16	0.04
12'	4	0.8	0.18	0.03
13	4	1.6	0.15	0.06
13'	5	1.7	0.19	0.07
14	45	6.2	1.81	0.25
14'	46	6.1	1.83	0.24
15	<3	<0.1	<0.12	<0.004
15'	<3	0.2	<0.12	0.01
16	41	2.2	1.64	0.09
16'	37	1.7	1.49	0.07
17	18	5.4	0.70	0.22
17'	17	5.4	0.68	0.22
18	29	2.3	1.14	0.09
18'	29	2.3	1.14	0.09
19	6	7.4	0.24	0.30
19'	6	7.8	0.24	0.31
20	14	0.5	0.56	0.02
20'	15	0.6	0.60	0.02
21	11	2.2	0.43	0.09
21'	13	2.2	0.51	0.09
22	<3	0.6	<0.12	0.02
22'	3	0.6	0.13	0.02
23	30	34	1.19	1.36
23'	26	32	1.05	1.28
24	5	0.3	0.18	0.01
24'	4	0.3	0.14	0.01
25	10	1.1	0.38	0.04
25'	10	1.1	0.40	0.04

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	<3	0.3	<0.12	0.01
26'	<3	0.2	<0.12	0.01
27	8	0.4	0.31	0.02
27'	10	0.5	0.41	0.02
28	<3	0.5	<0.12	0.02
28'	4	0.6	0.14	0.02
29	<3	0.5	<0.12	0.02
29'	<3	0.5	<0.12	0.02
30	23	2.8	0.91	0.11
30'	26	2.5	1.02	0.10
31	4	0.3	0.14	0.01
31'	4	0.3	0.17	0.01
32	<3	0.6	<0.12	0.02
32'	<3	0.7	<0.12	0.03
33	<3	0.6	<0.12	0.02
33'	<3	0.3	<0.12	0.01
34	6	7.3	0.23	0.29
34'	<3	2.1	<0.12	0.08
35	7	0.4	0.26	0.02
35'	5	0.3	0.19	0.01
36	11	3.9	0.43	0.16
36'	8	3.5	0.32	0.14
37	<3	0.9	<0.12	0.04
37'	<3	1.9	<0.12	0.08
38	10	0.9	0.42	0.04
38'	16	2.6	0.63	0.10
39	<3	0.3	<0.12	0.01
39'	<3	0.4	<0.12	0.02
40	<3	0.2	<0.12	0.01
40'	<3	0.2	<0.12	0.01
41	6	0.6	0.24	0.02
41'	7	0.6	0.27	0.02
42	9	0.4	0.35	0.02
42'	9	0.5	0.34	0.02
43	<3	0.3	<0.12	0.01
43'	<3	0.2	<0.12	0.01
44	4	0.3	0.16	0.01
44'	5	0.3	0.20	0.01
45	4	0.3	0.14	0.01
45'	3	1.0	0.14	0.04
46	<3	0.1	<0.12	0.004
46'	<3	0.2	<0.12	0.01
47	11	1.3	0.46	0.05
47'	9	1.2	0.38	0.05
48	8	1.0	0.30	0.04
48'	8	1.1	0.33	0.04
49	13	1.2	0.53	0.05
49'	15	1.2	0.59	0.05
50	13	0.9	0.50	0.04
50'	14	0.5	0.58	0.02

▪ **Fracció bioextraïble**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
1'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
2	3.9	0.90	154.77	36.0
2'	3.7	0.87	147.93	34.8
3	0.80	0.19	32.07	7.6
3'	0.78	0.20	31.34	8.0
4	< 0.1	0.061	< 4	2.5
4'	< 0.1	0.065	< 4	2.6
5	0.22	0.17	8.79	6.8
5'	0.20	0.17	8.08	6.7
6	0.83	0.22	33.36	8.9
6'	0.77	0.21	31.01	8.3
7	1.01	0.81	40.53	32.3
7'	1.29	0.75	51.54	30.0
8	0.74	0.29	29.52	11.7
8'	0.76	0.29	30.19	11.4
9	0.26	0.15	10.27	6.1
9'	0.27	0.16	10.64	6.3
10	< 0.1	0.077	< 4	3.1
10'	< 0.1	0.085	< 4	3.4
11	4.5	1.7	180.96	66.2
11'	5.4	1.6	214.42	65.7
12	1.4	0.12	56.89	5.0
12'	0.8	0.18	33.24	7.2
13	1.7	0.34	66.93	13.5
13'	1.7	0.33	67.84	13.3
14	4.1	1.0	165.46	40.1
14'	3.8	0.98	150.20	39.1
15	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
15'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
16	6.9	0.59	276.65	23.7
16'	6.6	0.52	265.69	20.8
17	3.0	0.49	119.40	19.6
17'	3.0	0.53	121.78	21.0
18	2.0	0.65	79.29	25.9
18'	2.0	0.68	78.76	27.1
19	0.11	0.080	4.30	3.2
19'	0.12	0.082	4.68	3.3
20	3.9	0.24	155.26	9.6
20'	3.0	0.25	119.93	10.1
21	0.24	0.11	9.52	4.48
21'	0.23	0.11	9.31	4.57
22	0.12	0.050	4.92	2.00
22'	0.11	0.048	4.53	1.91
23	16	3.1	623.12	123.77
23'	16	2.7	628.79	109.16
24	0.20	0.089	7.86	3.55
24'	0.20	0.088	7.79	3.53
25	1.4	0.36	56.73	14.34
25'	1.4	0.35	55.92	13.92

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26'	< 0.1	0.030	< 4	1.20
27	0.64	0.080	25.71	3.21
27'	0.67	0.080	26.66	3.20
28	0.16	0.082	6.44	3.29
28'	0.19	0.080	7.47	3.20
29	0.28	0.096	11.17	3.82
29'	0.29	0.093	11.66	3.72
30	1.8	0.40	71.37	16.14
30'	1.8	0.40	71.87	16.18
31	0.11	0.047	4.49	1.86
31'	0.10	0.045	4.15	1.79
32	< 0.1	0.042	< 4	1.69
32'	< 0.1	0.043	< 4	1.70
33	< 0.1	0.048	< 4	1.91
33'	< 0.1	0.047	< 4	1.88
34	0.17	0.066	6.64	2.62
34'	0.15	0.072	6.12	2.86
35	0.25	0.106	10.13	4.22
35'	0.27	0.11	10.63	4.30
36	0.33	0.33	13.28	13.11
36'	0.32	0.32	12.82	12.87
37	< 0.1	0.13	< 4	5.09
37'	< 0.1	0.12	< 4	4.74
38	2.4	0.50	94.10	19.89
38'	2.6	0.48	104.89	19.11
39	< 0.1	0.052	< 4	2.09
39'	< 0.1	0.054	< 4	2.16
40	0.21	0.099	8.39	3.96
40'	0.20	0.10	7.85	4.14
41	0.37	0.070	14.60	2.79
41'	0.38	0.067	15.14	2.68
42	0.25	0.058	9.96	2.32
42'	0.25	0.055	9.89	2.18
43	0.11	0.053	4.30	2.13
43'	< 0.1	0.060	< 4	2.41
44	0.15	0.052	5.84	2.07
44'	0.15	0.054	6.04	2.16
45	0.15	0.061	6.15	2.44
45'	0.15	0.054	6.02	2.17
46	< 0.1	0.040	< 4	1.60
46'	< 0.1	0.041	< 4	1.64
47	0.41	0.17	16.45	6.73
47'	0.42	0.17	16.76	6.86
48	0.87	0.27	34.80	10.85
48'	0.86	0.27	34.35	10.88
49	0.86	0.30	34.53	11.82
49'	0.87	0.30	34.80	11.96
50	0.81	0.083	32.19	3.31
50'	0.85	0.086	34.16	3.45

**Taula D.24.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2005.  
Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M

▪ **Fracció bioaccessible directa**

**Taula D.25.**  
 Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció tamisada a la campanya 2005.  
 Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.31	0.12	12.47	4.95
21'	0.31	0.13	12.25	5.08
22	0.12	0.053	4.85	2.12
22'	0.14	0.053	5.62	2.11
23	14.8	3.4	592.54	135.98
23'	15.0	3.5	597.44	138.27
24	0.29	0.098	11.77	3.94
24'	0.30	0.099	11.97	3.94
25	1.7	0.39	69.49	15.71
25'	1.7	0.40	69.75	15.95
26	< 0.1	0.030	< 4	1.20
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27	0.83	0.090	33.26	3.59
27'	0.81	0.091	32.50	3.62
28	0.17	0.095	6.64	3.81
28'	0.19	0.092	7.43	3.69
29	0.36	0.10	14.24	4.06
29'	0.35	0.10	13.85	4.07
30	2.0	0.46	81.69	18.42
30'	2.0	0.46	79.10	18.34

## D.4. CAMPANYA 2006-1

### D.4.1. Fracció no tamisada

- Digestió àcida

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	< 0.1	< 3	26	< 0.1	< 3
2	1.72	56.2	27	0.16	3.4
3	0.49	14.5	28	0.13	3.3
4	0.34	5.2	29	0.22	5.5
5	0.22	8.1	30	0.73	19.9
6	0.43	10.4	31	0.12	3.4
7	1.52	63.9	32	< 0.1	< 3
8	0.30	15.8	33	< 0.1	< 3
9	0.21	7.8	34	< 0.1	< 3
10	< 0.1	3.9	35	0.21	7.0
11	1.81	74	36	1.36	25.5
12	0.85	12.9	37	< 0.1	11.2
13	0.66	17.4	38	0.66	20.4
14	1.90	56	39	< 0.1	< 3
15	< 0.1	< 3	40	0.99	4.6
16	1.26	38.1	41	0.35	5.8
17	1.01	28.8	42	0.16	3.1
18	1.95	53.7	43	0.28	4.1
19	0.14	3.3	44	0.12	< 3
20	3.61	29.3	45	< 0.1	< 3
21	0.20	7.6	46	< 0.1	< 3
22	< 0.1	< 3	47	0.63	17.2
23	7.35	232	48	0.67	17.8
24	0.21	5.9	49	0.49	18.8
25	0.94	25.9	50	0.18	3.8

**Taula D.26.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2006-1.

▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.27.**

Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2006-1. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
1'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
2	92	4.7	3.68	0.19
2'	85	4.4	3.39	0.18
3	28	2.5	1.13	0.10
3'	34	2.8	1.37	0.11
4	<3	0.2	< 0.12	0.01
4'	<3	0.3	< 0.12	0.01
5	<3	1.0	< 0.12	0.04
5'	<3	1.0	< 0.12	0.04
6	5	0.7	0.19	0.03
6'	4	0.7	0.14	0.03
7	25	2.8	1.02	0.11
7'	28	3.0	1.17	0.12
8	15	1.5	0.58	0.06
8'	19	1.9	0.76	0.08
9	9	1.1	0.37	0.04
9'	10	1.1	0.41	0.04
10	<3	0.2	< 0.12	0.01
10'	<3	0.2	< 0.12	0.01
11	64	4.7	2.54	0.19
11'	71	5.1	2.82	0.20
12	<3	0.4	< 0.12	0.02
12'	<3	0.5	< 0.12	0.02
13	<3	0.8	< 0.12	0.03
13'	<3	0.9	< 0.12	0.04
14	59	4.4	2.38	0.18
14'	62	4.8	2.46	0.19
15	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
15'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
16	55	2.6	2.21	0.10
16'	76	3.1	3.03	0.12
17	14	5.6	0.55	0.22
17'	13	5.7	0.52	0.23
18	59	3.5	2.37	0.14
18'	61	3.4	2.43	0.14
19	4	5.1	0.17	0.20
19'	4	5.0	0.16	0.20
20	24	0.6	0.93	0.02
20'	28	0.6	1.10	0.02
21	9	2.6	0.34	0.10
21'	9	2.7	0.34	0.11
22	4	0.7	0.16	0.03
22'	5	0.7	0.20	0.03
23	25	31	1.00	1.24
23'	32	33	1.29	1.32
24	<3	0.4	< 0.12	0.02
24'	4	0.6	0.15	0.02
25	13	1.2	0.53	0.05
25'	10	1.1	0.41	0.04

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	<3	0.2	< 0.12	0.01
26'	<3	0.2	< 0.12	0.01
27	8	0.5	0.34	0.02
27'	10	0.5	0.40	0.02
28	4	0.4	0.16	0.02
28'	4	0.3	0.15	0.01
29	4	0.4	0.16	0.02
29'	4	0.5	0.16	0.02
30	32	2.1	1.26	0.08
30'	30	2.1	1.20	0.08
31	4	0.2	0.15	0.01
31'	4	0.2	0.14	0.01
32	<3	0.4	< 0.12	0.02
32'	<3	0.4	< 0.12	0.02
33	<3	0.2	< 0.12	0.01
33'	<3	0.2	< 0.12	0.01
34	<3	1.5	< 0.12	0.06
34'	<3	1.7	< 0.12	0.07
35	7	0.7	0.28	0.03
35'	11	0.8	0.46	0.03
36	19	2.3	0.78	0.09
36'	19	2.1	0.75	0.08
37	<3	1.7	< 0.12	0.07
37'	<3	1.6	< 0.12	0.06
38	20	1.1	0.81	0.04
38'	20	1.4	0.78	0.06
39	<3	0.3	< 0.12	0.01
39'	<3	0.4	< 0.12	0.02
40	4	0.2	0.17	0.01
40'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
41	4	0.6	0.17	0.024
41'	<3	0.5	< 4	0.020
42	9	0.3	0.37	0.012
42'	12	0.4	0.47	0.016
43	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
43'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
44	4	0.2	0.14	0.008
44'	4	0.2	0.14	0.008
45	5	0.2	0.20	0.008
45'	5	0.2	0.20	0.008
46	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
46'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
47	21	1.3	0.84	0.052
47'	20	1.4	0.81	0.056
48	13	1.1	0.52	0.044
48'	12	1.0	0.49	0.040
49	15	1.2	0.60	0.048
49'	15	1.3	0.61	0.052
50	16	0.5	0.64	0.020
50'	15	0.6	0.60	0.024

▪ Fracció bioextraïble

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
1'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
2	4.1	0.83	164.28	33.3
2'	4.1	0.86	163.78	34.4
3	0.7	0.20	29.13	8.1
3'	0.7	0.20	28.28	8.0
4	< 0.1	0.044	< 4	1.7
4'	< 0.1	0.046	< 4	1.8
5	0.24	0.14	9.74	5.4
5'	0.25	0.13	9.94	5.2
6	0.86	0.19	34.52	7.7
6'	0.88	0.19	35.12	7.6
7	0.63	0.62	25.17	25.0
7'	0.65	0.64	25.91	25.5
8	1	0.3	38.34	12.0
8'	1	0.3	37.63	11.5
9	0.27	0.12	10.63	4.9
9'	0.26	0.12	10.44	5.0
10	< 0.1	0.07	< 4	2.7
10'	< 0.1	0.07	< 4	2.7
11	5.2	1.2	207.69	48.6
11'	5.4	1.2	217.69	46.4
12	1.20	0.08	48.12	3.3
12'	1.16	0.09	46.21	3.5
13	1.6	0.29	62.61	11.6
13'	1.6	0.29	63.76	11.7
14	1.7	0.37	68.29	14.6
14'	1.96	0.36	78.14	14.5
15	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
15'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
16	6.2	0.61	249.72	24.4
16'	6.4	0.63	254.31	25.4
17	2.4	0.47	97.45	18.6
17'	2.4	0.48	97.26	19.0
18	1.4	0.68	56.00	27.3
18'	1.4	0.67	54.13	26.9
19	0.11	0.05	4.38	2.1
19'	0.12	0.050	4.90	2.0
20	4.16	0.24	165.01	9.4
20'	4.23	0.22	168.81	8.9
21	0.21	0.12	8.50	4.68
21'	0.18	0.12	7.23	4.73
22	0.1	0.05	5.19	1.81
22'	0.1	0.04	5.52	1.68
23	13	3.0	530.06	119.81
23'	13	3.0	529.01	121.96
24	0.19	0.09	7.65	3.53
24'	0.20	0.09	8.14	3.55
25	1.32	0.36	52.85	14.45
25'	1.07	0.36	42.93	14.58

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27	0.76	0.072	30.29	2.89
27'	0.85	0.069	33.87	2.75
28	0.21	0.05	8.43	2.09
28'	0.22	0.05	8.86	2.10
29	0.29	0.09	11.49	3.54
29'	0.30	0.08	11.98	3.39
30	2.0	0.33	80.19	13.07
30'	2.0	0.31	78.52	12.43
31	0.11	0.048	4.55	1.90
31'	0.11	0.047	4.47	1.89
32	< 0.1	0.039	< 4	1.55
32'	< 0.1	0.038	< 4	1.53
33	< 0.1	0.040	< 4	1.60
33'	< 0.1	0.039	< 4	1.57
34	0.16	0.055	6.37	2.19
34'	0.17	0.056	6.78	2.26
35	0.24	0.097	9.65	3.88
35'	0.24	0.102	9.59	4.08
36	0.19	0.23	7.48	9.38
36'	0.21	0.24	8.42	9.75
37	< 0.1	0.2	< 4	9.11
37'	< 0.1	0.2	< 4	8.94
38	3.02	0.38	120.76	15.00
38'	3.12	0.38	124.62	15.19
39	< 0.1	0.044	< 4	1.75
39'	< 0.1	0.044	< 4	1.75
40	0.34	0.078	13.44	3.11
40'	0.32	0.079	12.79	3.14
41	0.38	0.070	15.03	2.80
41'	0.38	0.069	15.39	2.76
42	0.23	0.047	9.29	1.88
42'	0.26	0.046	10.24	1.84
43	< 0.1	0.050	< 4	1.98
43'	< 0.1	0.048	< 4	1.93
44	0.15	0.049	6.01	1.96
44'	0.16	0.048	6.57	1.90
45	0.10	0.041	4.14	1.64
45'	0.13	0.041	5.00	1.63
46	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
46'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
47	0.42	0.17	16.98	6.75
47'	0.43	0.17	17.36	6.94
48	0.64	0.237	25.65	9.42
48'	0.70	0.244	28.08	9.74
49	0.88	0.24	35.02	9.67
49'	0.84	0.24	33.53	9.68
50	0.82	0.077	32.93	3.08
50'	0.73	0.074	29.37	2.97

**Taula D.28.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2006-1. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M

▪ **Fracció bioaccessible directa**

**Taula D.29.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció no tamisada a la campanya 2006-1. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.2	0.12	9.28	4.81
21'	0.22	0.12	8.82	4.98
22	0.2	0.05	6.13	1.97
22'	0.1	0.05	4.95	2.02
23	13	3.1	510.60	123.70
23'	12	3.1	496.52	123.11
24	0.28	0.10	11.01	3.83
24'	0.28	0.10	11.20	3.82
25	1.19	0.36	47.58	14.47
25'	1.13	0.36	45.34	14.47
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27	0.93	0.080	37.08	3.19
27'	0.90	0.081	36.13	3.23
28	0.21	0.07	8.45	2.64
28'	0.21	0.06	8.41	2.31
29	0.31	0.09	12.16	3.76
29'	0.32	0.10	12.90	3.84
30	1.9	0.35	74.99	13.90
30'	1.9	0.35	75.87	13.91

**D.4.2. Fracció tamisada**

▪ **Digestió àcida**

**Taula D.30.**

Contingut total de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2006-1.

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	< 0.1	< 3	26	< 0.1	< 3
2	1.91	60.7	27	0.16	< 3
3	0.51	14.2	28	0.28	7.0
4	0.27	5.6	29	0.22	5.0
5	0.29	11.1	30	0.94	27.6
6	0.41	9.5	31	0.10	< 3
7	1.70	67.5	32	0.10	< 3
8	0.24	13.6	33	< 0.1	< 3
9	0.21	8.2	34	< 0.1	< 3
10	< 0.1	4.0	35	0.20	6.0
11	3.07	109	36	1.81	32.2
12	0.54	12.1	37	< 0.1	5.5
13	0.64	18.2	38	0.95	29.0
14	1.95	62	39	< 0.1	< 3
15	< 0.1	< 3	40	0.22	5.7
16	1.03	28.7	41	0.29	4.5
17	1.18	30.4	42	0.16	< 3
18	1.93	46.6	43	0.22	3.7
19	0.24	5.6	44	< 0.1	< 3
20	1.69	18.3	45	0.10	< 3
21	0.20	6.1	46	< 0.1	< 3
22	< 0.1	< 3	47	0.71	16.4
23	8.36	239	48	0.66	15.2
24	0.19	5.0	49	0.42	15.9
25	1.04	25.9	50	0.18	3.4

▪ **Fracció biodisponible**

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	<3	0.2	< 0.12	0.01
1'	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
2	38	3.0	1.51	0.12
2'	42	3.0	1.68	0.12
3	29	2.2	1.14	0.09
3'	33	2.2	1.32	0.09
4	<3	0.3	< 0.12	0.01
4'	<3	0.3	< 0.12	0.01
5	8	1.9	0.31	0.08
5'	5	1.6	0.20	0.06
6	6	0.9	0.25	0.04
6'	8	0.9	0.30	0.04
7	20	2.6	0.81	0.10
7'	20	2.6	0.86	0.10
8	6	1.0	0.26	0.04
8'	7	1.0	0.29	0.04
9	6	0.9	0.25	0.04
9'	7	0.9	0.27	0.04
10	<3	0.4	< 0.12	0.02
10'	<3	1.1	< 0.12	0.04
11	21	3.9	0.84	0.16
11'	22	3.8	0.88	0.15
12	4	1.0	0.16	0.04
12'	4	0.8	0.18	0.03
13	4	1.6	0.15	0.06
13'	5	1.7	0.19	0.07
14	45	6.2	1.81	0.25
14'	46	6.1	1.83	0.24
15	<3	<0.1	< 0.12	< 0.004
15'	<3	0.2	< 0.12	0.01
16	41	2.2	1.64	0.09
16'	37	1.7	1.49	0.07
17	18	5.4	0.70	0.22
17'	17	5.4	0.68	0.22
18	29	2.3	1.14	0.09
18'	29	2.3	1.14	0.09
19	6	7.4	0.24	0.30
19'	6	7.8	0.24	0.31
20	14	0.5	0.56	0.02
20'	15	0.6	0.60	0.02
21	11	2.2	0.43	0.09
21'	13	2.2	0.51	0.09
22	<3	0.6	< 0.12	0.02
22'	3	0.6	0.13	0.02
23	30	34	1.19	1.36
23'	26	32	1.05	1.28
24	5	0.3	0.18	0.01
24'	4	0.3	0.14	0.01
25	10	1.1	0.38	0.04
25'	10	1.1	0.40	0.04

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	<3	0.3	< 0.12	0.01
26'	<3	0.2	< 0.12	0.01
27	8	0.4	0.31	0.02
27'	10	0.5	0.41	0.02
28	<3	0.5	< 0.12	0.02
28'	4	0.6	0.14	0.02
29	<3	0.5	< 0.12	0.02
29'	<3	0.5	< 0.12	0.02
30	23	2.8	0.91	0.11
30'	26	2.5	1.02	0.10
31	4	0.3	0.14	0.01
31'	4	0.3	0.17	0.01
32	<3	0.6	< 0.12	0.02
32'	<3	0.7	< 0.12	0.03
33	<3	0.6	< 0.12	0.02
33'	<3	0.3	< 0.12	0.01
34	6	7.3	0.23	0.29
34'	<3	2.1	< 0.12	0.08
35	7	0.4	0.26	0.02
35'	5	0.3	0.19	0.01
36	11	3.9	0.43	0.16
36'	8	3.5	0.32	0.14
37	<3	0.9	< 0.12	0.04
37'	<3	1.9	< 0.12	0.08
38	10	0.9	0.42	0.04
38'	16	2.6	0.63	0.10
39	<3	0.3	< 0.12	0.01
39'	<3	0.4	< 0.12	0.02
40	<3	0.2	< 0.12	0.01
40'	<3	0.2	< 0.12	0.01
41	6	0.6	0.24	0.02
41'	7	0.6	0.27	0.02
42	9	0.4	0.35	0.02
42'	9	0.5	0.34	0.02
43	<3	0.3	< 0.12	0.01
43'	<3	0.2	< 0.12	0.01
44	4	0.3	0.16	0.01
44'	5	0.3	0.20	0.01
45	4	0.3	0.14	0.01
45'	3	1.0	0.14	0.04
46	<3	0.1	< 0.12	0.004
46'	<3	0.2	< 0.12	0.01
47	11	1.3	0.46	0.05
47'	9	1.2	0.38	0.05
48	8	1.0	0.30	0.04
48'	8	1.1	0.33	0.04
49	13	1.2	0.53	0.05
49'	15	1.2	0.59	0.05
50	13	0.9	0.50	0.04
50'	14	0.5	0.58	0.02

**Taula D.31.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2006-1. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.



▪ **Fracció bioextraïble**

**Taula D.32.**

Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2006-1. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
1'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	26'	< 0.1	0.030	< 4	1.20
2	3.9	0.90	154.77	36.0	27	0.64	0.080	25.71	3.21
2'	3.7	0.87	147.93	34.8	27'	0.67	0.080	26.66	3.20
3	0.80	0.19	32.07	7.6	28	0.16	0.082	6.44	3.29
3'	0.78	0.20	31.34	8.0	28'	0.19	0.080	7.47	3.20
4	< 0.1	0.061	< 4	2.5	29	0.28	0.096	11.17	3.82
4'	< 0.1	0.065	< 4	2.6	29'	0.29	0.093	11.66	3.72
5	0.22	0.17	8.79	6.8	30	1.8	0.40	71.37	16.14
5'	0.20	0.17	8.08	6.7	30'	1.8	0.40	71.87	16.18
6	0.83	0.22	33.36	8.9	31	0.11	0.047	4.49	1.86
6'	0.77	0.21	31.01	8.3	31'	0.10	0.045	4.15	1.79
7	1.01	0.81	40.53	32.3	32	< 0.1	0.042	< 4	1.69
7'	1.29	0.75	51.54	30.0	32'	< 0.1	0.043	< 4	1.70
8	0.74	0.29	29.52	11.7	33	< 0.1	0.048	< 4	1.91
8'	0.76	0.29	30.19	11.4	33'	< 0.1	0.047	< 4	1.88
9	0.26	0.15	10.27	6.1	34	0.17	0.066	6.64	2.62
9'	0.27	0.16	10.64	6.3	34'	0.15	0.072	6.12	2.86
10	< 0.1	0.077	< 4	3.1	35	0.25	0.106	10.13	4.22
10'	< 0.1	0.085	< 4	3.4	35'	0.27	0.11	10.63	4.30
11	4.5	1.7	180.96	66.2	36	0.33	0.33	13.28	13.11
11'	5.4	1.6	214.42	65.7	36'	0.32	0.32	12.82	12.87
12	1.4	0.12	56.89	5.0	37	< 0.1	0.13	< 4	5.09
12'	0.8	0.18	33.24	7.2	37'	< 0.1	0.12	< 4	4.74
13	1.7	0.34	66.93	13.5	38	2.4	0.50	94.10	19.89
13'	1.7	0.33	67.84	13.3	38'	2.6	0.48	104.89	19.11
14	4.1	1.0	165.46	40.1	39	< 0.1	0.052	< 4	2.09
14'	3.8	0.98	150.20	39.1	39'	< 0.1	0.054	< 4	2.16
15	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2	40	0.21	0.099	8.39	3.96
15'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2	40'	0.20	0.10	7.85	4.14
16	6.9	0.59	276.65	23.7	41	0.37	0.070	14.60	2.79
16'	6.6	0.52	265.69	20.8	41'	0.38	0.067	15.14	2.68
17	3.0	0.49	119.40	19.6	42	0.25	0.058	9.96	2.32
17'	3.0	0.53	121.78	21.0	42'	0.25	0.055	9.89	2.18
18	2.0	0.65	79.29	25.9	43	0.11	0.053	4.30	2.13
18'	2.0	0.68	78.76	27.1	43'	< 0.1	0.060	< 4	2.41
19	0.11	0.080	4.30	3.2	44	0.15	0.052	5.84	2.07
19'	0.12	0.082	4.68	3.3	44'	0.15	0.054	6.04	2.16
20	3.9	0.24	155.26	9.6	45	0.15	0.061	6.15	2.44
20'	3.0	0.25	119.93	10.1	45'	0.15	0.054	6.02	2.17
21	0.24	0.11	9.52	4.48	46	< 0.1	0.040	< 4	1.60
21'	0.23	0.11	9.31	4.57	46'	< 0.1	0.041	< 4	1.64
22	0.12	0.050	4.92	2.00	47	0.41	0.17	16.45	6.73
22'	0.11	0.048	4.53	1.91	47'	0.42	0.17	16.76	6.86
23	16	3.1	623.12	123.77	48	0.87	0.27	34.80	10.85
23'	16	2.7	628.79	109.16	48'	0.86	0.27	34.35	10.88
24	0.20	0.089	7.86	3.55	49	0.86	0.30	34.53	11.82
24'	0.20	0.088	7.79	3.53	49'	0.87	0.30	34.80	11.96
25	1.4	0.36	56.73	14.34	50	0.81	0.083	32.19	3.31
25'	1.4	0.35	55.92	13.92	50'	0.85	0.086	34.16	3.45

▪ **Fracció bioaccessible directa**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.31	0.12	12.47	4.95
21'	0.31	0.13	12.25	5.08
22	0.12	0.053	4.85	2.12
22'	0.14	0.053	5.62	2.11
23	14.8	3.4	592.54	135.98
23'	15.0	3.5	597.44	138.27
24	0.29	0.098	11.77	3.94
24'	0.30	0.099	11.97	3.94
25	1.7	0.39	69.49	15.71
25'	1.7	0.40	69.75	15.95
26	< 0.1	0.030	< 4	1.20
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27	0.83	0.090	33.26	3.59
27'	0.81	0.091	32.50	3.62
28	0.17	0.095	6.64	3.81
28'	0.19	0.092	7.43	3.69
29	0.36	0.10	14.24	4.06
29'	0.35	0.10	13.85	4.07
30	2.0	0.46	81.69	18.42
30'	2.0	0.46	79.10	18.34

**Taula D.33.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció tamisada a la campanya 2006-1. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

## D.5. CAMPANYA 2006-2

### D.5.1. Fracció no tamisada

- Digestió àcida

**Taula D.34.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2006-2.

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	< 0.1	< 3	26	< 0.1	< 3
2	0.30	9.3	27	< 0.1	< 3
3	< 0.1	< 3	28	0.17	4.4
4	0.31	4.8	29	< 0.1	< 3
5	0.22	6.9	30	0.79	22.2
6	0.19	6.2	31	< 0.1	< 3
7	0.39	10.8	32	0.19	4.4
8	1.59	70.0	33	< 0.1	< 3
9	0.14	5.1	34	0.11	< 3
10	< 0.1	4.4	35	0.11	4.2
11	1.26	50	36	1.09	19.1
12	0.76	15.1	37	< 0.1	3.5
13	0.16	6.2	38	1.40	31.2
14	0.36	9	39	< 0.1	< 3
15	0.44	10.4	40	0.10	< 3
16	0.38	11.0	41	0.18	3.2
17	< 0.1	< 3	42	0.35	4.8
18	1.58	41.7	43	< 0.1	< 3
19	0.13	< 3	44	0.20	4.2
20	2.11	23.5	45	0.26	5.1
21	0.20	3.2	46	0.26	5.5
22	< 0.1	5.5	47	0.25	6.1
23	8.42	199	48	< 0.1	< 3
24	< 0.1	< 3	49	0.43	14.8
25	< 0.1	< 3	50	< 0.1	< 3

▪ **Fracció biodisponible**

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	3.7	0.36	0.15	0.01
1'	6.2	0.44	0.25	0.02
2	3.1	0.44	0.12	0.02
2'	5.4	0.42	0.22	0.02
3	9.8	0.32	0.39	0.01
3'	9.3	0.36	0.37	0.01
4	14	0.58	0.54	0.02
4'	12	0.54	0.49	0.02
5	< 1	0.26	< 0.04	0.01
5'	< 1	0.25	< 0.04	0.01
6	1.5	0.63	0.06	0.03
6'	1.0	0.52	0.04	0.02
7	2.5	0.48	0.10	0.02
7'	2.4	0.49	0.09	0.02
8	105	7.0	4.18	0.28
8'	119	7.5	4.76	0.30
9	4.2	0.56	0.17	0.02
9'	5.5	0.60	0.22	0.02
10	5.5	0.64	0.22	0.03
10'	5.2	0.64	0.21	0.03
11	6	1.5	0.24	0.06
11'	5	1.5	0.21	0.06
12	17	1.0	0.68	0.04
12'	16.2	1.0	0.65	0.04
13	1.45	1.9	0.06	0.08
13'	< 1	0.79	< 0.04	0.03
14	12	0.56	0.46	0.02
14'	13	0.79	0.54	0.03
15	44	1.8	1.77	0.07
15'	39	1.6	1.57	0.07
16	< 1	0.85	< 0.04	0.03
16'	1.3	0.77	0.05	0.03
17	< 1	0.15	< 0.04	0.01
17'	< 1	0.26	< 0.04	0.01
18	20	1.7	0.80	0.07
18'	11	1.5	0.46	0.06
19	2.9	2.5	0.11	0.10
19'	3.2	2.5	0.13	0.10
20	49	0.91	1.96	0.04
20'	35	0.74	1.39	0.03
21	1.7	0.35	0.07	0.01
21'	2.6	0.32	0.10	0.01
22	< 1	0.75	< 0.04	0.03
22'	1.8	0.86	0.07	0.03
23	46	94	1.84	3.77
23'	47	96	1.88	3.83
24	3.1	0.21	0.12	0.01
24'	2.0	0.15	0.08	0.01
25	13	0.71	0.53	0.03
25'	17	0.80	0.66	0.03

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 1	0.22	< 0.04	0.01
26'	< 1	0.34	< 0.04	0.01
27	3.1	0.23	0.12	0.01
27'	4.5	0.37	0.18	0.01
28	4.2	1.2	0.17	0.05
28'	< 1	0.16	< 0.04	0.01
29	< 1	0.31	< 0.04	0.01
29'	1.1	0.31	0.04	0.01
30	27	1.0	1.08	0.04
30'	26	0.9	1.05	0.04
31	5.4	< 0.1	0.22	< 0.004
31'	2.7	< 0.1	0.11	< 0.004
32	< 1	0.17	< 0.04	0.01
32'	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
33	5.5	0.30	0.22	0.01
33'	4.8	0.29	0.19	0.01
34	2.3	0.76	0.09	0.03
34'	1.5	0.54	0.06	0.02
35	2.4	0.26	0.10	0.01
35'	2.7	0.28	0.11	0.01
36	3.3	2.3	0.13	0.09
36'	1.6	1.8	0.06	0.07
37	1.8	1.0	0.07	0.04
37'	2.1	1.1	0.08	0.04
38	24	1.2	0.97	0.05
38'	23	1.2	0.93	0.05
39	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
39'	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
40	9.6	0.36	0.38	0.01
40'	8.1	0.30	0.32	0.01
41	4.9	0.29	0.19	0.01
41'	6.5	0.31	0.26	0.01
42	3.7	0.19	0.15	0.01
42'	15	2.8	0.61	0.11
43	10	0.28	0.40	0.01
43'	11	0.29	0.42	0.01
44	< 1	0.12	< 0.04	0.00
44'	< 1	0.15	< 0.04	0.01
45	5.4	0.43	0.22	0.02
45'	4.4	0.44	0.18	0.02
46	4.6	0.60	0.18	0.02
46'	3.7	0.29	0.15	0.01
47	16	0.63	0.62	0.03
47'	19	3.01	0.76	0.12
48	11	0.45	0.44	0.02
48'	12	0.48	0.47	0.02
49	35	1.7	1.41	0.07
49'	37	1.8	1.47	0.07
50	7.8	0.39	0.31	0.02
50'	7.7	0.44	0.31	0.02

**Taula D.35.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2006-2. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

▪ **Fracció bioextraïble**

**Taula D.36.**

Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2006-2. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	0.19	0.056	7.48	2.24	26	< 0.1	0.053	< 4	2.11
1'	0.18	0.054	7.21	2.16	26'	< 0.1	0.052	< 4	2.08
2	0.86	0.16	34.51	6.34	27	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
2'	0.82	0.15	32.92	6.17	27'	0.10	< 0.03	4.01	< 1.20
3	0.10	0.040	4.20	1.61	28	0.26	0.078	10.44	3.13
3'	0.10	0.040	4.19	1.59	28'	0.25	0.073	9.88	2.90
4	0.51	0.044	20.25	1.77	29	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1,2
4'	0.30	0.042	12.13	1.70	29'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1,2
5	0.15	0.12	5.81	4.62	30	4.4	0.40	174.65	16.02
5'	0.15	0.12	6.00	4.66	30'	4.1	0.39	165.78	15.48
6	0.52	0.13	20.91	5.16	31	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
6'	0.52	0.13	20.62	5.09	31'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
7	1.1	0.19	45.58	7.59	32	< 0.1	0.049	< 4	1.98
7'	1.1	0.19	44.08	7.68	32'	< 0.1	0.053	< 4	2.13
8	16	1.4	636.41	55.71	33	< 0.1	0.043	< 4	1.71
8'	15	1.4	617.70	56.32	33'	< 0.1	0.043	< 4	1.71
9	0.15	0.091	5.92	3.66	34	0.37	0.092	14.94	3.67
9'	0.14	0.094	5.52	3.77	34'	0.38	0.095	15.19	3.79
10	< 0.1	0.085	< 4	3.40	35	0.26	0.087	10.52	3.48
10'	< 0.1	0.087	< 4	3.48	35'	0.27	0.087	10.98	3.46
11	2.2	0.83	86.51	33.01	36	0.30	0.25	11.87	9.93
11'	2.2	0.83	87.56	33.39	36'	0.25	0.24	9.92	9.65
12	0.38	0.14	15.17	5.70	37	0.15	0.087	6.11	3.47
12'	0.43	0.15	17.20	5.89	37'	0.14	0.086	5.41	3.43
13	0.51	0.14	20.21	5.65	38	5.1	0.51	203.54	20.43
13'	0.47	0.14	18.76	5.79	38'	5.2	0.53	208.74	21.16
14	0.69	0.13	27.62	5.39	39	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
14'	0.69	0.13	27.80	5.35	39'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
15	1.1	0.18	44.18	7.11	40	0.10	0.050	4.19	2.00
15'	1.1	0.18	43.68	7.15	40'	0.12	0.050	4.96	2.00
16	0.71	0.11	28.29	4.53	41	0.25	0.044	10.18	1.77
16'	0.79	0.12	31.41	4.64	41'	0.24	0.045	9.54	1.79
17	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2	42	0.23	0.045	9.13	1.82
17'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2	42'	0.25	0.046	10.12	1.83
18	1.3	0.65	52.63	26.18	43	0.33	0.052	13.05	2.06
18'	1.3	0.65	53.29	26.12	43'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
19	< 0.1	0.045	< 4	1.81	44	< 0.1	0.036	< 4	1.44
19'	< 0.1	0.044	< 4	1.76	44'	< 0.1	0.036	< 4	1.46
20	4.9	0.32	196.10	12.93	45	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
20'	5.4	0.30	217.30	12.16	45'	0.21	0.061	8.49	2.44
21	0.22	0.059	8.83	2.36	46	< 0.1	0.035	< 4	1.41
21'	0.22	0.058	8.60	2.32	46'	0.14	0.067	8.49	2.68
22	0.17	0.12	9.15	6.69	47	0.12	0.079	8.49	3.16
22'	0.18	0.13	7.22	5.40	47'	0.10	0.079	8.49	3.15
23	31	3.2	1230.71	127.83	48	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
23'	31	3.2	1245.26	128.76	48'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
24	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2	49	0.99	0.26	39.64	10.51
24'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2	49'	0.95	0.26	38.12	10.59
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2	50	< 0.1	0.032	< 4	1.28
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2	50'	0.19	0.043	7.61	1.71

▪ **Fracció bioaccessible directa**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
21'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
22	< 0.1	0.12	< 4	4.60
22'	< 0.1	0.11	< 4	4.57
23	7.8	2.6	314.06	102.09
23'	9.6	2.6	385.45	103.30
24	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
24'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26	< 0.1	0.045	< 4	1.82
26'	< 0.1	0.045	< 4	1.81
27	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27'				
28	< 0.1	0.036	< 4	1.45
28'	< 0.1	0.035	< 4	1.39
29	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
29'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
30	0.63	0.28	25.33	11.08
30'	0.60	0.27	23.90	10.74

**Taula D.37.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció no tamisada a la campanya 2006-2.

Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

## D.5.2. Fracció tamisada

▪ **Digestió àcida**

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	< 0.1	1	26	< 0.1	3.0
2	0.36	9.9	27	< 0.1	< 3
3	< 0.1	< 3	28	0.19	6.2
4	0.29	6.8	29	< 0.1	< 3
5	0.24	9.1	30	1.20	36.0
6	0.22	8.6	31	< 0.1	< 3
7	0.34	11.4	32	0.22	5.7
8	1.11	60.6	33	< 0.1	< 3
9	0.14	5.9	34	0.20	6.4
10	< 0.1	5.6	35	0.20	8.5
11	1.73	70	36	1.38	28.1
12	0.72	20.3	37	< 0.1	3.1
13	0.17	7.3	38	1.49	37.8
14	0.35	11	39	< 0.1	< 3
15	0.45	9.0	40	0.13	4.5
16	0.45	11.4	41	0.19	3.0
17	< 0.1	< 3	42	0.18	3.8
18	1.87	49.4	43	0.34	5.2
19	0.19	4.7	44	< 0.1	< 3
20	2.27	25.6	45	0.22	5.5
21	0.17	3.8	46	0.30	7.0
22	< 0.1	5.4	47	0.33	8.9
23	10.0	273	48	< 0.1	< 3
24	< 0.1	< 3	49	0.40	16.9
25	0.10	< 3	50	< 0.1	< 3

**Taula D.38.**

Contingut total de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2006-2.

▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.39.**

Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2006-2. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	1.7	0.27	0.07	0.01
1'	3.2	0.32	0.13	0.01
2	1.1	0.24	0.04	0.01
2'	< 1	0.25	< 0.04	0.01
3	5.1	0.22	0.20	0.01
3'	6.9	0.28	0.28	0.01
4	7.5	0.44	0.30	0.02
4'	5.8	0.38	0.23	0.02
5	< 1	0.29	< 0.04	0.01
5'	< 1	0.35	< 0.04	0.01
6	1.9	0.98	0.08	0.04
6'	1.4	0.75	0.06	0.03
7	7.2	0.62	0.29	0.02
7'	8.0	0.47	0.32	0.02
8	71	5.1	2.85	0.20
8'	64	4.9	2.57	0.19
9	6.7	0.65	0.27	0.03
9'	6.5	0.81	0.26	0.03
10	9.1	0.93	0.36	0.04
10'	9.7	0.62	0.39	0.02
11	10	2.8	0.41	0.11
11'	18	3.1	0.73	0.13
12	10	1.1	0.41	0.04
12'	8.9	0.99	0.36	0.04
13	< 1	0.50	< 0.04	0.02
13'	< 1	0.81	< 0.04	0.03
14	17	0.97	0.70	0.04
14'	12	0.69	0.50	0.03
15	11	1.1	0.45	0.04
15'	8	0.4	0.32	0.02
16	1.6	0.88	0.06	0.04
16'	18	3.4	0.71	0.14
17	< 1	0.16	< 0.04	0.01
17'	< 1	0.50	< 0.04	0.02
18	40	2.5	1.61	0.10
18'	36	2.5	1.43	0.10
19	1.9	4.5	0.07	0.18
19'	2.3	4.4	0.09	0.18
20	6.8	0.75	0.27	0.03
20'	4.7	0.58	0.19	0.02
21	4.9	0.35	0.20	0.01
21'	5.1	0.34	0.20	0.01
22	5.2	1.3	0.21	0.05
22'	4.8	1.2	0.19	0.05
23	83	113	3.32	4.50
23'	62	116	2.49	4.63
24	3.1	0.14	0.12	0.01
24'	4.5	0.20	0.18	0.01
25	5.9	0.29	0.24	0.01
25'	4.3	0.29	0.17	0.01

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 1	0.23	< 0.04	0.01
26'	< 1	0.31	< 0.04	0.01
27	3.6	0.36	0.15	0.01
27'	3.5	0.36	0.14	0.01
28	1.1	0.28	0.04	0.01
28'	1.9	0.29	0.08	0.01
29	1.6	0.36	0.06	0.01
29'	1.6	0.40	0.06	0.02
30	13	1.2	0.53	0.05
30'	14	1.2	0.54	0.05
31	2.7	< 0.1	0.11	< 0.004
31'	2.5	< 0.1	0.10	< 0.004
32	1.5	0.30	0.06	< 0.004
32'	1.8	0.30	0.07	0.01
33	2.7	0.26	0.11	0.01
33'	2.8	0.43	0.11	0.02
34	1.5	0.72	0.06	0.03
34'	2.5	0.75	0.10	0.03
35	3.5	0.59	0.14	0.02
35'	4.1	0.56	0.16	0.02
36	3.1	2.9	0.12	0.12
36'	1.6	2.2	0.06	0.09
37	2.3	1.1	0.09	0.04
37'	1.8	1.1	0.07	0.04
38	24	1.4	0.97	0.06
38'	25	1.4	0.99	0.05
39	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
39'	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
40	6.1	0.28	0.24	0.01
40'	6.3	0.29	0.25	0.01
41	3.6	0.27	0.14	0.01
41'	2.7	0.25	0.11	0.01
42	2.6	0.16	0.10	0.01
42'	1.2	0.14	0.05	0.01
43	7.0	0.26	0.28	0.01
43'	6.8	0.24	0.27	0.01
44	2.2	0.21	0.09	0.01
44'	2.2	0.21	0.09	0.01
45	6.1	0.67	0.25	0.03
45'	8.0	0.92	0.32	0.04
46	8.3	0.38	0.33	0.02
46'	3.4	0.41	0.14	0.02
47	9.3	0.50	0.37	0.02
47'	7.6	0.52	0.30	0.02
48	10	0.43	0.41	0.02
48'	9.0	0.42	0.36	0.02
49	34	2.5	1.35	0.10
49'	27	1.5	1.07	0.06
50	5.7	0.40	0.23	0.02
50'	5.8	0.44	0.23	0.02

▪ **Fracció bioextraïble**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	0.26	0.072	10.42	2.88
1'	0.22	0.076	8.94	3.05
2	0.84	0.18	33.43	7.01
2'	0.83	0.17	33.04	6.66
3	< 0.1	0.033	< 4	1.31
3'	< 0.1	0.032	< 4	1.30
4	0.25	0.036	10.01	1.44
4'	0.27	0.041	10.97	1.64
5	0.14	0.13	5.50	5.02
5'	0.14	0.12	5.44	4.95
6	0.51	0.15	20.42	6.04
6'	0.50	0.16	19.96	6.29
7	1.0	0.21	41.19	8.28
7'	1.1	0.21	42.80	8.23
8	7.9	1.3	315.85	50.85
8'	8.0	1.3	321.80	52.45
9	0.22	0.10	8.74	4.16
9'	0.21	0.11	8.53	4.23
10	0.14	0.093	5.59	3.75
10'	0.20	0.092	7.83	3.69
11	1.9	1.0	75.73	41.85
11'	2.0	1.0	78.80	41.91
12	0.51	0.25	20.26	10.16
12'	0.51	0.23	20.41	9.25
13	0.67	0.16	26.76	6.50
13'	0.63	0.16	25.07	6.59
14	0.82	0.19	32.61	7.62
14'	0.94	0.20	37.78	7.91
15	2.3	0.18	90.08	7.08
15'	2.3	0.19	93.78	7.46
16	0.95	0.14	37.91	5.74
16'	0.94	0.14	37.57	5.58
17	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
17'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
18	1.5	0.73	61.84	29.18
18'	1.6	0.73	62.02	29.27
19	< 0.1	0.066	< 4	2.64
19'	< 0.1	0.054	< 4	2.15
20	3.5	0.35	141.94	14.19
20'	3.6	0.36	144.13	14.37
21	0.17	0.060	6.90	2.39
21'	0.17	0.060	6.82	2.41
22	0.16	0.091	8.61	5.00
22'	0.15	0.12	5.95	4.76
23	38	3.6	1529.52	142.27
23'	37	3.5	1465.39	139.28
24	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
24'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 0.1	0.056	< 4	2.23
26'	< 0.1	0.055	< 4	2.21
27	0.12	< 0.03	4.77	< 1,2
27'	0.12	< 0.03	4.83	< 1,2
28	0.22	0.085	8.68	3.42
28'	0.21	0.086	8.32	3.44
29	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
29'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
30	3.2	0.52	128.21	20.89
30'	3.2	0.53	129.82	21.23
31	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
31'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
32	< 0.1	0.049	< 4	1.95
32'	< 0.1	0.046	< 4	1.86
33	< 0.1	0.057	< 4	2.28
33'	< 0.1	0.056	< 4	2.25
34	0.39	0.10	15.62	4.06
34'	0.70	0.10	28.12	4.18
35	0.20	0.11	7.95	4.53
35'	0.14	0.11	5.48	4.47
36	0.43	0.34	17.29	13.53
36'	0.44	0.34	17.71	13.59
37	0.15	0.083	5.80	3.31
37'	0.15	0.078	6.09	3.11
38	3.8	0.59	153.49	23.59
38'	4.1	0.58	163.54	23.33
39	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
39'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
40	< 0.1	0.064	< 4	2.55
40'	< 0.1	0.061	< 4	2.46
41	0.21	0.048	8.25	1.91
41'	0.21	0.048	8.29	1.90
42	0.26	0.053	10.51	2.11
42'	0.22	0.058	8.88	2.31
43	0.26	0.046	10.59	1.86
43'	0.27	0.048	10.99	1.91
44	< 0.1	0.034	< 4	1.38
44'	< 0.1	0.036	< 4	1.44
45	0.19	0.068	7.66	2.74
45'	0.19	0.069	7.59	2.78
46	0.38	0.082	15.04	3.28
46'	< 0.1	0.076	< 4	3.05
47	< 0.1	0.086	< 4	3.43
47'	< 0.1	0.084	< 4	3.36
48	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
48'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
49	0.92	0.30	36.70	11.87
49'	0.92	0.30	36.94	11.89
50	0.19	0.038	7.70	1.53
50'	0.19	0.039	7.57	1.56

**Taula D.40.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2006-2. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M



▪ **Fracció bioaccessible directa**

**Taula D.41.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció tamisada a la campanya 2006-2. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.24	0.072	9.59	2.88
21'	0.24	0.073	9.56	2.90
22	0.15	0.13	5.94	5.32
22'	0.16	0.13	6.31	5.32
23	38	4.0	1517.32	158.82
23'	38	4.0	1523.50	158.44
24	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
24'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26	< 0.1	0.045	< 4	1.82
26'	< 0.1	0.045	< 4	1.81
27	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27'				
28	< 0.1	0.036	< 4	1.45
28'	< 0.1	0.035	< 4	1.39
29	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
29'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
30	0.63	0.28	25.33	11.08
30'	0.60	0.27	23.90	10.74

## D.6. CAMPANYA 2007

### D.6.1. Fracció no tamisada

- Digestió àcida

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	< 0.1	< 3	26	< 0.1	< 3
2	1.2	38	27	< 0.1	< 3
3	< 0.1	< 3	28	0.16	4.3
4	0.31	5.5	29	0.32	6.9
5	0.44	10	30	0.63	21
6	0.22	7.2	31	0.22	8.4
7	0.37	12	32	0.19	4.1
8	0.86	47	33	< 0.1	< 3
9	0.15	5.5	34	< 0.1	3.1
10	0.46	19	35	< 0.1	< 3
11	< 0.1	< 3	36	0.97	22
12	0.17	< 3	37	< 0.1	< 3
13	0.43	14	38	0.84	24
14	< 0.1	< 3	39	< 0.1	< 3
15	0.60	14	40	0.16	3.7
16	0.28	9.9	41	0.13	3.1
17	< 0.1	< 3	42	0.16	3.1
18	1.1	31	43	0.40	4.4
19	0.35	9.9	44	0.15	< 3
20	0.99	12	45	0.15	< 3
21	0.17	5.6	46	< 0.1	< 3
22	< 0.1	< 3	47	0.20	4.3
23	< 0.1	< 3	48	< 0.1	< 3
24	0.12	3.3	49	0.15	5.9
25	< 0.1	< 3	50	0.14	3.9

**Taula D.42.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2007.

▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.43.**

Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2007. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	2.6	0.12	0.10	0.005
1'	2.3	0.13	0.09	0.005
2	1.8	2.8	0.07	0.110
2'	< 1	2.6	<0.04	0.104
3	4.2	0.24	0.17	0.009
3'	5.6	0.25	0.22	0.010
4	2.4	0.43	0.10	0.017
4'	3.2	0.27	0.13	0.011
5	13	1.6	0.52	0.066
5'	9.4	0.85	0.38	0.034
6	2.3	0.61	0.09	0.025
6'	1.9	0.48	0.07	0.019
7	3.5	0.51	0.14	0.020
7'	2.0	0.33	0.08	0.013
8	50	11	2.00	0.450
8'	24	3.7	0.98	0.149
9	7.6	0.62	0.30	0.025
9'	6.4	0.54	0.26	0.022
10	3.4	4.3	0.13	0.171
10'	4.0	2.8	0.16	0.111
11	3.6	0.18	0.14	0.007
11'	2.8	0.28	0.11	0.011
12	< 1	0.24	<0.04	0.010
12'	5.5	2.9	0.22	0.117
13	4.4	1.1	0.18	0.044
13'	4.8	1.2	0.19	0.049
14	< 1	0.48	<0.04	0.019
14'	< 1	0.38	<0.04	0.015
15	17	1.7	0.69	0.068
15'	16	0.95	0.65	0.038
16	30	2.0	1.22	0.079
16'	34	1.9	1.37	0.075
17	2.2	0.32	0.09	0.013
17'	1.3	0.13	0.05	0.005
18	25	1.4	1.01	0.057
18'	28	1.5	1.11	0.062
19	8.3	0.70	0.33	0.028
19'	1.8	0.60	0.07	0.024
20	3.9	1.1	0.16	0.044
20'	1.8	1.3	0.07	0.050
21	3.1	0.74	0.12	0.030
21'	1.5	0.55	0.06	0.022
22	2.6	0.24	0.10	0.009
22'	3.0	0.44	0.12	0.017
23	1.2	0.22	0.05	0.009
23'	1.4	0.27	0.05	0.011
24	6.4	0.71	0.26	0.028
24'	7.4	0.47	0.30	0.019
25	< 1	0.48	<0.04	0.019
25'	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 1	0.35	<0.04	0.014
26'	< 1	0.27	<0.04	0.011
27	2.5	0.20	0.10	0.008
27'	4.6	0.83	0.18	0.033
28	2.8	0.29	0.11	0.011
28'	2.5	0.29	0.10	0.011
29	6.9	0.44	0.28	0.018
29'	8.3	0.55	0.33	0.022
30	8.1	0.65	0.32	0.026
30'	7.4	0.84	0.30	0.033
31	2.3	1.2	0.09	0.046
31'	1.6	0.82	0.07	0.033
32	< 1	0.21	<0.04	0.008
32'	< 1	0.20	<0.04	0.008
33	1.2	< 0.1	0.05	<0.004
33'	2.5	0.18	0.10	0.007
34	< 1	0.81	<0.04	0.032
34'	< 1	0.90	<0.04	0.036
35	< 1	0.20	<0.04	0.008
35'	< 1	0.21	<0.04	0.008
36	9.2	0.37	0.37	0.015
36'	6.6	0.31	0.26	0.013
37	1.2	0.99	0.05	0.039
37'	1.3	0.92	0.05	0.037
38	6.9	0.72	0.28	0.029
38'	4.6	0.78	0.18	0.031
39	< 1	0.16	<0.04	0.007
39'	< 1	0.17	<0.04	0.007
40	< 1	0.12	<0.04	0.005
40'	< 1	0.11	<0.04	0.004
41	< 1	0.16	<0.04	0.006
41'	< 1	0.15	<0.04	0.006
42	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
42'	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
43	< 1	0.12	<0.04	0.005
43'	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
44	2.1	< 0.1	<0.04	<0.004
44'	1.6	< 0.1	<0.04	<0.004
45	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
45'	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
46	1.3	0.47	0.05	0.019
46'	1.1	0.65	0.05	0.026
47	1.3	0.70	0.05	0.028
47'	1.2	0.66	0.05	0.026
48	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
48'	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
49	< 1	0.11	<0.04	0.004
49'	1.3	0.14	0.05	0.006
50	< 1	0.11	<0.04	0.004
50'	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004

▪ **Fracció bioextraïble**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
1'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
2	4.0	0.66	159.04	26.36
2'	3.9	0.61	156.93	24.14
3	0.13	0.045	5.35	1.78
3'	0.15	0.031	5.96	1.22
4	0.40	0.091	16.01	3.65
4'	0.41	0.084	16.46	3.36
5	0.89	0.17	35.49	6.70
5'	0.91	0.19	36.19	7.51
6	0.72	0.14	28.81	5.58
6'	0.67	0.13	26.69	5.24
7	0.58	0.22	23.27	8.83
7'	0.47	0.21	18.99	8.54
8	6.5	0.92	259.40	36.87
8'	6.9	1.0	274.44	41.65
9	0.26	0.092	10.42	3.67
9'	0.26	0.10	10.28	3.99
10	1.2	0.33	46.65	13.25
10'	1.6	0.32	63.05	12.86
11	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
11'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
12	0.43	0.062	17.14	2.48
12'	0.49	0.059	19.61	2.35
13	2.02	0.29	80.91	11.76
13'	1.12	0.25	44.64	9.93
14	< 0.1	0.048	< 4	1.90
14'	< 0.1	0.049	< 4	1.95
15	0.9	0.23	37.09	9.19
15'	1.0	0.22	39.77	8.91
16	0.88	0.17	35.20	6.87
16'	0.96	0.16	38.37	6.25
17	< 0.1	0.038	< 4	1.53
17'	0.12	0.036	4.65	1.45
18	1.7	0.52	66.82	20.99
18'	1.9	0.52	74.92	20.84
19	< 0.1	0.10	< 4	3.98
19'	< 0.1	0.11	< 4	4.20
20	1.1	0.16	43.77	6.32
20'	1.2	0.16	47.15	6.46
21	0.35	0.038	14.13	1.53
21'	0.19	0.10	7.75	4.12
22	< 0.1	0.034	< 4	1.85
22'	< 0.1	0.039	< 4	1.54
23	0.11	0.059	4.36	2.38
23'	0.10	0.059	4.13	2.35
24	0.15	0.056	6.04	3.09
24'	0.14	0.054	5.47	2.18
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27	0.11	0.045	4.56	1.78
27'	0.12	0.045	4.65	1.78
28	0.27	0.073	10.78	4.01
28'	0.26	0.072	10.28	2.89
29	0.55	0.12	21.80	4.65
29'	0.58	0.12	23.28	4.71
30	2.7	0.38	109.74	15.15
30'	2.6	0.38	104.37	15.19
31	0.28	0.094	11.04	3.77
31'	0.26	0.094	10.21	3.78
32	< 0.1	0.057	< 4	2.30
32'	< 0.1	0.056	< 4	2.23
33	< 0.1	0.039	< 4	1.55
33'	< 0.1	0.038	< 4	1.50
34	< 0.1	0.055	< 4	2.20
34'	< 0.1	0.056	< 4	2.25
35	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
35'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
36	6.2	0.40	249.28	15.94
36'	6.6	0.41	263.46	16.58
37	0.11	< 0.03	4.52	< 1.20
37'	0.11	< 0.03	4.59	< 1.20
38	3.5	0.42	139.08	16.99
38'	3.1	0.41	125.76	16.49
39	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
39'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
40	0.48	0.079	19.17	3.15
40'	0.28	0.063	11.23	2.51
41	< 0.1	0.039	< 4	1.55
41'	0.15	0.046	6.11	1.85
42	< 0.1	0.036	< 4	1.44
42'	< 0.1	0.040	< 4	1.59
43	0.12	0.047	4.61	1.86
43'	0.12	0.046	4.65	1.83
44	0.20	0.052	7.97	2.10
44'	0.21	0.050	8.57	2.01
45	0.16	0.037	< 4	1.49
45'	0.14	0.039	5.65	1.55
46	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
46'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
47	0.33	0.072	8.49	2.86
47'	0.33	0.075	8.49	2.98
48	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
48'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
49	0.21	0.10	8.41	3.94
49'	0.24	0.11	9.41	4.38
50	0.20	0.069	7.94	2.76
50'	0.20	0.068	7.82	2.71

**Taula D.44.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2007. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M

▪ **Fracció bioaccessible directa**

**Taula D.45.**  
Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció no tamisada a la campanya 2007.  
Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

°	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.17	0.10	6.72	4.16
21'	0.16	0.10	6.47	4.07
22	< 0.1	0.036	< 4	1.44
22'	< 0.1	0.037	< 4	1.47
23	0.12	0.066	4.91	2.65
23'	< 0.1	0.063	< 4	2.54
24	0.15	0.053	6.04	2.14
24'	0.13	0.053	5.26	2.13
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27	0.11	0.046	4.56	1.83
27'	0.10	0.046	4.17	1.82
28	0.21	0.071	8.33	2.86
28'	0.21	0.075	8.34	3.02
29	0.49	0.12	19.65	4.72
29'	0.50	0.12	19.92	4.73
30	2.31	0.38	92.51	15.26
30'	2.41	0.38	96.52	15.37

**D.6.2. Fracció tamisada**

▪ **Digestió àcida**

**Taula D.46.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2007.

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	< 0.1	< 3	26	< 0.1	< 3
2	1.38	40	27	0.12	3.0
3	< 0.1	< 3	28	0.30	7.7
4	0.27	6.5	29	0.39	7.4
5	0.52	13.8	30	0.92	29
6	0.27	8.6	31	0.24	8.0
7	0.34	12.5	32	0.21	4.5
8	0.58	28	33	< 0.1	< 3
9	0.20	6.2	34	< 0.1	3.3
10	0.53	21	35	< 0.1	< 3
11	< 0.1	< 3	36	1.98	44
12	0.12	< 3	37	< 0.1	< 3
13	0.57	19.0	38	1.02	30
14	< 0.1	< 3	39	< 0.1	< 3
15	0.73	17.3	40	0.23	4.7
16	0.29	8.6	41	0.12	< 3
17	< 0.1	< 3	42	0.14	< 3
18	1.87	44	43	0.33	4.5
19	0.57	14.0	44	0.14	< 3
20	1.07	14.3	45	< 0.1	< 3
21	0.18	5.9	46	< 0.1	< 3
22	< 0.1	< 3	47	0.26	5.7
23	< 0.1	< 3	48	< 0.1	< 3
24	0.16	3.8	49	0.17	7.5
25	< 0.1	< 3	50	0.16	4.5

▪ **Fracció biodisponible**

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	3.2	< 0.1	0.13	< 0.004
1'	3.4	0.22	0.13	0.009
2	23.2	3.2	0.93	0.126
2'	22.0	3.3	0.88	0.131
3	7.1	0.31	0.29	0.013
3'	4.7	0.19	0.19	0.007
4	11.9	0.93	0.48	0.037
4'	11.5	0.39	0.46	0.016
5	14	2.3	0.55	0.091
5'	17.7	1.53	0.71	0.061
6	2.6	0.98	0.11	0.039
6'	2.0	0.78	0.08	0.031
7	4.0	0.51	0.16	0.020
7'	4.0	0.62	0.16	0.025
8	12	1	0.48	0.047
8'	14	1.4	0.54	0.057
9	10.5	0.64	0.42	0.026
9'	10.0	0.44	0.40	0.017
10	4.8	3.6	0.19	0.145
10'	4.4	3.5	0.18	0.140
11	2.5	0.12	0.10	0.005
11'	12.9	0.11	0.52	0.005
12	< 1	0.53	<0.04	0.021
12'	< 1	0.4	<0.04	0.017
13	3.4	0.8	0.14	0.032
13'	3.0	0.8	0.12	0.033
14	1.1	0.25	0.05	0.010
14'	16.7	0.15	0.73	0.007
15	18	0.8	0.72	0.033
15'	44	1.10	1.74	0.044
16	24	0.7	0.96	0.028
16'	28	1.2	1.10	0.049
17	4.2	0.20	0.17	0.008
17'	3.6	0.17	0.15	0.007
18	12	0.9	0.48	0.037
18'	14	1.3	0.56	0.054
19	11.2	0.79	0.45	0.031
19'	9.9	0.41	0.40	0.016
20	2.8	0.8	0.11	0.033
20'	3.4	0.9	0.13	0.036
21	7.2	0.53	0.29	0.021
21'	7.0	0.47	0.28	0.019
22	2.6	0.22	0.10	0.009
22'	2.7	0.28	0.11	0.011
23	5.1	0.39	0.20	0.016
23'	4.7	0.29	0.19	0.012
24	8.0	0.31	0.32	0.012
24'	7.4	0.31	0.30	0.012
25	1.9	< 0.1	0.08	<0.004
25'	1.7	< 0.1	0.07	<0.004

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	2.0	0.20	0.08	0.008
26'	2.0	0.22	0.08	0.009
27	5.0	0.29	0.20	0.012
27'	5.0	0.24	0.20	0.010
28	6.8	0.35	0.27	0.014
28'	6.6	0.34	0.26	0.014
29	9.3	0.30	0.37	0.012
29'	9.2	0.30	0.37	0.012
30	5.5	0.48	0.22	0.019
30'	5.3	0.53	0.21	0.021
31	4.9	1.6	0.20	0.064
31'	4.6	1.78	0.18	0.071
32	2.7	0.45	0.11	0.018
32'	3.8	0.57	0.15	0.023
33	6.5	0.3	0.26	0.011
33'	5.3	0.27	0.21	0.011
34	< 1	0.78	<0.04	0.031
34'	< 1	1.58	<0.04	0.063
35	1.5	0.82	0.06	0.033
35'	< 1	0.12	<0.04	0.005
36	35.8	0.79	1.43	0.032
36'	42.3	0.96	1.69	0.038
37	5.5	0.87	0.24	0.037
37'	6.2	0.94	0.25	0.038
38	5.6	0.60	0.22	0.024
38'	5.9	0.75	0.23	0.030
39	< 1	0.23	<0.04	0.009
39'	< 1	0.21	<0.04	0.009
40	< 1	0.17	<0.04	0.007
40'	< 1	0.16	<0.04	0.006
41	2.4	0.19	0.10	0.008
41'	2.4	0.20	0.09	0.008
42	1.2	< 0.1	0.05	<0.004
42'	1.6	< 0.1	0.06	<0.004
43	2.6	< 0.1	0.10	<0.004
43'	2.4	< 0.1	0.10	<0.004
44	8.4	0.2	<0.04	0.009
44'	6.0	0.4	<0.04	0.014
45	2.8	< 0.1	0.11	<0.004
45'	3.1	< 0.1	0.12	<0.004
46	2.6	1.06	0.10	0.042
46'	2.9	1.05	0.12	0.042
47	1.9	1.01	0.08	0.041
47'	1.8	0.96	0.07	0.038
48	1.4	< 0.1	0.06	<0.004
48'	1.3	< 0.1	0.05	<0.004
49	7.4	0.29	0.29	0.012
49'	7.1	0.28	0.28	0.011
50	3.1	0.19	0.12	0.008
50'	2.7	0.2	0.11	0.008

**Taula D.47.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2007.  
Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

▪ **Fracció bioextraïble**

**Taula D.48.**

Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2007. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	< 0.1	< 0.03	< 4	<1.20	26	< 0.1	< 0.03	< 4	<1.20
1'	< 0.1	< 0.03	< 4	<1.20	26'	< 0.1	< 0.03	< 4	<1.20
2	3.2	0.62	128.68	24.70	27	0.11	0.046	4.37	1.84
2'	3.2	0.59	128.58	23.70	27'	0.11	0.046	4.59	1.83
3	< 0.1	0.031	< 4	1.24	28	0.13	0.082	5.35	4.54
3'	< 0.1	0.031	< 4	1.34	28'	0.13	0.080	5.16	3.21
4	0.11	0.069	4.36	2.77	29	0.43	0.11	17.14	4.59
4'	0.12	0.070	4.70	2.80	29'	0.44	0.11	17.57	4.36
5	0.48	0.19	19.37	7.51	30	1.4	0.40	57.57	16.07
5'	0.52	0.20	20.69	7.91	30'	1.6	0.41	62.12	16.20
6	0.48	0.15	19.29	6.03	31	0.19	0.078	7.65	3.12
6'	0.52	0.14	20.69	5.79	31'	0.21	0.075	8.31	3.01
7	0.46	0.22	18.32	8.89	32	< 0.1	0.051	< 4	2.05
7'	0.44	0.22	17.45	8.77	32'	< 0.1	0.050	< 4	2.01
8	3.0	0.55	118.68	22.11	33	< 0.1	0.046	< 4	1.85
8'	2.8	0.52	110.53	20.78	33'	< 0.1	0.045	< 4	1.79
9	0.22	0.10	8.95	4.08	34	< 0.1	0.057	< 4	2.27
9'	0.22	0.11	8.62	4.29	34'	< 0.1	0.058	< 4	2.34
10	0.78	0.32	31.20	12.75	35	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
10'	0.78	0.32	31.02	12.97	35'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
11	< 0.1	< 0.03	< 4	<1.20	36	5.9	0.66	236.92	26.34
11'	0.12	< 0.03	4.64	<1.20	36'	5.7	0.68	229.39	27.30
12	0.30	0.062	11.97	2.45	37	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
12'	0.29	0.059	11.67	2.35	37'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
13	1.2	0.30	49.28	12.05	38	1.5	0.38	60.36	15.04
13'	1.2	0.34	47.54	13.71	38'	1.3	0.41	50.94	16.40
14	< 0.1	0.051	< 4	2.03	39	< 0.1	0.034	< 4	1.34
14'	0.85	0.047	34.01	1.88	39'	< 0.1	0.035	< 4	1.39
15	1.6	0.25	62.79	10.14	40	0.16	0.062	6.44	2.49
15'	2.1	0.26	85.13	10.36	40'	0.16	0.062	6.52	2.47
16	1.0	0.16	41.91	6.25	41	0.11	0.034	4.55	1.37
16'	1.1	0.16	43.63	6.45	41'	0.11	0.036	4.21	1.46
17	< 0.1	< 0.03	< 4	<1.20	42	< 0.1	0.040	< 4	1.59
17'	< 0.1	< 0.03	< 4	<1.20	42'	< 0.1	0.037	< 4	1.49
18					43	< 0.1	0.057	< 4	2.26
18'	1.2	0.60	46.16	23.83	43'	< 0.1	0.056	< 4	2.26
19	< 0.1	0.09	< 4	3.61	44	0.18	0.047	7.21	1.87
19'	< 0.1	0.10	< 4	3.80	44'	0.19	0.049	7.79	1.95
20	1.2	0.19	46.80	7.49	45	< 0.1	0.046	< 4	1.83
20'	1.1	0.17	42.62	6.83	45'	< 0.1	0.047	< 4	1.90
21	0.16	0.095	6.37	3.79	46	< 0.1	< 0.03	< 4	<1.20
21'	0.15	0.094	6.08	3.76	46'	< 0.1	< 0.03	< 4	<1.20
22	< 0.1	0.030	< 4	1.20	47	0.40	0.083	8.49	3.32
22'	< 0.1	0.030	< 4	1.20	47'	0.37	0.082	8.49	3.27
23	< 0.1	0.049	< 4	1.96	48	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
23'	< 0.1	0.050	< 4	2.03	48'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
24	0.16	0.055	6.28	2.19	49	0.23	0.13	9.23	5.14
24'	0.15	0.054	6.14	2.17	49'	0.25	0.13	9.87	5.34
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	50	0.26	0.076	10.48	3.03
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	50'	0.29	0.075	11.67	2.99

▪ **Fracció bioaccessible directa**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.17	0.10	6.71	4.11
21'	0.16	0.10	6.31	4.10
22	< 0.1	0.033	< 4	1.33
22'	< 0.1	0.034	< 4	1.35
23	< 0.1	0.065	< 4	2.60
23'	< 0.1	0.056	< 4	2.25
24	0.18	0.057	7.32	2.29
24'	0.18	0.058	7.01	2.32
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27	0.12	0.048	4.91	1.93
27'	0.12	0.048	4.60	1.91
28	0.12	0.081	4.96	3.24
28'	0.14	0.084	5.47	3.34
29	0.40	0.11	16.13	4.58
29'	0.44	0.11	17.59	4.56
30	1.39	0.41	55.71	16.30
30'	1.31	0.42	52.39	16.63

**Taula D.49.**  
 Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció tamisada a la campanya 2007. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.



## D.7. CAMPANYA 2008

### D.7.1. Fracció no tamisada

- Digestió àcida

**Taula D.50.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2008.

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	0.31	11.3	26	0.036	< 3
2	1.43	44	27	0.14	4.3
3	0.17	3.8	28	0.43	8.3
4	0.38	4.2	29	0.050	< 3
5	0.21	7.8	30	0.57	13.1
6	0.07	< 3	31	0.078	< 3
7	1.63	8.4	32	0.33	5.1
8	0.61	28	33	0.049	< 3
9	0.13	4.2	34	0.25	7.0
10	0.12	4.2	35	0.17	3.4
11	0.25	22	36	0.21	6.4
12	1.87	11.0	37	0.040	3.2
13	1.08	147	38	0.57	13.9
14	0.13	8.3	39	0.027	< 3
15	0.19	7.0	40	0.083	< 3
16	0.71	30	41	0.17	3.8
17	0.14	5.6	42	0.13	< 3
18	0.51	17	43	0.49	5.3
19	0.16	4.2	44	0.15	< 3
20	1.79	9.7	45	0.74	21
21	1.87	86	46	0.061	< 3
22	0.069	4.5	47	0.14	< 3
23	0.71	45	48	< 0,02	< 3
24	0.96	24	49	0.42	14.7
25	< 0.02	< 3	50	0.13	3.3

▪ **Fracció biodisponible**

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	15.2	1.28	0.61	0.004
1'	0.62	1.17	0.50	0.047
2	6.1	3.65	3.21	0.146
2'	6.1	2.97	2.75	0.137
3	0.26	0.26	0.25	0.010
3'	0.27	0.23	0.25	0.009
4	0.20	0.30	0.27	0.012
4'	< 0.1	0.34	0.30	0.014
5	0.25	0.43	0.25	0.017
5'	0.24	0.45	0.26	0.018
6	0.25	0.49	0.44	0.020
6'	0.26	0.48	0.44	0.019
7	2.94	0.46	0.47	0.018
7'	3.40	0.27	0.50	0.011
8	2.2	1.37	0.89	0.055
8'	2.3	1.47	0.93	0.059
9	0.12	0.60	0.46	0.024
9'	0.12	0.55	0.42	0.022
10	0.29	0.13	<0.04	0.005
10'	0.29	0.13	<0.04	0.005
11	0.4	1.03	0.32	0.041
11'	0.41	1.07	0.33	0.043
12	0.54	0.56	1.02	0.022
12'	0.64	0.60	1.21	0.024
13	4.6	24.72	4.69	0.988
13'	4.5	23.82	4.60	0.952
14	0.19	0.54	0.23	0.021
14'	0.19	0.46	0.24	0.020
15	0.5	0.34	0.16	0.014
15'	0.5	0.30	0.15	0.012
16	0.8	0.51	0.09	0.020
16'	0.8	0.51	0.09	0.020
17	0.28	0.73	0.40	0.029
17'	< 0.1	0.82	0.37	0.033
18	0.5	0.87	0.57	0.035
18'	0.5	0.79	0.53	0.032
19	0.11	0.47	0.33	0.019
19'	< 0.1	0.45	0.31	0.018
20	2.6	0.28	1.49	0.011
20'	2.4	0.28	1.51	0.011
21	0.72	8.53	1.81	0.341
21'	0.73	8.26	1.37	0.330
22	< 0.1	0.52	0.20	0.021
22'	< 0.1	0.58	0.24	0.023
23	2.63	1.42	0.37	0.057
23'	2.57	1.51	0.39	0.061
24	1.05	1.87	1.97	0.075
24'	1.06	1.74	1.17	0.069
25	< 0.1	0.13	0.08	0.005
25'	< 0.1	0.13	0.08	0.005

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26				
26'	2.3	0.19	0.09	0.008
27	9.9	1.10	0.40	0.044
27'	10.0	1.15	0.40	0.046
28	29.3	0.68	1.17	0.027
28'	25.0	0.60	1.00	0.024
29	< 1	0.12	<0.04	0.005
29'	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
30	16.8	1.31	0.67	0.052
30'	20.3	1.40	0.81	0.056
31	1.9	0.18	0.08	0.007
31'	2.0	0.16	0.08	0.006
32	5.8	0.16	0.23	0.006
32'	13.4	0.16	0.54	0.007
33	9.3	0.30	0.37	0.012
33'	9.1	0.30	0.37	0.012
34	1.4	0.54	0.06	0.022
34'	1.2	0.44	0.05	0.018
35	4.5	0.22	0.18	0.009
35'	4.8	0.22	0.19	0.009
36	26.1	1.29	1.04	0.052
36'	30.2	1.34	1.21	0.054
37	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
37'	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
38	18.2	1.34	0.73	0.053
38'	18.3	1.35	0.73	0.054
39	3.5	0.11	0.14	0.005
39'	3.6	< 0.1	0.14	<0.004
40	9.6	0.31	0.38	0.012
40'	8.5	0.29	0.34	0.011
41	7.8	0.40	0.32	0.016
41'	7.0	0.42	0.28	0.017
42	2.5	0.25	0.10	<0.004
42'	2.3	0.22	0.09	<0.004
43	25.7	0.42	1.03	<0.004
43'	26.7	0.44	1.07	<0.004
44	4.7	0.23	0.19	0.009
44'	4.0	0.20	0.16	0.008
45	561.4	0.71	22.44	<0.004
45'	17.8	0.72	0.71	<0.004
46	2.4	0.15	0.09	0.006
46'	2.7	0.17	0.11	0.007
47	7.6	0.23	0.30	0.009
47'	7.3	0.23	0.29	0.009
48	1.9	0.20	0.08	0.008
48'	2.2	< 0.1	0.09	<0.004
49	38.2	1.53	1.53	0.061
49'	37.1	1.34	1.48	0.054
50	15.1	0.54	0.61	0.022
50'	16.0	0.58	0.64	0.008

**Taula D.51.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2008. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

▪ **Fracció bioextraïble**

**Taula D.52.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2008. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	0.62	0.188	24.88	0.06	26				
1'	0.62	0.188	24.90	0.06	26'	< 0.1	< 0.03	< 4	<1.20
2	6.1	0.74	243.06	29.80	27	0.22	0.044	8.65	1.75
2'	6.1	0.75	243.17	30.05	27'	0.23	0.045	9.27	1.79
3	0.26	0.063	3.28	2.51	28	0.40	0.085	16.13	4.65
3'	0.27	0.063	3.37	2.71	28'	0.43	0.092	17.22	3.69
4	0.20	< 0.03	7.93	< 1.20	29	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
4'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	29'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
5	0.25	0.10	9.96	4.08	30	1.3	0.21	50.49	8.41
5'	0.24	0.11	9.49	4.56	30'	1.2	0.19	47.14	7.76
6	0.25	0.04	9.95	1.78	31	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
6'	0.26	0.05	10.44	1.80	31'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
7	2.94	< 0.03	117.52	< 1.20	32	0.11	0.034	4.58	1.36
7'	3.40	0.03	135.84	1.33	32'	0.11	0.034	4.38	1.36
8	2.2	0.51	87.92	20.57	33	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
8'	2.3	0.51	91.99	20.38	33'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
9	0.12	0.06	4.87	2.47	34	0.19	0.065	7.52	2.60
9'	0.12	0.06	4.85	2.48	34'	0.16	0.069	6.59	2.76
10	0.29	0.05	11.65	2.05	35	< 0.1	0.044	< 4	1.78
10'	0.29	0.05	11.63	2.02	35'	< 0.1	0.044	< 4	1.76
11	0.4	0.36	16.32	< 1.20	36	1.2	0.10	48.49	4.12
11'	0.41	0.36	16.36	< 1.20	36'	1.2	0.10	46.15	3.99
12	0.54	< 0.03	21.54	< 1.20	37	< 0.1	0.032	< 4	1.28
12'	0.64	< 0.03	25.52	< 1.20	37'	< 0.1	0.031	< 4	1.24
13	4.6	0.85	184.25	33.79	38	1.2	0.21	47.92	8.44
13'	4.5	0.81	179.22	32.30	38'	1.2	0.21	47.04	8.49
14	0.19	0.128	7.71	5.11	39	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
14'	0.19	0.129	7.68	5.17	39'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
15	0.5	0.12	19.14	4.68	40	< 0.1	0.033	< 4	1.33
15'	0.5	0.12	19.39	4.93	40'	< 0.1	0.033	< 4	1.32
16	0.8	0.35	33.46	14.09	41	0.15	0.041	5.87	1.65
16'	0.8	0.35	32.48	14.04	41'	0.15	0.041	5.98	1.63
17	0.28	0.091	11.19	3.65	42	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
17'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	42'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
18	0.5	0.22	19.02	8.64	43	0.69	0.059	< 4	2.37
18'	0.5	0.22	19.29	8.65	43'	0.80	0.056	< 4	2.24
19	0.11	0.08	4.33	3.34	44	0.22	0.033	8.68	1.30
19'	< 0.1	0.05	< 4	2.08	44'	0.21	0.037	8.26	1.46
20	2.6	0.13	104.73	5.13	45	0.45	0.195	17.86	7.79
20'	2.4	0.10	95.13	4.11	45'	0.45	0.193	17.97	7.73
21	0.72	0.680	28.90	27.19	46	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
21'	0.73	0.647	29.12	25.87	46'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
22	< 0.1	0.075	< 4	2.99	47	0.24	0.033	8.49	1.33
22'	< 0.1	0.074	< 4	2.95	47'	0.63	< 0.03	8.49	< 1.20
23	2.63	0.742	105.23	29.68	48	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
23'	2.57	0.736	102.99	30.19	48'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
24	1.05	0.252	42.04	10.09	49	0.79	0.21	31.66	8.21
24'	1.06	0.253	42.54	10.12	49'	0.83	0.21	33.25	8.43
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	50	0.41	0.061	16.41	2.44
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	50'	0.41	0.061	16.47	2.46

▪ **Fracció bioaccessible directa**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.85	0.71	34.18	28.56
21'	0.87	0.69	34.63	27.42
22	< 0.1	0.078	< 4	3.10
22'	< 0.1	0.077	< 4	3.07
23	2.44	0.768	97.77	30.72
23'	2.5	0.762	99.04	30.50
24	1.15	0.258	46.02	10.31
24'	1.17	0.258	46.78	10.32
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
27	0.27	0.066	10.96	2.65
27'	0.27	0.067	10.77	2.69
28	0.39	0.088	15.56	3.52
28'	0.39	0.090	15.79	3.59
29	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
29'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
30	1.16	0.21	46.22	8.38
30'	1.15	0.21	46.04	8.56

**Taula D.53.**  
Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció no tamisada a la campanya 2008. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

**D.7.2. Fracció tamisada**

▪ **Digestió àcida**

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	0.41	14.6	26	0.12	5.8
2	1.74	56	27	0.11	3.1
3	0.07	< 3	28	0.30	6.1
4	0.31	7.8	29	0.02	< 3
5	0.36	13.5	30	0.75	19
6	0.16	5.2	31	0.06	< 3
7	0.41	8.4	32	0.39	5.8
8	0.22	12	33	0.08	< 3
9	0.17	4.9	34	0.23	8.9
10	0.07	< 3	35	0.23	5.9
11	0.22	17.7	36	0.81	30
12	0.60	14.0	37	0.05	3.5
13	1.37	189.4	38	0.71	19
14	0.12	8.0	39	0.04	< 3
15	0.07	< 3	40	0.13	< 3
16	0.60	18.6	41	0.15	3.2
17	0.17	6.8	42	0.11	< 3
18	0.67	21	43	0.49	8.2
19	0.29	6.9	44	0.11	< 3
20	0.99	8.2	45	0.67	19.4
21	2.20	69.7	46	0.09	< 3
22	0.04	< 3	47	0.22	3.8
23	1.01	43.1	48	0.02	< 3
24	0.81	20.7	49	0.48	18.2
25	0.03	< 3	50	0.16	4.0

**Taula D.54.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2008.

▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.55.**

Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2008. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	3.2	1.34	0.13	0.053	26	1.7	0.15	3.02	0.02
1'	2.8	1.30	0.11	0.052	26'	1.6	0.15	0.06	0.006
2	16.7	1.85	0.67	0.074	27	4.7	0.54	0.19	0.021
2'	25.5	2.02	1.02	0.081	27'	4.7	0.55	0.19	0.022
3	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004	28	13.3	0.37	0.53	0.015
3'	5.2	0.11	0.21	0.004	28'	13.6	0.37	0.54	0.015
4	3.6	0.19	0.14	0.007	29	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
4'	5.0	0.19	0.20	0.007	29'	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
5	2	0.26	0.09	0.010	30	17.3	1.26	0.69	0.050
5'	3.1	0.29	0.12	0.011	30'	18.5	1.29	0.74	0.052
6	6.6	0.49	0.26	0.020	31	2.3	0.18	0.09	0.007
6'	8.1	0.51	0.32	0.020	31'	2.3	0.18	0.09	0.007
7	2.6	0.16	0.10	0.006	32	3.5	< 0.1	0.14	< 0.004
7'	3.1	0.17	0.12	0.007	32'	3.1	0.12	0.13	0.005
8	15	0.73	0.61	0.029	33	9.3	0.37	0.37	0.015
8'	1	0.71	0.05	0.028	33'	10.8	0.39	0.43	0.016
9	6.4	0.31	0.25	0.012	34	2.2	0.70	0.09	0.028
9'	< 1	0.15	< 0.04	0.006	34'	2.3	0.67	0.09	0.027
10	< 1	0.18	< 0.04	0.007	35	1.6	0.26	0.06	0.010
10'	< 1	0.20	< 0.04	0.008	35'	1.8	0.26	0.07	0.010
11	4.6	0.81	0.18	0.032	36	18.3	1.07	0.73	0.043
11'	4.3	0.69	0.17	0.028	36'	19.1	1.13	0.76	0.045
12	9.9	0.50	0.40	0.020	37	< 1	0.13	< 0.04	0.005
12'	8.8	0.52	0.35	0.021	37'	1.1	0.22	0.04	0.009
13	45.9	13.13	1.83	0.523	38	16.6	1.33	0.66	0.053
13'	44.8	12.15	1.79	0.485	38'	16.5	1.39	0.66	0.055
14	3.8	0.41	0.15	0.016	39	1.6	0.14	0.07	0.005
14'	4.2	0.35	0.19	0.015	39'	1.9	< 0.1	0.07	< 0.004
15	3	0.27	0.14	0.011	40	8.7	0.26	0.35	0.010
15'	3	0.27	0.12	0.011	40'	8.6	0.21	0.34	0.009
16	37	1.35	1.49	0.054	41	6.1	0.38	0.25	0.015
16'	37	1.72	1.48	0.068	41'	6.0	0.45	0.24	0.018
17	17.0	0.89	0.68	0.036	42	1.4	0.15	0.06	0.006
17'	16.6	0.88	0.66	0.035	42'	1.5	0.14	0.06	0.005
18	7	0.54	0.30	0.022	43	9.9	0.22	0.39	0.009
18'	8	0.59	0.31	0.024	43'	9.4	0.25	0.38	0.010
19	3.0	0.35	0.12	0.014	44	3.5	0.18	0.14	0.007
19'	2.8	0.35	0.11	0.014	44'	3.5	0.18	0.14	0.007
20	3.6	0.23	0.14	0.009	45	6.3	0.50	0.25	0.020
20'	3.6	0.18	0.14	0.007	45'	6.9	0.51	0.27	0.020
21	22.1	6.19	0.88	0.247	46	< 1	0.12	< 0.04	0.005
21'	22.9	7.09	0.91	0.283	46'	< 1	0.12	< 0.04	0.005
22	1.5	0.15	0.06	0.006	47	2.1	0.24	0.08	0.010
22'	2.4	0.15	0.10	0.006	47'	2.0	0.24	0.08	0.010
23	14.2	2.75	0.56	0.107	48	3.5	< 0.1	0.14	< 0.004
23'	15.6	3.54	0.62	0.141	48'	3.3	0.10	0.13	0.004
24	30.1	1.29	1.20	0.052	49	29.8	1.25	1.19	0.050
24'	31.5	1.33	1.26	0.053	49'	27.9	1.25	1.11	0.050
25	3.3	0.19	0.13	0.007	50	15.2	0.45	0.60	0.018
25'	2.9	0.12	4.28	0.03	50'	15.5	0.46	0.62	0.018

▪ Fracció bioextraïble

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	0.51	0.216	20.38	0.55
1'	0.47	0.215	18.84	0.56
2	5.0	0.86	201.68	34.34
2'	5.1	0.88	203.22	35.20
3	< 0.1	0.040	< 4	1.59
3'	< 0.1	0.041	< 4	1.64
4	0.19	0.103	7.54	4.13
4'	0.17	0.089	6.91	3.55
5	0.20	0.17	7.83	6.77
5'	0.20	0.16	8.01	6.45
6	0.30	0.09	11.84	3.62
6'	0.29	0.09	11.61	3.64
7	0.70	0.14	28.12	5.70
7'	0.69	0.14	27.63	5.57
8	0.5	0.21	19.53	8.31
8'	0.5	0.21	18.51	8.38
9	0.15	0.07	6.08	2.94
9'	0.15	0.07	6.04	2.96
10	0.19	0.05	7.57	1.97
10'	0.20	0.05	7.97	1.96
11	0.6	0.32	25.50	12.73
11'	0.61	0.33	24.28	13.26
12	0.87	0.158	34.83	6.30
12'	0.84	0.155	33.67	6.16
13	6.0	1.28	239.38	51.16
13'	6.3	1.35	250.06	53.78
14	0.25	0.141	10.15	5.64
14'	0.26	0.137	10.21	5.47
15	0.1	0.05	4.08	1.87
15'	0.1	0.04	4.22	1.76
16	3.3	0.33	129.70	13.17
16'	3.3	0.33	132.72	13.18
17	0.27	0.104	10.80	4.14
17'	0.19	0.104	7.65	4.16
18	0.8	0.26	30.68	10.45
18'	0.8	0.26	31.60	10.42
19	< 0.1	0.06	< 4	2.54
19'	< 0.1	0.07	< 4	2.66
20	0.9	0.08	37.88	3.32
20'	0.8	0.08	32.82	3.29
21	1.36	0.670	54.42	26.71
21'	1.38	0.644	55.16	25.65
22	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
22'	< 0.1	0.037	< 4	1.46
23	4.79	0.670	187.50	26.20
23'	5.10	0.718	203.51	28.62
24	1.17	0.258	46.84	10.28
24'	1.19	0.256	47.37	10.22
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27	0.35	0.065	14.14	2.58
27'	0.35	0.063	14.04	2.50
28	0.47	0.090	18.86	4.95
28'	0.49	0.090	19.48	3.59
29	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
29'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
30	1.4	0.27	55.22	10.70
30'	1.4	0.27	54.64	10.86
31	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
31'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
32	0.16	0.063	6.58	2.53
32'	0.16	0.063	6.35	2.52
33	< 0.1	0.034	< 4	< 1.20
33'	< 0.1	0.034	< 4	< 1.20
34	0.29	0.121	11.59	4.84
34'	0.27	0.126	10.67	5.03
35	0.29	0.090	11.52	3.58
35'	0.26	0.089	10.50	3.54
36	2.9	0.48	115.06	19.25
36'	2.9	0.47	113.79	18.72
37	0.12	0.071	4.59	2.83
37'	0.12	0.072	4.62	2.87
38	1.5	0.27	58.21	10.95
38'	1.5	0.28	57.88	11.12
39	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
39'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
40	0.15	0.040	6.03	1.60
40'	0.16	0.040	6.37	1.61
41	0.18	0.040	7.33	1.58
41'	0.18	0.040	7.27	1.59
42	< 0.1	0.031	< 4	1.25
42'	< 0.1	0.030	< 4	1.20
43	0.47	0.078	18.69	3.13
43'	0.46	0.079	18.44	3.14
44	0.10	0.041	4.13	1.62
44'	0.11	0.044	4.47	1.74
45	0.43	0.197	17.18	7.89
45'	0.44	0.198	17.37	7.90
46	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
46'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
47	0.19	0.042	8.49	1.68
47'	0.20	0.041	8.49	1.63
48	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
48'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
49	0.88	0.24	34.98	9.56
49'	0.87	0.23	34.65	9.36
50	0.45	0.066	18.03	2.62
50'	0.44	0.062	17.63	2.48

**Taula D.56.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2008. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

▪ **Fracció bioaccessible directa**

**Taula D.57.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció tamisada a la campanya 2008. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	1.28	0.69	51.32	27.64
21'	1.29	0.69	51.33	27.41
22	< 0.1	0.041	< 4	1.62
22'	< 0.1	0.041	< 4	1.63
23	4.75	0.732	189.56	29.23
23'	5.0	0.740	197.87	29.50
24	1.23	0.260	48.95	10.35
24'	1.25	0.260	49.74	10.39
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
27	0.39	0.064	15.71	2.54
27'	0.41	0.064	16.20	2.57
28	0.51	0.085	20.51	3.38
28'	0.45	0.079	17.87	3.13
29	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
29'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
30	1.45	0.28	57.91	11.26
30'	1.49	0.28	59.56	11.07

## D.8. CAMPANYA 2009

### D.8.1. Fracció no tamisada

- Digestió àcida

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	0.16	11.2	26	0.03	< 3
2	1.58	47.8	27	0.05	< 3
3	0.39	8.6	28	0.62	13.3
4	0.24	5.0	29	0.17	< 3
5	< 0.02	< 3	30	0.04	< 3
6	< 0.02	< 3	31	0.13	< 3
7	0.61	17.6	32	0.41	< 3
8	2.36	108.2	33	0.08	< 3
9	0.34	17.3	34	0.07	< 3
10	0.59	26.4	35	0.11	< 3
11	0.12	8.0	36	0.42	12.2
12	0.28	5.4	37	0.10	< 3
13	0.40	14	38	0.06	< 3
14	0.15	8.8	39	0.03	< 3
15	0.17	6	40	0.05	< 3
16	0.28	11.9	41	0.12	< 3
17	0.05	< 3	42	0.23	< 3
18	1.50	41.5	43	0.34	< 3
19	0.18	4.8	44	0.13	< 3
20	0.71	< 3	45	0.18	< 3
21	0.25	7	46	0.04	< 3
22	0.10	14.5	47	0.28	3.8
23	0.14	6.4	48	0.02	< 3
24	0.13	3.2	49	< 0.02	< 3
25	0.03	< 3	50	0.12	< 3

**Taula D.58.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2009.



▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.59.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2009. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	6.4	1.68	0.26	0.067	26	1.6	0.24	1.37	0.05
1'	8.1	1.75	0.32	0.069	26'	1.6	0.24	0.06	0.010
2	76.5	6.35	3.03	0.251	27	6.1	0.50	0.24	0.020
2'	60.4	5.29	2.40	0.210	27'	6.1	0.50	0.24	0.020
3	4.8	1.09	0.11	0.044	28	14.3	0.90	0.57	0.036
3'	4.5	1.15	0.18	0.046	28'	6.6	1.11	0.26	0.044
4	4.8	0.60	0.19	0.024	29	4.6	0.37	0.58	0.317
4'	3.6	0.56	0.14	0.022	29'	3.9	0.47	0.49	0.323
5	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004	30	1.4	0.36	0.06	0.015
5'	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004	30'	1.2	0.35	0.05	0.014
6	2.9	0.35	0.11	0.014	31	5.2	0.69	0.21	0.027
6'	4.1	0.43	0.16	0.017	31'	7.0	0.70	0.28	0.028
7	5.4	0.83	0.22	0.033	32	3.1	0.44	0.13	0.017
7'	6.9	0.92	0.27	0.037	32'	2.6	0.41	0.10	0.016
8	108	12.61	4.29	0.501	33	1.1	0.46	0.04	0.018
8'	113	13.04	4.50	0.522	33'	1.0	0.48	0.04	0.019
9	7.5	1.83	0.30	0.072	34	< 1	0.87	< 0.04	0.035
9'	8.3	2.19	< 0.04	0.087	34'	< 1	0.85	< 0.04	0.034
10	32.5	3.54	<0.04	0.140	35	2.0	1.20	0.08	0.047
10'	35.7	3.82	<0.04	0.152	35'	2.1	1.17	0.08	0.047
11	4.3	1.13	0.17	0.045	36	19.4	1.45	0.77	0.058
11'	3.9	1.09	0.15	0.043	36'	22.4	1.52	0.90	0.061
12	1.8	0.25	0.07	0.010	37	8.9	0.66	0.35	0.026
12'	1.9	0.25	0.08	0.010	37'	8.8	0.69	0.35	0.027
13	22.3	1.66	0.89	0.066	38	5.6	0.36	0.22	0.014
13'	24.6	1.88	0.98	0.075	38'	3.4	0.30	0.13	0.012
14	5.5	1.21	0.22	0.048	39	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
14'	5.6	1.24	0.24	0.054	39'	< 1	< 0.1	<0.04	<0.004
15	7	0.73	0.28	0.028	40	4.0	0.22	0.16	0.009
15'	8	0.68	0.31	0.027	40'	2.6	0.24	0.10	0.010
16	2	1.61	0.07	0.063	41	1.1	0.30	0.05	0.012
16'	2	1.53	0.07	0.061	41'	1.2	0.29	0.05	0.011
17	4.2	0.34	0.17	0.013	42	3.1	0.33	0.12	0.013
17'	3.2	0.30	0.13	0.012	42'	2.8	0.32	0.11	0.013
18	26	1.78	1.02	0.071	43	6.7	0.70	0.26	0.028
18'	24	1.60	0.95	0.063	43'	6.1	0.65	0.24	0.026
19	6.0	0.63	0.24	0.025	44	4.5	0.32	0.18	0.012
19'	7.7	2.32	0.30	0.091	44'	6.9	0.39	0.27	0.015
20	8.9	0.18	0.36	0.007	45	1.0	0.27	0.04	0.011
20'	9.6	0.18	0.38	0.007	45'	1.1	0.27	0.04	0.011
21	5.9	1.02	0.23	0.041	46	< 1	0.13	<0.04	0.005
21'	4.4	1.06	0.17	0.042	46'	< 1	0.11	<0.04	0.004
22	6.6	3.46	0.26	0.136	47	12.1	1.12	0.48	0.045
22'	5.5	3.10	0.22	0.123	47'	12.7	1.17	0.51	0.047
23	10.5	1.57	0.41	0.062	48	2.7	0.32	0.11	<0.004
23'	10.8	1.59	0.42	0.063	48'	2.5	0.35	0.10	0.014
24	8.3	0.76	0.33	0.030	49	1.2	0.11	0.05	0.004
24'	5.6	0.59	0.22	0.023	49'	1.1	< 0.1	0.05	<0.004
25	2.8	0.27	0.11	0.011	50	8.8	0.73	0.35	0.029
25'	2.1	0.23	1.38	0.06	50'	8.6	0.72	0.34	0.029

▪ **Fracció bioextraïble**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	0.63	0.196	25.12	7.85
1'	0.69	0.207	27.53	8.22
2	4.1	0.72	162.34	28.61
2'	4.2	0.70	165.51	27.99
3	0.45	0.109	18.05	4.34
3'	0.42	0.113	16.54	4.50
4	0.11	0.056	4.43	2.25
4'	0.11	0.062	4.49	2.45
5	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
5'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
6	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
6'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
7	0.62	0.22	24.46	8.71
7'	0.58	0.22	23.15	8.87
8	13.6	1.87	540.76	74.35
8'	13.4	1.82	537.20	72.82
9	0.53	0.26	20.94	10.15
9'	0.55	0.26	22.00	10.21
10	1.82	0.43	71.84	17.06
10'	1.59	0.42	63.23	16.79
11	0.4	0.16	14.18	6.30
11'	0.36	0.16	14.15	6.42
12	0.99	0.091	39.39	3.63
12'	1.00	0.095	40.05	3.78
13	1.1	0.22	42.95	8.70
13'	1.1	0.22	42.85	8.79
14	0.45	0.166	17.73	6.57
14'	0.44	0.166	17.45	6.62
15	0.5	0.11	17.78	4.30
15'	0.5	0.08	18.94	3.00
16	0.4	0.19	14.28	7.37
16'	0.4	0.19	14.61	7.56
17	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
17'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
18	1.3	0.52	52.70	20.68
18'	1.3	0.52	50.93	20.66
19	0.15	0.08	5.95	2.97
19'	0.14	0.08	5.31	3.05
20	0.9	0.04	34.28	1.55
20'	0.9	0.04	36.13	1.54
21	0.30	0.103	12.14	4.12
21'	0.28	0.110	11.30	4.39
22	0.17	0.286	6.54	< 1.20
22'	0.17	0.287	6.63	11.42
23	0.38	0.116	14.95	4.58
23'	0.37	0.116	14.70	4.58
24	0.14	0.048	5.53	1.91
24'	0.13	0.049	5.32	1.92
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27	0.12	0.031	4.70	1.21
27'	0.14	0.031	5.57	1.22
28	0.97	0.191	38.52	10.41
28'	1.16	0.199	46.49	7.94
29	0.16	0.05	6.53	1.95
29'	0.15	0.05	6.10	1.98
30	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
30'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
31	< 0.1	0.047	< 4	1.88
31'	< 0.1	0.048	< 4	1.90
32	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
32'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
33	< 0.1	0.049	< 4	1.95
33'	< 0.1	0.053	< 4	2.11
34	0.15	0.051	5.81	2.01
34'	0.15	0.048	6.03	1.92
35	0.22	0.064	8.58	2.52
35'	0.23	0.065	9.23	2.58
36	1.4	0.27	57.62	10.75
36'	1.4	0.26	56.39	10.27
37	0.12	0.066	4.93	2.62
37'	0.13	0.063	5.28	2.51
38	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
38'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
39	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
39'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
40	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
40'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
41	< 0.1	0.038	< 4	1.52
41'	< 0.1	0.038	< 4	1.52
42	< 0.1	0.048	< 4	1.91
42'	< 0.1	0.048	< 4	1.91
43	0.21	0.062	8.35	2.46
43'	0.17	0.062	6.73	2.47
44	0.19	0.040	7.37	1.55
44'	0.17	0.039	6.84	1.52
45	< 0.1	0.044	< 4	1.77
45'	< 0.1	0.047	< 4	1.87
46	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
46'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
47	0.40	0.088	8.49	3.52
47'	0.42	0.087	8.49	3.48
48	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
48'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
49	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
49'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
50	0.30	0.073	12.18	2.94
50'	0.30	0.071	11.91	2.83

**Taula D.60.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2009. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

▪ **Fracció bioaccessible directa**

**Taula D.61.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció no tamisada a la campanya 2009.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.21	0.10	8.34	3.84
21'	0.19	0.10	7.53	3.77
22	0.14	0.283	5.42	11.26
22'	0.14	0.279	5.49	11.14
23	0.33	0.115	13.02	4.56
23'	0.3	0.115	13.11	4.55
24	0.11	0.047	4.54	1.88
24'	0.12	0.047	4.61	1.88
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
27	0.16	0.032	6.30	1.29
27'	0.16	0.033	6.31	1.32
28	0.65	0.173	25.82	6.90
28'	0.67	0.176	26.73	7.02
29	0.14	0.05	5.35	1.91
29'	0.14	0.05	5.54	1.93
30	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
30'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2

**D.8.2. Fracció tamisada**

▪ **Digestió àcida**

**Taula D.62.**

Contingut total de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2009.

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	0.23	14.1	26	0.058	< 3
2	1.84	57	27	0.07	< 3
3	0.47	11.6	28	0.72	15.3
4	0.25	8.2	29	0.20	3.3
5	0.028	< 3	30	0.052	< 3
6	0.053	< 3	31	0.15	3.9
7	0.68	21.9	32	0.25	5.0
8	1.72	79	33	0.12	5.5
9	0.52	22.6	34	0.045	< 3
10	0.82	35	35	0.15	3.7
11	0.14	8.4	36	0.52	17
12	0.29	6.1	37	0.15	4.7
13	0.57	17.6	38	0.059	< 3
14	0.20	9.9	39	0.059	< 3
15	0.18	5.0	40	0.12	< 3
16	0.40	12.1	41	0.15	3.2
17	0.056	< 3	42	0.22	4.8
18	2.39	53	43	0.42	6.9
19	0.30	8.0	44	0.15	< 3
20	0.69	3.0	45	0.26	7.6
21	0.31	7.3	46	0.10	< 3
22	0.11	12.6	47	0.41	8.5
23	0.18	7.0	48	0.038	< 3
24	0.21	4.3	49	0.033	< 3
25	0.046	< 3	50	0.18	5.5

▪ **Fracció biodisponible**

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	4.6	0.32	0.18	0.013
1'	5.4	0.43	0.21	0.017
2	29.2	1.39	1.17	0.055
2'	34.1	1.23	1.36	0.049
3	3.7	0.53	0.11	0.021
3'	3.6	0.56	0.15	0.023
4	2.4	0.14	0.10	0.006
4'	2.8	0.14	0.11	0.006
5	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
5'	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
6	3.5	0.34	0.14	0.014
6'	4.0	0.34	0.16	0.014
7	5.3	0.50	0.21	0.020
7'	4.6	0.47	0.18	0.019
8	35	2.20	1.39	0.088
8'	37	2.19	1.46	0.087
9	6.7	1.03	0.27	0.041
9'	7.0	1.16	0.28	0.046
10	36.1	1.36	< 0.04	0.054
10'	27.7	1.29	< 0.04	0.051
11	4.2	0.32	0.17	0.013
11'	5.7	0.32	0.23	0.013
12	< 1	0.11	< 0.04	0.004
12'	1.2	0.24	0.05	0.009
13	15.9	0.67	0.63	0.027
13'	17.0	0.66	0.67	0.026
14	3.0	0.29	0.12	0.011
14'	2.6	0.20	0.12	0.009
15	3	0.28	0.10	0.011
15'	3	0.25	0.13	0.010
16	< 1	0.67	< 0.04	0.027
16'	< 1	0.72	< 0.04	0.029
17	2.8	0.11	0.11	0.005
17'	6.7	0.11	0.27	0.004
18	5	0.37	0.21	0.015
18'	8	0.47	0.31	0.019
19	2.3	0.27	0.09	0.011
19'	2.3	0.24	0.09	0.010
20	7.4	0.14	0.30	0.006
20'	6.2	< 0.1	0.25	< 0.004
21	2.0	0.48	0.08	0.019
21'	4.4	0.57	0.18	0.023
22	3.9	1.37	0.16	0.055
22'	4.6	0.94	0.19	0.037
23	6.5	0.76	0.26	0.030
23'	5.9	0.79	0.23	0.032
24	4.4	0.31	0.18	0.012
24'	5.7	0.30	0.23	0.012
25	2.2	0.13	0.09	0.005
25'	2.1	0.15	3.79	0.02

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	1.5	0.17	2.66	0.02
26'	1.5	0.14	0.06	0.006
27	5.6	0.26	0.22	0.010
27'	4.6	0.24	0.18	0.010
28	12.2	0.23	0.49	0.009
28'	11.7	0.27	0.47	0.011
29	2.9	0.17	0.31	0.317
29'	4.0	0.20	0.47	0.323
30	< 1	0.17	< 0.04	0.007
30'	< 1	0.18	< 0.04	0.007
31	7.3	0.62	0.29	0.025
31'	4.5	0.49	0.18	0.019
32	1.8	0.18	0.07	0.007
32'	1.7	0.16	0.07	0.006
33	1.0	0.23	0.04	0.009
33'	< 1	0.23	< 0.04	0.009
34	1.7	0.58	< 0.04	0.023
34'	1.7	0.44	< 0.04	0.018
35	3.0	1.29	0.12	0.052
35'	3.3	1.26	0.14	0.050
36	28.1	1.00	1.12	0.040
36'	27.0	2.35	1.08	0.094
37	8.2	0.34	0.33	0.014
37'	8.3	0.41	0.33	0.016
38	4.4	0.26	0.18	0.010
38'	5.9	0.39	0.23	0.015
39	2.6	0.59	0.10	0.023
39'	1.6	< 0.1	0.06	< 0.004
40	2.8	0.15	0.11	0.006
40'	1.8	< 0.1	0.07	< 0.004
41	2.0	0.18	0.08	0.007
41'	1.6	0.18	0.06	0.007
42	3.1	0.17	0.12	0.007
42'	3.0	0.15	0.12	0.006
43	4.8	0.19	0.20	0.007
43'	5.6	0.45	0.22	0.018
44	6.5	0.33	0.26	0.013
44'	5.7	0.25	0.23	0.010
45	< 1	0.18	< 0.04	0.007
45'	1.1	0.21	0.05	0.008
46	< 1	0.15	< 0.04	0.006
46'	< 1	0.12	< 0.04	0.005
47	7.2	0.97	0.30	0.039
47'	10.0	1.24	0.42	0.049
48	2.4	0.23	0.10	0.009
48'	2.1	0.16	0.08	0.006
49	1.9	< 0.1	0.08	< 0.004
49'	1.1	< 0.1	0.05	< 0.004
50	7.9	0.44	0.31	0.018
50'	6.5	0.39	0.26	0.016

**Taula D.63.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2009. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

▪ **Fracció bioextraïble**

**Taula D.64.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2009. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	0.69	0.148	27.36	5.88	26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
1'	0.70	0.203	27.82	8.13	26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
2	3.3	0.80	130.78	31.99	27	0.11	0.036	4.22	1.44
2'	3.3	0.79	130.72	31.30	27'	0.11	0.032	4.20	1.29
3	0.38	0.136	15.39	5.45	28	0.43	0.169	17.25	9.31
3'	0.39	0.132	15.47	5.26	28'	0.46	0.170	18.23	6.79
4	< 0.1	0.096	< 4	3.84	29	0.13	0.04	5.19	1.79
4'	< 0.1	0.098	< 4	3.91	29'	0.12	0.04	4.93	1.72
5	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	30	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
5'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	30'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
6	0.11	0.04	4.87	< 1.20	31	0.10	0.047	4.02	1.86
6'	0.10	0.04	4.08	< 1.20	31'	0.11	0.045	4.46	1.77
7	0.88	0.31	35.13	12.23	32	< 0.1	0.062	< 4	3.40
7'	0.88	0.30	35.15	12.10	32'	< 0.1	0.062	< 4	2.49
8	8.2	1.46	329.30	58.37	33	< 0.1	0.061	< 4	2.43
8'	8.3	1.49	328.25	59.16	33'	< 0.1	0.060	< 4	2.39
9	0.51	0.32	20.16	12.72	34	0.15	0.039	5.82	1.54
9'	0.56	0.30	22.19	12.08	34'	0.16	0.040	6.21	1.59
10	1.52	0.49	60.46	19.70	35	0.14	0.060	5.41	2.39
10'	1.45	0.50	57.59	20.11	35'	0.13	0.058	5.30	2.33
11	0.2	0.15	8.80	5.85	36	1.3	0.23	50.35	9.04
11'	0.24	0.16	9.41	6.30	36'				
12	0.48	0.100	19.14	3.97	37	0.1	0.08	4.40	3.01
12'	0.53	0.095	21.16	3.76	37'	0.10	0.075	4.12	3.00
13	0.5	0.23	19.89	9.33	38	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
13'	0.5	0.24	19.28	9.54	38'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
14	0.34	0.182	13.65	7.27	39	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
14'	0.34	0.224	13.74	8.97	39'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
15	0.4	0.09	17.73	3.60	40	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
15'	0.5	0.08	18.11	3.38	40'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
16	1.1	0.20	45.68	8.14	41	< 0.1	0.037	< 4	1.50
16'	1.1	0.20	45.92	8.08	41'	< 0.1	0.038	< 4	1.51
17	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	42	< 0.1	0.047	< 4	1.87
17'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	42'	< 0.1	0.047	< 4	1.87
18	0.7	0.54	26.32	21.77	43	0.14	0.072	5.76	2.86
18'	0.7	0.55	26.93	22.05	43'	0.13	0.071	5.23	2.84
19	< 0.1	0.08	< 4	3.40	44	< 0.1	0.037	< 4	1.48
19'	< 0.1	0.08	< 4	3.17	44'	< 0.1	0.037	< 4	1.47
20	0.4	0.04	17.00	1.44	45	< 0.1	0.073	< 4	2.91
20'	0.4	0.03	17.16	1.33	45'	< 0.1	0.072	< 4	2.87
21	0.21	0.096	8.49	3.85	46	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
21'	0.19	0.096	7.47	3.85	46'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
22	< 0.1	0.240	< 4	9.59	47	0.32	0.094	12.83	3.72
22'	< 0.1	0.237	< 4	9.43	47'	0.32	0.091	12.70	3.65
23	0.32	0.109	12.71	4.37	48	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
23'	0.30	0.109	11.88	4.37	48'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
24	0.12	0.054	4.92	2.15	49	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
24'	0.13	0.053	5.14	2.12	49'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	50	0.32	0.08	12.91	3.16
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20	50'	0.38	0.078	15.03	3.09

▪ **Fracció bioaccessible directa**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.19	0.10	7.54	3.99
21'	0.20	0.10	7.74	3.91
22	0.10	0.252	4.02	10.05
22'	0.11	0.253	4.41	10.11
23	0.37	0.116	14.80	4.62
23'	0.4	0.117	14.45	4.66
24	0.16	0.056	6.55	2.24
24'	0.17	0.056	6.70	2.21
25	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
25'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
26	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
26'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.2
27	0.13	0.039	5.22	1.55
27'	0.11	0.035	4.37	1.40
28	0.44	0.179	17.69	7.17
28'	0.45	0.180	17.86	7.21
29	0.14	0.05	5.72	1.85
29'	0.15	0.05	5.84	1.87
30	< 0.1	0.03	< 4	1.29
30'	< 0.1	0.03	< 4	1.25

**Taula D.65.**  
Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció tamisada a la campanya 2009. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

## D.9. CAMPANYA 2012

### D.9.1. Fracció no tamisada

- Digestió àcida

**Taula D.66.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2012.

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	0.27	21.6	26	0.10	4.1
2	0.18	9	27	0.59	18.2
3	0.53	17.1	28	0.65	11.1
4	0.33	7.4	29	0.17	4.1
5	0.083	4.4	30	0.96	24
6	0.21	8.1	31	0.052	< 3
7	0.10	6.1	32	0.093	< 3
8	1.32	27	33	0.089	< 3
9	1.02	52.6	34	0.24	4.6
10	0.65	89	35	0.08	< 3
11	0.064	3.3	36	0.97	35
12	0.47	8.1	37	1.44	54.2
13	0.28	8.8	38	0.80	24
14	0.17	10.6	39	0.10	< 3
15	0.38	10.8	40	0.080	< 3
16	--	--	41	0.15	7.0
17	0.19	11.0	42	0.14	< 3
18	--	--	43	0.11	< 3
19	0.15	5.1	44	0.18	3.9
20	2.77	29.1	45	0.074	< 3
21	0.09	5.5	46	0.11	< 3
22	1.40	49.9	47	0.82	19.8
23	0.28	8.8	48	0.21	4.9
24	0.30	10.4	49	0.046	< 3
25	0.31	11.1	50	0.27	10.1

▪ **Fracció biodisponible**

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	9.3	2.9	0.37	0.116
1'	9.3	3.0	0.37	0.121
2	4.0	0.56	0.16	0.022
2'	2.8	0.42	0.11	0.017
3	18	2.0	0.73	0.079
3'	19	1.6	0.75	0.064
4	5.2	0.47	0.21	0.019
4'	5.4	0.41	0.22	0.016
5	1.6	0.34	0.06	0.014
5'	2.1	0.31	0.08	0.012
6	1.0	0.52	0.04	0.021
6'	1.0	0.52	0.04	0.021
7	2.7	1.1	0.11	0.043
7'	2.8	1.1	0.11	0.045
8	1.5	0.28	0.06	0.011
8'	1.6	0.23	0.06	0.009
9	36	7.1	1.44	0.285
9'	29	7.1	1.15	0.283
10	15	21	0.60	0.848
10'	15	22	0.62	0.886
11	< 1	0.62	< 0.04	0.025
11'	< 1	0.52	< 0.04	0.021
12	< 1	0.16	< 0.04	0.006
12'	1.1	0.14	0.04	0.006
13	6.9	0.61	0.27	0.024
13'	6.8	0.56	0.27	0.023
14	3.4	0.73	0.14	0.029
14'	3.1	0.81	0.13	0.032
15	20	1.0	0.78	0.040
15'	17	1.0	0.69	0.039
16	< 1	1.4	< 0.04	0.055
16'	< 1	1.6	< 0.04	0.064
17	1.1	0.50	0.04	0.020
17'	1.1	0.44	0.04	0.018
18	21	1.7	0.85	0.068
18'	25	2.3	1.00	0.091
19	< 1	0.28	< 0.04	0.011
19'	< 1	0.25	< 0.04	0.010
20	18	0.42	0.73	0.017
20'	20	0.43	0.82	0.017
21	2.7	0.45	0.11	0.018
21'	7.4	0.77	0.29	0.031
22	19	1.4	0.74	0.055
22'	20	1.3	0.80	0.051
23	< 1	0.30	< 0.04	0.012
23'	< 1	0.27	< 0.04	0.011
24	10	0.93	0.42	0.037
24'	6.1	0.60	0.25	0.024
25	2.7	0.53	0.11	0.021
25'	3.1	0.56	0.12	0.023

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 1	0.13	< 0.04	0.005
26'	< 1	0.13	< 0.04	0.005
27	15	1.4	0.60	0.055
27'	16	1.3	0.64	0.052
28	8.2	0.20	0.33	0.008
28'	8.6	0.21	0.34	0.008
29	< 1	0.22	< 0.04	0.009
29'	< 1	0.21	< 0.04	0.008
30	29	0.94	1.13	0.037
30'	17	0.59	0.70	0.024
31	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
31'	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
32	1.4	0.11	0.05	0.004
32'	1.2	0.10	0.05	0.004
33	< 1	0.13	< 0.04	0.005
33'	< 1	0.14	< 0.04	0.006
34	2.3	0.31	0.09	0.012
34'	2.5	0.34	0.10	0.014
35	< 1	0.26	< 0.04	0.010
35'	< 1	0.26	< 0.04	0.010
36	20	3.8	0.78	0.154
36'	20	4.3	0.79	0.169
37	29	2.3	1.14	0.091
37'	28	2.4	1.11	0.097
38	22	1.0	0.86	0.040
38'	20	0.92	0.81	0.037
39	4.6	0.34	0.18	0.013
39'	2.4	0.30	0.09	0.012
40	8.2	0.26	0.32	0.010
40'	7.2	0.25	0.29	0.010
41	6.3	1.1	0.25	0.042
41'	6.6	0.90	0.26	0.036
42	1.4	0.37	0.06	0.015
42'	1.4	0.38	0.06	0.015
43	3.4	0.12	0.14	0.005
43'	3.1	0.12	0.12	0.005
44	4.8	0.47	0.19	0.019
44'	4.8	0.44	0.19	0.018
45	1.8	0.16	0.07	0.006
45'	1.8	0.11	0.07	0.004
46	1.0	0.17	0.04	0.007
46'	1.0	0.18	0.04	0.007
47	11	2.0	0.43	0.080
47'	11	2.0	0.45	0.080
48	7.2	0.39	0.29	0.016
48'	5.5	0.35	0.22	0.014
49	2.3	0.35	0.09	0.014
49'	1.7	0.25	0.07	0.010
50	8.5	1.1	0.34	0.043
50'	8.2	1.2	0.33	0.048

**Taula D.67.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2012. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.



▪ **Fracció bioextraïble**

**Taula D.68.**

Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2012. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	0.76	0.30	30.29	11.83	26	< 0.1	0.052	<3.98	2.07
1'	0.77	0.31	30.67	12.22	26'	< 0.1	0.051	<3.98	2.05
2	0.12	0.088	4.97	3.53	27	0.54	0.19	21.52	7.79
2'	0.13	0.088	5.07	3.53	27'	0.55	0.20	21.93	7.91
3	0.38	0.15	14.96	6.15	28	1.2	0.14	47.24	5.59
3'	0.38	0.15	15.11	5.93	28'	1.2	0.14	47.84	5.59
4	0.12	0.053	4.63	2.11	29	0.12	0.043	4.86	1.72
4'	0.10	0.047	4.04	1.87	29'	0.12	0.044	4.91	1.75
5	0.11	0.064	4.42	2.55	30	2.8	0.37	111.02	14.61
5'	0.11	0.065	4.33	2.58	30'	2.9	0.36	116.02	14.54
6	0.25	0.10	10.04	4.16	31	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
6'	0.27	0.11	10.88	4.26	31'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
7	0.19	0.10	7.36	4.10	32	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
7'	0.19	0.10	7.70	4.15	32'	0.10	< 0.03	4.05	< 1.19
8	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19	33	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
8'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19	33'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
9	0.92	0.48	36.71	19.26	34	< 0.1	0.033	<3.98	1.31
9'	0.93	0.46	37.19	18.55	34'	0.12	0.037	4.90	1.47
10	1.1	1.31	44.34	52.50	35	0.12	0.044	4.84	1.75
10'	1.4	0.71	55.15	28.43	35'	0.13	0.044	5.37	1.75
11	< 0.1	0.035	<3.98	1.39	36	0.46	0.34	18.50	13.73
11'	< 0.1	0.035	<3.98	1.41	36'	0.44	0.24	17.46	9.47
12	1.3	0.078	53.18	3.10	37	1.9	0.71	75.62	28.40
12'	1.4	0.077	54.60	3.06	37'	1.8	0.72	73.42	28.71
13	0.36	0.12	14.31	4.83	38	1.8	0.37	71.26	14.87
13'	0.39	0.12	15.41	4.77	38'	1.8	0.37	70.11	14.88
14	0.27	0.17	10.94	6.74	39	0.12	< 0.03	4.61	< 1.19
14'	0.40	0.17	15.91	6.79	39'	0.11	< 0.03	4.53	< 1.19
15	0.84	0.12	33.50	4.93	40	0.12	< 0.03	4.65	< 1.19
15'	0.87	0.13	34.55	5.15	40'	0.12	< 0.03	4.90	< 1.19
16	1.6	0.51	62.39	20.50	41	0.13	0.10	5.24	3.97
16'	1.3	0.58	53.35	23.20	41'	0.14	0.10	5.53	4.09
17	< 0.1	0.10	<3.98	3.96	42	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
17'	< 0.1	0.10	<3.98	3.92	42'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
18	0.94	0.37	37.40	14.80	43	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
18'	0.88	0.38	35.14	15.21	43'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
19	< 0.1	0.046	<3.98	1.84	44	0.17	0.049	6.65	1.94
19'	< 0.1	0.049	<3.98	1.95	44'	0.18	0.050	7.37	1.98
20	8.9	0.24	355.79	9.57	45	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
20'	8.3	0.25	330.24	9.84	45'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
21	0.20	0.061	7.87	2.43	46	0.12	< 0.03	4.70	< 1.19
21'	0.25	0.083	9.89	3.31	46'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
22	2.2	0.52	88.75	20.84	47	0.21	0.12	8.44	4.68
22'	2.1	0.54	84.48	21.41	47'	0.22	0.11	8.96	4.30
23	< 0.1	0.040	<3.98	1.59	48	0.40	0.062	15.89	2.49
23'	< 0.1	0.039	<3.98	1.56	48'	0.40	0.068	15.79	2.70
24	0.24	0.10	9.40	4.01	49	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
24'	0.27	0.10	10.95	3.97	49'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
25	0.26	0.13	10.56	5.23	50	0.27	0.12	10.69	4.83
25'	0.29	0.13	11.45	5.13	50'	0.30	0.12	11.81	4.73

▪ **Fracció bioaccessible directa**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.25	0.10	9.89	4.05
21'	0.26	0.10	10.20	3.95
22	2.5	0.64	99.32	25.39
22'	2.5	0.64	101.08	25.47
23	< 0.1	0.047	<4	1.88
23'	< 0.1	0.045	<4	1.81
24	0.29	0.11	11.65	4.30
24'	0.29	0.11	11.60	4.31
25	0.29	0.13	11.75	5.37
25'	0.31	0.13	12.28	5.33
26	< 0.1	0.056	<4	2.25
26'	< 0.1	0.056	<4	2.25
27	0.61	0.21	24.45	8.34
27'	0.61	0.21	24.45	8.34
28	1.2	0.15	47.60	6.19
28'	1.2	0.16	48.96	6.20
29	0.14	0.048	5.45	1.89
29'	0.13	0.047	5.33	1.90
30	3.1	0.40	125.54	15.98
30'	3.3	0.42	130.36	16.85

**Taula D.69.**  
Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció no tamisada a la campanya 2012. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

## D.9.2. Fracció tamisada

▪ **Digestió àcida**

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	0.35	27.8	26	0.12	4.9
2	0.17	9	27	0.61	17.2
3	0.48	16.3	28	0.67	11.3
4	0.30	9.5	29	0.17	3.8
5	0.24	15.6	30	1.18	28
6	0.30	13.7	31	0.08	< 3
7	0.11	8.9	32	0.11	< 3
8	0.84	28	33	0.12	3.1
9	1.04	44.8	34	0.26	7.8
10	0.79	117	35	0.14	5.8
11	0.25	6.5	36	1.29	43
12	0.39	8.3	37	1.55	56.6
13	0.37	13.4	38	1.01	31
14	0.18	9.9	39	0.19	4.1
15	0.24	9.4	40	0.16	4.0
16	1.55	166.0	41	0.14	6.8
17	0.19	11.0	42	0.13	3.6
18	1.29	44	43	0.30	4.3
19	0.20	8.2	44	0.17	4.5
20	2.92	37.9	45	0.06	< 3
21	0.24	13.8	46	0.16	4.2
22	1.44	49.3	47	0.88	18.7
23	0.07	4.2	48	0.22	5.9
24	0.28	8.7	49	0.06	< 3
25	0.41	14.3	50	0.33	11.5

**Taula D.70.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2012.

▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.71.**  
Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2012. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	6.8	2.3	0.27	0.09	26	< 1	0.26	< 0.04	0.01
1'	6.9	2.4	0.27	0.10	26'	< 1	0.22	< 0.04	0.01
2	5.9	0.64	0.24	0.03	27	12	1.34	0.49	0.05
2'	5.9	0.44	0.24	0.02	27'	16	1.42	0.65	0.06
3	13	1.4	0.51	0.05	28	16	0.64	0.64	0.03
3'	13	1.3	0.52	0.05	28'	16	0.74	0.66	0.03
4	6.6	0.69	0.26	0.03	29	< 1	0.23	< 0.04	0.01
4'	3.7	0.49	0.15	0.02	29'	1.0	0.19	0.04	0.01
5	1.8	0.52	0.07	0.02	30	24	1.2	0.96	0.05
5'	1.8	0.55	0.07	0.02	30'	26	1.3	1.04	0.05
6	2.6	1.0	0.10	0.04	31	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
6'	2.6	0.99	0.10	0.04	31'	< 1	< 0.1	< 0.04	< 0.004
7	3.3	2.2	0.13	0.09	32	< 1	0.14	< 0.04	0.01
7'	4.2	2.4	0.17	0.10	32'	< 1	0.13	< 0.04	0.01
8	< 1	0.70	< 0.04	0.03	33	< 1	0.21	< 0.04	0.01
8'	< 1	0.68	< 0.04	0.03	33'	< 1	0.22	< 0.04	0.01
9	28	5.7	1.11	0.23	34	3.1	0.59	0.12	0.02
9'	27	5.6	1.08	0.22	34'	3.1	0.67	0.12	0.03
10	18	32	0.71	1.28	35	< 1	0.60	< 0.04	0.02
10'	18	29	0.70	1.15	35'	< 1	0.57	< 0.04	0.02
11	< 1	0.95	< 0.04	0.04	36	21	4.0	0.84	0.16
11'	< 1	1.1	< 0.04	0.04	36'	17	3.9	0.68	0.16
12	1.2	0.39	< 0.04	0.02	37	11	2.8	0.44	0.11
12'	2.6	0.62	0.10	0.02	37'	11	2.7	0.44	0.11
13	7.8	0.78	0.31	0.03	38	13	0.96	0.50	0.04
13'	5.6	0.80	0.22	0.03	38'	12	0.81	0.47	0.03
14	2.4	0.72	0.09	0.03	39	2.5	0.41	0.10	0.02
14'	2.6	0.73	0.10	0.03	39'	2.7	0.36	0.11	0.01
15	11	0.88	0.43	0.04	40	8.7	0.35	0.35	0.01
15'	13	1.0	0.54	0.04	40'	4.5	0.23	0.18	0.01
16	2.2	24	< 0.04	0.94	41	5.6	1.2	0.22	0.05
16'	2.5	25	< 0.04	1.00	41'	7.7	1.7	0.31	0.07
17	2.2	0.78	0.09	0.03	42	1.2	0.35	0.05	0.01
17'	2.8	0.72	0.11	0.03	42'	1.1	0.41	0.04	0.02
18	14	2.5	0.55	0.10	43	2.9	0.19	0.12	0.01
18'	14	2.5	0.55	0.10	43'	2.8	0.18	0.11	0.01
19	< 1	0.38	< 0.04	0.02	44	4.0	0.49	0.16	0.02
19'	< 1	0.38	< 0.04	0.02	44'	3.7	0.47	0.15	0.02
20	11	0.84	0.43	0.03	45	1.5	0.13	0.06	0.01
20'	12	1.1	0.47	0.04	45'	1.5	0.33	0.06	0.01
21	3.4	0.74	0.14	0.03	46	1.5	0.16	0.06	0.01
21'	3.6	0.78	0.14	0.03	46'	1.3	0.21	0.05	0.01
22	6.5	0.89	0.26	0.04	47	6.6	2.1	0.26	0.09
22'	6.3	0.71	0.25	0.03	47'	6.6	2.0	0.26	0.08
23	< 1	0.54	< 0.04	0.02	48	8.6	0.57	0.34	0.02
23'	< 1	0.60	< 0.04	0.02	48'	9.1	0.75	0.36	0.03
24	11	0.52	0.45	0.02	49	1.9	0.32	0.08	0.01
24'	10	0.67	0.40	0.03	49'	1.9	0.30	0.07	0.01
25	1.5	0.77	0.06	0.03	50	7.6	0.78	0.30	0.03
25'	1.4	0.74	0.06	0.03	50'	7.5	0.76	0.30	0.03

▪ **Fracció bioextraïble**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	0.88	0.34	35.30	13.55
1'	0.92	0.37	36.60	14.66
2	0.18	0.080	7.01	3.20
2'	0.16	0.094	6.34	3.78
3	0.38	0.17	15.13	6.68
3'	0.39	0.17	15.56	6.74
4	0.11	0.092	4.32	3.65
4'	< 0.1	0.082	< 4	3.28
5	< 0.1	0.15	< 4	5.90
5'	< 0.1	0.14	< 4	5.47
6	0.27	0.17	10.70	6.67
6'	0.26	0.17	10.23	6.60
7	0.17	0.13	6.85	5.14
7'	0.16	0.12	6.44	4.80
8	1.41	0.39	56.16	15.74
8'	1.45	0.38	57.97	15.08
9	0.78	0.42	31.08	16.82
9'	0.79	0.42	31.51	16.72
10	2.11	1.62	83.92	64.47
10'	2.16	1.80	85.83	71.68
11	< 0.1	0.066	< 4	2.63
11'	< 0.1	0.064	< 4	2.57
12	1.07	0.13	42.45	5.23
12'	1.05	0.13	41.89	5.11
13	0.29	0.19	11.76	7.46
13'	0.32	0.19	12.65	7.55
14	0.26	0.15	10.40	6.02
14'	0.26	0.16	10.50	6.28
15	0.75	0.15	29.88	6.01
15'	0.75	0.15	30.12	6.02
16	7.55	1.63	299.32	64.67
16'	7.48	1.57	299.31	62.69
17	< 0.1	0.11	< 4	4.35
17'	< 0.1	0.10	< 4	4.15
18	0.97	0.56	38.60	22.42
18'	1.08	0.54	43.03	21.43
19	< 0.1	0.077	< 4	3.05
19'	< 0.1	0.084	< 4	3.35
20	5.04	0.26	199.77	10.43
20'	7.16	0.26	284.16	10.24
21	0.47	0.23	18.53	9.05
21'	0.45	0.21	17.93	8.42
22	2.86	0.62	114.48	24.93
22'	2.80	0.60	111.34	23.85
23	< 0.1	0.057	< 4	2.27
23'	< 0.1	0.056	< 4	2.22
24	0.20	0.095	7.83	3.75
24'	0.17	0.091	6.93	3.62
25	0.19	0.15	7.38	5.91
25'	0.19	0.15	7.71	5.97

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	< 0.1	0.066	< 4	2.62
26'	< 0.1	0.058	< 4	2.32
27	0.70	0.19	27.75	7.57
27'	0.66	0.18	26.29	7.37
28				
28'	0.89	0.15	35.27	5.88
29	0.11	0.042	4.26	1.66
29'	0.11	0.041	4.37	1.66
30	2.71	0.38	107.46	15.11
30'	2.63	0.40	104.43	15.69
31	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
31'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
32	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
32'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
33	< 0.1	0.034	< 4	1.34
33'	< 0.1	0.035	< 4	1.40
34	0.13	0.076	5.21	3.03
34'	0.14	0.074	5.47	2.96
35	< 0.1	0.081	< 4	3.22
35'	< 0.1	0.076	< 4	3.03
36	0.85	0.49	33.85	19.38
36'	0.95	0.46	37.78	18.47
37	2.00	0.67	79.91	26.60
37'	1.89	0.64	75.39	25.64
38	1.67	0.39	66.53	15.60
38'	1.57	0.40	62.75	15.77
39	< 0.1	0.041	< 4	1.64
39'	< 0.1	0.041	< 4	1.64
40	0.13	0.055	5.34	2.16
40'	0.13	0.053	5.20	2.13
41	< 0.1	0.12	< 4	4.64
41'	< 0.1	0.10	< 4	4.12
42	< 0.1	0.034	< 4	1.35
42'	< 0.1	0.033	< 4	1.33
43	< 0.1	0.041	< 4	1.65
43'	< 0.1	0.038	< 4	1.53
44	< 0.1	0.055	< 4	2.20
44'	< 0.1	0.054	< 4	2.14
45	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
45'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
46	< 0.1	0.039	< 4	1.57
46'	< 0.1	0.037	< 4	1.48
47	0.16	0.11	6.43	4.56
47'	0.16	0.11	6.50	4.55
48	0.21	0.080	8.48	3.18
48'	0.21	0.078	8.51	3.12
49	< 0.1	0.033	< 4	1.30
49'	< 0.1	0.032	< 4	1.27
50	0.26	0.13	10.44	5.23
50'	0.28	0.13	11.07	5.32

**Taula D.72.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció tamisada a la campanya 2012. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

▪ **Fracció bioaccessible directe**

**Taula D.73.**

Contingut bioaccessible de plom i cadmi obtingut per extracció directa a la fracció tamisada a la campanya 2012. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.44	0.22	17.44	8.78
21'	0.40	0.22	16.03	8.63
22	2.85	0.65	113.26	25.84
22'	2.88	0.63	114.61	25.22
23	< 0.1	0.061	<4	2.45
23'	< 0.1	0.062	<4	2.47
24	0.22	0.094	8.86	3.72
24'	0.23	0.092	9.30	3.66
25	0.42	0.10	16.87	4.09
25'	0.26	0.16	10.30	6.21
26	< 0.1	0.067	<4	2.64
26'	< 0.1	0.073	<4	2.91
27	0.68	0.20	27.06	8.16
27'	0.68	0.20	27.30	7.97
28				
28'	0.83	0.15	32.98	6.11
29	0.12	0.045	4.79	1.78
29'	0.12	0.045	4.60	1.80
30				
30'				

## D.10. CAMPANYA 2013

### D.10.1. Fracció no tamisada

- Digestió àcida

M	mg Pb/g	µg Cd/g	M	mg Pb/g	µg Cd/g
1	0.09	7.3	26	0.34	19.9
2	0.09	3.6	27	0.06	< 3
3	0.41	9.7	28	0.39	7.1
4	0.35	5.6	29	0.18	4.5
5	0.11	5.5	30	0.14	4.9
6	0.20	13.0	31	0.09	< 3
7	0.37	12.1	32	0.21	5.1
8	5.67	416	33	0.12	3.5
9	0.18	4.9	34	0.27	5.1
10	0.12	19.9	35	0.14	6.1
11	0.40	11.1	36	0.12	< 3
12	0.06	< 3	37	0.09	4.3
13	0.48	20.7	38	0.20	8.8
14	0.04	< 3	39	0.11	< 3
15	0.46	17.2	40	0.12	< 3
16	0.58	24.6	41	0.22	6.7
17	0.16	6.3	42	0.14	3.6
18	1.02	33.0	43	0.79	14.1
19	0.09	< 3	44	0.27	4.2
20	1.63	17.5	45	0.38	27.7
21	0.53	29.8	46	0.09	< 3
22	0.20	9.5	47	0.19	3.7
23	0.12	5.9	48	0.08	< 3
24	0.36	< 3	49	0.04	< 3
25	1.09	23.0	50	0.07	< 3

**Taula D.74.**  
Contingut total de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2013.

▪ **Fracció biodisponible**

**Taula D.75.**

Contingut biodisponible de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2013. Reactiu extractant: Aigua Milli-Q.

M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg	M	µg Pb/L	µg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	13.50	1.6	0.54	0.062	26	6.91	1.19	0.28	0.047
1'	7.43	1.2	0.30	0.048	26'	7.27	1.72	0.29	0.069
2	3.25	3.34	0.13	0.133	27	5.91	0.6	0.24	0.023
2'	2.20	2.81	0.09	0.112	27'	7.36	0.4	0.29	0.016
3	31.60	1.9	1.26	0.075	28	7.16	0.80	0.29	0.032
3'	26.80	2.4	1.07	0.094	28'	7.02	1.03	0.28	0.041
4	13.40	0.58	0.53	0.023	29	1.76	0.84	0.07	0.034
4'	17.30	3.15	0.69	0.126	29'	1.73	0.91	0.07	0.036
5	9.36	0.85	0.37	0.034	30	17.00	1.16	0.68	0.046
5'	4.65	1.46	0.19	0.058	30'	16.30	0.90	0.65	0.036
6	23.10	1.45	0.93	0.058	31	16.60	1.0	0.66	0.041
6'	2.54	1.44	0.10	0.058	31'	14.80	0.9	0.59	0.035
7	7.06	1.3	0.28	0.051	32	6.72	0.62	0.27	0.025
7'	5.17	0.6	0.21	0.024	32'	8.88	1.40	0.35	0.056
8	697.00	40.10	27.90	1.605	33	3.62	0.53	0.14	0.021
8'	298.00	41.10	11.90	1.641	33'	4.42	0.87	0.18	0.035
9	11.50	0.7	0.46	0.027	34	3.26	0.56	0.13	0.022
9'	5.12	0.3	0.21	0.012	34'	3.51	0.73	0.14	0.029
10	9.50	3	0.38	0.115	35	1.68	0.48	0.07	0.019
10'	9.28	3	0.37	0.116	35'	7.74	0.53	0.31	0.021
11	35.60	1.42	1.42	0.057	36	1.66	0.7	0.07	0.028
11'	28.70	2.44	1.15	0.097	36'	< 1	0.4	< 0.04	0.014
12	< 1	0.16	< 0.04	0.006	37	14.20	1.3	0.57	0.050
12'	< 1	0.14	< 0.04	0.006	37'	14.10	1.5	0.56	0.060
13	22.20	1.68	0.89	0.067	38	19.90	3.1	0.79	0.125
13'	28.70	2.35	1.14	0.094	38'	15.20	1.30	0.61	0.052
14	2.80	0.20	0.11	0.008	39	< 1	0.18	< 0.04	0.007
14'	2.00	0.15	0.08	0.006	39'	< 1	0.17	< 0.04	0.007
15	42.80	4.3	1.70	0.169	40	6.44	0.23	0.26	0.009
15'	50.20	8.8	2.01	0.350	40'	4.36	0.22	0.17	0.009
16	49.40	3.9	1.98	0.155	41	2.00	0.6	0.08	0.023
16'	45.20	3.7	1.80	0.147	41'	2.23	0.56	0.09	0.022
17	4.81	0.59	0.19	0.024	42	2.16	0.50	0.09	0.020
17'	4.24	0.54	0.17	0.022	42'	2.18	0.48	0.09	0.019
18	39.90	2.3	1.59	0.093	43	37.70	5.17	1.50	0.206
18'	41.60	2.5	1.66	0.099	43'	30.20	1.71	1.21	0.068
19	2.37	0.19	0.09	0.008	44	16.10	0.96	0.64	0.038
19'	1.46	0.28	0.06	0.011	44'	15.90	1.13	0.63	0.045
20	85.10	1.40	3.40	0.056	45	3.25	6.00	0.13	0.240
20'	86.20	1.55	3.45	0.062	45'	2.50	3.33	0.10	0.133
21	2.75	3.05	0.11	0.122	46	1.65	0.27	0.07	0.011
21'	3.16	2.99	0.13	0.120	46'	1.31	0.25	0.05	0.010
22	2.04	2.5	0.08	0.100	47	30.80	1.1	1.23	0.045
22'	< 1	2.7	< 0.04	0.106	47'	26.60	1.0	1.06	0.039
23	30.50	14.90	< 0.04	0.595	48	10.90	0.68	0.44	0.027
23'	11.40	1.19	< 0.04	0.048	48'	6.59	0.62	0.26	0.025
24	36.90	0.60	1.47	0.024	49	2.73	0.29	0.11	0.012
24'	25.40	0.39	1.01	0.016	49'	3.41	0.36	0.14	0.014
25	76.20	2.59	3.03	0.103	50	3.71	0.4	0.15	0.017
25'	55.60	2.19	2.22	0.087	50'	3.71	0.4	0.15	0.016

▪ **Fracció bioextraïble**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
1	0.16	0.12	6.48	4.66
1'	0.17	0.12	6.85	4.74
2	< 0.1	0.06	<3.98	2.25
2'	< 0.1	0.06	<3.98	2.22
3	0.43	0.13	16.97	5.07
3'	0.44	0.12	17.44	4.81
4	< 0.1	0.04	<3.98	1.43
4'	0.13	0.04	5.19	1.77
5	< 0.1	0.09	<3.98	3.49
5'	< 0.1	0.09	<3.98	3.62
6	0.19	0.19	7.64	7.48
6'	0.22	0.16	8.77	6.27
7	0.17	0.15	6.87	6.07
7'	0.20	0.16	8.11	6.30
8	14.21	3.22	568.89	128.82
8'	16.34	3.52	652.76	140.62
9	< 0.1	0.07	<3.98	2.89
9'	< 0.1	0.07	<3.98	2.90
10	0.14	0.32	5.70	12.69
10'	0.16	0.36	6.58	14.49
11	0.77	0.17	30.74	6.76
11'	0.73	0.19	29.26	7.44
12	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
12'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
13	0.43	0.28	17.26	11.05
13'	0.48	0.27	18.93	10.86
14	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
14'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
15	0.78	0.25	30.89	9.95
15'	0.79	0.25	31.42	9.83
16	2.05	0.42	82.01	16.72
16'	2.01	0.33	79.88	13.09
17	< 0.1	0.07	<3.98	2.75
17'	< 0.1	0.07	<3.98	2.78
18	1.02	0.48	40.68	19.16
18'	0.92	0.50	36.71	20.10
19	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
19'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
20	3.45	0.22	137.82	8.93
20'	3.48	0.21	139.01	8.27
21	0.15	0.35	6.12	13.82
21'	0.15	0.35	6.10	14.19
22	0.18	0.17	7.23	6.82
22'	0.17	0.17	6.83	6.77
23	0.24	0.09	9.53	3.43
23'	0.15	0.08	6.15	3.19
24	0.70	< 0.03	27.82	< 1.19
24'	0.68	< 0.03	27.15	< 1.19
25	1.06	0.27	42.19	10.78
25'	1.17	0.30	46.73	11.89

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
26	0.25	0.28	10.07	10.98
26'	0.26	0.28	10.30	11.27
27	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
27'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
28	< 0.1	0.09	<3.98	3.43
28'	< 0.1	0.08	<3.98	3.09
29	0.12	0.05	4.72	1.98
29'	0.12	0.05	4.66	2.19
30	0.43	0.09	17.25	3.58
30'	0.41	0.07	16.26	2.82
31	0.11	0.04	4.52	1.51
31'	0.12	0.04	4.61	1.75
32	< 0.1	0.05	<3.98	2.07
32'	0.12	0.05	4.97	2.12
33	< 0.1	0.05	<3.98	1.99
33'	< 0.1	0.05	<3.98	1.97
34	< 0.1	0.05	<3.98	1.87
34'	< 0.1	0.06	<3.98	2.54
35	< 0.1	0.05	<3.98	1.97
35'	< 0.1	0.05	<3.98	2.00
36	0.21	0.04	8.49	1.76
36'	0.15	0.04	6.11	1.72
37	0.12	0.06	4.72	2.57
37'	0.23	0.11	9.17	4.50
38	0.31	0.14	12.26	5.57
38'	0.32	0.14	12.69	5.55
39	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
39'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
40	0.11	< 0.03	4.47	< 1.19
40'	0.13	< 0.03	5.27	< 1.19
41	< 0.1	0.06	<3.98	2.50
41'	< 0.1	0.06	<3.98	2.39
42	< 0.1	0.04	<3.98	1.65
42'	< 0.1	0.05	<3.98	1.85
43	0.45	0.11	18.10	4.21
43'	0.39	0.10	15.47	3.83
44	0.32	0.04	12.96	1.73
44'	0.35	0.04	13.93	1.63
45	< 0.1	0.32	<3.98	12.84
45'	0.13	0.38	5.29	14.98
46	< 0.1	0.03	<3.98	1.20
46'	< 0.1	0.03	<3.98	1.21
47	0.43	0.06	17.26	2.56
47'	0.42	0.06	16.97	2.20
48	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
48'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
49	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
49'	< 0.1	< 0.03	<3.98	< 1.19
50	< 0.1	0.04	<3.98	1.61
50'	< 0.1	0.04	<3.98	1.59

**Taula D.76.**  
Contingut bioextraïble de plom i cadmi a la fracció no tamisada a la campanya 2013. Reactiu extractant: Àcid Acètic 0.11M.



▪ **Fracció bioaccessible directa**

M	mg Pb/L	mg Cd/L	mg Pb/Kg	mg Cd/Kg
21	0.13	0.37	5.20	14.92
21'	0.14	0.39	5.55	15.72
22	0.21	0.18	8.58	7.24
22'	0.20	0.18	8.08	7.16
23	0.19	0.10	7.73	4.09
23'	0.20	0.10	7.77	4.17
24	--	--	--	--
24'	0.74	0.03	29.45	1.25
25	1.02	0.29	40.47	11.67
25'	1.04	0.29	41.74	11.78
26	0.32	0.29	12.64	11.62
26'	0.31	0.29	12.39	11.71
27	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
27'	< 0.1	< 0.03	< 4	< 1.20
28	< 0.1	0.10	< 4	4.17
28'	< 0.1	0.09	< 4	3.68
29	0.12	0.06	4.91	2.47
29'	0.12	0.06	4.70	2.52
30	0.45	0.09	18.08	3.78

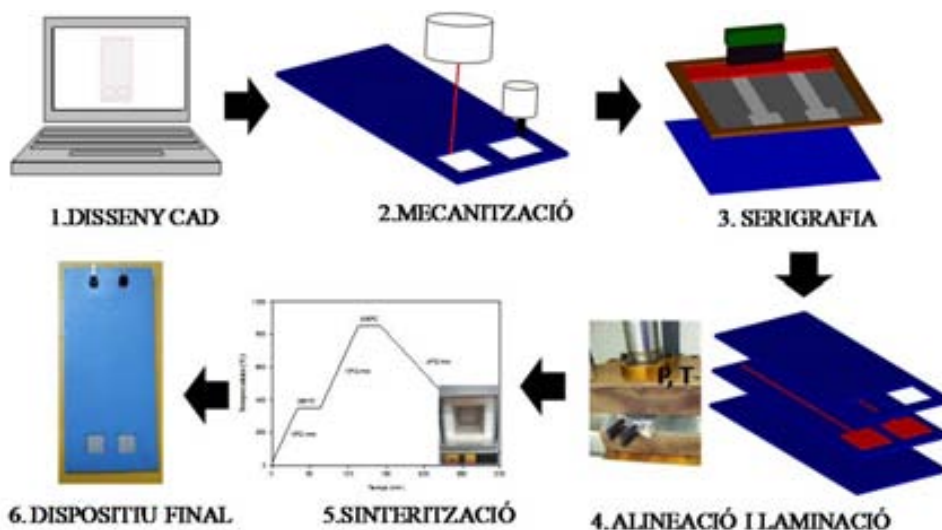
# Annex E: Metodologia General de Fabricació d'Estructures amb Ceràmiques Verdes i Polímers

## E.1. METODOLOGIA GENERAL DE FABRICACIÓ LTCC

La tecnologia LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*) té una sèrie de característiques que la fan de gran utilitat per a la construcció de micro sistemes d'anàlisi. Aquesta tecnologia permet la integració multicapa, la qual cosa permet incorporar estructures internes tridimensionals (per exemple sistemes microfluídics) i també permet l'obtenció de dispositius d'una elevada complexitat en un espai reduït. D'altra banda, aquesta tecnologia és compatible amb tècniques serigràfiques la qual cosa permet la integració de sistemes de detecció i de l'electrònica de control i d'adquisició de dades. Finalment, les ceràmiques posseeixen propietats elèctriques (dissipen el calor) i mecàniques (maneables abans de sinteritzar i rígides i dures després de sinteritzar) que les fan útils com a substrat.

La metodologia de fabricació utilitzant aquesta tècnica és senzilla i no requereix de l'ús d'equips sofisticats ni de personal altament qualificat. Aquest procés s'inicia amb el disseny de les diferents capes que componen el dispositiu. Aquestes capes es mecanitzen i, en cas d'integrar components elèctrics, es serigrafia amb les pastes (conductores, dielèctriques, resistives) i es depositen les vies. A continuació, les diferents capes que componen el dispositiu s'alineen i s'immobilitzen per un procés de termocompressió per a finalment ser sinteritzat. L'esquema general de fabricació es mostra en la figura E.1. En alguns casos és necessari integrar elements no ceràmics (per

exemple metalls) en l'interior del dispositiu. Aquest s'integren durant el procés de fabricació, sempre i quan aquests siguin compatibles. En cas contrari, aquest han de ser incorporats un cop el dispositiu ha estat sinteritzat.



**Figura E.1.**  
Etapas del  
procés  
general de  
fabricació de  
dispositius  
basats en la  
tecnologia  
LTCC.

Aquest capítol pretén ser una guia útil per a la construcció de dispositius. La part més tècnica de construcció està explicada en més detall en altres treballs realitzats en el Grup de Recerca.<sup>1,2</sup>

### E.1.1. Materials LTCC

Hi ha diverses cases comercials que fabriquen materials compatibles amb la tecnologia LTCC (DuPont, Heraeus, Nikko, Northrop Grumman). Durant aquest treball s'han utilitzat ceràmiques comercialitzades per DuPont (951AX) i per Heraeus (HL2000 5.3), cadascuna d'elles amb les seves pròpies característiques. A la taula E.1. es mostren les característiques físiques més rellevants:

<sup>1</sup> Ibáñez, N.; *Miniaturización de Analizadores Químicos Mediante la Tecnología LTCC*. Tesi doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, 2007.

<sup>2</sup> Martínez, C.S.; *Microsistemas analíticos basaos en la tecnología LTCC. Diseño, fabricación, integración y evaluación de plataformas microfluídicas y electrónicas*. Tesi doctoral, UAB, Bellaterra, Espanya, 2010.

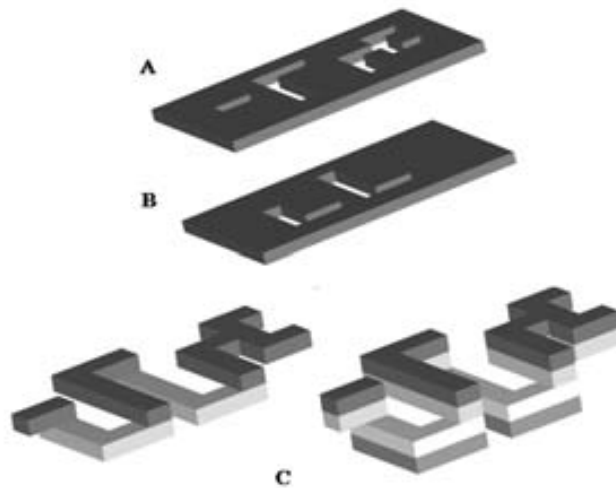
	DuPont 951AX <sup>3</sup>	Heraeus HL2000 5.3 <sup>4</sup>
Gruix ceràmica ( $\mu\text{m}$ )	$254 \pm 13$	$133 \pm 5$
Encongiment pla $xy$ (%)	$12.7 \pm 0.3$	$0.2 \pm 0.04$
Encongiment en l'eix $z$ (%)	$15 \pm 0.5$	32
Rugositat ( $\mu\text{m}$ )	$< 0.34$	0.7

**Taula E.1.**  
Propietats típiques de les ceràmiques DuPont 951AX i Heraeus HL2000 5.3.

Les pastes serigràfiques emprades també han estat subministrades per DuPont i Heraeus. A la taula E.2. es pot veure les diferents pastes utilitzades i la seva funció.

### E.1.2. Disseny del dispositiu

El disseny dels dispositius mitjançant la tecnologia LTCC ha de tenir en compte que la metodologia de fabricació és mitjançant la superposició de capes. És a dir, es construiran diferents capes de ceràmica cadascuna d'elles amb els seus motius, que al sobreposar-se seguint l'ordre adient donaran lloc a estructures tridimensionals. En la figura E.2. es pot veure un exemple de com la superposició de capes genera una estructura determinada on en funció del nombre de capes es pot variar el volum d'aquesta estructura. Pel que fa al disseny d'aquestes capes es realitza mitjançant un programa CAD (*Computer Assisted Design*).



**Figura E.2.**  
A) capa superior del circuit microfluídic.  
B) capa inferior del circuit microfluídic.  
C) La superposició d'aquestes capes dona lloc al circuit microfluídic. En funció del nombre de capes de A i B donarà lloc a circuits hidràulics amb diferents volums.

<sup>3</sup> DuPont 951 *datasheet*.

<sup>4</sup> Heraeus HL2000 *datasheet*.

### ▪ Consideracions en el disseny del dispositiu

Per al disseny dels dispositius s'han de tenir en compte una sèrie de consideracions com: el nombre de capes, les dimensions màximes del dispositiu, l'encongiment del materials emprats i la resolució de l'equip de mecanització.

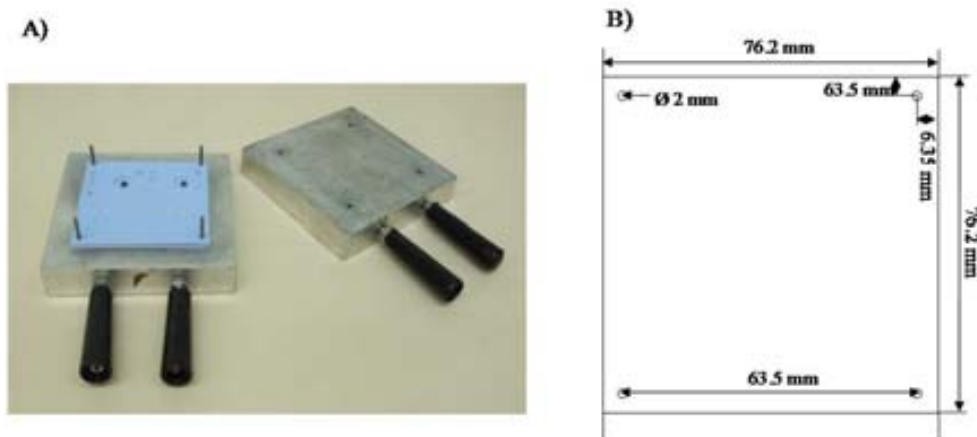
El nombre de capes que poden formar part d'un dispositiu LTCC és variable i depèn del dispositiu en qüestió. Així, per als dispositius més senzills el nombre de capes pot ser de quatre, mentre que per a altres més complexos el nombre de capes pot ser de 16. Un nombre molt elevat de capes (superior a 20) no és aconsellable ja que requereix un temps de laminació elevat, cosa que pot alterar l'estructura interna i generar estrés en algunes de les pistes conductores integrades.

Un altre factor a tenir en compte en el disseny dels dispositius és l'àrea màxima d'aquest. Aquesta àrea vindrà determinada per l'àrea de la sandvitxera (veure figura E.3.A) que s'emprarà per a l'alineació i laminació de les diferents capes que componen el dispositiu. L'àrea útil de treball serà aquella que queda compresa entre els quatre pins d'alineació de la sandvitxera. A la figura E.3.B es pot veure les mides de la sandvitxera emprada durant aquest treball.

**Figura E.3.**

**A)** Fotografia de la sandvitxera emprada per a l'alineació de les diferents capes i laminació d'aquestes.

**B)** Dimensions de la sandvitxera.

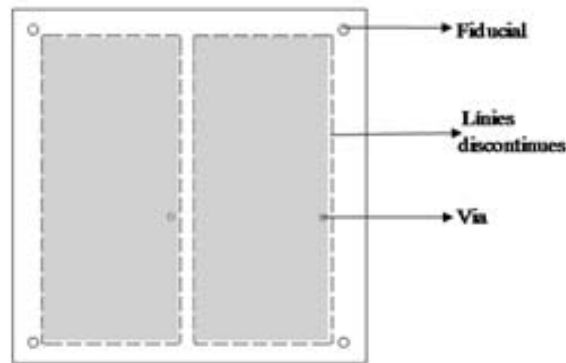


Al disseny dels dispositius s'ha de considerar l'encongiment que sofreixen les ceràmiques (veure taula E.1.) durant el procés de sinterització, especialment quan es volen encabir altres materials dintre de l'estructura (per exemple plaques metàl·liques).

Finalment, per al disseny del dispositiu també s'ha de tenir en compte la resolució de l'equip de mecanització del que es disposa (§ E.1.3)

### ▪ Elements comuns

Hi ha una sèrie d'elements comuns mecanitzats en totes les capes que componen els dispositius dissenyats. Aquests elements (veure figura E.4.), incorporats amb diverses funcions, són els fiducials, una sèrie de línies discontinues i vies.



**Figura E.4.**  
Representació esquemàtica d'elements comuns en el disseny dels dispositius.

La funció dels quatre fiducials, col·locats a cada extrem de la ceràmica, és l'alineació de les diferents capes al moment de laminar. La posició d'aquests fiducials concorda amb la posició dels pins d'alineació de la sandvitxera.

La funció de les línies discontinues és delimitar l'àrea del dispositiu, representat per la zona grisa de la figura E.4. Aquesta figura representa una capa ceràmica la qual conté dos dispositius independents. Amb la utilització d'aquestes línies discontinues es pot treure la ceràmica sobrant amb facilitat només amb l'ajuda d'un cúter un cop el dispositiu ha estat laminat.

Finalment, la funció la via (o vies) és deixar un espai per a soldar una terminal la qual interconnexionarà elèctricament el dispositiu amb l'exterior. Les vies són perforacions realitzades mecànicament sobre el substrat que permeten establir contacte elèctric entre conductors i elements de les diferents capes que componen el dispositiu.

### ▪ Connexió entre els dissenys CAD i els equips de mecanització

Un cop realitzat el disseny de les diferents capes que formen el dispositiu, la següent etapa del procés és la mecanització del substrat. Com a pas previ a la mecanització, s'ha de traslladar capa per capa a arxius independents amb extensió DXF. Aquests nous arxius són compatibles amb el programa CircuitCAMP (LPKF Laser & Electronics). Aquest programa permet assignar a cada capa propietats que seran processades per l'equip de

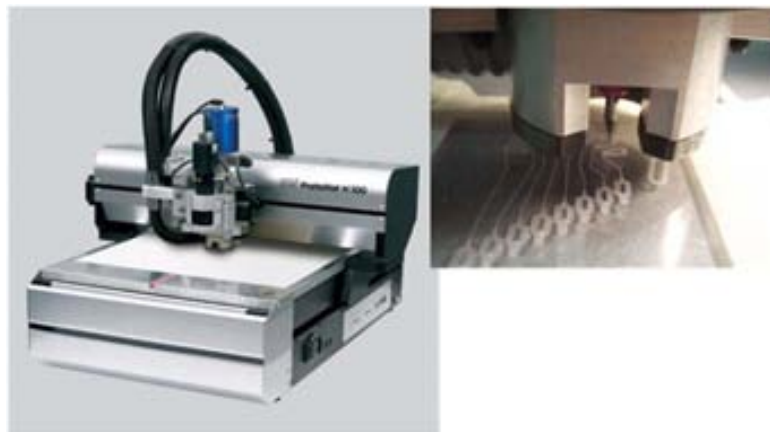
mecanització. Finalment, els arxius generats per CircuitCAMP són exportats a un altre programa el qual controla la mecanització. En cas que el mecanitzat es porti a terme amb la microfresadora CNC (*Computer Numerally Controlled*) el programa de control és el BoardMaster. Si l'equip de mecanització és la ProtoLaser 200<sup>®</sup>, el programa de control és el CircuitMaster. Els dos softwares de control han estat subministrat per LPKF Laser & Electronics.

### E.1.3. Mecanitzat de les capes

Al següent apartat s'exposarà els diferents equips de micromecanització amb els quals s'ha treballat tot exposant les característiques més remarcables d'aquest i les consideracions a tenir en compte.

#### E.1.3.1. Mecanització amb una microfresadora CNC

L'equip utilitzat per a la mecanització de les capes amb una microfresadora CNC ha estat la ProtoMat<sup>®</sup> C100/HF. Aquest equip (veure figura E.5.) empra broques amb diferents diàmetres (de 0.15 a 2.5 mm) per a la mecanització de diferents substrats com ara ceràmiques verdes, plaques de coure i polímers (metacrilat, policarbonats, etc.). La ProtoMat<sup>®</sup> pot treballar a una velocitat de treball de fins a 100 mm/s i està equipat amb un motor de fresat que pot assolir fins a 100.000 rpm. Aquesta màquina va ser dissenyada per al desenvolupament de PCB (*Printed Circuit Board*) i permet obtenir pistes conductores amb una amplades de fins a 100 µm i amb separacions entre les diferents pistes conductores de fins també 100 µm.<sup>5</sup>



**Figura D.5.**  
Fotografia de la  
ProtoMat<sup>®</sup> C100/HF i  
detall de la broca  
mecanitzant un substrat.

<sup>5</sup> [www.lpkf.com](http://www.lpkf.com) (16/1/10)

Aquest equip inclou un micròmetre d'alta precisió que permet definir la profunditat del motiu. El diàmetre de les broques i la profunditat del micròmetre marcaran les dimensions dels motius mecanitzats.

Existeixen dues metodologies de mecanització del substrat: per tall i per baix relleu. Mentre que en la primera es talla totalment el substrat, en la segona es rebaixa el substrat sense arribar a tallar-lo completament. En general, per a treballar en la metodologia de baix relleu és necessari la laminació de diverses capes de forma que es disposi d'un substrat més rígid i gruixut. La metodologia de mecanització emprada en el cas de les ceràmiques ha estat la de tall.

### E.1.3.2. Mecanització làser

L'altre equip emprat en la mecanització ha estat la ProtoLaser 200<sup>®</sup>. Aquest utilitza un feix de llum de 25  $\mu\text{m}$  per a la mecanització (veure figura E.6.), permetent assolir una velocitat màxima de treball de 6  $\text{cm}^2/\text{min}$  i pistes de 50  $\mu\text{m}$  de gruix amb una separació entre elles de 25  $\mu\text{m}$ .<sup>3</sup> Degut a les característiques tècniques del tipus de làser que disposem (1063 nm zona IR) només permet la mecanització de substrats no transparents com ara el coure, l'alumini i les ceràmiques entre altres.

A la ProtoLaser 200<sup>®</sup> la intensitat del feix de llum i la freqüència són paràmetres configurables. Aquests paràmetres s'adapten en funció de les necessitats dels dispositius. La metodologia de prova i error, juntament amb l'experiència de l'operari, s'utilitzen per a l'optimització dels paràmetres operacionals de l'equip.



**Figura E.6.**  
Fotografia  
ProtoLaser<sup>®</sup> i detall  
del feix de llum  
mecanitzant un  
substrat.



Aquest equip és tecnològicament més avançant que la Protomat<sup>®</sup> i és capaç de produir estructures d'una gran precisió a una gran velocitat.

En general, s'ha emprat aquest equip per a la mecanització dels dispositius LTCC.

#### ▪ Consideracions en el mecanitzat

Hi ha una sèrie de factors que s'han de tenir en compte per a la mecanització com ara el gruix de la ceràmica i els paràmetres de tall.

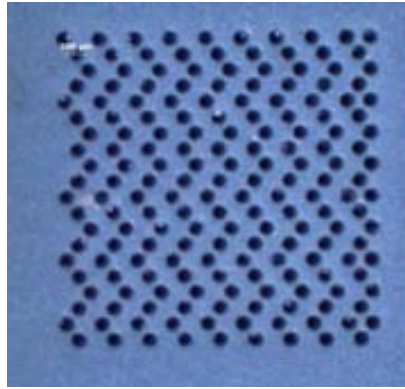
Les ceràmiques venen unides a un Mylar<sup>®</sup>. Les ceràmiques de 254 µm de gruix es mecanitzen amb el Mylar<sup>®</sup> que després es retirarà amb precaució. No obstant, quan el gruix de la ceràmica és de 50 µm, s'ha trobat que és millor retirar el Mylar<sup>®</sup> abans del mecanitzat i posar un paper a sota mentre es porta a terme aquest procés. Si es vol retirar aquest un cop mecanitzat es trenca la ceràmica degut a l'elevada fragilitat d'aquesta. Una altra estratègia per a treballar en ceràmiques d'aquest gruix consisteix en mecanitzar la ceràmica amb Mylar<sup>®</sup> i després laminar aquesta capa amb altres capes. Un cop hi ha una major rigidesa es possible retirar-lo minimitzant les probabilitats que es trenqui la ceràmica.

Un altre factor a tenir en compte són els paràmetres de tall, sobretot quan es volen mecanitzar motius de dimensions reduïdes i/o amb poca separació entre ells. A la figura E.7. es mostra un filtre construït amb aquesta tecnologia. Per a la mecanització d'aquestes estructures, treballar a velocitats lentes comportaria que es cremes el material ceràmic. D'altra banda, velocitats de tall massa elevades comportaria que hagin zones que no s'hagin mecanitzat correctament. Optimitzant els paràmetres de tall s'ha aconseguit mecanitzar canals de 30 µm de profunditat x 20 µm gruix, comparables amb capil·lars comercials emprats per a electroforesis capil·lar<sup>6</sup> o amb altres aconseguits amb altres tècniques de miniaturització.<sup>7</sup> Per a mecanitzar altres motius sobre la ceràmica, com els circuits microflúidics, els paràmetres de tall no resulten tant crítics.

---

<sup>6</sup> Dong, Q.; Jin, W.; Shan, J.; *Electrophoresis*, **2002**, 23, 559.

<sup>7</sup> Wang, J.; Tian, B.; Sahlin, E.; *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 5436.



**Figura E.7.**  
Fotografia de filtres  
construïts amb  
partícules de resina.

Molts dels dispositius que es presenten en aquest treball es poden mecanitzar amb els dos equips de mecanització que disposem. No obstant, quan els motius a mecanitzar són petits o molt junts entre ells, com per exemple canals per a l'electroforesi capil·lar o per a la construcció de filtres, la CNC no es podria utilitzar ja que no proporciona les característiques tècniques adients.

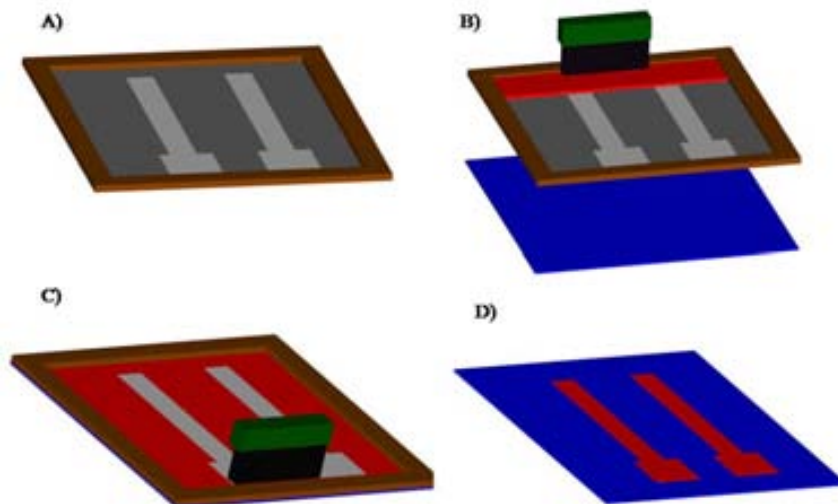
Finalment, una consideració general, vàlida per als dos equips de mecanització, és la neteja de les capes un cop han estat mecanitzades per tal d'eliminar la pols que es genera durant aquest procés. Aquesta pols ens podria obturar el dispositiu, entre altres efectes indesitjats. En la majoria dels casos, aquesta neteja es realitza amb un pinzell. En aquelles capes amb motius més petits i delicats la neteja es realitza amb gas nitrogen.

#### E.1.4. Serigrafia

Un cop les capes han estat mecanitzades es procedeix a la serigrafia de pistes (conductores, dielèctriques) d'aquelles capes que així ho precisen.

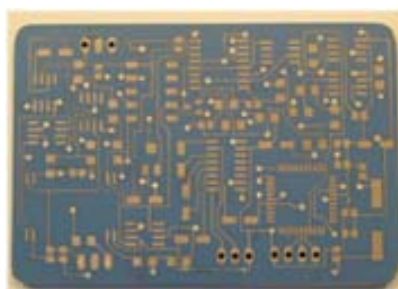
La serigrafia es porta a terme utilitzant una pantalla serigràfica que conté els motius (veure figura E.8.A.). La pantalla consisteix en un marc de metall o fusta on s'ha posat de forma tensada una malla (polièster, nylon, acer inoxidable, etc.). Aquesta malla només és permeable a la pasta en la zona dels motius serigràfics.

Aquesta pantalla es posiciona sobre el substrat i es col·loca la pasta serigràfica en la part superior (veure figura E.8.B.). Tot seguit, amb l'ajuda d'una rasqueta o un *squeegee* (suport amb una làmina flexible de poliuretà o neoprè) i per pressió, s'obliga a la pasta a passar a través dels motius de la pantalla (veure figura E.8.C) definint el disseny del substrat (veure figura E.8.D).



**Figura E.8.**  
Representació  
esquemàtica del  
procés serigràfic.

La utilització d'aquestes pantalles ens permet serigrafiar motius extremadament complexos com els que es mostren en la figura E.9. (amplada de les pistes  $100\ \mu\text{m}$  i separació mínima entre elles  $40\ \mu\text{m}$ ).



**Figura E.9.**  
Electrònica  
associada a un  
sistema de  
detecció  
potenciomètrica.

Comercialment existeixen una gran varietat de pastes serigràfiques les quals han de ser perfectament compatibles amb el substrat sobre el qual es depositarà. Aquests substrats tenen una composició i característiques definides pel fabricant pel que resulta difícil compatibilitzar ceràmiques i pastes de diferents fabricants A la taula E.2. s'exposa les diferents pastes que s'han emprat en aquest treball i la finalitat d'aquestes.

Casa Comercial	Referència/Nom	Funció
DuPont	6141/Viafill	Pasta de Ag que s'empra per omplir vies. També resulta útil per assegurar el contacte entre les pistes i altres materials, com ara metalls, integrats en els dispositius.  Es deforma durant la sinterització si es col·loca en les capes superficials.
	6142/Interna	Pasta de Ag per a capes internes.  Es deforma durant la sinterització si es col·loca en capes superficials.
	6146/Soldable	Pasta Ag/Pd per a col·locar en la superfície de les ceràmiques.  Es pot soldar sobre la pista.
	Q9615/Aïllant	Pasta de vidre per a altes temperatures.  S'utilitza per aïllar i/o delimitar els elèctrodes del contacte elèctric a l'exterior.
Heraeus	TC0306/Soldable	Pasta de Ag per a la superfície de les ceràmiques.
	TC0307/Interna	Pasta de Ag per a pistes internes.
	TC0308/Viafill	Pasta de Ag per a omplir vies.

**Taula E.2.**  
Pastes serigràfiques i funció de cadascuna d'elles.

Les característiques de la malla de la pantalla, així com la temperatura i el temps d'assecat s'especifiquen per a cada pasta i fabricant. Les condicions de secat recomanat en el cas de les pastes DuPont són de 15 minuts a 80 °C. Pel que fa a les Heraeus, aquestes condicions són 5 minuts a 120 °C.

De forma puntual, i si els motius són senzills, es pot serigrafiar manualment les pastes sobre les fulles de ceràmica.

### ▪ Deposició de vies

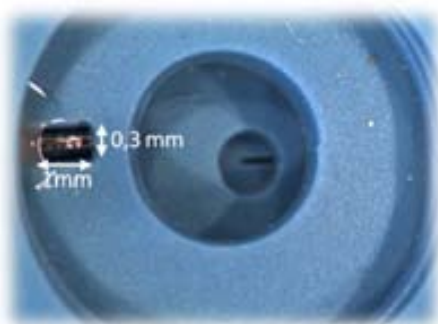
Als dispositius construïts podríem distingir dos tipus de vies elèctriques alhora de serigrafiar. Les primeres vies són les que connecten elèctricament diferents capes en l'interior del dispositiu. En aquest cas, s'omple completament la via amb pasta del tipus Viafill. Aquest pas és previ a la serigrafia del motiu corresponent. Les segon tipus de vies elèctriques són les

que interconnexionen el dispositiu amb l'exterior (veure figura E.4). En aquest cas, amb l'ajuda d'una punta fina es posa pasta del tipus soldable en la paret de la cavitat (no s'omple la via amb pasta conductora) deixant espai per a soldar el terminal elèctric un cop el dispositiu hagi estat sinteritzat.

### E.1.5. Integració d'altres components

La integració de materials, com per exemple metalls, en l'estructura del dispositiu pot ser de gran utilitat i amplia el rang d'aplicació dels dispositius LTCC per aplicacions analítiques.

En aquest treball s'han encabint diferent metalls com platí, plata i or per a què actuïn com a elèctrodes en aplicacions voltamperomètriques. També és possible la integració de metalls que actuïn com a elèctrodes de separació en electroforesis capil·lar com és l'exemple que es mostra a la figura E.10.



**Figura E.10.**  
Elèctrodes de separació de Pt per aplicacions en electroforesis capil·lar.

S'ha de tenir en compte que els materials que s'encabeixen dintre de l'estructura han de poder suportar les altes temperatures que s'assoleixen durant el procés de sinterització sense sofrir danys. Per a ultrapassar aquesta limitació s'han estudiat amb èxit altres estratègies per a integrar materials un cop realitzat el procés de sinterització.<sup>8</sup>

### E.1.6. Laminació

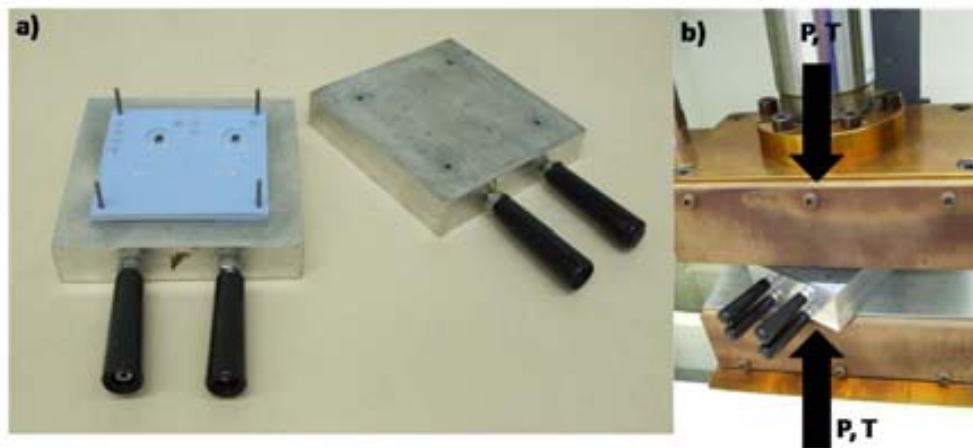
La laminació és un procés molt important en la construcció dels dispositius ja que una mala realització d'aquest pas pot provocar la deformació de les estructures internes, l'obturació dels dispositius i un mal segellat entre les diferents capes que el componen.

<sup>8</sup> Martínez-Cisneros, C.S.; Da Rocha, Z.; Ferreira, M.; *et al.*; *Analytical Chemistry*, **2009**, 81, 7448.

El primer pas consisteix en alinear, mitjançant els fiducials mecanitzats en la ceràmica i els pivots de la sandvitxera, les diferents capes que componen el dispositiu (veure figura E.3. i E.4.). És important mencionar que entre els plats d'acer i les ceràmiques es col·loquen Mylar<sup>®</sup> per a evitar que les ceràmiques es quedin adherides als plats de la sandvitxera.

En alguns casos, sobretot quan els dispositius contenen canals tipus serpentina, per alinear millor les diferents capes que el componen és aconsellable posar una fina capa de dissolució de glucosa entre cadascuna d'aquestes capes. Aquesta dissolució actua com a adhesiu de les capes i s'elimina durant el procés de sinterització.

En aquest treball, la laminació es du a terme mitjançant un procés de termocompressió, és a dir, s'aplica temperatura (T) i pressió (P) sobre el dispositiu durant un temps determinat (veure figura E.11.). Aquest pas es pot entendre com una primera unió de les diferents capes que integren el dispositiu.



**Figura E.11.**  
**a)** Sandvitxera emprada a la laminació amb un dispositiu ceràmic;  
**b)** presa hidràulica on es realitza el procés de termocompressió (P,T).

L'equip utilitzat per aquest procés s'ha construït expressament per aquesta aplicació. Es tracta d'una presa hidràulica (Tallers Francisco Camps S.A.) amb dos plats d'acer (250x150 mm) que incorporen termoparells per al control de la temperatura. Aquest equip pot realitzar un esforç màxim de 420 kg/cm<sup>2</sup> per a una secció de 77x77 mm.

En general, per a les ceràmiques DuPont la temperatura per a la laminació és de 100 °C. Per a les ceràmiques Heraeus la temperatura recomanada és de 70 °C ja que a temperatures superiors poden aparèixer protuberàncies degut a l'evaporació d'alguns orgànics.

El temps de laminació necessari dependrà del dispositiu i del nombre de capes d'aquest. En la majoria de dispositius realitzats en aquest treball el

temps de laminació és d'aproximadament 1 minut. No obstant, en dispositius petits i de poques capes aquest temps és excessivament llarg i pot provocar la deformació del dispositiu. La laminació de ceràmiques de poc gruix, com les de 50 µm, exigeixen d'un gran control de les condicions de laminació.

La pressió a aplicar durant el procés de laminació també dependrà de les característiques del disseny. En estructures de baix relleu o per a serigrafar circuits electrònics es pot aplicar una pressió de 3000-3500 psi. No obstant, en dispositius que continguin cavitats grans en el seu interior es convenient aplicar pressions inferiors (~2000 psi) per a minimitzar la deformació d'aquestes cavitats. La presa hidràulica que disposem no conté un regulador de la pressió a aplicar pel que aquest ajust es pot realitza de manera manual modulant el pas de baixada del plat.

Finalment, se sap que un dispositiu està ben laminat si les diferents capes que el componen estan unides i no se separen quan s'intenten separar amb un cúter. Les condicions de laminació exposades anteriorment són orientatives. Aquestes condicions s'ajusten de forma experimental per a cada estructura.

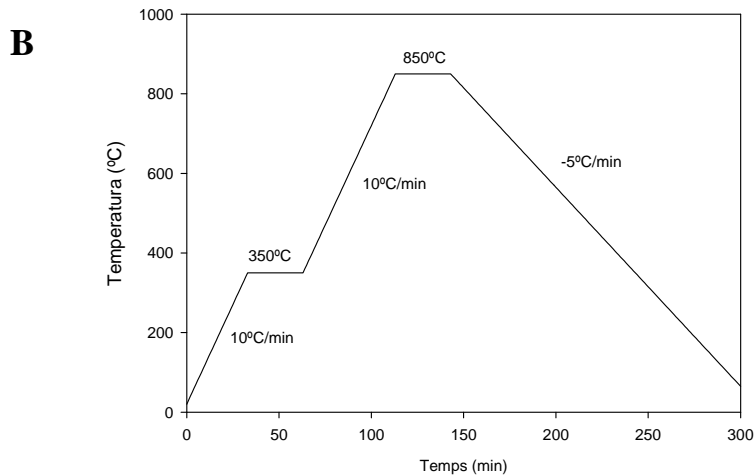
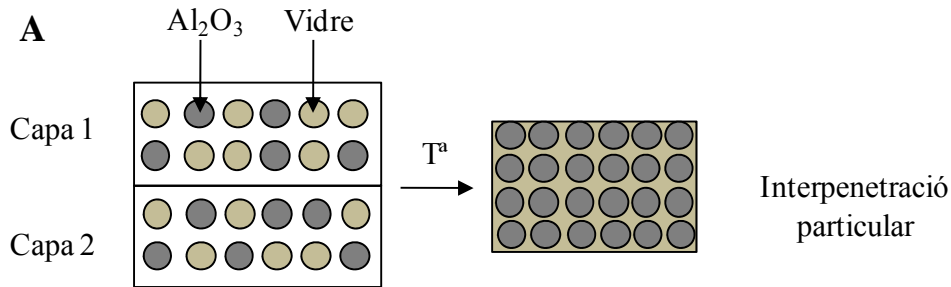
En general, és preferible laminar tot el dispositiu en un sol cop, és a dir, totes les capes que el componen a la vegada. Durant el procés de laminació es produeix una primera volatilització d'alguns components volàtils que ajuden a l'adhesió de les diferents capes. Laminar el dispositiu en varies vegades, entès com a laminar unes capes del dispositiu i després unes altres, podria comportar una mala adhesió dels diferents blocs laminats. No obstant, a vegades, aquesta resulta ser una bona opció per a la construcció d'alguns dispositius, sobretot aquells que contenen ceràmiques de 50 µm de gruix.

### **E.1.7. Sinterització**

Per a la sinterització s'utilitza un forn Carbolite CBCWF11/23P16 (Afora). Aquest forn pot assolir temperatures de 1100 °C, treballa amb atmosfera d'aire i permet la programació de 16 rampes de temperatura.

Un cop més, cada fabricant recomana un perfil de temperatures determinat en funció de les característiques de les ceràmiques que, normalment, són serigrafiats amb usos electrònics.

La principal característica d'aquestes rampes és la presència de dues etapes de temperatura constant de 30 minuts de durada. La primera té lloc entre 200 i 400 °C i és on es produeix la volatilització dels components orgànics de la ceràmica. La segona, entre 600 i 900 °C, és on es troba la temperatura de transició vítria de la majoria de vidres, produint-se la interpenetració de l'alúmina entre les capes (veure figura E.12.A.). A la figura E.12.B. es mostra la rampa de temperatura s'ha utilitzat de forma habitual.



**Figura E.12.**  
**A.** Representació gràfica de la interpenetració de l'alúmina durant el procés de sinterització.  
**B.** Rampa de temperatura aplicada a les ceràmiques LTCC durant el procés de sinterització.

En general, les rampes d'increment de temperatura aconsellades pels proveïdors són de 10 °C/min, no obstant, en dispositius en un gran nombre de capes, aquest increment de la temperatura no permet l'evacuació dels gasos produïts per la descomposició de la matèria orgànica i es produeixen deformacions de l'estructura del dispositiu. En aquest casos els increments de temperatura s'han dut a terme a 2 °C/min.

### E.1.8. Interconnexió externa del dispositiu i integració d'elements electrònics discrets

L'últim pas en la construcció dels dispositius LTCC és la interconnexió del dispositiu amb l'exterior i la integració d'elements electrònics discrets en cas de ser necessaris. Pel que fa a la interconnexió del dispositiu amb

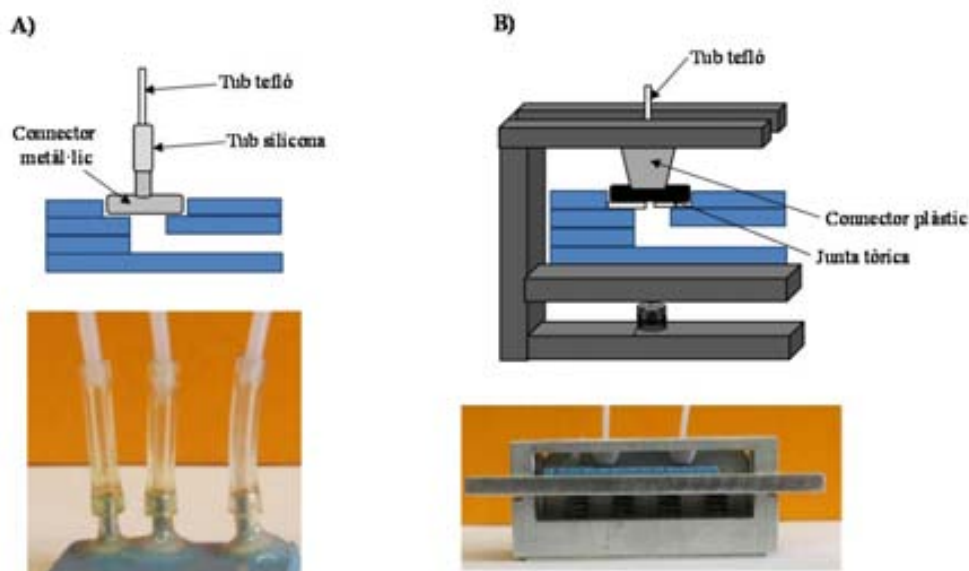


l'exterior farem una diferenciació entre la interconnexió fluidica i l'elèctrica.

### ▪ Interconnexió fluidica

Per a la interconnexió del circuit microfluídic amb l'exterior s'han emprat dos tipus de connexions. La més habitual ha estat la unió amb connectors de llautó (veure figura E.13.A.) fixats amb una cola epoxídica a les cavitats dissenyades a la superfície de la ceràmica destinades a aquest propòsit.

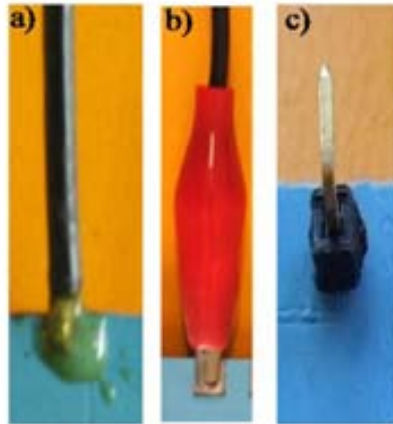
Es va trobar que aquestes connexions metàl·liques inflüen en alguns resultats obtinguts degut a la lixiviació dels diferents metalls que componen en llautó. Per aquest motiu es va dissenyar un sistema on els líquids no entren en contacte amb cap peça metàl·lica (veure figura E.13.B.) evitant els problemes que això pot comportar. En aquesta última configuració, els líquids entren directament al circuit microfluídic per un tub de tefló el qual té una txapela en el punt d'unió amb el dispositiu. Aquest tub de tefló està encabit dintre d'un connector de plàstic. Entre el tub de tefló i aquesta peça plàstica hi ha una junta tòrica que sella la cavitat entre el connector i la ceràmica. Finalment, una peça metàl·lica amb motlles realitza la pressió necessària per a segellar aquesta interconnexió fluidica.



**Figura E.13.**  
Esquema i fotografia  
de connexió de la  
microfluídica amb  
l'exterior.  
A) Connector llautó.  
B) Connector plàstic.

### ▪ Interconnexió elèctrica

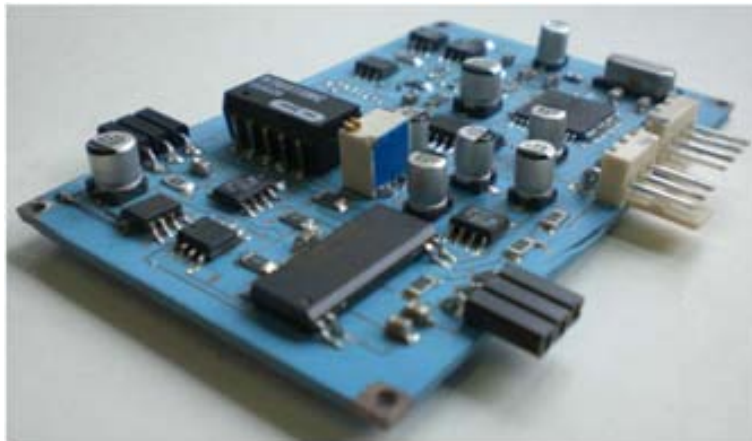
Pel que fa a la interconnexió elèctrica dels dispositius amb l'exterior s'han emprat dues metodologies (veure figura E.14.). La primera consisteix en soldar (a) o enganxar un cable (b) a una pista elèctrica serigrafiada amb pasta de tipus soldable. La segona metodologia consisteix en soldar una terminal elèctrica (c) a la via destinada a aquest fi.



**Figura E.14.**  
Tipus de connexions elèctriques dels dispositius amb l'exterior:  
a) cable soldat,  
b) cocodril en una pista i  
c) terminal elèctrica.

### ▪ Integració d'elements electrònics discrets

La tecnologia LTCC també permet la integració d'elements electrònics, un cop el dispositiu ha estat sinteritzat, soldant aquestos sobre el circuit prèviament serigrafiat per aquest propòsit. A la figura E.15. se'n pot veure un exemple d'aquesta integració.



**Figura E.15.**  
Fotografia d'un voltímetre d'alta impedància el qual integra elements electrònics discrets.

## E.2. METODOLOGIA GENERAL DE MECANITZACIÓ AMB POLÍMERS

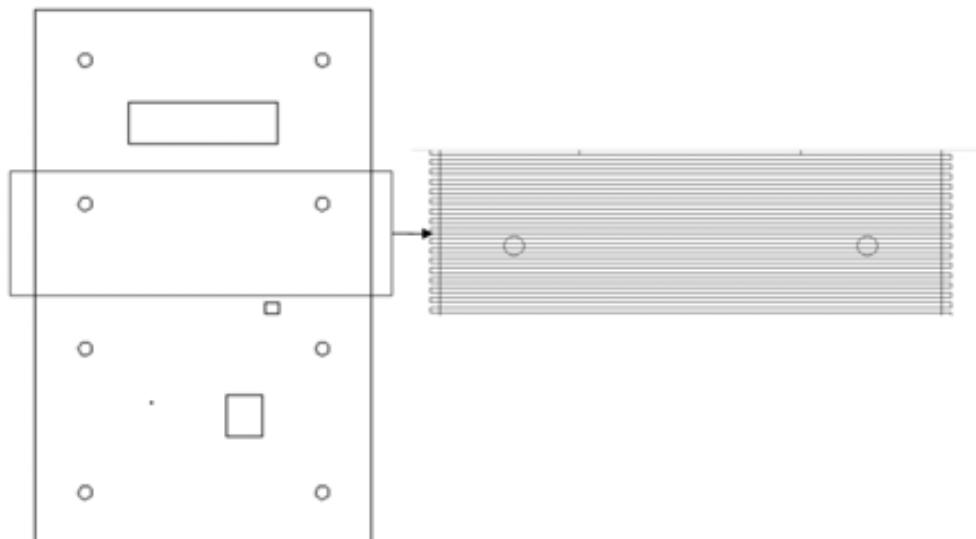
En aquest apartat s'exposarà a grans trets la metodologia general de mecanització de peces de materials polimèrics, en concret de metacrilat. En aquest cas, la metodologia de mecanització es pot dividir en dos etapes: el disseny de la peça i la mecanització d'aquesta.

L'equip emprat per a la mecanització de les peces de metacrilat ha estat la microfresadora CNC ja que l'equip làser no pot mecanitzar materials transparents.

### E.2.1. Disseny peça

El primer pas consisteix en el disseny de la peça mitjançant un programa CAD. Les dimensions màximes del disseny vindran determinades per l'àrea de la taula de treball.

El disseny ha de tenir en compte quina metodologia de fabricació, entès com a tall o baix relleu, s'emprarà en cada part de la peça. En les zones de tall només es realitza una línia dels motius (veure figura E.16 esquerra). Pel contrari, quan es vol realitzar un baix relleu es dibuixen una sèrie de línies unides per on anirà passant la broca (veure figura E.16 dreta).



**Figura E.16.**  
Exemple de disseny per a la metodologia de tall (esquerra) i per a la de baix relleu (dreta).

Una altra consideració a tenir en compte en el disseny del dispositiu és el diàmetre de les broques que s'han d'emprar. Durant el mecanitzat, la broca passarà pel mig de la línia del disseny, així per exemple, si tenim una

circumferència de 1 mm de diàmetre en el disseny i emprem una broca de 2 mm el diàmetre del motiu en la peça mecanitzada serà de 3 mm.

La conversió dels arxius CAD a altres compatibles amb l'equip de mecanització es pot trobar descrita en § E.1.2.

### **E.2.2. Mecanitzat de les capes**

Els paràmetres configurables de la Protomat<sup>®</sup> H100/HF són la distància de baixada de la broca, les revolucions de gir de la broca, el tipus de broca i la velocitat de tall. Aquests paràmetres es modifiquen en funció de les necessitats i característiques del dispositiu.

Tant en la metodologia de tall com en la de baix relleu, primer es troba el punt zero, és a dir, el punt on la broca comença a tocar el substrat en l'eix  $z$ . A partir d'aquest moment, després de cada cicle es va baixant la posició de la broca amb el micròmetre d'alta precisió. En el cas de la metodologia de tall, la broca es va baixant fins tallar completament el dispositiu. En la metodologia de baix relleu es va baixant la broca fins a la distància que volem rebaixar.

Depenent del que es pretén fer, la distància de baixada (eix  $z$ ) serà més ràpida o més lenta. Així, quan es vol tallar una peça aquesta baixada pot ser de 500  $\mu\text{m}$  en cada passada, sent aquesta més lenta a mesura que ens aproximem al final de la peça. Pel contrari, quan es realitza un baix relleu, la broca es pot baixar fins a 200  $\mu\text{m}$  a cada passada. Aquesta distància serà més lenta a mesura que ens aproximem a la posició de rebaix que desitgem.

El nombre de revolucions per unitats de temps que s'haurà de treballar dependrà del tipus de substrat amb el qual estem treballant. En aquest cas, les revolucions que s'han emprat han estat de 10.000 r.p.m. Treballar a velocitats de gir de la broca massa elevades podria comportar el trencament de la peça, al mateix temps que s'incrementa les possibilitats de trencar la broca.

En funció del que es vol fer s'ha d'escollir el tipus de broca. En altres treballs es pot trobar aquesta informació de forma més detallada.<sup>1</sup>

La velocitat de tall també s'ajusta en funció del que es vol fer. En general, en la metodologia de tall la velocitat que s'empra és superior que en la de baix relleu. En aquest cas, les velocitats utilitzades han estat de 6 mm/s i 3 mm/s respectivament.

La conjunció d'alguns paràmetres, com ara distàncies curtes de baixada ( $50\ \mu\text{m}$ ) i velocitat lenta de tall ( $1\ \text{mm/s}$ ), ens permet polir la peça.

Un cop més, els valors aquí donats són orientatius. Aquests paràmetres s'han d'ajustar/optimitzar per a cada tipus de substrat en funció de les característiques de la peça que es vol fabricar.

Seguint aquesta metodologia de construcció es poden arribar a construir dispositius complexos com els que es mostren en la figura E.17. Aquesta figura mostra una peça dissenyada per a la realització de PCR (*Polimerase Chain Reaction*). En aquest cas, el substrat és COC (*Cyclo Olefin Co-polymer*) i hi ha mecanitzat canals amb  $250\ \mu\text{m}$  de gruix i  $100\ \mu\text{m}$  d'alçada.



**Figura E.17.**  
Peça per a la  
realització de PCR.







Grup de Sensors i Biosensors  
Unitat de Química Analítica  
Departament de Química  
Universitat Autònoma de Barcelona  
08193 Bellaterra