

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Obtenció de paper sensor, mitjançant recobriment, per a la detecció de metalls pesants en aigües

Document: Memòria

Alumne: Adrià Frigola Racero

Tutor: Roberto Juan Aguado García

Departament: Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària (EQATA)

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): Setembre/2022

Agraïments

La realització d'aquest treball no hagués estat possible sense el suport d'un seguit de persones a les que m'agradaria expressar el meu sentit agraïment:

Al meu tutor, el Dr. Roberto Aguado, per permetre'm formar part d'aquest projecte apassionant, per guiar-me durant la seva realització i per la disponibilitat en donar resposta a tots els dubtes que han anat sorgint.

A la Dra. Núria Fiol per deixar-me accedir al laboratori de metalls de l'edifici EPS I de la UdG, per gestionar les reserves d'espectroscòpia FTIR i per donar-me llum verd en la realització d'experiments amb AgNPs.

Al Dr. Francesc Xavier Espinach per concedir-me realitzar una impressió 3D del prototip i, juntament amb el Dr. Fernando Julián, per prendre unes magnífiques fotografies dels resultats experimentals a la capsa de llum homogènia.

A tots els membres del grup de recerca LEPAMAP per ensenyar-me a utilitzar la majoria d'equips i col·laborar en certs experiments. Especialment, a l'Amira, la Gabriela, l'André, en Genís i en Ferran.

Als amics i a la família per ser un punt de recolzament molt important en el meu dia a dia.

Resum

La contaminació de l'aigua és un problema global que amenaça tota la biosfera i afecta la vida de molts milions de persones. No només és un dels principals factors de risc global per malalties, sinó que també contribueix a la reducció contínua de l'aigua potable disponible al planeta. Hi ha un consens general entre els científics que l'accés a l'aigua dolça segura serà el problema més greu que la humanitat haurà d'afrontar durant les properes dècades.

Aquí es repassa l'estat de l'art dels sensors colorimètrics i fluorescents en format tira de paper que permetin la detecció de metalls pesants en aigües. Es tracta dels elements químics més nocius i estesos en el medi ambient.

Actualment els instruments analítics d'alt rendiment com l'AAS, ICP-MS o l'ICP-OES s'utilitzen àmpliament com a mètodes estàndard per a detectar-los. No obstant això, a més de les despeses que suposa adquirir, mantenir i utilitzar-los, es requereixen habilitats tècniques específiques per al pretractament de mostres i el funcionament dels equips. Tot plegat provoca que els anàlisis periòdics de qualitat de l'aigua no estiguin a l'abast de totes les persones, fent-se més notori en els països en vies de desenvolupament.

Encara avui en dia continua sent un repte oferir solucions fàcils d'implementar i assequibles a tothom; sobretot quan han de combinar alta sensibilitat, selectivitat i precisió amb baix cost, portabilitat i facilitat d'ús. Per aquest motiu, en aquest treball s'ha prestat especial atenció en desenvolupar metodologies de treball que serveixin per obtenir i calibrar tires en base paper per a la detecció de metalls pesants el màxim de reproduïbles i distribuïbles a qualsevol part del món. Paral·lelament s'ha examinat el seu potencial per aplicacions de la vida real, fonamentalment si són capaços de determinar eficaçment concentracions inferiors a les que s'especifiquen a les directrius de qualitat de l'aigua estipulades per l'Organització Mundial de la Salut.

En relació als sensors colorimètrics, els reactius encarregats del canvi de color que s'han escollit per a realitzar els experiments són la ditizona i la tetrametilbenzidina. En els sensors fluorescents s'ha optat pels lantànids europi i terbi.

Per un altre costat, s'han produït nanofibres de cel·lulosa mitjançant el pretractament d'oxidació TEMPO i fibril·lades amb homogeneïtzadors d'alta pressió per tal d'aplicar-les en superfície. Per dur-ho a terme s'han emprat les tècniques de revestiment més habituals i rudimentàries com són el *dip coating* (recobriments per immersió) i el *bar coating* (recobriments amb barra). Tot plegat permet controlar paràmetres tant importants a la indústria del paper com són el gramatge, gruix, porositat, rugositat, esquinçament... Alhora, permeten abolir els dissolvents orgànics que, en la majoria de

casos, generen un impacte significatiu en el medi ambient. A més a més, a l'estar tractades químicament es converteixen en un material capaç d'adsorbir covalentment molts dels metalls i reactius amb els que aquí s'ha treballat. Les mescles dels diferents reactius s'ha fet amb agitació electromagnètica fins assolir homogeneïtat macroscòpica.

Gran part de les mesures per al calibratge dels dispositius sensors s'han realitzat prenent imatges amb una càmera digital i transformant-les en coordenades de l'espai de color sRGB amb una profunditat de color de 8 bits per píxel utilitzant el programa informàtic ImageJ; convertint-les posteriorment a l'espai estàndard CIE XYZ.

Els paràmetres analítics obtinguts en finalitzar el projecte són: per al sistema de reactius ditizona/etanol calibrat en mercuri(II) ($LOD = 0.0075$ mM, $LOQ_{inf.} = 0.025$ mM i $LOQ_{sup.} = 0.1$ mM); per al mateix sistema anterior però calibrat en plom(II) ($LOD = 0.0075$ mM, $LOQ_{inf.} = 0.0075$ mM, $LOQ_{sup.} = 0.1$ mM); per al sistema tetrametilbenzidina/etanol calibrat en ferro(III) ($LOD = 0.0075$ mM, $LOQ_{inf.} = 0.1$ mM i $LOQ_{sup.} = 0.75$ mM) i per al sistema tetrametilbenzidina/nanofibres de cel·lulosa oxidades mitjançant el catalitzador TEMPO ($LOD = 0.5$ mM, $LOQ_{inf.} = 1$ mM, $LOQ_{sup.} = 5$ mM).

El treball a conclòs amb el disseny i fabricació d'un primer prototip de fàcil ús, baix cost i portàtil que minimitzaria el consum i transport de productes químics, les tasques analítiques i el fet d'haver d'utilitzar equips poc rendibles des d'un punt de vista econòmic i, principalment, ambiental. El cost estimat de producció tenint en compte només el consum de materials a escala laboratori és de 2.45 €/u. La tira que contindria al seu interior permetria aconseguir uns costos per anàlisis de ferro(III) de només 0.0051 €/anàlisi.

En definitiva, aquest treball dona les bases teòriques i experimentals per poder fabricar i calibrar per anàlisi d'imatge tires de paper que canvien de color en presència de metalls pesants en aigües sintètiques d'una manera relativament simple. La finalitat última és que dispositius similars als prototips amb els que s'ha conclòs el projecte arribin el més aviat possible a aquelles persones que viuen en entorns amb elevat risc de patir contaminació per metalls pesants en les seves aigües. Simultàniament s'espera que pugui servir com a font d'inspiració per a altres estudiants i investigadors.

Dit això, es proposa que tot el personal de laboratoris, tallers i zones de treball que realitzin anàlisis d'aigües amb tires de paper compatibles amb el disseny de carcassa que es presenta en aquest treball (p.e.: tires de pH universal en format tira en espiral), disposin d'una impressora 3D i el personal degudament qualificat; ajustin la geometria dels plànols adjunts amb qualsevol programa informàtic

habilitat com a tal (p.e.: SolidWorks®) i fabriquin el seu propi prototip de carcassa per poder emmagatzemar-les i transportar-les. Cal tenir en consideració que segurament les peces s'hagin de treballar manualment (foradar, llimar, revestir...), per tant, convé seguir les indicacions d'operació i seguretat que s'exposen a la secció 4.4.13. El destí és que en un futur tothom que treballi amb aquest tipus de dispositius tingui sempre a mà una eina útil i simple que representi l'autoconsum i el respecte cap al medi ambient. Per què respecte el medi ambient un producte com aquest? poder autoabastir-se permet exigir als fabricants i proveïdors que no enviïn una carcassa de plàstic cada cop que es demana paper sensor sinó que directament facin arribar fulles ja retallades o que s'hagin de retallar per recarregar la carcassa. Alhora, les que sobrin, generalment, es poden guardar en qualsevol calaix; restant així servits per molt de temps i amb la capacitat d'autoproduir-se les carcasses si es perden, trenquen o deterioren. Tot això, implicaria una reducció de transports, logística i consum de materials evident, a més del missatge visual i palpable que es transmet a les societats del futur.

Paraules clau: *cel·lulosa, cromòfor, dissolvent verd, espai de color, fibres de cotó, fluoròfor, llum UV, llum VIS, metalls pesants, nanofibres de cel·lulosa, paper-based analytical devices, quelat, surfactant, TEMPO, terres rares.*

Abstract

Water pollution is a global problem that threatens the entire biosphere and affects many lives. Not only is it one of the main global risk factors for disease, but it also contributes to the continuous reduction of drinking water available on the planet. There is a consensus among scientists that access to safe fresh water will be the most serious problem facing humanity in the coming decades.

Here we review the state of the art of colorimetric and fluorescent sensors in paper strip format that allow the detection of heavy metals in water. These are very harmful and widespread chemical elements in the environment.

Currently, high-performance analytical instruments such as AAS, ICP-MS or ICP-OES are widely used as standard methods of analysis to detect them. However, in addition to the costs involved in acquiring, maintaining and using them, specific technical skills are required for sample pretreatment and equipment operation. All of this means that periodic water quality analysis are not available to all people, becoming more noticeable in developing countries.

Even today, it remains a challenge to offer solutions that are easy to implement and affordable for everyone. Especially when they have to combine high sensitivity, selectivity and precision with low cost, portability and ease of use. For this reason, in this work special attention has been paid to developing working methodologies that serve to obtain and calibrate paper-based strips for the detection of heavy metals that are reproducible and distributable anywhere in the world. At the same time, their potential for real-life applications has been examined, mainly if they are able to effectively determine concentrations lower than those specified in the water quality guidelines stipulated by the World Health Organization .

In relation to the colorimetric sensors, the reagents in charge of the color change that have been chosen to carry out the experiments are dithizone and tetramethylbenzidine. For the fluorescent sensors, the lanthanides europium and terbium have been chosen. The mixtures of the different reagents were made with electromagnetic stirring until macroscopic homogeneity was achieved.

On the other hand, cellulose nanofibers have been produced through TEMPO oxidation pretreatment and fibrillated with high-pressure homogenizers in order to apply them on surfaces. To carry this out, the most common and rudimentary coating techniques have been used, which are dip coating and bar coating. All this makes it possible to control such important parameters in the paper sector as grammage, thickness, porosity, roughness, tearing... and, not least, the possibility of eliminating organic solvents which, in most cases, have an impact significant in the environment. In addition,

by being chemically treated, they become a material capable of covalently adsorbing many of the metals and reagents with which we have worked here.

Most of the measurements for the calibration of the sensor devices have been carried out by taking images with a digital camera and transforming them into coordinates of the sRGB color space with a color depth of 8 bits each pixel using the ImageJ computer program; subsequently converting them to the standard CIE XYZ space.

The analytical parameters obtained at the end of the project are: for the dithizone/ethanol reagent system calibrated in mercury(II) (LOD = 0.0075 mM, LOQ_{inf.} = 0.025 mM and LOQ_{sup.} = 0.1 mM); for the same system as above but calibrated in lead(II) (LOD = 0.0075 mM, LOQ_{inf.} = 0.0075 mM, LOQ_{sup.} = 0.1 mM); for the system tetramethylbenzidine/ethanol calibrated in iron(III) (LOD = 0.0075 mM, LOQ_{inf.} = 0.1 mM and LOQ_{sup.} = 0.75 mM) and for the system tetramethylbenzidine/cellulose nanofibers oxidized using the TEMPO catalyst (LOD = 0.5 mM, LOQ_{inf.} = 1 mM, LOQ_{sup.} = 5 mM).

The work concluded with the design and manufacture of a first easy-to-use, low-cost and portable prototype that would minimize the consumption and transport of chemical products, the analytical tasks and the fact of having to use unprofitable equipment from an economic and, mainly, environmental point of view. The estimated cost of production taking into account only the consumption of materials at laboratory scale is 2.45 €/u. The strip that would be contained inside would allow iron(III) analysis costs of only 0.0051 €/analysis.

In short, this work provides the theoretical and experimental bases to be able to manufacture and calibrate by image analysis strips of paper that change colour in the presence of heavy metals in synthetic waters in a relatively simple way. The ultimate goal is that devices similar to the prototypes with which the project has been concluded (please see page ix) reach as soon as possible those people living in environments with a high risk of suffering contamination by heavy metals in their water. At the same time, it is hoped that it can serve as a source of inspiration for other students and researchers.

That being said, it is suggested that all personnel in laboratories, workshops, and work areas performing water analysis with paper strips compatible with the casing design presented in this paper (eg: universal pH strips in strip format spiral), have a 3D printer and properly qualified staff; adjust the geometry of the attached plans with any computer program enabled as such (e.g.: SolidWorks®) and make your own prototype shell to be able to store and transport them. It must be considered that the parts need to be worked on manually (drilling, filing, coating...). The goal is that in the future

everyone who works with this type of device will always have a useful and simple tool at hand that represents self-consumption and respect for the environment. Why does a product like this respect the environment? being able to self-supply makes it possible to require manufacturers and suppliers not to send a plastic casing every time sensor paper is ordered, but to directly deliver sheets that are already cut or that have to be cut to refill the casing. At the same time, the leftovers can generally be kept in any drawer; thus remaining in service for a long time and with the ability to self-produce the casings if they are lost, broken or damaged. All this would imply a reduction in transport, logistics and obvious material consumption, in addition to the visual and palpable message that is transmitted to the societies of the future.

Keywords: *cellulose, chromophore, green solvent, cotton fibers, color space, fluorophore, UV light, VIS light, heavy metals, cellulose nanofibers, paper-based analytical devices, chelate, surfactant, TEMPO, rare earths.*

General specifications of the prototype:

Weight = 16.00 g

Height = 16.00 mm

Diameter = 29.25 mm

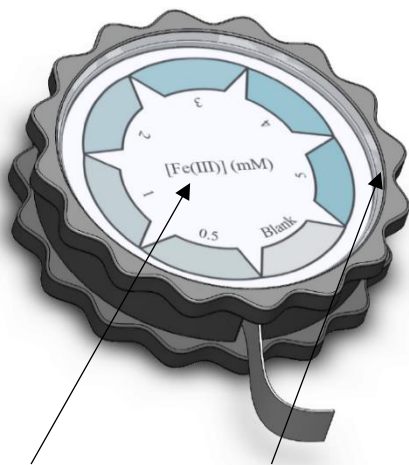
Storage capacity = 1 reel of 5 m × 7 mm × 0.4 mm

Lab scale estimated cost of production (materials consumption only) = 2.45 €/u

Materials = PLA casings × 2, coated cotton paper reel × 1, polycarbonate covers × 2, white plain writing paper with printed engravings × 2

3D MODEL OF THE PAPER-BASED ANALYTICAL DEVICE SEE IT FROM:

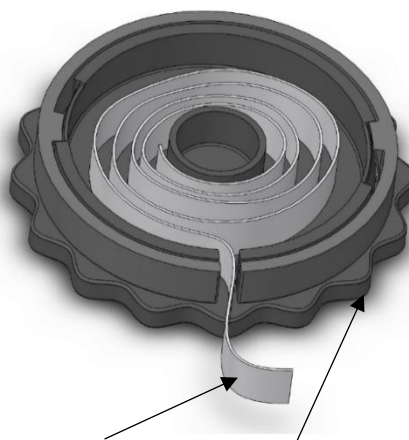
ABOVE



Device compatible with universal pH paper, calibrated paper for heavy metals detection and many more applications

Covers mechanically fastened

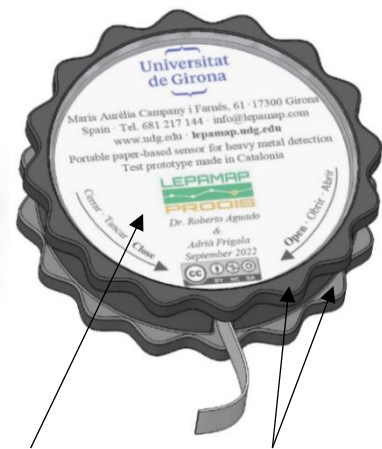
CROSS SECTION



Main part of this work: paper substrate coated with reagents dissolved in green solvents or adsorbed in cellulose nanofibers that change their colour with the presence of heavy metals in water

Tuneable edges in amplitude and frequency through a parametric equation in SolidWorks® software

BELOW



Disused covers of old notebooks and COVID-19 face screens that are still in good conditions can be reused for labels protection

Polyactic acid 3D printed housings.

REAL PROTOTYPE ACHIEVED AT THE END OF THIS PROJECT:



Abreviatures

9-AF	9-Aminofluoré
AA	Àcid ascòrbic
AAS	Espectrometria d'absorció atòmica
AB	Àcid benzoic
ACN	Acetonitril
ACVs	Anàlisi del cicle de vida
AES	Espectrometria d'emissió atòmica
AFS	Espectrometria de fluorescència atòmica
AG	Àcid gàl·lic
AgNPs	Nanopartícules de plata
AKDs	Dímers d'alquil cetè
ATR	Reflectància total atenuada
AuNPs	Nanopartícules d'or
BKHP	<i>Bleached kraft hardwood pulp</i>
BSS	Bisulfit de sodi
CFs	Combustibles fòssils
CIE	Comissió Internacional d'Il·luminació
CLF	Cloroform
CMC	Concentració micel·lar crítica
CNCs	Nanocristalls de cel·lulosa
CNFs	Nanofibres de cel·lulosa
CNMC	<i>Comisión Nacional de los Mercados y la Competencia</i>
CsNPs	Nanopartícules de quitosà
CTAB	Bromur de cetrimoni
DIEC	Diccionari de la llengua catalana de l'Institut d'Estudis Catalans

DMSO	Dimetil sulfòxid
DTZ	Ditizona
EDARs	Estacions depuradores d'aigües residuals
EIAs	Estudis d'impacte ambiental
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
EPS	Escola Politècnica Superior
EU	Unió europea
FSD	Fosfat de sodi dibàsic
FSM	Fosfat de sodi monobàsic
FT	1,10-fenantrolina
FTIR	Espectroscòpia infraroja amb transformada de Fourier
GA	Glutaraldehyd
HPH	Homogeneïtzador d'alta pressió
ICP-MS	Espectrometria de massa amb plasma d'acoblament inductiu
ICP-OES	Espectrometria d'emissió òptica amb plasma d'acoblament inductiu
IUPAC	Unió Internacional de Química Pura i Aplicada
LEPAMAP	Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers
LL	Límit de linealitat
Ln	Lantànid
LOD	Límit de detecció
LOQ _{inf.}	Límit de quantificació inferior
LOQ _{sup.}	Límit de quantificació superior
MBAm	<i>N,N'-Methylenebisacrylamide.</i>
MPs	Metalls pesants
OMS	Organització Mundial de la Salut
ONGs	Organitzacions no governamentals

ONU	Organització de les Nacions Unides
PADs	<i>Paper-based analytical devices</i> (dispositius analítics basats en paper) // <i>dipsticks</i> (tires de paper)
PDMS	Polidimetilsiloxà
POCT	<i>Point-of-care testing</i> (proves al punt de cura)
PtNPs	Nanopartícules de platí
REDOX	Reacció de reducció-oxidació
RGB	Model de color additiu (vermell, verd i blau)
RO-B	Rodamina B
SI	Sistema Internacional d'Unitats
TEMPO	<i>(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl</i>
TGA	Anàlisi termogravimètrica
TMB	3,3',5,5'-Tetrametilbenzidina
TO-CNFs	Nanofibres de cel·lulosa oxidades amb el catalitzador TEMPO
TRs	Terres rares
TSC	Citrat trisòdic
TXFR	Fluorescència de raigs X per reflexió total
UdG	Universitat de Girona
URL	Localitzador Uniforme de Recursos
USA	Estats Units d'Amèrica
UV	Radiació ultraviolada (100–400 nm)
UVB	Radiació ultraviolada B (280–315 nm)
UVC	Radiació ultraviolada C (200–280 nm)
UV-VIS	Espectroscòpia ultraviolada-visible
VIS	Radiació visible de l'espectre electromagnètic (400–780 nm)
WRV	<i>Water retention value</i> (valor de retenció d'aigua)

Definicions

α -cel·lulosa: Terme tècnic que distingeix la **cel·lulosa** d'alt grau de polimerització dels carbohidrats solubles en medi àlcali (NaOH 17,5%, 25 °C) que també es troben a les fibres vegetals.

Aglutinant (*binder*): Substància que manté o uneix altres materials per formar un tot cohesionat per adhesió o cohesió.

Bit: Conjunt de dígit binari que representen la unitat d'informació més bàsica en informàtica i comunicacions digitals.

Catalitzador: Substància que augmenta la velocitat d'una reacció. El catalitzador proporciona mecanismes de reacció alternatius que impliquen estats de transició amb energies d'activació (o energia lliure de Gibbs) més baixes.

Cel·lulosa: Homopolímer lineal, la unitat repetitiva del qual és la glucosa, i on cada unió entre monòmers és un enllaç acetal entre el carboni 1 (anòmer β) d'una unitat d'anhidroglucosa i el carboni 4 de la següent unitat (és a dir, β -1,4-glucosídica).

Cromisme: Qualsevol dels processos a nivell atòmic, molecular o supramolecular que comporten fenòmens macroscòpics de canvi de color d'un material.

Cromòfor o cromogen: Agrupació atòmica insaturada d'una molècula que absorbeix radiació visible o ultraviolada ($-N=N-$, $-NO_2$, $-COOH$, etc.). A efectes pràctics es designarà també amb aquest terme a tota la molècula responsable del canvi de color en els sensors colorimètrics.

Degradació: Canvi irreversible, almenys en les condicions en què transcorre, en l'estructura molecular, supramolecular i/o macroscòpica d'un material, afectant significativament a la seva utilitat.

Dispersió: Sistema heterogeni que consta de més d'una fase on almenys una de les fases consisteix en partícules, sovint en el rang de mida col·loidal 0.001–0.1 μm , disperses al llarg d'una fase contínua (normalment fluida).

Dispositiu analític: Eina que proveeix informació relativa a la composició d'una mostra mitjançant senyals elèctrics/magnètics/òptics/acústics/mecànics que són transduïts per a la seva visualització, o mitjançant canvis directament perceptibles en propietats del material (color, luminescència, etc.).
P.e.: paper de pH, sonda d'oxigen i espectroscòpia d'infraroig.

Espai de color: model matemàtic abstracte que descriu una manera de representar els colors com combinacions de xifres, normalment tres (p.e.: RGB) o quatre (p.e.: CMYK).

Especiació: Procediment químic que consisteix en determinar quines són les espècies químiques realment presents en mesclures complexes amb equilibris múltiples, i quantificar llurs concentracions.

Fluoròfor o fluorocrom: Àtom, molècula o compost químic que absorbeix radiació electromagnètica a una longitud d'ona específica i l'emet a longituds d'ona superiors en temps de vida curts (escala de nanosegons – milisegons).

Hemicel·lulosa: Qualsevol dels carbohidrats insolubles en aigua a pH 7–9 (25 °C) que, essent part constitutiva de la paret cel·lular vegetal, no compleix la definició donada per a la **cel·lulosa:** glucomanà, xilà, arabinoxilà, fucomanà, etc.

Metall pesant: Element classificat com a metall o com a semimetall i que té un valor de densitat, almenys en una forma alotròpica (p.e.: arsènic gris i estany blanc), més gran de $5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Metal·locromisme: Procés que indueix a un canvi de color d'un compost químic causat per ions metàl·lics.

Monòmer: Molècula de petita massa molecular que unida a altres monòmers, de vegades cents o milers, mitjançant enllaços químics, generalment covalents, formen macromolècules anomenades polímers.

Monosacàrid: Mòmoner a partir del qual es construeixen tots els hidrats de carboni.

Píxel: unitat mínima d'informació en què resulta dividida una imatge en sotmetre-la a un escombratge electrònic.

Plàstic: Compost polimèric natural o artificial, transformat mitjançant l'aplicació de calor i de pressió, que s'utilitza en la fabricació d'objectes diversos.

Polímer: Molècula d'elevat pes molecular constituïda per unitats estructurals idèntiques repetides (monòmer) i unides entre si mitjançant enllaços covalents.

Polisacàrid: Hidrats de carboni polimèrics de cadena llarga compostos per unitats de **monosacàrids** units per enllaços glicosídics.

Procés kraft: Tractament químic de fibres vegetals a alta temperatura; amb àlcali, generalment hidròxid de sodi, i amb sulfur de sodi, que surt com a sulfat amb la fracció soluble.

Quelat: Compost químic format per un ió metàl·lic lligat covalentment a una estructura heterocíclica (lligands bidentats o multidentats), generalment de compostos orgànics com aminoàcids, pèptids o polisacàrids.

Suspensió: Dispersió estable d'una fase sòlida composta per partícules, prou grans per a la sedimentació, repartides en un líquid o en un gas d'una manera pràcticament uniforme.

Tautomeria: Isomeria estructural (constitucional) en què les espècies isòmeres existeixen en equilibri químic i poden presentar-se en dues formes diferents.

Termoplàstic: Plàstics rígids que en augmentar la temperatura es tornen tous i mal·leables, retornant a un estat sòlid en refredar-se. Aquests plàstics mantenen les seves propietats malgrat hagin estat escalfats i modelats diverses vegades, a diferència dels plàstics termoestables que en augmentar la temperatura es cremen, resultant impossibles de tornar a modelar.

Toxicocinètica: Mecanisme que descriu l'absorció, distribució, metabolisme i excreció d'una determinada substància química en un animal.

ÍNDEX DE CONTINGUT

1. Introducció.....	21
1.1 Motivació.....	21
1.2 Antecedents	23
2. Objectius i abast.....	27
3. Contextualització i fonaments teòrics	28
3.1 Metalls pesants	28
3.2 Terres rares	30
3.3 Òptica	37
3.3.1 Cromisme: física i química de la llum	40
3.3.2 Sensors colorimètrics	45
3.3.3 Luminescència - sensors fluorescents.....	50
3.3.4 Colorimetria.....	53
3.3.5 Sistemes de detecció òptics	55
3.4 Cel·lulosa.....	56
3.4.1 Substrat: fibres de cotó	58
3.4.2 Sorció i capil·laritat	61
3.5 Nanocel·lulosa	64
3.5.1 Matèries primeres	65
3.5.2 Pretractaments.....	69
3.5.3 Fibril·lació	72
3.6 Tècniques de recobriment del substrat	74
3.6.1 Pinzellat-raspallat (<i>brushing</i>).....	74
3.6.2 Recobriment per immersió (<i>dip coating</i>).....	74
3.6.3 Altres.....	78
4. Experimentació	79
4.1 Hipòtesis	79
4.2 Materials i reactius	79
4.2.1 EPIs i consells de seguretat.....	79
4.2.2 Material de laboratori	81
4.2.3 Reactius.....	83
4.3 Muntatges i <i>software</i>	92
4.3.1 Muntatges	92
4.3.2 <i>Software</i>	115

4.4	Metodologies	116
4.4.1	Pretractament	116
4.4.2	Fibril·lació	117
4.4.3	Caracterització de les CNFs.....	117
4.4.4	Mescles	118
4.4.5	Caracterització de les solucions de recobriment.....	124
4.4.6	Retallar el substrat	125
4.4.7	Recobriment.....	125
4.4.8	Assecatge del substrat.....	126
4.4.9	Caracterització del substrat.....	127
4.4.10	Calibratge del dispositiu	128
4.4.11	Control de la il·luminació i captació d'imatges.....	130
4.4.12	Disseny i fabricació de la carcassa i les etiquetes.....	130
4.4.13	Ajust de la carcassa.....	133
4.4.14	Assemblatge.....	134
4.5	Càlculs, resultats i discussió	134
4.5.1	Caracterització de les CNFs.....	134
4.5.2	Caracterització de les solucions de recobriment.....	135
4.5.3	Caracterització del substrat.....	138
4.5.4	Control de la il·luminació i captació d'imatges + Anàlisi d'imatge.....	140
4.5.5	Resum dels resultats	153
4.5.6	Extres	158
5.	Conclusions.....	163
6.	Planificació i pressupost	166
7.	Referències bibliogràfiques	169
8.	Annex	180
A.	Potencials estàndard de reducció	180
B.	Permitivitats relatives de diversos líquids	180
C.	Solubilitat en aigua de la TMB·2HCl.....	180
D.	Catàleg substrat de paper GB003	180
E.	Fitxes de seguretat dels reactius	180
F.	Fitxes tècniques dels equips	180
G.	Diagrama de blocs del procés experimental	180
H.	Plànols de les carcasses	180
I.	Etiquetes per a la base de la carcassa	180
J.	Assemblatge de la tapa i la base de la carcassa del prototip (PDF 3D).....	180

ÍNDIX DE TAULES

Taula 1.1. Llistat d'alguns PADs publicats per a la detecció de MPs.	25
Taula 3.1. Metalls pesants comuns i informació addicional remarcable. [41], [42], [43].....	29
Taula 3.2. Dades rellevants dels lantànids amb els que s'ha operat al laboratori. [41], [44].....	34
Taula 3.3. Imatges d'exemple de varis grups de minerals que contenen Eu i Tb. (data de consulta dels enllaços: 16/6/2022)	34
Taula 3.4. Solubilitat de la DTZ en diferents dissolvents orgànics i aigua. [84]	47
Taula 3.5. Dimensions, composició i algunes propietats mecàniques de les fibres lignocel·lulòsiques de cotó més properes a la llavor. [112], [114]	60
Taula 4.1. Equips de protecció individual indispensables.	80
Taula 4.2. Llistat i dades rellevants dels reactius que s'han fet servir al llarg de la realització dels experiments.	84
Taula 4.3. Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.	93
Taula 4.4. Llistat del <i>software</i> necessari per realitzar aquest projecte.....	115
Taula 4.5. Llistat de les mesclures treballades a la secció experimental.....	119
Taula 4.6. Comparativa dels resultats entre la bibliografia i el present treball pel que fa a la caracterització de les TO-CNFs.....	135
Taula 4.7. Identificació dels enllaços o grups corresponents als pics diferenciadors assenyalats a la Figura 4.38.....	137
Taula 4.8. Resultats de la caracterització del substrat.	139
Taula 4.10. Resum dels resultats analítics.	154
Taula 4.9. Resultats del calibratge de les solucions DTZ/CLF.....	159
Taula 6.1. Resum del pressupost del projecte.....	168

ÍNDIX DE FIGURES

Figura 1.1. Representació gràfica del nombre d'articles publicats i citats anualment, entre els anys 1980 i 2020, extrets de la pàgina web of Science TM . [14].....	23
Figura 1.2. Representació gràfica dels articles de la Figura 1.1 classificats segons les diferents àrees d'aplicació de la Química Analítica. Adaptat de [14].....	24
Figura 3.1. Descàrrega de fang negre tòxic, radioactiu i contaminat producte de l'extracció de terres rares prop de Baotou, al nord de Xina. Fotografia: Liam Young (2015). [49].....	31
Figura 3.2. Carmen Chambi Surco amb aigua de la seva comunitat denunciant que ha estat contaminada amb metalls tòxics. Fotografia: Diego Cardenas Sedano. Amnistia Internacional (2017). [73]	32
Figura 3.3. Diagrama de blocs del procés de separació de les menes Monazita, Bastnäsita i Xenotima amb àcid sulfúric 250-300 °C. [76].....	36
Figura 3.4. Espectre electromagnètic dels fotons. [78].....	39
Figura 3.5. Irradiància respecte nombre d'ona per a diverses fonts lluminoses en el rang VIS. [78].....	40
Figura 3.6. Classificació dels fenòmens coneguts que expliquen els canvis de color i la generació i/o aprofitament de la llum. [80].....	42
Figura 3.7. Piezocromisme d'un cristall mostrant una transformació de color rosat a groguenc en augmentar la pressió de compressió des de 0.1 MPa fins a 1.51 GPa. [81].....	43
Figura 3.8. Solvatocromisme de la DTZ amb CNFs. a) Cloroform com a dissolvent original, color verd fosc; b) Acetonitril com a dissolvent original, color granate.	43
Figura 3.9. Tautòmers de la DTZ. El compost 1a correspon a l'estructura cristal·lina de la DTZ. [82]	44
Figura 3.10. Complex de la DTZ amb MPs (representats amb una M a la il·lustració) a pH àcid. [86]	46
Figura 3.11. Bandes d'absorció de la DTZ ($3.24 \cdot 10^{-5}$ M) en diversos dissolvents amb $\epsilon_r > 20$ al gràfic de l'esquerra i $\epsilon_r < 20$ al gràfic de la dreta. [84]	47
Figura 3.12. Representació esquemàtica dels dos tipus de micel·les. a) Micel·la normal b) Micel·la inversa. [88]	48
Figura 3.13. Fórmula estructural del CTAB (a)) i representació esquemàtica de la mateixa molècula habitual identificant les regions polars (<i>hydrophilic polar head</i>) i apolars (<i>hydrophobic apolar tail</i>) (b)). [91]	49
Figura 3.14. Esquema de reacció per a la formació d'oxTMB en presència de Fe(III) i les bandes d'absorció màximes (λ_{max}). [97].....	50
Figura 3.15. Diagrama de Jablonski del mecanisme d'absorció-transferència-emissió d'energia dels sistemes Ln(III)-lligand. a) Transferència d'energia entre el lligand i el Ln(III); b) Relaxació no radiativa. [99].....	52
Figura 3.16. Representació del quelat FT+Ln(III)+TO-CNFs.....	53
Figura 3.17. Representació esquemàtica simple de com arriba el color a l'observador. [100].....	54
Figura 3.18. Resultats dels experiments de Guild i Wright als anys 1920. [100].....	54

Figura 3.19. Estructura molecular de la cel·lulosa. Adaptat de [107], corregint algunes imprecisions.	57
Figura 3.20. Xarxa de ponts d'hidrogen en la cel·lulosa nativa (tipus I). [110]	57
Figura 3.21. Imatges d'una planta de cotó genèrica, a l'esquerra, i una ampliació, a la dreta, de les càpsules que contindrien les fibres necessàries per produir el substrat dels PADs. Adaptada de: [112] i [113].	59
Figura 3.22. Esquema amb les capes de la fibra de cotó. a) Secció de la fibra de cotó on apareixen indicades les capes (part superior) i la composició-estructura de cadascuna d'elles (part inferior); b) Model morfològic de la fibra de cotó. Adaptat de [115].	61
Figura 3.23. Diagrama jeràrquic que representa la mida orientativa de cada estructura que compon la fusta. [118]	66
Figura 3.24. Gràfic on apareix representada la composició en massa de la BKHP que es pot agafar com a orientativa per a la pasta d'eucaliptus que es farà servir a la secció experimental. Cel·lulosa (<i>cellulose</i>) = 74%, hemicel·lulosa = 17.5%, lignina insoluble (<i>Klason lignin</i>) = 1.3%, lignina soluble (soluble lignin) = 5.7%, extractius (<i>extractives</i>) = 1.2%, cendres (<i>ash</i>) = 0.4%. [124]	67
Figura 3.25. Comparació dels preus globals de la pasta de referència NBSK entre els anys 2001 i finals del 2020 per a diferents regions del món. [133]	69
Figura 3.26. Mecanisme d'oxidació regioselectiva dels hidroxils primaris C6 de la cel·lulosa cap a grups carboxilats mitjançant l'oxidació TEMPO/NaBr/NaClO en aigua a pH 10–11. [135]	70
Figura 3.27. Refinador mecànic de doble disc de l'empresa AFT. [137]	71
Figura 3.28. Esquema de funcionament d'un HPH de dos etapes (<i>first and second satge</i>) assimilable a l'emprat als experiments. [139]	73
Figura 3.29. Esquema representatiu de les etapes del procés de recobriments per immersió i retirada vertical del substrat en fluids newtonians. [141]	75
Figura 3.30. Esquema representatiu d'una possible configuració del procés de recobriments per immersió en continu. Adaptat de [142].	76
Figura 3.31. Esquema representatiu d'una possible configuració del procés de recobriments amb espray en continu. Adaptat de [142].	78
Figura 4.1. Bany termoestàtic	93
Figura 4.2. HPH	94
Figura 4.3. Ultra-turrax	94
Figura 4.4. Espectrofotòmetre UV-VIS	95
Figura 4.5. Termobalança analítica.	95
Figura 4.6. Preparació de les solucions de recobriments	96
Figura 4.7. Espectròmetre FTIR-ATR Bruker Alpha II, assimilable a l'utilitzat al laboratori. [146]	97
Figura 4.8. Substrat amb les línies marcades a tallar pensades per a un recobriments posterior en placa petri o vas de precipitats.	98
Figura 4.9. Recobriments manual en horitzontal per als sistemes amb CNFs (ídem per als recobriments sense CNFs, amb la diferència que s'han dut a terme en vertical en un vas de precipitats).	98
Figura 4.10. Revestidora semi-automàtica.	99
Figura 4.11. Assecatge de les tires sense CNFs penjades a temperatura ambient (esquerra); possibilitat d'incorporar termoventilador (dreta).	100
Figura 4.12. Assecatge de les tires a temperatura ambient recobertes amb CNFs sobre plaques metàl·liques.	100
Figura 4.13. Assecatge de les tires sobre plaques metàl·liques escalfades per contacte amb l'agitador-calefactor.	101
Figura 4.14. Imatge il·lustrativa d'un equip Rapid-Köthen com a possible alternativa per a l'assecatge del substrat. [147]	101
Figura 4.15. Forn.	102
Figura 4.16. Centrífuga	102
Figura 4.17. Micròmetre digital	103
Figura 4.18. Rugosímetre Bendtsen	103
Figura 4.19. Porosímetre Gurley.	104
Figura 4.20. Equip automàtic d'esquinçament Elmendorf.	105
Figura 4.21. Multímetre digital	106
Figura 4.22. Patrons de Fe(III).	106
Figura 4.23. Capsa fosca i llanterna LED UV 365nm.	107
Figura 4.24. Làmpada UV 1 (esquerra), làmpada UV 2 (mig) i adaptador (dreta).	107
Figura 4.25. Capsa de llum homogènia.	108
Figura 4.26. Impressora 3D.	109
Figura 4.27. Impressora d'injecció de tinta.	109
Figura 4.28. Imatges representatives de dos possibles fonts (pantalles contra la COVID-19 imatge superior esquerra, cobertes de llibretes imatge superior dreta) de les quals es poden obtenir làmines de plàstic reutilitzades per a la	

fabricació de les proteccions de les etiquetes (veure Figura 4.30). També poden servir com a suport del format multi-sensor (imatge fosca inferior).....	110
Figura 4.29. Eines per rebaixar, polir, allisar i perforar el material de la carcassa (PLA).....	111
Figura 4.30. Assemblatge de les diferents parts, en aquest cas del format mono-sensor.....	112
Figura 4.31. Recobriment del substrat amb Ag(I) durant el transcurs de la reacció.....	113
Figura 4.32. Rentat + filtració al buit (esquerra) i posterior decantació (dreta) dels productes de la reacció de polimerització del 9-AF.....	113
Figura 4.33. Esquema de les parts dels porosímetres Gurley amb una configuració assimilable a l'utilitzat al laboratori (Figura 4.19). [149].....	127
Figura 4.34. Esquema de funcionament del test de rugositat Bendtsen relacionable amb l'equip que s'ha fet servir al taller (Figura 4.18). [150].....	128
Figura 4.35. Imatge d'exemple de la carcassa i l'etiqueta del paper universal de pH. [152].....	131
Figura 4.36. Forma geomètrica que s'obté al representar l'(eq. 12) en els eixos cartesianes.....	132
Figura 4.37. Etiqueta de la base del prototip 1 (esquerra) i de la tapa per al sistema 13 calibrat amb els patrons de FeCl ₃ sense control de pH (dreta).....	133
Figura 4.38. Espectres FTIR-ATR normalitzats en el rang 0–1.....	136
Figura 4.39. Resultats del TGA (a) i de la primera derivada dTGA (b).....	138
Figura 4.40. Tires de paper impregnades amb el sistema 6, assecades a T _a i posteriorment mullades en els patrons de HgCl ₂ (0.001–2.5 mM); realitzant tres blancs (B1, B2 i B3) i tres repeticions (R1, R2 i R3).....	141
Figura 4.41. Recta de calibratge de les tires de cotó recobertes amb el sistema 6 i immergides en els patrons de HgCl ₂	142
Figura 4.42. Tires de paper impregnades amb el sistema 6, assecades a T _a i posteriorment mullades en els patrons de PbCl ₂ (2.5–0.001 mM); realitzant tres blancs (B1, B2 i B3) i tres repeticions (R1, R2 i R3).....	143
Figura 4.43. Recta de calibratge de les tires de cotó recobertes amb el sistema 6 i immergides en els patrons de PbCl ₂	144
Figura 4.44. Tires de paper impregnades amb el sistema 12, assecades a T _a i posteriorment mullades en els patrons de FeCl ₃ (0.05–2 mM); realitzant un blanc (B) i tres repeticions (R1, R2 i R3).....	145
Figura 4.45. Recta de calibratge de les tires de cotó recobertes amb el sistema 12 i immergides en els patrons de FeCl ₃	146
Figura 4.46. Tires de paper impregnades amb el sistema 13, assecades a T _a i posteriorment mullades en els patrons de FeCl ₃ (0.5–5 mM); realitzant un blanc (B) i tres repeticions (R1, R2 i R3).....	147
Figura 4.47. Recta de calibratge de les tires de cotó recobertes amb el sistema 13 i immergides en els patrons de FeCl ₃	148
Figura 4.48. Resposta de les tires de paper impregnades amb el sistema 17 i mullades en els patrons de CuCl ₂ (0.5–5 mM); realitzant un blanc (B). Imatge feta a la capsa fosca sota llum UV (365 nm) just després de treure-les del forn.....	148
Figura 4.49. Resposta visual de les tires de paper impregnades amb el sistema 17 i mullades en solucions que contenen algun dels diferents MPs estudiats (2.5 mM) i assecades al forn. Imatge feta a la capsa fosca sota llum UV (365 nm) just després de treure-les del forn.....	149
Figura 4.50. Resposta de les tires de paper impregnades amb el sistema 18, mullades en els patrons de CrCl ₃ (5–0.5 mM); realitzant un blanc (B) i comparant-les amb l'original (O). Imatge feta a la capsa fosca sota llum UV (365 nm) just després de treure-les del forn.....	150
Figura 4.51. Resposta de les tires de paper impregnades amb el sistema 19, mullades en els patrons de CrCl ₃ (50–0.5 mM); realitzant un blanc (B) i comparant-les amb l'original (O). Imatge feta a la capsa fosca sota llum UV (365 nm) just després de treure-les del forn.....	150
Figura 4.51. Resposta del substrat de paper impregnat amb el sistema 17 mitjançant la revestidora semi-automàtica i assecat a T _a . Imatge feta a la capsa fosca sota llum LED UV (365 nm).....	151
Figura 4.52. Anàlisi visual del substrat recobert amb diferents sistemes en unes condicions d'humitat relativa del 50 %. a) Sistema 17, b) sistema 18, c) sistema 21 (sense Tb(III)), 20 i 21 d'esquerra a dreta d) sistema 24 (assecat al forn) i e) sistema 23.....	152
Figura 4.53. Degradació de la DTZ en etanol absolut.....	158
Figura 4.54. Calibratge de les solucions de DTZ/CLF.....	159
Figura 4.55. Degradació del sistema DTZ/CLF al llarg de 70 dies.....	160
Figura 4.56. Absorbància de la DTZ en altres dissolvents entre 400 i 750 nm.....	161
Figura 6.1. Diagrama de Gantt del present projecte on s'hi indiquen les hores de feina (<i>trabajo</i>), duració (<i>duración</i>) i cost (<i>costo</i>) per a cada tasca realitzada, així com les respectives dates de finalització.....	167

1. Introducció

1.1 Motivació

La contaminació de les aigües amb metalls pesants és un problema greu a escala mundial, principalment als països en vies de desenvolupament [1]. Tot i que alguns són necessaris pels organismes vius a nivell de traça, esdevenen tòxics a concentracions més elevades. No són biodegradables i tenen la capacitat d'acumular-se en l'ecosistema aquàtic [2]. A més a més, es bioacumulen en els organismes i es mouen per la xarxa tròfica fins a les persones, acumulant-se, també, al nostre teixit gras. Acaben sent, almenys, hemotòxics, neurotòxics i genotòxics per causa de la seva interacció inhibidora amb enzims, hemoglobina, globulina fixadora d'hormones sexuals i altres proteïnes funcionals. Es coneix, també, que una nutrició deficient augmenta molt la susceptibilitat a MPs. [3]

Constantment se n'alliberen al medi ambient quantitats importants a causa de processos naturals i activitats antropogèniques. Les indústries químiques i metal·lúrgiques juntament amb la mineria, la crema de combustibles fòssils (carbó i petroli), les erupcions volcàniques, els incendis forestals i les aigües residuals poc tractades en són els principals causants. Altres factors que hi intervenen són: la corrosió de les canonades i els equips de fontaneria, la intrusió d'aigües marines en aquífers, la contaminació geogènica, els fertilitzants, les pintures i un llarg etcètera. [4]

El 28 de juliol de 2010, l'ONU va reconèixer l'accés a l'aigua potable i al sanejament com a dret humà bàsic. No obstant això, múltiples estudis demostren que passada aquesta data encara hi ha moltes regions del món on s'aboquen i es detecten aigües no tractades. Per exemple, una investigació realitzada a l'Índia l'any 2014 alertava que la majoria dels metalls presents en els efluent de 8 indústries tèxtils sobrepassaven les concentracions llindar marcades per l'OMS. [5]

Malgrat el gran nombre de dades de les que es disposa, l'exposició a la contaminació no detectada segueix sent, probablement, la major amenaça [6]. Tanmateix, es preveu que la presència de contaminants a la natura seguirà creixent durant les properes dècades [7].

Els mètodes estàndard universals més utilitzats per analitzar la presència de MPs en aigües són l'espectrometria d'absorció atòmica (AAS) o d'emissió atòmica (AES), l'espectrometria d'emissió òptica amb detector de massa o plasma d'acoblament inductiu (ICP-MS/OES), l'espectrometria de fluorescència atòmica (AFS) i la fluorescència de raigs X per reflexió total (TXFR), però queden fora de l'abast de la majoria de la població a causa de la despesa que suposa per als estats en vies de desenvolupament adquirir-los, fer-ne ús i gestionar-ne el manteniment [8]. S'estima que les

tècniques ICP-MS i AAS/AES suposen una despesa aproximada de 50 \$/mostra (≈ 47.62 €/mostra) [9].

Una alternativa molt convincent per detectar ions metàl·lics de manera ràpida i in situ, quan no es precisa que els resultats analítics siguin extremadament acurats i sensitius, consisteix en utilitzar sensors colorimètrics i/o fluorescents. Més concretament, els que fan servir un substrat adequat com el paper o el cartró amb alts continguts d' α -cel·lulosa; se'ls anomena PADs. Les raons principals són que la α -cel·lulosa és hidròfila, biodegradable i insoluble en aigua. Addicionalment, si es modifica la morfologia de les seves fibres adequadament, mitjançant mètodes mecànics, químics i/o biològics es converteix en un bon adsorbent. [10]

El paper, a més de les propietats anteriors, és lleuger, abundant, barat, fàcil de modificar, transportar i emmagatzemar, es considera matèria primera renovable i facilita la immobilització dels reactius sensors i la difusió de l'analit perquè la seva estructura és porosa [11]. Per consegüent, els PADs han despertat, recentment, un gran interès entre la comunitat científica (veure secció 1.2. Antecedents). D'entre les múltiples funcionalitats que poden arribar a oferir, les més interessants són: senzillesa, portabilitat, rapidesa en l'obtenció de resultats i consum de reactius i mostra reduïts [12].

A partir de les preposicions anteriors es dedueixen un seguit d'idees referents als beneficis que comportaria a escala planetària disposar d'aquesta tecnologia i aconseguir que estigui a l'abast de totes les nacions:

1. Es reduiria el cost de les monitoritzacions dels efluents d'indústries, EDARs... i, en general, de la presa de dades en treballs de camp.
2. Es proveiria a les institucions, ONGs i persones que treballen en entorns contaminats amb mètodes d'anàlisis simples que afectarien mínimament sobre el medi natural. Tanmateix, en certes zones, podrien arribar a tenir una repercussió en la qualitat de vida dels ciutadans de valor incalculable.
3. S'evitaria, en alguns casos, fer ús de tècniques existents que, a més de ser costoses i lentes, sovint consumeixen reactius d'elevada puresa. En conseqüència, es minimitzaria per cada anàlisi: el consum de reactius, electricitat, materials... el nombre de transports de substàncies, la necessitat d'infraestructures per preservar i emmagatzemar les mostres i els reactius i, en definitiva, el cost i les emissions de CO₂ equivalents.

4. Es podrien arribar a detectar ràpidament la presència de MPs durant catàstrofes ambientals, industrials o, en línies generals, durant situacions d'emergència.

1.2 Antecedents

Una simple tira de paper com a mètode d'anàlisi en proves al punt de cura o necessitat (POCT) ha cridat l'atenció de grups de recerca i la indústria en els últims darrers 13 anys. La Figura 1.1 mostra l'increment de nombre d'articles publicats i citacions anuals entre els anys 1980 i 2020, ambdós inclosos, que contenen les paraules clau següents: *paper patterned*, *microfluidic paper-based*, *paper based analytical*, *electrochemical paper-based*, *colorimètric paper-based*, *paper-based analytical devices*, *sensing paper*, *paper substrate* o *paper as a platform*. [14]

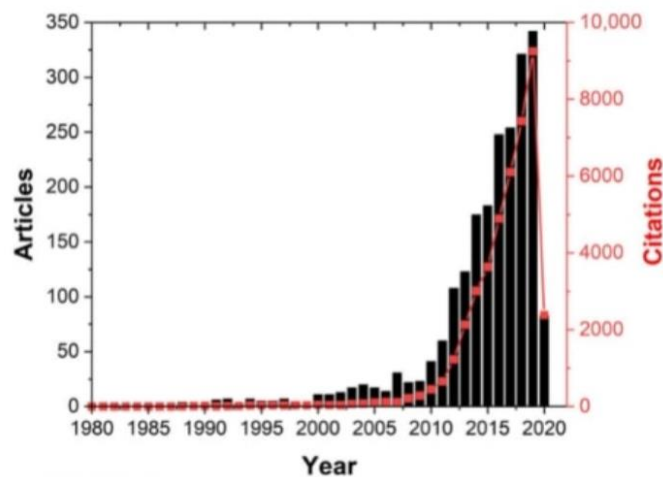


Figura 1.1. Representació gràfica del nombre d'articles publicats i citats anualment, entre els anys 1980 i 2020, extrets de la pàgina web of Science™. [14]

A la Figura 1.1 s'observa com entre els anys 2000 i 2020 ha crescut exponencialment el nombre d'articles publicats, sobretot entre el 2010 i 2019. Al 2020 es detecta una davallada considerable respecte l'any anterior, coincidint amb l'inici de la pandèmia de COVID-19 declarada l'11 de maig de 2020 per l'OMS. Els motius principals desencadenants han sigut els confinaments viscuts la major part de l'any; al tractar-se d'avenços científics que requereixen majoritàriament d'experimentació no s'ha pogut accedir al laboratori ni als equipaments que permeten desenvolupar noves tècniques d'obtenció de PADs.

A la Figura 1.2 es mostren els articles anteriors però ara classificats segons els camps d'aplicació dominants.

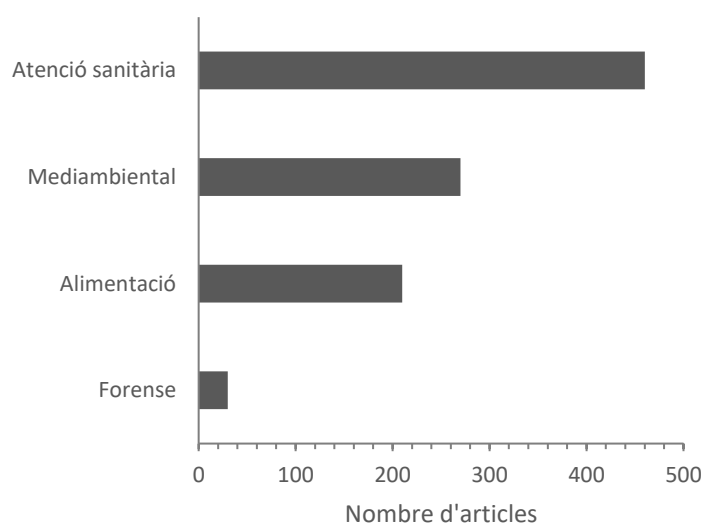


Figura 1.2. Representació gràfica dels articles de la Figura 1.1 classificats segons les diferents àrees d'aplicació de la Química Analítica. Adaptat de [14].

La majoria de les contribucions es donen en els sectors d'atenció sanitària (460 articles) i ambientals (270 articles). Ara bé, és rellevant mencionar que la seva aplicació en les àrees d'alimentació i forense ha cridat molt l'atenció en els darrers anys. D'aquesta manera, en el futur més pròxim, es beneficiaran també de la tecnologia esmentada. [14]

Els PADS es poden classificar en: dispositius analítics basats en paper microfluídric (μ PADs) que engloba als emergents dispositius analítics basats en paper electroquímic (ePADs); tires de paper (*dipsticks*) que comprenen el paper indicador de pH universal, les probes ràpides d'orina i molts altres productes; assaigs de flux lateral (LFAs), o també coneguts pel nom de tests de flux lateral (LFTs), dispositius de flux lateral (LFDs) o immunoassaigs de flux lateral (LFAs) com per exemple, el test d'antígens per al SARS-CoV-2 (més sovint, nitrocel·lulosa); assaigs de flux vertical (VFAs); o bé, híbrids. [13], [15]

El present treball es centrarà en estudiar i treballar amb el format paper *dipstick* per a la detecció de MPs i se'ls referenciarà també com a PADS, per simplicitat.

A fi de donar a conèixer alguns dels PADS ja publicats, es recullen els seus trets principals a la Taula 1.1. A causa del gran nombre d'elements i compostos químics que poden ser detectats amb aquests mitjans, només es llistaran aquells que serveixin per al reconeixement de MPs.

Taula 1.1. Llistat d'alguns PADs publicats per a la detecció de MPs.

Substrat	Reactiu sensor	Metall pesant	Sistema de detecció	Matriu	LOD	Ref.
Paper de filtre Whatman no. 1	AgNPs+CTAB	Fe(III)	Càmera de mòbil	Aigua i plasma sanguini	0.36 μ M	[12]
Paper cromatogràfic Whatman	CuI	Hg(II)	Escàner	Peix	7 ng/g	[16]
Paper d'èster de cel·lulosa mixta	bis(ferrocè)azina	Hg(II)	UV-VIS	Aigua	-	[17]
Matriu de sílice porosa en cel·lulosa	Rodamina B Tiolactona	Hg(II)	Escàner	Aigua	1.2 nM	[18]
Paper de filtre	Rodamina annexada a èter vinílic	Hg(II)	UV-VIS	Aigua de l'aixeta i embotellada	136 nM	[19]
Paper de filtre Whatman	Complex d'iridi	Hg(II)	EF	CH ₃ CN/H ₂ O (1/1 v/v)	17.8 nM	[20]
Paper de cel·lulosa	Calix[4]arens	Hg(II), Zn(II), I ⁻	EF	Aigua residual	2.94, 6.43 i 20.93 nM	[21]
Paper de filtre	<i>Tetrahydrophenazine-based</i>	Hg(II)	EF	Aigua	40 μ M (pH = 7) 15 μ M (pH = 1.6–2.3)	[22]
Paper de filtre Whatman no. 1	5 indicadors	Hg(II), Ag(I), Cu(II)	Escàner	Aigua de l'aixeta i d'estany	0.19, 1.69 i 1.40 μ M	[23]
Nanocel·lulosa	AuNPs	Hg(II)	EF	Aigua	1 nM	[24]
Paper de filtre qual. Whatman grau 3	Aw+AgNPs	Hg(II)	Càmera de mòbil	Aigua	0.3 μ M	[25]
Paper de fibra vidre	PtNPs i TMB	Hg(II)	Làser de fibra òptica	Aigua d'estany i riu	0.01 μ M	[26]

Taula 1.1. (Cont.). Llistat d'alguns PADs publicats per a la detecció de MPs.

Substrat	Reactiu sensor	Metall pesant	Sistema de detecció	Mostra/matriu	LOD	Ref.
Paper de filtre	AgNPs	Hg(II)	Càmera digital // Ull nu	Aigua de l'aixeta i embotellada	0.5 // 25 µM	[27]
Filtres de membrana de nitrocel·lulosa Whatman AE98	<i>N-alkylaminopyrazole</i>	Hg(II)	AFS	Aigua (pH = 1)	0.5 nM	[28]
Paper de filtre Whatman no. 42	L ₁ (article)	Hg(II) i Cr(III)	Ull nu	Aigua	50 µM i 0.19 mM	[29]
Paper de filtre	R (article)	Hg(II)	AFS	Aigua	7.48 nM	[30]
Paper de filtre	Ditizona	Hg(II)	UV-VIS	Aigua (pH = 2)	0.5 µM	[31]
Paper de filtre	AuNPs, àcid lipoic i dansil hidrazina	Pb(II) i Cu(II)	Càmera digital	Aigua	48 i 157 nM	[32]
Paper de filtre Whatman no. 1	AgNPs	Cu(II)	Càmera digital	Aigua de l'aixeta i d'estany	7.8 nM	[33]
Paper de filtre	R1 (article)	Pd(II)	AFS	Aigua i imatge amb cèl·lules vives	0.19 µM	[34]
Paper de filtre	NTBL (article)	Cu(II)	AFS // Ull nu	Aigua	0.214 // 0.1 µM	[35]
Paper de filtre	<i>Bathocuproine</i> , 1,10-fenantrolina i <i>Dimethylglyoxime</i>	Cu(II), Fe(II) i Ni(II)	Densitòmetre	Aigua de l'aixeta, de llac i aigües residuals de fàbriques de paper	8 µM, 9 µM i 0.02 mM	[36]
Paper de cel·lulosa Whatman	Cianidina+CsNPs	Fe(III)	UV-VIS	Aigua	0.18 mM	[37]
LFD basat en paper	Cd+EDTA+BSA+ AuNPs	Cd(II)	<i>RapidScan reader</i>	Aigua de l'aixeta i embotellada	0.9 nM	[38]

2. Objectius i abast

L'objectiu principal del present treball consisteix en obtenir tires de paper o cartró, a escala laboratori, que, en immèrgir-les en aigües sintètiques, canviïn de color sota llum UV o natural en presència dels següents ions: Cu(II), Ni(II), Cr(III), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe(III), Hg(II), Cd(II), Zn(II) i Pb(II). Tots ells són ions de metalls pesants amb diferent duresa, potencial de reducció i toxicitat.

Altres objectius secundaris són:

- Determinar i avaluar les propietats mecàniques i elèctriques del substrat (amb i sense recobriment) següents: gramatge, gruix, densitat, porositat, rugositat, índex d'esquinçament i resistència al pas del corrent elèctric.
- Mesurar les coordenades de color en espais de 8 bits prenent fotografies i fent servir programes informàtics per al calibrat dels sensors.
- Discutir la viabilitat industrial de les solucions proposades.
- Dissenyar una carcassa per a les tires i fabricar-ne un prototip de mostra amb impressió 3D.

Els requisits d'aquest producte són:

- Preferiblement, la detecció serà separada per subgrups per diferenciar els més tòxics i on la urgència és més gran (Hg(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI)) dels menys tòxics i que en baixes concentracions poden ser acceptables (Cu(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II)).
- La selectivitat ha de ser prou alta com perquè els ions biocompatibles (potassi, magnesi...), generalment àcids de Lewis durs, no produeixin una resposta semblant.
- Si el recobriment del paper és tòxic o pot produir efectes desconeguts pel que fa a la salut humana, és important que no hi hagi elució cap a l'aigua.
- També, ha d'anar encaminat a complir amb els criteris que marca l'OMS, és a dir, ha de ser: assequible, sensible, específic, fàcil d'utilitzar, ràpid, robust i fàcilment distribuïble.

3. Contextualització i fonaments teòrics

3.1 Metalls pesants

El terme “metalls pesants” no té una definició consensuada i hi ha hagut un debat constant sobre si s’ha de basar en la seva elevada massa molecular o la seva elevada densitat. En qualsevol cas, si les propietats anteriors són cinc vegades superiors a les de l’aigua es solen considerar MPs. Avui en dia el mot s’utilitza també per descriure elements químics metàl·lics i metal·loides (semi-metalls) que són tòxics per al medi ambient i els humans. Per exemple, si la presència en les aigües de seleni i alumini es veu alterada poden esdevenir perjudicials per a la salut humana i els ecosistemes, de manera que alguns articles i llibres els classifiquen com a MPs tot i ser elements lleugers. [39]

Malgrat tot, en aquest treball només se’ls denotarà així a aquells elements químics que tinguin una densitat superior a 5 g/cm^3 i estiguin catalogats com a metalls o metal·loides. Un llistat dels més comuns que compleixen amb la condició anterior es presenta a la Taula 3.1. Si hi inclou també el seu símbol, les directrius de qualitat de l’aigua potable segons l’OMS, els estats d’oxidació i les fonts de contaminació més destacades. Els estats d’oxidació majoritaris en els que es trobaran en una mostra d’aigua es pot qualificar a partir dels potencials de reducció, és per això que s’adjunta una taula a l’Annex A amb els E° estàndard de reducció a 298.15 K i 1 atm de nombroses espècies, extreta de [41].

Les principals vies d’exposició inclouen ingestió, inhalació i contacte dèrmic. La gravetat dels efectes adversos es relaciona amb els tipus de metall pesant, l’estructura química amb la qual es troba enllaçada i també depèn del temps i la dosi. A més, l’especiació, entre molts altres factors, tenen un paper clau en la toxicocinètica dels metalls.

Diversos estudis han demostrat que l’exposició a metalls tòxics causa problemes de salut a llarg termini en la població. Encara que els efectes aguts i crònics són coneguts, se’n sap poc sobre l’impacte en la salut de les mescules d’elements tòxics. Informes recents han assenyalat que aquests elements tòxics poden interferir metabòlicament amb metalls essencials, nutricionalment parlant, com el ferro, calci, coure i zinc. L’exposició simultània a múltiples MPs pot produir un efecte tòxic que és additiu, antagònic o sinèrgic. [40]

Taula 3.1. Metalls pesants comuns i informació addicional remarcable. [41], [42], [43]

Metall pesant	Símbol	Estats d'oxidació més habituals	Massa atòmica (g/mol)	Densitat a 20 °C (g/cm ³)	Llindars OMS (metall total)		Fonts emissores i usos principals
					(µg/L)	(µM)	
Arsènic	As	-3, 0, +3, +5	74.922	5.73 (As α)	10	0.13	Indústria de l'alumini i tèxtil, mineria de bauxita, fertilitzants...
Cadmi	Cd	+2	112.411	8.69	3	0.03	Fusió de metalls, combustió de CFs, adobs fosfatats...
Cobalt	Co	+2, +3	58.933	8.9	-	-	Turbines, imants, pintat blau en pintures, ceràmica, vidre...
Coure	Cu	+1, +2	63.546	8.96	2000	31.47	Galvanoplàstia, cablejat i canonades, aliatges, monedes...
Crom	Cr	+2, +3, +6	51.996	7.15	50	0.96	Galvanoplàstia, fangs actius, tèxtil, pintat de vidres verds...
Estany	Sn	+2, +4	118.711	7.29 (Sn α)	-	-	Aliatges, tint de diversos materials, ignifugat de plàstics...
Ferro	Fe	+2, +3, +4, +6	55.845	7.87	-	-	Corrosió, indústria metal·lúrgica, tèxtil, refineries...
Manganès	Mn	+2, +4, +7	54.938	7.21	-	-	Bateries, pintures, llaunes de begudes, pirotècnia, aliatges...
Mercuri	Hg	+1, +2	200.592	13.55	6	0.03	Erupcions volcàniques, incendis forestals, indústries productores de sosa càustica, combustió de carbó...
Molibdè	Mo	+2, +3, +6	95.96	10.22	-	-	Combustió de carbó i petroli, refineries, centrals nuclears...
Níquel	Ni	+2	58.693	8.90	70	1.2	Aliatges, erupcions volcàniques, meteorització del sòl...
Or	Au	+1, +3	196.967	19.3	-	-	Joieria, electrònica, monedes i lingots, odontologia...
Plata	Ag	+1, +2, +3	107.868	10.50	-	-	Joieria, odontologia, indústria elèctrica, desodorants...
Platí	Pt	+2, +4	195.085	21.45	-	-	Joieria, reaccions catalítiques, contactes elèctrics...
Plom	Pb	+2, +4	207.2	11.35	10	0.048	Extracció i fosa de metalls, crema de gasolina amb Pb, aigües residuals, pintures, canonades de Pb, munició i projectils...
Vanadi	V	+2, +3, +4, +5	50.942	6.0	-	-	Producció de molles, eines d'acer, suplementes dietètics...
Zinc	Zn	+2	65.38	7.13	-	-	Galvanoplàstia, mineria, cosmètica, armes, refineries...

3.2 Terres rares

Les terres rares (TRs) són un grup de 17 elements químics que comprenen els lantànids (Ln), l'escandi (Sc) i l'itri (Y). Els Ln formen part del període 6 a la taula periòdica; des del nombre atòmic 57 fins al 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu). Generen fàcilment cations trivalents (Ln(III)) a causa del seu caràcter electropositiu. A més, a la natura es troben en aquest estat d'oxidació ja que en condicions normals de temperatura i pressió els respectius potencials de reducció (E°) són significativament inferiors als de l'hidrogen. Hi ha, però, algunes excepcions atenent a la seva configuració electrònica, com és el cas de l'europi que, en ambients reductors, presenta l'estat $2+$. El seu comportament geològic bé marcat principalment pel radi atòmic dels cations. Contràriament a la tendència de la taula periòdica, el radi disminueix lleugerament a mesura que augmenta el nombre atòmic dels lantànids perquè es van afegint electrons a l'orbital $4f$; el fenomen es coneix com a contracció lantànida. A la Taula 3.2 es mostren els E° a 298.15 K (25 °C) i 101.325 kPa (1 atm) juntament amb dades rellevants dels lantànids amb els que s'ha operat al laboratori (europi i terbi).

Les TRs tenen múltiples aplicacions gràcies a la seves estructures electròniques complexes i les seves propietats magnètiques i luminescents. S'utilitzen com a catalitzadors en refineries i altres processos químics; alhora, es troben habitualment en bateries de cotxes elèctrics, pantalles d'ordinador i televisors, llums fluorescents, imants (p.e.: motors d'aerogeneradors), pigments, reactors nuclears, làsers, satèl·lits, fibres òptiques, etc.

La producció de TRs s'ha més que triplicat en els últims 35 anys, en alguns casos operada de manera il·legal. Xina és el major productor amb diferència [44]; conté el 42.31% de les reserves mundials, concretament 55 Tg (Tg = teragramms), Brasil el 16.92% (22 Tg), Austràlia el 2.46% (3.2 Tg), Índia el 2.38% (3.1 Tg), USA el 1.38% (1.8 Tg), Malàisia el 0.02% (30 Gg, Gg = gigagramms) i la resta de països el 34.53% (44.9 Tg aproximadament). [45]

L'extracció, separació i purificació de les menes que contenen TRs condueix a la generació de residus perillosos, com per exemple partícules radioactives (tori, urani i radi), productes químics processats i grans quantitats d'aigües residuals salades. Les activitats mineres canvien les condicions ambientals originals i produeixen greus problemes mediambientals com la destrucció ecològica, l'erosió del sòl, i la contaminació ambiental. A més a més, les males pràctiques en aquest sector han conduït i poden conduir a catàstrofes sense precedents. [45]

Encara que les regulacions a la indústria d'extracció i processat de TRs a EU es comparen, en general, favorablement amb els estàndards internacionals [46] i malgrat disposar de criteris i

indicadors per a un desenvolupament sostenible dels projectes de mineria [47], l'aprofitament d'aquests recursos es troba en continu debat a EU. Per exemple, un projecte a Ciudad Real (Espanya) s'ha aturat perquè el dipòsit de TRs es troba en una àrea de gran valor mediambiental, existeix el perill de pol·lució de l'àrea i el consum d'aigua seria excessiu [48]. Mentrestant, el 98% d'aquests recursos segueixen sent importats des de Xina per satisfer els estàndards de qualitat de vida de les europees i els europeus.



Figura 3.1. Descàrrega de fang negre tòxic, radioactiu i contaminat producte de l'extracció de terres rares prop de Baotou, al nord de Xina. Fotografia: Liam Young (2015). [49]

En el present estudi es farà ús d'aquests recursos en alguns experiments, concretament dels lantànids europi i terbi, per investigar l'obtenció de PADs amb propietats luminescents. Per tant, convé remarcar, anticipadament, que no és l'objecte d'aquest treball emfatitzar en els dilemes morals que es podrien generar arran d'incorporar TRs en PADs a escala industrial (si resultés ser viable) ja que hom pot argumentar que s'estaria "afegint més llenya al foc". La justificació és que com a societat cal que convergim cap a la idea que hi ha aspectes més importants a resoldre abans. Alguns dels que es vinculen amb el present treball són:

- Remeiar, en part, el consumisme de les societats "modernes", sobretot el relacionat amb les empreses que exporten des dels països en els que preservar la natura no és una prioritat. Particularment, mitjançant el disseny de processos de fabricació que permetin obtenir sensors de MPs que es basin en els 12 principis de l'enginyeria verda (p.e.: treballant

perquè les màximes aportacions possibles de materials i energia dels processos relacionats amb l'obtenció dels sensors siguin renovables). Per aquest motiu, s'avaluarà el potencial de fer servir la pasta de cel·lulosa com a matèria primera a escala industrial. És més, preveient la possibilitat que les empreses no s'hi impliquin com és degut, s'intentarà compartir el màxim coneixement possible per tal que tota institució o organització que acompleixi amb la deguda seguretat i les eines necessàries pugui autoabastir-se. Afavorint així l'autoconsum i la corresponent reducció de les emissions.

- Vetllar per la salut de tot ésser viu per damunt dels interessos geopolítics i empresarials (les guerres, armes, creuers, iots privats de grans dimensions, colonitzar Mart i un llarg etcètera; no haurien de ser la preeminència).

Actualment hi ha persones i fauna arreu del món que viuen en entorns amb aigües contaminades amb MPs i el que és encara més greu és que les ciutadanes/s, treballadores/s, viatgeres/s... d'aquests territoris afectats no disposen d'aparells que els donin respostes per menys d'un "duro". Vint-i-quatre articles de l'última dècada ([5], [50]–[72]), i encara se'n trobarien molts més... demostren que hi ha territoris on les concentracions de MPs en aigües han sigut superiors a les directrius marcades per diversos organismes (OMS, EPA, etc.). S'adverteix a les institucions, governs, empreses i a la població en general que la problemàtica dels metalls pesants no ha de ser desestimada.



Figura 3.2. Carmen Chambi Surco amb aigua de la seva comunitat denunciant que ha estat contaminada amb metalls tòxics. Fotografia: Diego Cardenas Sedano. Amnistia Internacional (2017). [73]


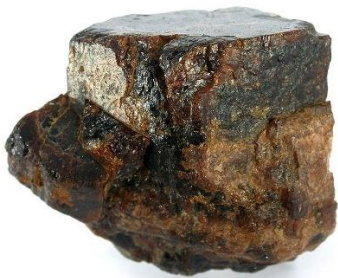



- Assegurar el seguiment i l'anàlisi de les concentracions de metalls pesants en el medi ambient ja que són necessaris per a l'avaluació i el control de la contaminació. Malauradament no hi ha recursos tècnics i de mà d'obra suficients com per mantenir un seguiment efectiu. [74]

En resum, els PADs per a la detecció de MPs, encara que continguin TRs, podrien arribar a tenir un valor inestimable en moltes parts del món.

Taula 3.2. Dades rellevants dels lantànids amb els que s'ha operat al laboratori. [41], [44]

Ln	Símbol	Nombre atòmic	Massa atòmica (g/mol)	Estats d'oxidació més comuns	Configuració electrònica dels cations Ln(III)	Radi atòmic dels cations (Å)	Reaccions REDOX	E° (V)	Altres
Europi	Eu	63	151.964	+2, +3	[Xe]4f ⁶	Eu(III): 0.95	$\text{Eu}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Eu}$ $\text{Eu}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+}$ $\text{Eu}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Eu}$	-1.991 -0.36 -2.812	Estat a T _{ambient} = sòlid Es troben en els grups de minerals: monazita, bastnäsita, cerita, xenotima, euxenita, entre d'altres (Taula 3.3).
Terbi	Tb	65	158.925	+3, +4	[Xe]4f ⁸	Tb(III): 0.923	$\text{Tb}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Tb}$ $\text{Tb}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Tb}^{3+}$	-2.28 +3.1	En el cas de la monazita es solen minar com a fosfats (p.e.: EuPO ₄)

Taula 3.3. Imatges d'exemple de varis grups de minerals que contenen Eu i Tb. (data de consulta dels enllaços: 16/6/2022)

Monazita	Bastnäsita	Cerita	Xenotima	Euxenita
				
Cristall de monazita de Brazil. Mida: 5 cm de llarg aprox. Font: enllaç	Cristall de bastnäsita del districte de Mantiou, Colorado (USA). Mida: 4.3×3.8×3.3 cm. Font: enllaç	Cristall de cerita del comtat de Västmanland (Suècia). Mida: 3.9×4×1.3 cm. Font: enllaç	Cristall de xenotima. Font: enllaç	Cristall d'euxenita en pegmatita de Buena Vista, Colorado (USA). Mida: 5.8×4.8×3.3cm. Font: enllaç

El problema principal de les TRs no rau en la seva abundància a l'escorça terrestre sinó en el minat i, a causa de les baixes concentracions en les que es troben i la toxicitat que presenten els compostos amb els que conviuen, en la seva separació i purificació. Per aquest fet, l'optimització dels processos de minat, extracció i separació de TRs és crucial per reduir el seu impacte medi ambiental i el consum d'energia. [75]

Tant és així que s'aprofitarà un cas pràctic presentat per un article publicat recentment (any 2021) per mostrar les operacions bàsiques necessàries per al refinatge de les TRs (que inclou l'europi i el terbi) d'un mètode en concret àmpliament utilitzat. D'aquesta manera, les possibles línies de recerca futures tenen a disposició un diagrama de blocs preliminar per si calgués ampliar l'abast de la implementació industrial dels papers recoberts amb TRs i poder, així, dur a terme EIAs i ACVs més sincers. Addicionalment, el lector, si ho desitja, pot indagar en les tècniques de separació alternatives que els/les autors/es de l'article proposen i conscienciar-se dels avantatges i inconvenients que presenten les ja establertes (dirigir-se a la Taula I de l'article referenciat: [76]). Tracta de l'antiga mina d'urani Mary Kathleen a Austràlia i de com, a conseqüència de la creixent demanda d'aquests recursos, hi ha un reclam per recuperar-les.

Els mètodes de lixiviació primaris per alliberar i extreure elements de terres rares de diversos tipus de minerals són: alcalí, àcid, cloració i intercanvi iònic. S'ha escollit il·lustrar les etapes del procés de torrat amb àcid sulfúric a 250-300 °C perquè és el més robust i polivalent. Un avantatge clar que presenta és que permet tractar varis tipus de minerals, inclosos els tres principals d'on s'obtenen l'europi i el terbi en forma de clorurs (seran els que es faran servir més endavant a la secció experimental) que són: la monazita, la bastnäsita i la xenotima. Al mateix temps, s'aconsegueixen pureses superiors al 95% i és àmpliament usat; concretament en el 90% dels dipòsits amb barreges de menes. Contràriament, s'obtenen solucions amb un gran contingut d'impureses de U, Th, Fe, Si, Al... grans quantitats d'aigües residuals àcides i presenta problemes de corrosió dels equips. [76]

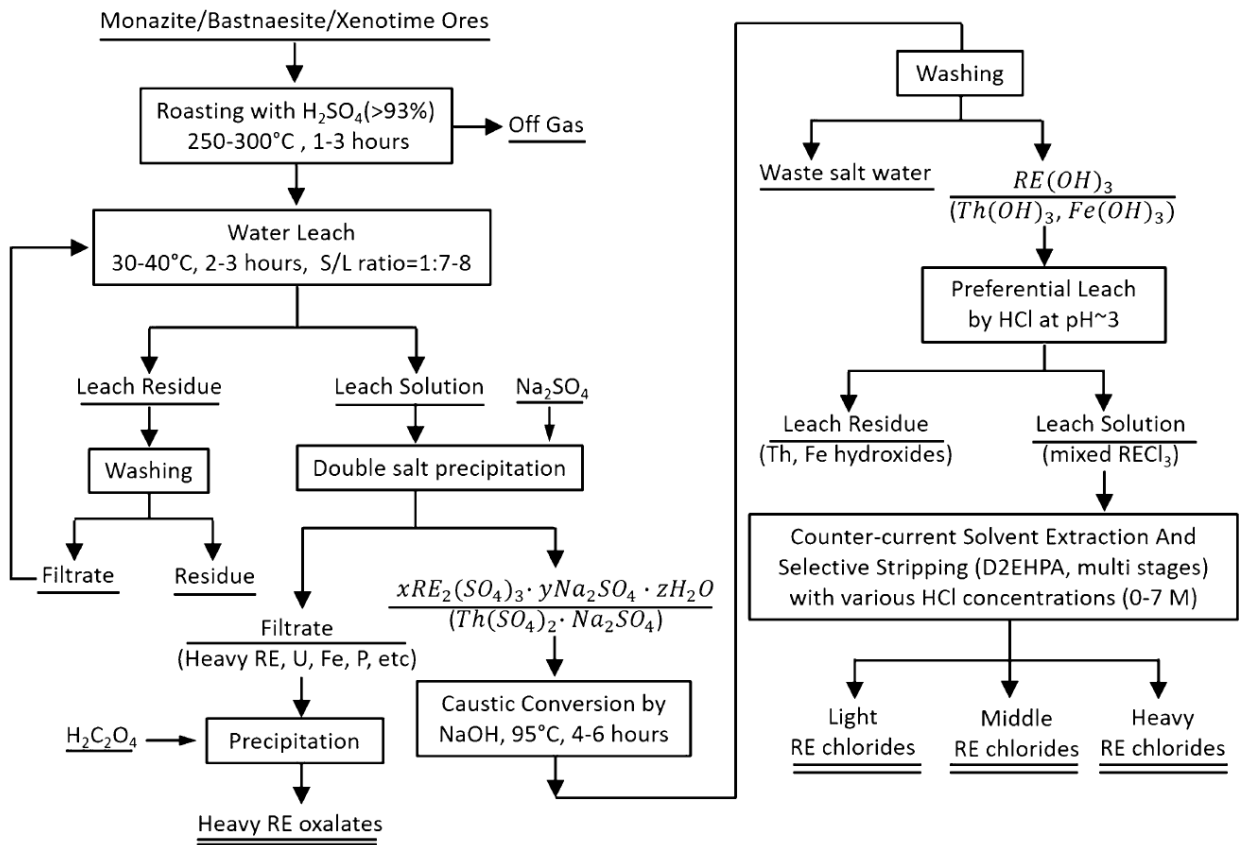
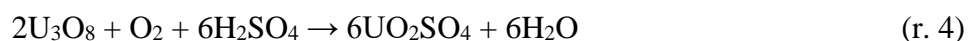
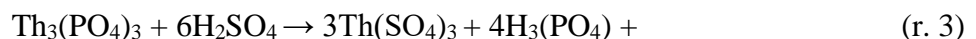


Figura 3.3. Diagrama de blocs del procés de separació de les menes Monazita, Bastnäsita i Xenotima amb àcid sulfúric 250-300 °C. [76]

Nota: en el diagrama anterior el terme RE (*rare earth*) correspon a l'abreviatura TRs emprada en aquest treball.

El procés que descriu la Figura 3.3 és el següent:

Primerament, es tracten les tres menes (minerals) amb àcid sulfúric (H_2SO_4 , >93 wt.%) en proporcions entre 1.7–2.0 g d'àcid per cada gram de mineral a una temperatura de 250–300 °C durant 1–3 h. En aquesta etapa es produeixen sulfats de terres rares ($TR_2(SO_4)_3$), de tori ($Th(SO_4)_2$) i d'urani (UO_2SO_4). També, vapor d'aigua (H_2O), àcid fosfòric ($H_3(PO_4)$), diòxid de carboni (CO_2) gas i fluorur d'hidrogen (HF) gas en les proporcions estequiomètriques marcades per les reaccions ((r. 1)–(r. 4)).



Seguidament, els productes es refreden i es barregen amb aigua a 30–40 °C durant 2–3 h en proporcions 7–8 g H₂O/g sòlid. La concentració de TRs es controla perquè sigui d'uns 60 g/L.

El residu de l'etapa de lixiviació es renta i l'aigua es filtra per poder recircular-la. D'altra banda, s'afegeixen sals de sulfat de sodi (NaSO₄) a la fase líquida per separar les TRs a partir de formar precipitats de sals dobles ($x\text{TR}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot y\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$). Paral·lelament, el 50–60% del tori precipita també en forma de sals dobles ($\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$). La resta (1–2 wt.% TRs, urani, ferro, etc.) es filtra. Posteriorment, es recuperen, amb àcid oxàlic (H₂C₂O₈), en forma d'oxalats (p.e.: Eu₂C₂O₄), les TRs filtrades.

La barreja de dobles sals es tracten amb excés de NaOH per convertir-les a hidròxids a 95°C durant 4–6 h. Tot seguit es renten amb aigua calenta (es produeix aigua salada com a residu) i les TRs es dissolen en una solució HCl a pH = 3–4 mentre que el Th i el Fe romanen en el residu.

Finalment, la solució àcida amb clorurs de TRs s'envia a l'etapa d'extracció on s'utilitza *Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid* (D2EHPA) per separar les TRs en funció del seu radi iònic (veure Taula 3.2) ja que la habilitat d'extracció del D2EHPA augmenta amb la disminució del radi atòmic. Els ions de les terres rares lleugeres (La, Ce, Pr i Nd) romanen en el refinat, en canvi, per retirar la fase orgànica de les TRs mig pesants i més pesants, calen múltiples etapes de separació (més de 10) amb HCl 2 M per a les TRs mig pesants i, també, més de 10 etapes de separació amb HCl 6–7 M per a les TRs més pesants. La fase orgànica restant és renta i es recircula en preparació per al següent cicle.

El clorur de terbi(III) s'extreu barrejat amb els clorurs de les TRs més pesants (Dy, Ho, Er, Yb, Lu) i el clorur d'europi(III) amb els clorurs de les TRs mig pesants (Sm i Gd), per tant, caldria afegir les etapes de processat que permeten obtenir les TRs de manera individualitzada. Existeixen diferents metodologies: cristallització fraccionada, precipitació, intercanvi iònic i extracció amb dissolvents [76]. En base a la bibliografia el procés més eficient per dur-ho a terme a escala industrial i assolir pureses elevades és l'extracció líquid–líquid multi etapa en contracorrent. [77]

3.3 Òptica

L'òptica és la branca de la física que estudia l'espectre electromagnètic dels fotons, la seva interacció amb la matèria i els instruments que permeten obtenir-ne informació. Contempla un abast molt més ampli del que es pretén instruir amb el present treball de manera que, si es desitja saber més al respecte, es proposa llegir el llibre *Optics* (5th ed.) d'Eugene Hecht publicat l'any 2017. [78]

El fotó és una partícula elemental (quantum) del camp electromagnètic. El seu comportament onacorpúscle l'explica actualment la mecànica quàntica ja que presenta propietats d'ambdós, és a dir, tant de les partícules com de les ones.

L'energia d'un fotó depèn únicament de la seva freqüència segons l'equació:

$$E = h \cdot f = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{eq. 1})$$

On:

$E \rightarrow$ energia (J)

$f \rightarrow$ freqüència (Hz) o, equivalentment, (s^{-1})

$\lambda \rightarrow$ longitud d'ona (m)

$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \rightarrow$ constant de Planck (J·s)

$c = 2.997 \cdot 10^8 \rightarrow$ velocitat de la llum al buit (m/s)

De l'equació anterior es dedueix que a major freqüència, major és l'energia del fotó augmentant així la seva capacitat de produir canvis en la matèria.

La totalitat del seu espectre electromagnètic es mostra a la Figura 3.4. Hi apareixen indicats també les fonts de generació a nivell microscòpic (nucli atòmic, salts d'electrons de capes interiors o exteriors, vibracions i rotacions dels enllaços químics, i espins del nucli o dels electrons), els aparells de detecció (comptadors de centelleig, càmeres de ionització, sensors fotoelèctrics, tubs fotomultiplicadors, ull humà, bolòmetres, termopiles, etc.) i els sistemes de generació artificial (làsers, sincrotrons, làmpades, objectes calents – radiació tèrmica, circuits electrònics, etc.) per a cada franja espectral (raigs gamma, raigs X, ultraviolat, visible, IR, ones de microones i ones de radio freqüència).

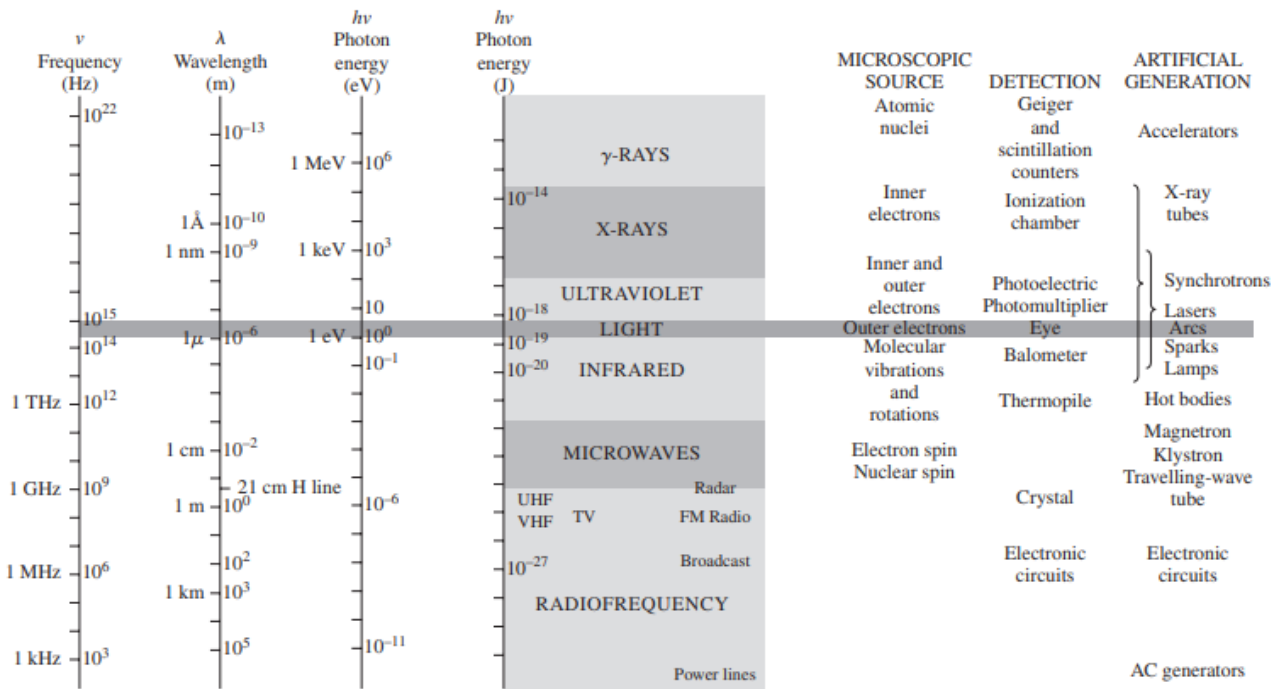


Figura 3.4. Espectre electromagnètic dels fotons. [78]

De tot l'espectre, on es farà més incís, és en les franges de l'ultraviolat (UV) i del visible (VIS). La raó és que són les ones d'aquests rangs les que alteren els electrons dels compostos produint transicions electròniques entre orbitals responsables del color dels PADs estudiats.

Un altre factor clau a tenir en compte és la irradiància d'un raig que es defineix com l'energia mitjana per unitat d'àrea i per unitat de temps. Per a un raig quasi-monocromàtic l'expressió matemàtica és:

$$I = \frac{\Phi \cdot h \cdot f_0}{A} = \frac{P}{A} \quad (\text{eq. 2})$$

On:

I → irradiància (W/m²)

Φ → flux d'electrons mitjà (nº fotons/s)

A → àrea de secció transversal (m²)

P → potència òptica del raig, anomenat també flux radiant (W)

f₀ → freqüència mitjana (s⁻¹)

h → ja vist a (eq. 1)

Amb l'(eq. 2) es poden determinar paràmetres importants per tal que la lluminària que es desitja fabricar irradiï suficientment a les longitud d'ona pertinents i d'aquesta manera assegurar una bona resposta del PAD. Altrament, si s'opta per comprar directament o comprovar l'efectivitat de les

fonts de llum de les que ja es disposa s'aconsella donar una ullada a la seva distribució espectral, es poden agafar com a referència les que apareixen a la Figura 3.5 i comparar-les amb l'espectre d'absorbància del cromòfor o fluoròfor emprat.

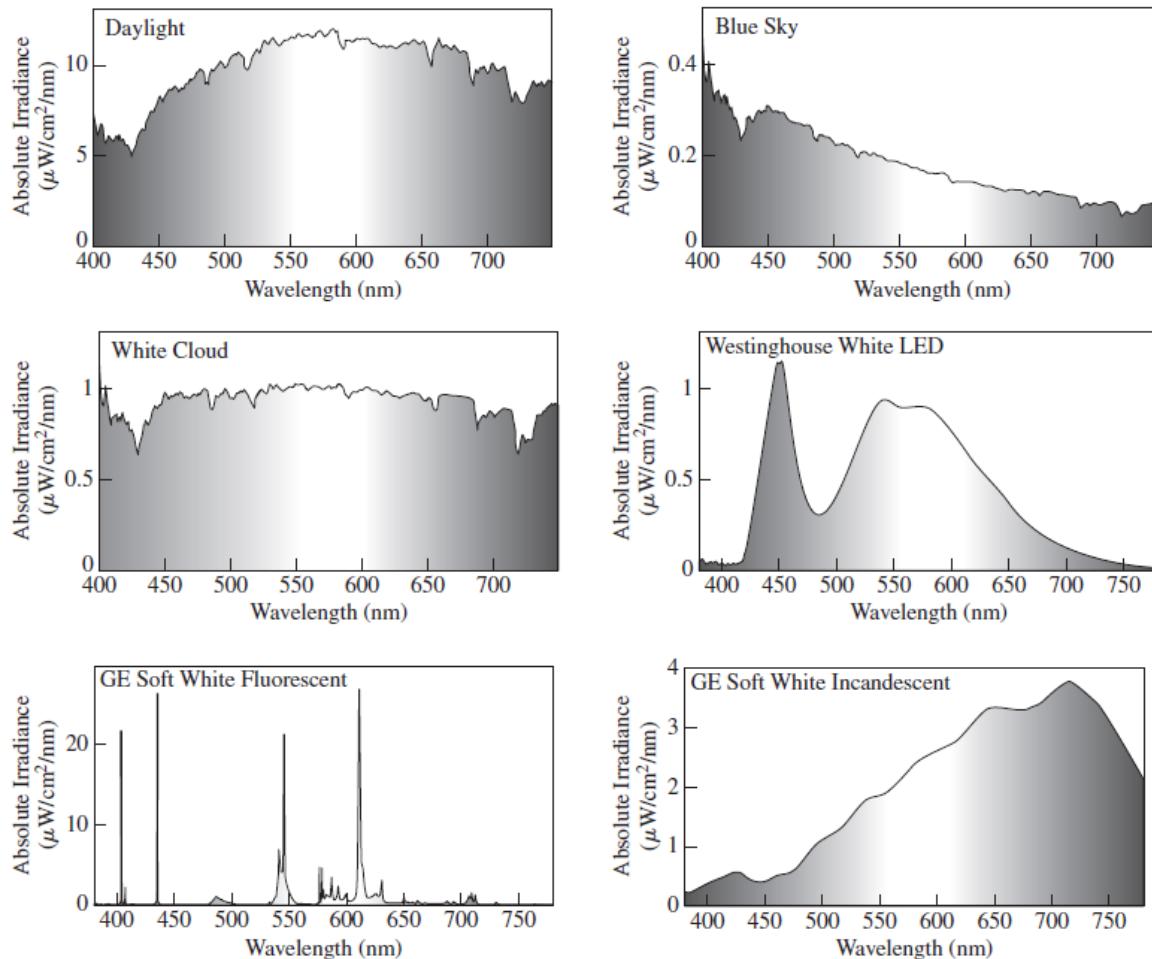


Figura 3.5. Irradiància respecte nombre d'ona per a diverses fonts lluminoses en el rang VIS. [78]

3.3.1 Cromisme: física i química de la llum

A finals del segle XVII Isaac Newton va esbrinar la relació entre la llum i el color. Des d'ençà s'ha anat experimentat per poder entendre la complexa ciència que hi ha darrere del color.

És ben conegut que tant els estímuls físics com químics poden produir canvis de color. K. Nassau l'any 1987 va aconseguir agrupar els que es coneixien fins al moment en cinc causants fonamentals:

- Vibracions i excitacions simples.
- Transicions que impliquen efectes de camp dels lligands.
- Transicions entre orbitals moleculars.
- Transicions que impliquen bandes d'energia.

- Geometries i física òptica.

Al mateix temps, es poden dividir en quinze subgrups, alguns dels quals són: incandescència, excitació de gasos, compostos orgànics, metalls de transició, semiconductors purs, refracció dispersiva... [79]. Ara bé, amb l'avenç de la ciència i la tecnologia s'han hagut de proposar noves maneres d'incloure els fenòmens fisicoquímics més recents involucrats en canvis de color i la generació i/o aprofitament de la llum. S'engloben sota el terme "cromisme", excloent la incandescència (radiació tèrmica). A fi de classificar-ne el màxim nombre possible s'ha elaborat el diagrama de la Figura 3.6; adaptat de la proposta de l'expert P. Bamfield després de la publicació de la 3a edició del seu llibre *Chromic Phenomena* l'any 2018. [80]

De tot el ventall de fenòmens relacionats amb la llum i els colors els que apliquen directament als sensors treballats són: metal·locromisme, concentratocromisme, cronocromisme, tints orgànics, fluorescència i reflexió.

Tanmateix, en funció del mecanisme d'interacció entre els fotons i el cromòfor o fluoròfor es poden distingir dos tipus de PADs:

1. Sensors colorimètrics: absorbeixen part de les longituds d'ona en el rang VIS i reflecteixen la resta. Comprenen tots els fenòmens anomenats abans, excepte la fluorescència. La base teòrica d'aquests sensors s'exposa a la secció 3.3.2.
2. Sensors fluorescents: absorbeixen part de les longituds d'ona en el rang UV i emeten fotons/ones en el rang VIS detectables a ull nu (colors). La base teòrica d'aquests sensors s'exposa a la secció 3.3.3.

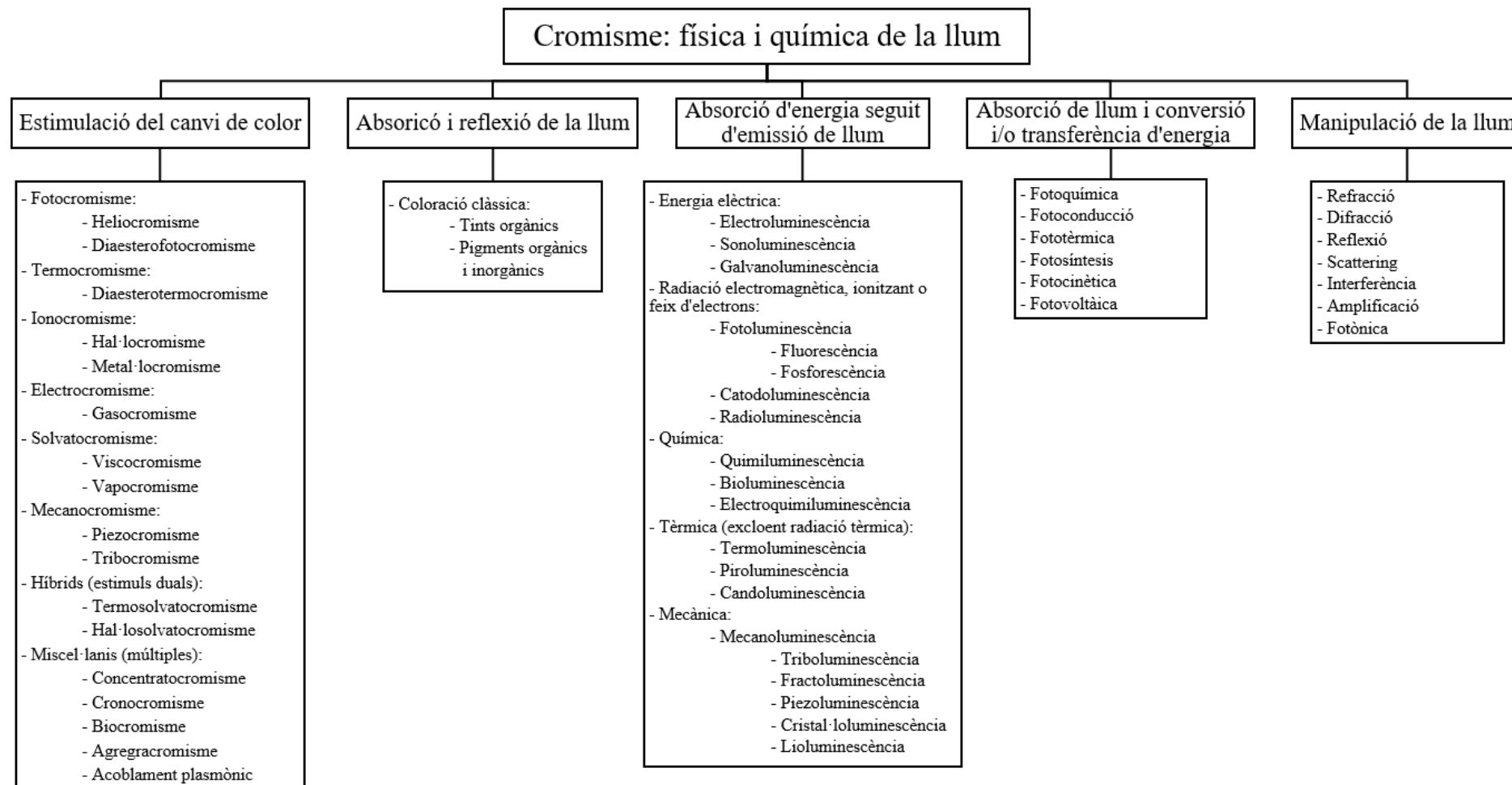


Figura 3.6. Classificació dels fenòmens coneguts que expliquen els canvis de color i la generació i/o aprofitament de la llum. [80]

Nota: alguns termes de la Figura 3.6 s'han ajustat directament de l'anglès perquè no s'ha trobat cap traducció vàlida a la versió online del DIEC. Per exemple, el sufix "cromisme" prové del mot anglès *chromism* que, de fet, tampoc té una definició consensuada però que es sol emprar en l'àmbit científic per descriure els processos que comporten canvis de color dels materials.

A tall d'exemple, es mostren un cas de piezocromisme (Figura 3.7) i una prova qualitativa realitzada al laboratori on s'observa el fenomen de solvatocromisme (Figura 3.8).

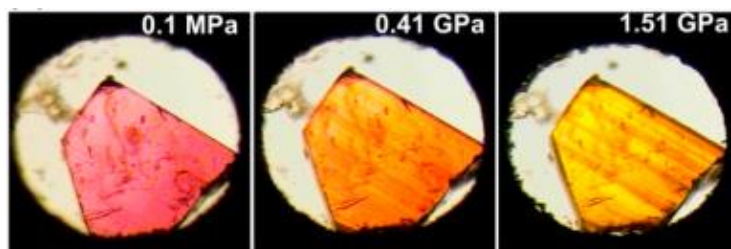


Figura 3.7. Piezocromisme d'un cristall mostrant una transformació de color rosat a groguenc en augmentar la pressió de compressió des de 0.1 MPa fins a 1.51 GPa. [81]

El que es pot observar a la Figura 3.7 és com un augment de pressió modifica el color que es reflecteix. Això es deu a l'increment de les interaccions entre els lligands presents en el cristall. A més de les aplicacions per monitoritzar pressions també pot ser útil com a interruptor de pressió operat amb fotodetectors. [81]

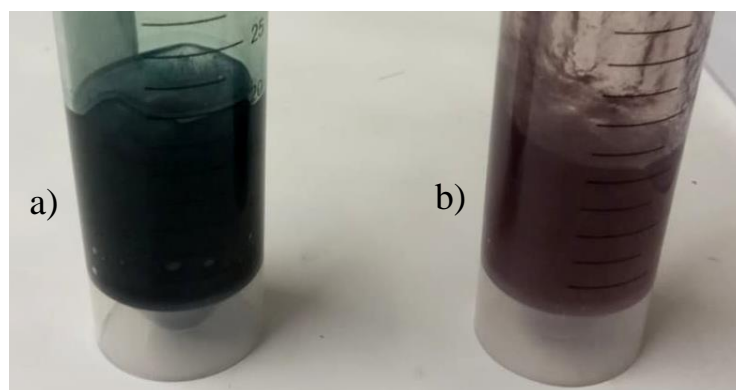


Figura 3.8. Solvatocromisme de la DTZ amb TO-CNFs. a) Cloroform com a dissolvent original, color verd fosc; b) Acetonitril com a dissolvent original, color granate.

El canvi de color de la Figura 3.8 es deu, a priori, a un canvi de polaritat dels dissolvents originals els quals modifiquen l'espectre d'absorció de la DTZ. La permitivitat relativa o també coneguda com a constant dielèctrica (ϵ_r) de l'acetonitril ($\epsilon_{rACN} = 36.64$ a 293.20 °K) és major que la del cloroform ($\epsilon_{rCLF} = 4.81$ a 293.15 °K), per tant, l'ACN és més polar que el CLF [41]. L'ACN es considera un dissolvent apròtic que podria acceptar protons (H^+) i conseqüentment desprotonar la

DTZ. Ara bé, la resposta de la DTZ en acetonitril irradiada amb llum natural també és de color verd, llavors el factor determinant final del canvi de color es deu al fet d'afegir CNFs les quals contenen aigua $\text{pH} \approx 7$. L'aigua és un dissolvent molt polar pròtic ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80$ a 293.15 °K) que podria retornar l'hidrogen a la DTZ, aquest cop creant un tautòmer amb propietats òptiques diferents. La DTZ pot formar fins a 6 tautòmers (Figura 3.9).

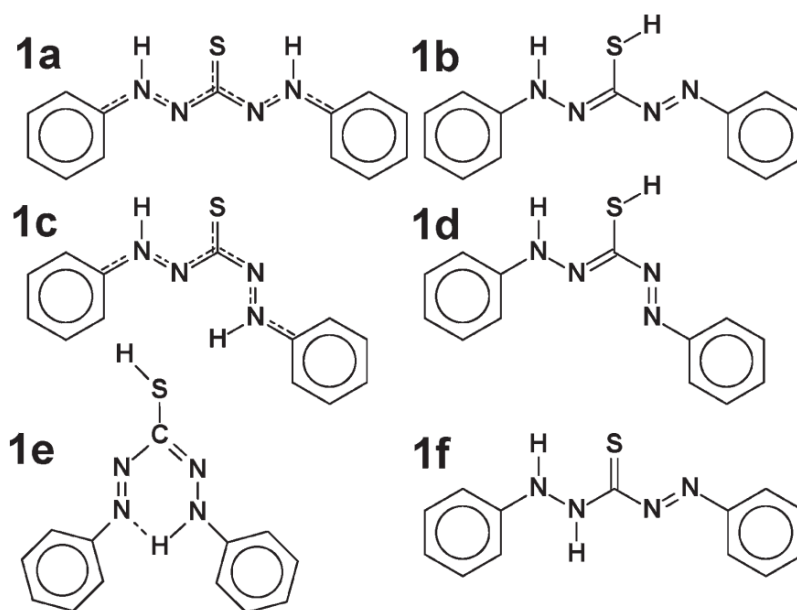


Figura 3.9. Tautòmers de la DTZ. El compost **1a** correspon a l'estructura cristal·lina de la DTZ. [82]

Per determinar quin compost predomina es podrien aplicar tècniques de computació quàntica com la teoria del funcional de la densitat per a cada medi però queda fora de l'abast d'aquest treball. A més a més, ja es disposa de dades bibliogràfiques que demostren que tant pel diclorometà ($\epsilon_r = 8.9$, apolar apròtic) com pel metanol ($\epsilon_r = 32.6$, polar pròtic) s'obtenen energies relatives similars. Aquest fet indica que tant si són apròtics com pròtics no contribueixen a l'estabilització de cap tautòmer en concret sent el compost **1a** (tiona) el predominant i l'**1b** (tiol) el segon més probable en base a les energies relatives publicades a la Taula 1 de l'article [82]. De fet a la Figura 3.11 s'aprecien dos pics confirmant que per a la majoria de dissolvents comuns, independent de la seva polaritat, conviuen ambdós formes tiol (pic a 440 nm) i tiona (pic a 600 nm). Per tant, es podria deure a altres factors com, per exemple, que l'aigua afavoreix una reacció de transferència del protó intramolecular en la posició N4 d'**1a** cap al S d'**1b** remouent així la forma tiona i deixant com a predominant el tautòmer tiol del sistema DTZ/CNFs/H₂O i ACT com a dissolvent inicial.

Nota: els valors de les diferents ϵ_r recentment mostrades es poden consultar a l'Annex B. S'acompanyen amb la d'altres líquids i dissolvents així com d'una extensió, a la última plana, amb

els punts normals d'ebullició i longituds d'ona de les que no s'hauria de baixar per evitar que l'absorció del dissolvent esdevingui excessiva en anàlisis colorimètrics. [41]

Són múltiples les aplicacions conegudes del solvatocromisme: caracterització de polímers, detecció de canvis de densitat local en fluids supercrítics, determinació de la dipolaritat-polaritzabilitat de micel·les, caracterització de les fases estacionaries en cromatografia, etc. [83]

3.3.2 Sensors colorimètrics

Tal com s'ha dit anteriorment, el principi de funcionament dels sensors colorimètrics és l'absorció de part de les longituds d'ona en el rang VIS. Els reactius encarregats del canvi de color (cromòfors) que s'han escollit per a realitzar els experiments són la ditizona (DTZ) i la 3,3',5,5'-tetrametilbenzidina (TMB) perquè les seves propietats metal·locròmiques ja han estat apilament estudiades per diversos autors/es. De fet una de les hipòtesis segures en les que es treballarà a la secció experimental contempla la detecció de mercuri en estat d'oxidació 2+ (Hg(II)) amb DTZ la qual ha estat publicada amb anterioritat a la realització d'aquest treball [31].

La DTZ és un compost orgànic que forma complexes amb múltiples metalls a través dels seus àtoms de sofre i nitrogen (Figura 3.10) segons la reacció $M^{n+} + n H_2Dz \rightarrow M(HDz)_n + nH^+$ en medi àcid ($H_2Dz = DTZ$). Proporciona una sensibilitat i selectivitat intrínseca cap als MPs. Per aquesta raó, es sol emprar en el camp de la química analítica per analitzar traces de MPs però també serveix com a mètode d'extracció i precipitació de MPs. La selectivitat de la reacció es pot millorar controlant el pH o bé emprant un agent emmascarant com el cianur, el tiocianat, el tiosulfat o l'àcid etilendiamintetraacètic (EDTA). La seva massa molar és 256.33 g/mol, la densitat 1.35 g/cm³, el punt de fusió 169 °C i presenta un color violeta-negre en estat sòlid [84]. És inestable a la llum, el calor i ambients oxidants, oxidant-se fàcilment a difeniltiocarbodiazona, fins i tot per l'oxigen de l'aire, la qual no reacciona amb els ions metàl·lics. Per aquest motiu, cal que les solucions de DTZ es preparin a diari i es conservin a la nevera. [85]

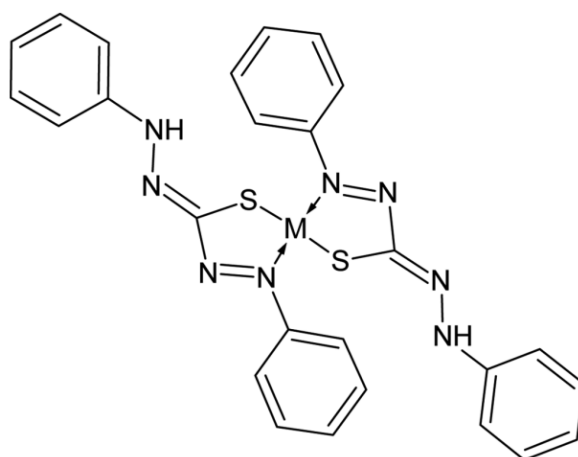


Figura 3.10. Complex de la DTZ amb MPs (representats amb una M a la il·lustració) a pH àcid. [86]

Els cromòfors de la molècula que provoquen el canvi de color són els dobles enllaços nitrogen–nitrogen ($R-N=N-R'$) anomenat grup azo que junt amb els anells aromàtics generen orbitals π deslocalitzats susceptibles de ser excitats amb l'energia de la llum VIS, és a dir, en absorbir longituds d'ona de l'espectre electromagnètic entre 400 i 780 nm es promouen transicions electròniques permeses entre els seus orbitals. Aquests passen a un estat electrònic superior per l'acció d'un fotó i retornen a l'estat fonamental per emissió de calor. Quan el metall pesant s'enllaça a la molècula (enllaç de coordinació) la càrrega dels N queda deslocalitzada respecte els anells aromàtics. Aquest fet condueix a un canvi en els nivells d'energia de la DTZ que provoca el canvi de color i dona lloc al fenomen del metal·locromisme.

Per a la majoria de dissolvents comuns, emprar-ne un o altre no repercuteix significativament en les bandes d'absorció de la DTZ (Figura 3.11). Ara bé, hi ha altres aspectes claus a tenir en compte a l'hora d'escollir el dissolvent més apropiat, com podrien ser: el preu, la disponibilitat, la procedència, la solubilitat del cromòfor en aquest... i, no menys important, si es tracta o no d'un dissolvent verd (*green solvent*).

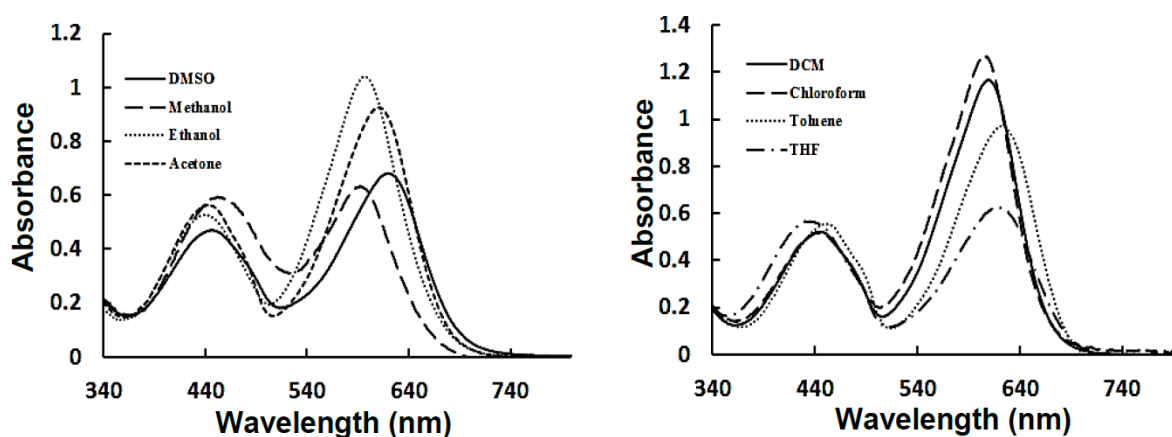


Figura 3.11. Bandes d'absorció de la DTZ ($3.24 \cdot 10^{-5}$ M) en diversos dissolvents amb $\epsilon_r > 20$ al gràfic de l'esquerra i $\epsilon_r < 20$ al gràfic de la dreta. [84]

El dissolvent per excel·lència que s'utilitza a escala laboratori per dissoldre la DTZ és el CLF degut a l'elevada solubilitat que li atorga (Taula 3.4). Tot i així, es considera una substància altament perillosa per a la salut i el medi ambient [87]. A més a més, si es compara amb l'etanol, el qual s'ha escollit per operar amb la DTZ i la TMB ja que aquest sí està catalogat com a dissolvent verd, és força més car (117.00 €/L respecte 29.25 €/L, 4 vegades més car, agafant com a referència el mateix proveïdor: [enllaç](#), [enllaç](#)).

Taula 3.4. Solubilitat de la DTZ en diferents dissolvents orgànics i aigua. [84]

Dissolvent	Solubilitat (g/L)			
	0 °C	20 °C	30 °C	35 °C
Aigua (pH>7) [88]	-	20	-	-
Cloroform	13.7	16.9	20.3	19.0
Diclorometà	-	-	12.6	-
Benzè	-	1.24	4.24	-
Acetonitril	-	1.0	-	-
Toluè	0.35	0.95	-	1.87
Acetona	-	0.93	-	-
Dietilèter	-	0.4	-	-
Etanol	-	0.3	-	-
n-Hexà	-	0.04	-	-
Aigua (pH<7)	-	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-

Adicionalment, es poden substituir els dissolvents organoclorats per l'ús de surfactants. Un surfactant o tensioactiu és una molècula amfifílica, és a dir, conté un grup polar (grup hidrofílic) i

un grup no polar (grup hidrofòbic). Segons la naturalesa del grup hidrofílic i la seva ionització en medi aquós els surfactants poden ser classificats com: aniònics (el grup hidrofílic produeix una càrrega negativa), catiònic (el grup hidrofílic produeix una càrrega positiva), zwitterions (ambdós càrregues positiva i negativa poden estar presents en el grup hidrofílic) i no iònics (el grup hidrofílic no produeix càrrega iònica aparent). En solucions molt diluïdes les molècules del surfactant existeixen com a monòmers, però quan la seva concentració excedeix un mínim, anomenat concentració micel·lar crítica (CMC), s'associen espontàniament per formar agregats moleculars (micel·les). [88]

Les micel·les tenen un diàmetre que va dels 3–6 nm de manera que les propietats macroscòpiques de les seves solucions s'aproximen a les d'una solució homogènia, així aquestes no es poden filtrar mitjançant els mètodes convencionals. Poden ser de diferents tipus en funció del medi. En medi aquós les micel·les tenen el grup polar orientat a la fase aquosa i el grup hidrofòbic a l'interior formant les micel·les normals. En medi no aquós la orientació és a la inversa formant les micel·les reverses (Figura 3.12). [88]

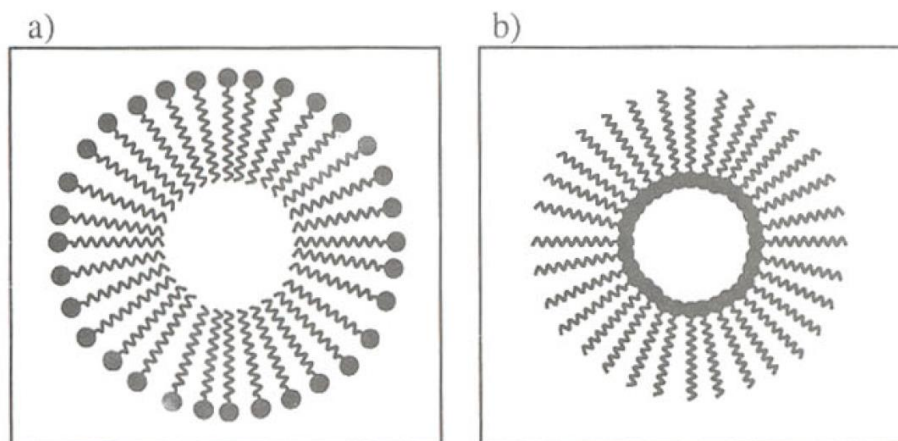


Figura 3.12. Representació esquemàtica dels dos tipus de micel·les.
 a) Micel·la normal b) Micel·la inversa. [88]

En el cas d'un surfactant dissolt en dissolucions aquoses, el grup hidrofòbic distorsiona l'estructura de l'aigua per ruptura d'enllaços d'hidrogen. Com a resultat, algunes de les molècules del surfactant són expulsades a les interfases del sistema amb els seus grups hidròfobics orientats de manera que el contacte amb les molècules d'aigua sigui mínima (d'aquí la forma circular representada a la Figura 3.12; en 3D seria esfèrica); la superfície de l'aigua es cobreix amb una sola capa de surfactant i els grups hidròfobs s'orienten als compostos de DTZ. Les molècules de DTZ s'adsorbeixen en el costat hidrofòbic del surfactant disminuint l'àrea de contacte entre les dues fases immiscibles.

El surfactant amb el que s'ha realitzat una prova qualitativa en solució al laboratori és el CTAB. Es tracta d'un surfactant catiònic molt emprat a la indústria dels detergents. La seva CMC en aigua es pot mesurar per conductimetria (0.9 mM en aigua destil·lada [89]) podent ser reduïda amb altres compostos com per exemple el clorur de sodi [89] o sulfats de sodi o magnesi [90]. L'estructura química del CTAB juntament amb una representació esquemàtica típica de les zones hidrofòbiques i hidrofíliques es mostra a la Figura 3.13.

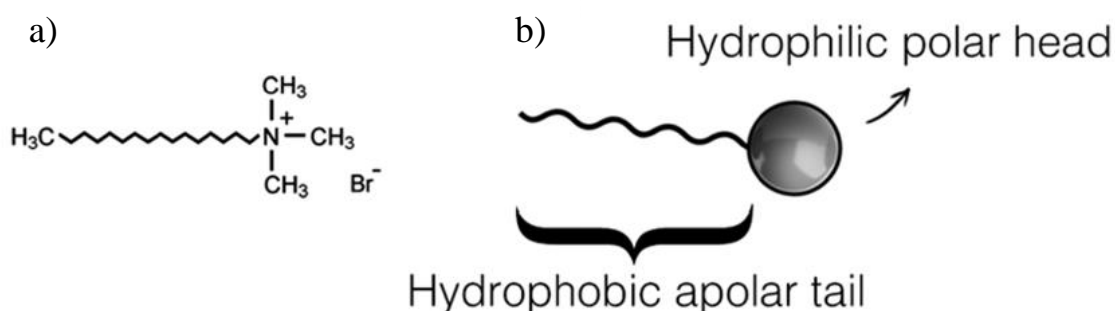


Figura 3.13. Fórmula estructural del CTAB (a) i representació esquemàtica de la mateixa molècula habitual identificant les regions polars (*hydrophilic polar head*) i apolars (*hydrophobic apolar tail*) (b)). [91]

Tal com s'ha comentat anteriorment, l'inconvenient més rellevant que comporta fer servir DTZ és la seva inestabilitat en ambients oxidants:

“The preparation and storage of dithizone solutions has been a well known problem since the introduction of the reagent for trace analysis” [92]

En solució alcalina $5 \cdot 10^{-4}$ M l'absorbància del pic a 600 nm passa de 0.60 a 0.05 en 21 h.

Dels *oxygen scavengers* (compostos absorbidors d'oxigen) possibles com el ferro o els basats en sulfits, l'àcid ascòrbic (AA, vitamina C) és el més atractiu. És econòmic però la seva incorporació física comporta que després serà eluït per l'aigua en realitzar una prova d'immersió. Una manera d'evitar-ho consisteix en crear un *crosslinking* (reticulació) entre cel·lulosa i AA mitjançant una molècula amb múltiples grups reactius -OH. L'àcid cítric compleix amb aquesta condició i en estat sòlid l'esterificació és ràpida. De tota manera, al llarg de 21 h, l'AA s'oxida inevitablement a 80 °C si no s'utilitza atmosfera de N₂ i/o es porta l'O₂ dissolt a zero mitjançant l'adició continua de sulfat [93]. Una altra opció és fer-ho en aigua amb CNFs, tenint en compte que la reacció requereix bastant de temps a alta temperatura. També, es pot utilitzar MBAm com agent reticulant a temperatura ambient segons el mètode de Geng (cel·lulosa-MBAm-cel·lulosa) [94] o amb CNFs i GA [95]. La

degradació de l'AA es pot detectar amb l'aparició d'un color groguenc-vermellós en la solució perquè els productes de la descomposició absorbeixen certa llum blava.

Per altra banda es considerarà la TMB, que es torna blava per oxidació i n'hi ha prou amb una quantitat molt petita per obtenir una detecció ràpida. Estableix una reacció redox amb ions d'alt potencial de reducció (p.e.: Hg(II)), però també el Fe(III) molt més biocompatible. En aquest cas, el repte consisteix en trobar la manera que aquesta redox sigui selectiva cap als metalls perillosos. La seva massa molar és 240.34 g/mol, el punt de fusió es troba entre 168–171 °C i es presenta com un sòlid de color blanc. Es degrada amb l'exposició a la llum solar i a llums fluorescents. [96]

Un possible mecanisme de reacció de l'oxidació de TMB (oxTMB) emprant Fe(III) com a catalitzador és el que es mostra a la Figura 3.14 proposat per Zhang i Du en solució a pH 3.5. [97]

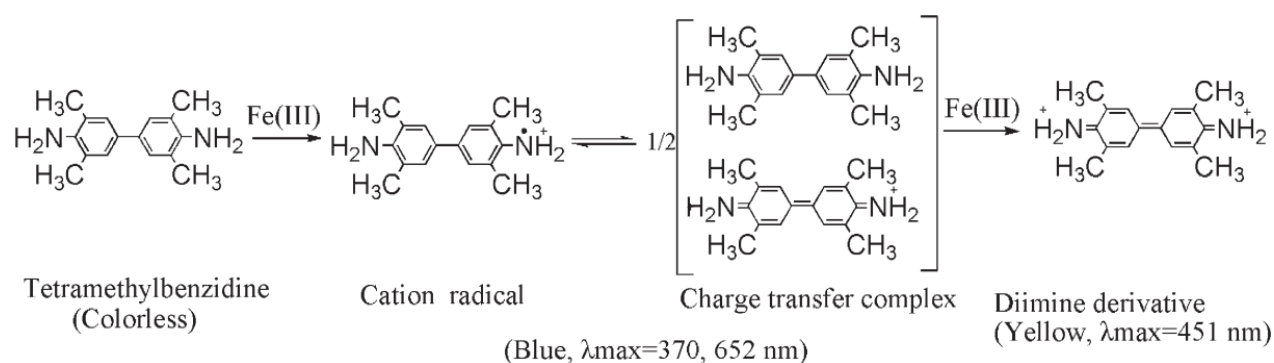


Figura 3.14. Esquema de reacció per a la formació d'oxTMB en presència de Fe(III) i les bandes d'absorció màximes (λ_{max}). [97]

Els investigadors van detectar que per a proporcions superiors a 1:1 mol/mol de Fe(III)/TMB l'absorbància dequia lleugerament arran de la desestructuració del complex blau cap al producte groguenc *diimine derivative*.

Per preparar la TMB es farà servir etanol pels mateixos motius exposats en la preparació de la DTZ. Addicionalment, es provarà de dissoldre amb HCl a 35–40 °C per un costat i afegint H₂O₂ a l'analit per un altre (TMB dissolta en etanol), amb l'objectiu d'analitzar la possible selectivitat envers altres MPs diferents del Fe(III). Es coneix que la TMB és soluble en etanol i insoluble en aigua però no s'ha identificat cap dada quantitativa en bibliografia. Pel que fa a la TMB·2HCl és soluble en aigua (2 mg/mL, 6 mM), DMSO (6 mg/mL, 19 mM) i insoluble en etanol segons la fitxa tècnica que s'adjunta a l'Annex C.

3.3.3 Luminescència - sensors fluorescents

La luminescència és l'emissió espontània de radiació d'elements elèctricament (o vibracionalment) excitats que es trobin en equilibri tèrmic amb el seu entorn a temperatura ambient. N'hi ha de

diferents tipus en funció del mètode d'excitació, tal com s'ha vist a la Figura 3.6: quimioluminescència, electroluminescència, radioluminescència... la que aplica als PADs estudiats és la fotoluminescència, concretament, la fluorescència dels lantànids europi(III) i terbi(III).

La fluorescència consisteix en l'emissió de fotons (o radiació) a causa de la transició dels electrons de l'estat de major energia ($S_{1,2,3,\text{etc.}}$, *singlet excited state*) al de menor energia (S_0 , *ground-state*) en temps de vida curts (típicament 1–30 ns). Per aconseguir portar els electrons als estats excitats cal una prèvia irradiació de longituds d'ona inferiors (usualment llum UV) a les que després s'emetran en tornar a l'estat de relaxació (llum VIS principalment); això es deu al procés anomenat *Stokes Shift*. La fluorescència *Stokes* justifica que la diferència entre les longituds d'ona absorbides i emeses succeeix per la inevitable energia despesa durant la relaxació vibracional.

El motiu pel qual alguns ions trivalents de lantànids exhibeixen una fluorescència destacable s'atribueix a la regla de Laporte. Les transicions dels electrons en els orbitals f-f es diu que són línies prohibides (*Laporte-forbiden*) i donen lloc a emissions llargues d'uns micro-milisegons de durada característiques dels lantànids. Ara bé, els electrons dels orbitals 5s i 5p produeixen efecte pantalla sobre electrons dels orbitals 4f, el que es tradueix en bandes d'absorció-emissió estretes (*narrow bands*). Alhora, les bandes d'absorció tenen coeficients d'absorció molars baixos (ϵ , $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ segons la llei de Beer-Lambert) provocant luminescències febles. Llavors, el que es sol fer és unir-los a lligands que s'encarreguen d'absorbir l'energia radiant i transferir-la al ió trivalent per a una excitació del lantànid eficient (cromòfors antena). [98]

El mecanisme de transferència d'energia entre el lligand i el Ln(III) es pot representar en el diagrama de Jablonski (Figura 3.15).

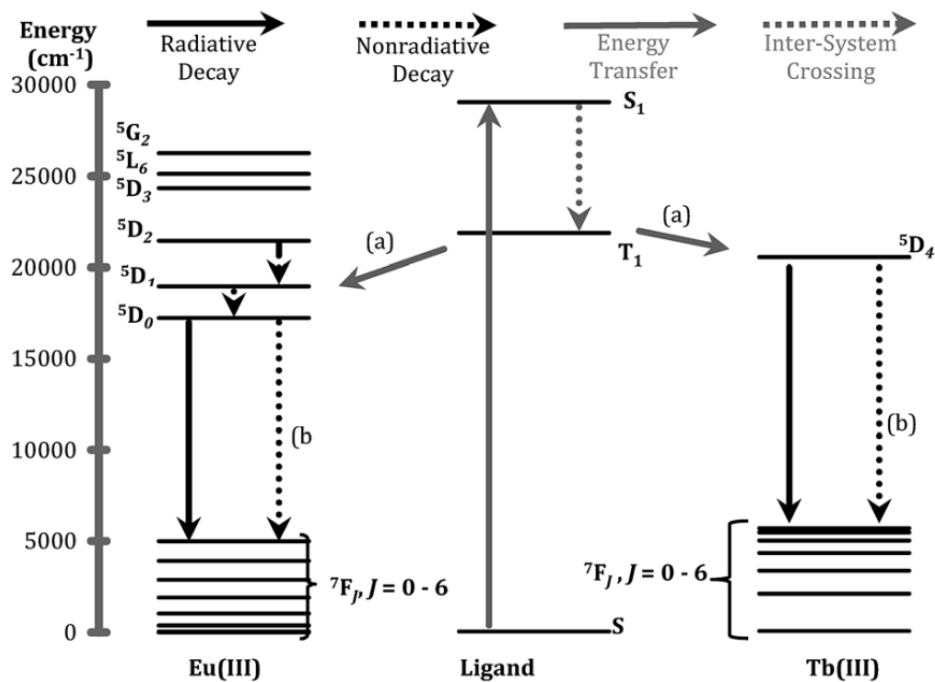


Figura 3.15. Diagrama de Jablonski del mecanisme d'absorció-transferència-emissió d'energia dels sistemes Ln(III)-ligand. a) Transferència d'energia entre el lligand i el Ln(III); b) Relaxació no radiativa. [99]

Nota: la unitat cm^{-1} és l'energia referida a un fotó amb longitud d'ona d'1 cm. Aplicant (eq. 1) la conversió a les unitats del SI resulta: $1 \text{ cm}^{-1} = 1.986 \cdot 10^{-23} \text{ J}$. De tota manera, les energies no tenen per què ser exactament les que apareixen al diagrama anterior ja que depèn del lligand utilitzat, entre altres factors.

El diagrama de la Figura 3.15 consta de les etapes següents, per ordre:

1. *Absorbance & energy transfer*: excitació de compost antena des de l'estat de repòs (S_0) fins a un estat de major energia ($S_1, S_2, S_3...$ etc.).
2. *Inter-System Crossing*: possible relaxació interna no radiativa des de l'estat S_n fins a l'estat S_1 , seguit de l'encreuament intersistema (ISC, *intersystem crossing*) fins al nivell energètic triplet (T_1).
3. *Energy transfer*: transferència d'energia des de l'estat T_1 del lligand fins als nivells D_n dels lantànids gràcies a les forces intermoleculares.
4. *Radiative decay – nonradiative decay*: relaxació des dels estats D_n fins als F_n dels lantànids. Si s'ha optimitzat correctament pot emetre fluorescència (el nivell T_1 ha de ser superior al D_n abans de l'emissió del fotó), altrament, no ocorrerà o serà imperceptible.

Les emissions més destacables de l'Eu(III) són provocades per les transicions $^5D_0 \rightarrow ^7F_n$ i emeten en un rang 579–617 nm sent 615 nm la més intensa (color vermell) corresponent a la transició $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. En el cas del Tb(III) les transicions es donen entre els nivells $^5D_4 \rightarrow ^7F_n$, emetent en un rang 489–612 nm sent 545 nm la més intensa (color verd) corresponent a la transició $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$.

La finalitat última de les tires luminescents és que la seva fluorescència es redueixi amb la presència dels MPs: Ni(II), Cr(III) i Cu(II). En anglès aquest procés se'l coneix com a *quenching*.

El lligant que es farà servir pels lantànids europi i terbi és la 1,10-fenantrolina que juntament amb les nanofibres de cel·lulosa oxidades amb el catalitzador TEMPO (TO-CNFs) formen hipotèticament el quelat representat a la Figura 3.16.

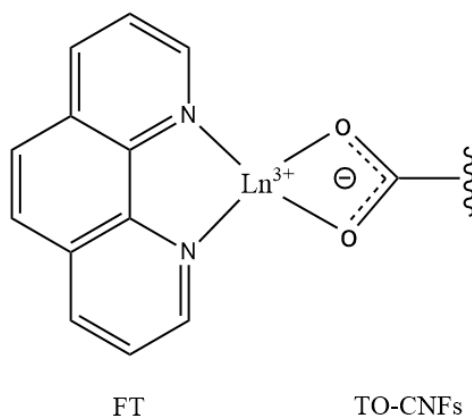


Figura 3.16. Representació del quelat FT+Ln(III)+TO-CNFs.

Altres aglutinants que podrien ser avaluats com alternatives a les nanofibres de cel·lulosa són compostos que tinguin grups funcionals que puguin quelar cations (carboxilat, sulfonat, amina...) i que al mateix temps no siguin solubles en aigua. Per exemple, el quitosà no gaire desacetilat (55–70%) o la goma aràbiga. El repte consisteix en el fet que aquests grups són, precisament, hidrofílics. També cal considerar altres polisacàrids com els alginats o les pectines que, tot i ser solubles en aigua, el complex amb ions trivalents podria no ser-ho.

3.3.4 Colorimetria

La colorimetria és la ciència que estudia la mesura del color de manera objectiva, és a dir, atribuint valors numèrics als colors per evitar emprar respostes subjectives de l'estil: “or brillant”, “violeta fosc”, “blau cel”... en l'àmbit professional. [100]

Tres factors contribueixen a la percepció del color d'un objecte: la naturalesa de la font lluminosa, les propietats òptiques de l'objecte en si mateix i la resposta de l'ull humà (Figura 3.17). La intensitat

de llum que rep l'observador ($I(\lambda)$) es pot caracteritzar per la distribució espectral de potència de la font ($S(\lambda)$) i la reflexió dels raigs incidents ($R(\lambda)$).

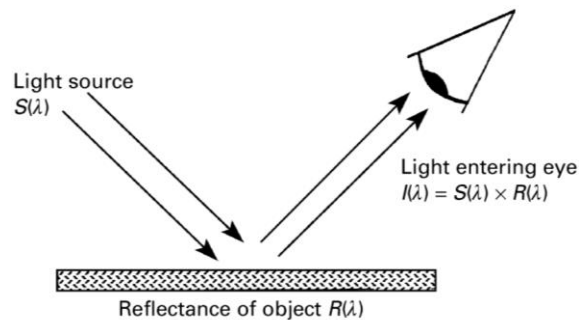


Figura 3.17. Representació esquemàtica simple de com arriba el color a l'observador. [100]

L'espai de color que es feia servir originàriament per determinar els valors numèrics dels colors era el RGB. Es tracta d'un model de color additiu dels colors primaris vermell, verd i blau de la llum VIS que es combinen per crear una àmplia gamma de colors. Utilitzar-lo comporta una sèrie d'inconvenients, com és el cas de la coordenada R (vermell) que per un cert rang de longituds d'ona és negativa. Dit d'una altra manera, no tots els colors poden ser creats a partir de la unió simple dels tres colors primaris, segons els experiments de J. Guild i W.D. Wright dels anys vint (Figura 3.18).

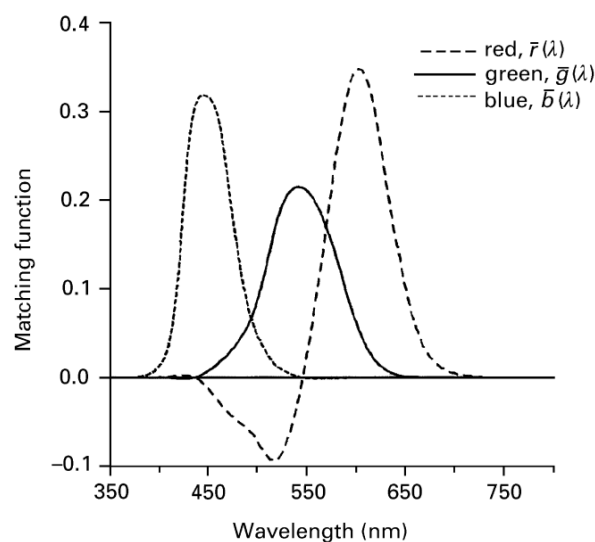


Figura 3.18. Resultats dels experiments de Guild i Wright als anys 1920. [100]

Per aquesta raó la CIE l'any 1931 va formalitzar i recomanar emprar el sistema XYZ en el qual s'elimina la manca del sistema RGB. Els valors X, Y i Z es poden calcular a partir del sistema RGB antic fent ús de l'operació matricial (eq. 3).

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.4887180 & 0.3106803 & 0.2006017 \\ 0.1762044 & 0.8129847 & 0.0108109 \\ 0.0000000 & 0.0102048 & 0.9897952 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_E \\ G_E \\ B_E \end{bmatrix} \quad (\text{eq. 3})$$

Ara bé, l'any 1996, Hewlett-Packard i Microsoft Corporation van crear l'espai de color estàndard sRGB; que és el que utilitzen la majoria de dispositius electrònics actuals (pantalles, impressores, programes informàtics, pàgines web...) [101]. A més, el programa que s'ha emprat (ImageJ) per convertir els colors a coordenades treballa en aquest espai de manera predeterminada. Conseqüentment, és el que es farà servir per quantificar els assaigs colorimètrics passant-los posteriorment al sistema XYZ mitjançant l'operació matricial que segueix:

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.4124564 & 0.3575761 & 0.1804375 \\ 0.2126729 & 0.7151522 & 0.0721750 \\ 0.0193339 & 0.1191920 & 0.9503041 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_{65} \\ G_{65} \\ B_{65} \end{bmatrix} \quad (\text{eq. 4})$$

Notes:

- En les (eq. 3) i (eq. 4) els sufixos E i 65 respectivament denoten el blanc de referència de l'espai de color en concret.
- Cal normalitzar les coordenades en el rang [0–1] abans d'aplicar les matrius.
- Les matrius s'han obtingut de la font [102] a la qual es pot accedir si es requereixen les matrius de canvi entre altres espais de color i/o les matrius transposades.

La importància de presentar els resultats en el sistema XYZ rau en el fet que aquest proporciona un llenguatge comú entre els diferents espais. Alhora, les imatges s'haurien de guardar en format DNG per evitar perdre informació. [103]

3.3.5 Sistemes de detecció òptics

Es poden aplicar diversos detectors per a la determinació òptica dels resultats. El més senzill i menys car mètode que no requereix cap equip addicional és la detecció a ull nu, però pot ser influenciat per la percepció visual de les persones i/o les condicions de llum del moment. Aquest mètode s'ha d'utilitzar amb etiquetes de color que podrien anar incorporades al mateix dispositiu.

Un altre dispositiu comú és un escàner d'oficina, que proporciona alta resolució i garanteix l'enfocament de la imatge digitalitzada. A més, la intensitat de color de la imatge no es veu afectada per les condicions d'il·luminació exteriors. Els escàners poden ser portàtils (p.e.: escàners de bolígraf) i pot ser utilitzat per personal no qualificat. Una càmera digital també es pot emprar com a sistema de detecció amb balanç de blancs automàtic, evitant aplicar filtres o altres funcions especials que el dispositiu puguin incorporar, és a dir, intentant que la imatge sigui el màxim de natural

possible (propera a la realitat). Una mancança és que no pot centrar-se en objectes massa propers (distància mínima de 20 cm aproximadament).

Una altra opció són les càmeres de mòbil. Val la pena mencionar que el 78% de la població mundial tenia un telèfon mòbil el 2020 [104]. Permeten també incorporar programari informàtic per tal que es presentin directament els resultats en pantalla o bé, es podrien enviar a un especialista per un anàlisi més detallat. També poden incloure flaixos i il·luminació integrades, modificables en funció de les condicions de lluminositat del moment i de l'absorció del cromòfor requerida.

Existeixen equips més sofisticats com ara lectors de microplaques, tubs fotomultiplicadors i sistemes de documentació en gel però són bastant cars, no gaire populars ni tampoc compatibles amb els sensors basats en paper més simples. [105]

L'inconvenient més destacable de fer servir dispositius electrònics és que els filtres que incorporen solen modificar els colors reals i els resultats analítics acostumen a variar en funció de l'aparell utilitzat; és més, la resposta d'un mateix aparell canvia amb el pas del temps. Com que són l'instrument de mesura per al calibrat dels PADs haurien de passar un control periòdic i permetre eliminar la funció *gamma correction* per a una millor reproductibilitat del mètode. Malauradament, en algunes ocasions, les càmeres fotogràfiques, escàners, càmeres de mòbil, etc. poden aplicar corbes de resposta pròpies del fabricant. A més a més, convé saber, anticipadament, que la quantificació de les concentracions com a mesura indirecta de la llum reflectida es desvia de la llei de Beer-Lambert a causa de les interaccions entre el cromòfor i el substrat de paper, per tant, no és aplicable. [106]

3.4 Cel·lulosa

La cel·lulosa ($C_6H_{10}O_5$)_n és el compost orgànic més abundant a la terra que aporta propietats excel·lents al paper: biodegradabilitat, biocompatibilitat, renovabilitat, insolubilitat en dissolvents orgànics comuns i en aigua, cristal·linitat elevada, flexibilitat, lleugeresa, resistència, absorbància, capil·laritat, porositat, elevada superfície específica... entre d'altres. A més la inversió inicial i el preu de compra en comparació amb altres materials que es solen emprar com a substrats (vidre, silicona, PDMS...) és menor, afavorint així un ràpid desenvolupament i una ràpida introducció al mercat, tant en la comunitat científica com en situacions de la vida quotidiana. [105]

És un polisacàrid lineal format per monòmers de glucosa, en conformació de anhidroglucopiranososa (Figura 3.19), unides entre si per enllaços β -1,4-glicosídics, un tipus particular d'enllaços acetal (*acetal linkage*). [107]

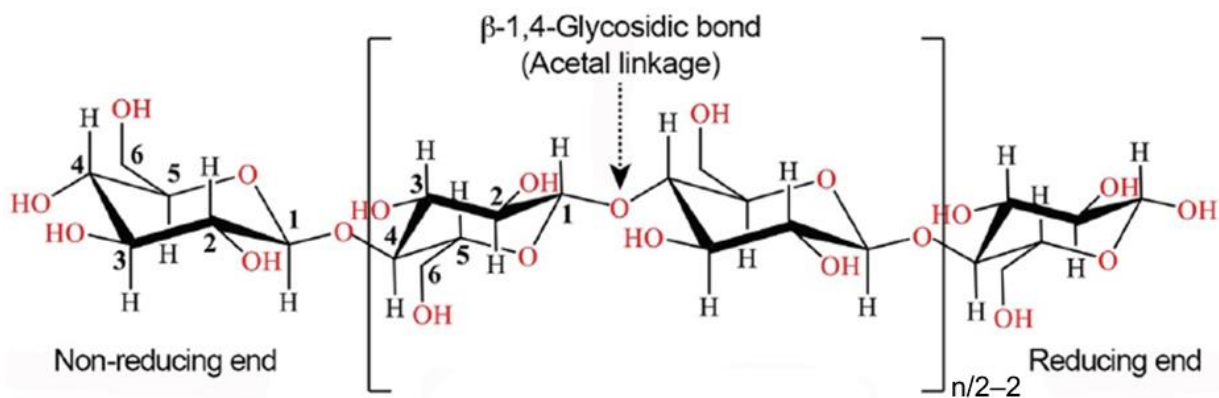


Figura 3.19. Estructura molecular de la cel·lulosa. Adaptat de [107], corregint algunes imprecisions.

La variable “n” de la Figura 3.19 indica el grau de polimerització (DP, *degree of polymerization*). Varia en funció de la font i dels pretractaments químics-físics que s’han utilitzat per aïllar-la de la resta de components, principalment lignina i hemicel·lulosa. Conseqüentment també varien la longitud i la massa molecular del polímer.

Els tres grups hidroxils formen ponts d’hidrogen forts i conformen un estructura jeràrquica amb una elevada cohesió. L’existència d’aquests enllaços provoquen que les cadenes de polímers siguin rígides i resistentes, donant lloc a moltes de les propietats físiques esmentades anteriorment, inclosa la seva viscositat en solució i la seva tendència a formar filaments. Això sí, cal tenir en consideració que hi intervenen altres interaccions intramoleculares com els ponts d’hidrogen C-H...O. [108]

La forma natural se l’anomena cel·lulosa I o nativa, que és la més abundant (Figura 3.20). En funció de la ubicació dels enllaços d’hidrogen, entre i dins de les cadenes, es poden arribar a distingir fins a 3 grups més (cel·lulosa II, III i IV). [109]

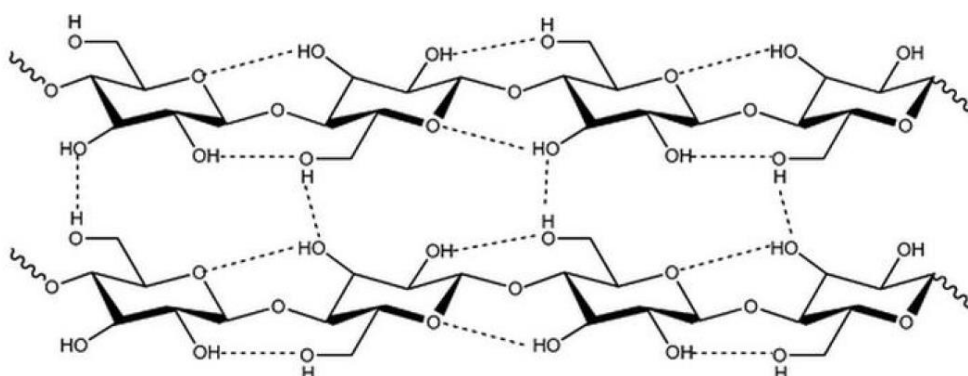


Figura 3.20. Xarxa de ponts d’hidrogen en la cel·lulosa nativa (tipus I). [110]

Es pot obtenir de diverses fonts: [111]

- Matèria primera: fusta d'eucaliptus, pi, avet...; fibres naturals com cotó, lli, cànem, bambo...; o altres fonts naturals com algues, fongs, bacteris...
- Residus no processats: tiges de cotó, tabac...; palla de blat, blat de moro, ordi, arròs...; escorça d'arbres; etc.
- Residus processats: residus de té; papers de diari; bagàs de canya de sucre, olives...; etc.

3.4.1 Substrat: fibres de cotó

El substrat que s'ha fet servir en aquest treball és de cel·lulosa pura produïda a partir de fibres de cotó d'alta qualitat, sense additius. El fabricant és Schleicher & Schuell® que el novembre de l'any 2004 va passar a formar part de Whatman®. Les dimensions són 46×57 cm i 0.4 mm de gruix amb referència nº 10426693 i categoria GB002. No s'ha trobat cap venedor oficial que ofereixi aquest producte en concret per internet perquè les cartolines mencionades s'han reaprofitat d'un treball antic i probablement han sigut reemplaçades pels nous models (p.e.: GB003, GB004 i GB005) o directament s'han retirat del mercat per motius desconeguts.

Les úniques propietats que s'han determinat per aquest paper en concret, a més de les dimensions, són: gramatge, gruix, densitat, porositat, rugositat, índex d'esquinçament i resistència al pas del corrent elèctric (amb i sense recobriment). Seran comentades i avaluades a la secció experimental (secció 4.4.9).

Com que es tracta d'un producte que es fa servir molt en cromatografia és d'esperar que la capil·laritat jugui un paper important en els resultats dels assaigs analítics. Hi ha diverses maneres d'evitar-la; per exemple, afegint material hidrofòbic a les fibres per barrar el pas de l'aigua. De tota manera, no s'examinaran amb detall ja que queda fora de l'abast establert inicialment. Simplement es farà un petit incís sobre aquest fenomen a l'apartat 3.4.2 Sorció i capil·laritat.

Alternativament, si en recerques futures es determinés que el paper emprat és un bon candidat per seguir investigant en aquesta direcció, es proposa adquirir el paquet de 100 cartolines de grau GB003 del catàleg adjunt (Annex D, ref. núm. 3030–917, pàg. 185 del document); s'ha de demanar pressupost al venedor (**enllaç**). Cal tenir en consideració que és el doble de gruixut (0.8 mm). Addicionalment, es pot donar un cop d'ull a les altres mides i categories del catàleg. Òbviament, es pot ampliar la cerca i comparar preus, disponibilitat, servei... amb altres proveïdors (p.e.: el de Sigma-Aldrich amb un preu del paquet de 100 u de 563.00€ **enllaç**).

Si la intenció es produir-lo íntegrament des del camp al substrat és evident que caldria ampliar els límits de l'estudi. En , s'introdueix, a continuació, un seguit d'informació bàsica amb la que es podria començar a treballar.

La planta del cotó (gènere *Gossypium*) és un gènere de la família de les malvàcies (*Malvaceae*) que la converteix en parent d'una planta de jardí coneguda, l'hibisc. A partir de les flors de la planta es desenvolupen càpsules (*boll*) amb 30–40 llavors (*seeds*) repartides en 3 o 4 lòbuls, cadascuna capaç de produir entre 5.000 i 20.000 fibres (Figura 3.21). L'espècie de cotó que es conrea més habitualment és la *G. hirsutum*, sobretot al continent americà. Creix millor en països subtropicals zones càlides i humides en els que requereix uns 6–7 mesos de germinació. [112]

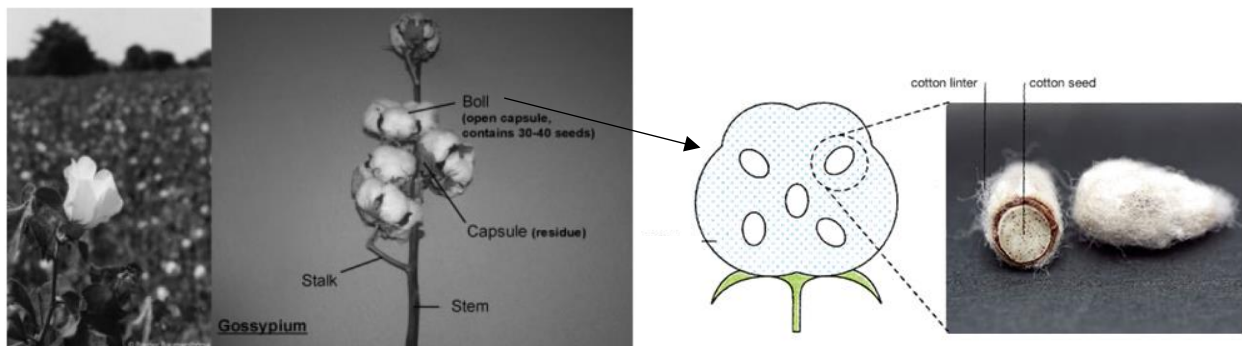


Figura 3.21. Imatges d'una planta de cotó genèrica, a l'esquerra, i una ampliació, a la dreta, de les càpsules que contindrien les fibres necessàries per produir el substrat dels PADs. Adaptada de: [112] i [113].

S'aporten dades bibliogràfiques (Taula 3.5) de les fibres lignocel·lulòsiques que embolcallen la llavor (les més properes a la llavor, *cotton linters*) perquè, si es volguessin fer servir fibres de cotó reciclades, modificar-les química i/o mecànicament, barrejades de diferents materials, etc., es puguin comparar i verificar amb les fibres verges del proveïdor o de la pròpia collita. Un incís: les fibres lignocel·lulòsiques no deixen de ser materials compostos per lignina, hemicel·lulosa, cel·lulosa i diversos components extractius (inorgànics, ceres, grasses, proteïnes, ions, fenols...); tal com s'il·lustra a la Figura 3.22.

És important no confondre el mot *cotton linters* amb un altre terme similar: *cotton lint*, que s'usa per a les fibres més externes i llargues ($L_{cotton-lint} = 20-50$ mm). Es separen unes de les altres mitjançant el procés de desmotat (*ginning*) o a mà en el qual les primeres són les queden enganxades a la llavor i que cal arrencar, novament, a mà o mecànicament amb el procés que es coneix com a *delinting*. S'usarà el terme "fibres de cotó" per referir-se a aquestes últimes ja que són d'aquestes de les que s'han obtingut les dades. A la pràctica ambdós haurien de ser avaluades com a opcions presumptament vàlides per a produir el substrat.

Taula 3.5. Dimensions, composició i algunes propietats mecàniques de les fibres lignocel·lulòsiques de cotó més properes a la llavor. [112], [114]

L (mm)	x (μm)	D (μm)	IC (%)	Composició (%)				ρ (g/cm^3)	R_t (MPa)	E (GPa)	E_L (%)	DP
				Ce	He	Li	Ex					
2–6	6–12	17–27	65–70	95	2	1	0.4	1.5–1.6	287– 597	5.5– 12.6	7.0– 8.0	800– 10000

Nota: L = longitud de la fibra, x = gruix de la secció transversal de la fibra (el lumen és buit segons s'indica a la Figura 3.22), D = diàmetre de la fibra, IC = índex de cristal·linitat, Ce = cel·lulosa, He = hemicel·lulosa, Li = lignina, Ex = extractes, ρ = densitat, R_t = resistència a la tracció, E = mòdul de Young, E_L = elongació de ruptura.

A la taula anterior es pot identificar com les fibres de cotó tenen un alt contingut de cel·lulosa, concretament d' α -cel·lulosa, amb un DP elevat en comparació amb el de la pasta de cel·lulosa de fusta ($DP_{\text{fusta}} = 300\text{--}1700$). Contràriament, algunes de les propietats mecàniques són inferiors ($R_{t,\text{fusta}} = 530\text{--}675$, $E_{\text{fusta}} = 20.8\text{--}60.1$ GPa). Cal tenir en compte que corresponen a fibres no tractades, per tant, a l'hora de la veritat, un dels factors clau que determinarà les propietats al final del procés és la composició d'entrada i els tractaments aplicats. Segons la Taula 1 de l'article [114] el cotó té un percentatge de cel·lulosa a les fibres considerablement més elevat que la fusta ($C_{\text{fusta-hardwood}} = 43\text{--}47\%$, $C_{\text{fusta-softwood}} = 40\text{--}44\%$) [114]. Per aquesta raó, tot sembla indicar que es requeriran menys etapes i recursos per aïllar la cel·lulosa de la resta de components mantenint així les seves propietats originals. Alhora, s'evita que quedin restes d'àcids o altres impureses que podrien reaccionar amb el recobriment i interferir en els resultats analítics.

Altres observacions serien: bones conductores de la calor, es poden danyar per floridura (no s'haurien d'emmagatzemar en llocs humits), es tornen grogues i es debiliten quan s'exposen a llum solar durant un període prolongat. Tenen una alta capacitat d'absorció d'humitat de l'entorn ja que és un material higroscòpic i s'asseca lentament (recuperació d'humitat estàndard = 8.5%, és a dir, un cop assecada reabsorbeix fins a 0.085g d'aigua/g sec de fibra al cap de 24h en condicions normals d'humitat i temperatura, si no ha patit cap tipus de tractament). És resistent a pH lleugerament alcalí, però es pot danyar fàcilment en presència d'àcids. És molt inflamable i té una resistència al desgast força pobre. [115]

La distribució de la composició en funció de la capa de la fibra de cotó es mostra seguidament la Figura 3.22:

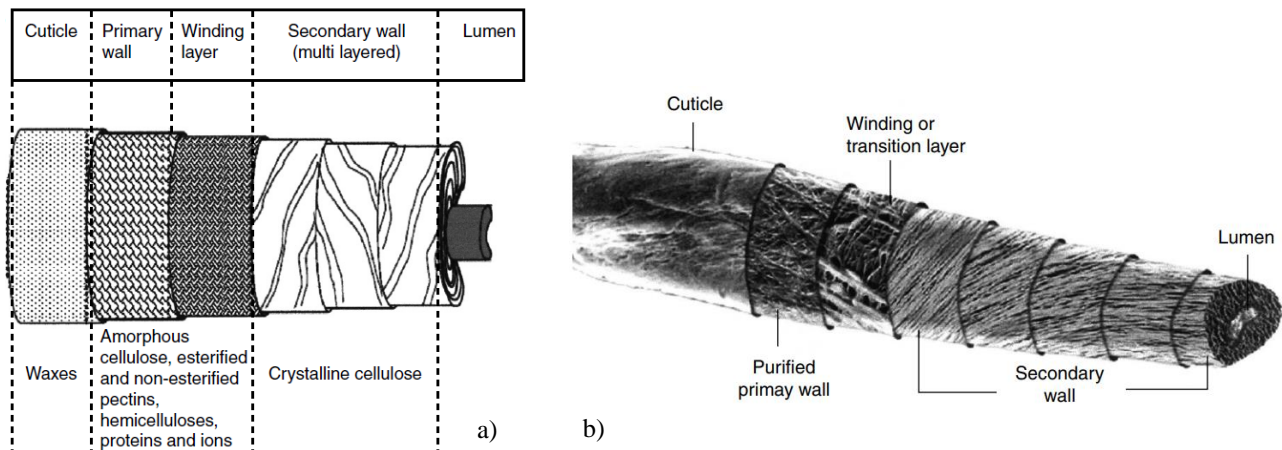


Figura 3.22. Esquema amb les capes de la fibra de cotó. a) Secció de la fibra de cotó on apareixen indicades les capes (part superior) i la composició-estructura de cadascuna d'elles (part inferior); b) Model morfològic de la fibra de cotó. Adaptat de [115].

La capa més exterior, anomenada cutícula (*cuticle*) és una pel·lícula prima de greixos i ceras majoritàriament (*waxes*). La paret primària (*primary wall*) consta de materials no cel·lulòsics i cel·lulosa amorfa, en la qual els filaments estan disposats en un patró entrecreuat. La paret secundària (*secondary wall*) només conté cel·lulosa cristal·lina (*crystalline cellulose*), molt ordenada i amb una estructura compacta on els filaments es troben paral·lels entre si. [115]

La introducció de la fibra de cotó es conclou aquí perquè un cop separada de la llavor el ventall de possibilitats de tractament: tèrmics, químics, mecànics, biològics, nombre d'etapes de rentat, deslignificació, premsats, etc. és molt gran. Caldria realitzar una recerca bibliogràfica prèvia per decidir la tipologia i el nombre d'etapes necessàries per passar de les fibres a la pasta i de la pasta al substrat. Després, realitzar proves experimentals i, en acabat, estudiar, l'escalat i la implementació industrial si els càlculs i resultats preliminars a tots els nivells (tècnica, econòmica i ambientalment parlant) són favorables.

3.4.2 Sorció i capil·laritat

La cel·lulosa té una alta capacitat de sorció, és a dir, d'adsorció i absorció.

L'adsorció és la formació d'una capa d'àtoms, ions o molècules d'un gas, líquid o sòlid dissolt en una superfície. Tant pot ser física com química.

L'adsorció física es deu principalment a la formació d'interaccions des de forces de dispersió fins a enllaços d'hidrogen. Emprar-la té l'avantatge que és més simple i resulta en mètodes de recobriment més econòmics. Per contra, és més propensa a patir desorció (procés oposat a l'adsorció), és a dir, pot haver-hi elució dels reactius adsorbts en el paper en immersir els PADs en un analit. Recordar

que era un dels requisits que s'havia imposat a l'inici del treball. No obstant això, amb tantes evidències científiques que verifiquen que hi ha regions on la contaminació de metalls pesants ha estat superior als límits saludables no es pot descartar l'opció de produir tires de paper sense posttractaments que evitin l'elució. En altres paraules, és millor abastir a les zones de risc el més aviat possible i al mínim cost encara que hi hagi una certa elució en realitzar l'anàlisi, a que els éssers vius d'aquests territoris beguin aigua contaminada sense saber-ho.

La dinàmica d'una adsorció sòlid-líquid es pot descriure pels tres passos consecutius següents:

1. Transport del solut de la solució a través de la pel·lícula líquida fins a la superfície exterior de l'adsorbent.
2. Difusió del solut en els porus de l'adsorbent.
3. Adsorció del solut a les superfícies interiors dels porus de l'adsorbent.

L'eficiència de l'adsorció, entesa com a rapidesa i quantitat adsorbida final, depèn de múltiples factors: naturalesa i superfície específica de l'adsorbent, naturalesa de l'adsorbat, concentració inicial de l'adsorbat, presència d'altres elements susceptibles de ser adsorbits, temperatura, pressió, pH, agitació, etc.

Si en alguna ocasió es requereix o es desitja quantificar la quantitat adsorbida, s'ha d'esbrinar el seu comportament amb algun model matemàtic. Solen ser un bon punt de partida les isoterms d'adsorció del tipus I: Freundlich, Langmuir...; però existeixen altres isoterms d'adsorció (tipus II, III, IV o V) o altres models específics que poden descriure acuradament el comportament del sistema objecte d'estudi.

Per mostrar un model d'exemple, l'expressió matemàtica en forma logarítmica (linealitzada) de la isoterma de Freundlich és:

$$\log y = \frac{1}{n} \cdot \log C + \log k \quad (\text{eq. 5})$$

On:

y → quantitat de substància adsorbida per unitat de massa o volum d'adsorbent

n, k → constants de Freundlich que depenen del tipus de sòlid, líquid o gas i de la temperatura

C → concentració de la fase líquida a l'equilibri (M)

La cel·lulosa és un adsorbent adequat en ambdós formes: natural i modificada, però presenta una capacitat d'adsorció inferior en estat natural. Per aquest motiu, es solen emprar processos que la potencien ja que permeten que augmenti la seva superfície específica i es formen més ponts d'hidrogen o, fins i tot, enllaços covalents si es tracta químicament (quimiadsorció). Pot adsorbir diversos materials com ara: aigua, substàncies orgàniques (inclosos els tints sensors), ions metàl·lics, etc. [116]

Pel que fa a l'absorció aquesta es dona en tot el volum o massa del material. De la mateixa manera que amb l'adsorció, la capacitat d'absorció, generalment, augmenta amb els tractaments, sobretot si són químics. El paràmetre que determina l'habilitat d'una fibra de cel·lulosa de retenir aigua i que s'usa àmpliament a la indústria paperera és el valor de retenció d'aigua (WRV). Per determinar-lo experimentalment es sol emprar la centrifugació ja que redueix la quantitat d'aigua en massa a la superfície de les fibres. D'aquesta manera es pot mesurar acuradament la quantitat d'aigua retinguda dins dels porus. [117]

En aquest treball no interessa que es produeixi l'absorció ni la difusió de l'adsorció perquè augmenten innecessàriament el consum energètic en les etapes d'assecat, el consum de reactius sensors i possiblement la disminució de la intensitat de la resposta visual en l'anàlisi dels metalls pesants. Addicionalment, poden provocar degoteig en retirar la tira durant la realització dels anàlisis. És més, afavoreixen el fenomen de la capil·laritat el qual pot ser, fins i tot, perjudicial per la salut humana si entra en contacte amb la pell perquè podria arrossegar MPs i altres contaminants tòxics. És important mencionar que la preposició anterior només és vàlida per als PADs en format *dipstick* ja que, en contraposició, en els PADs amb format LFA afavorir i controlar la capil·laritat esdevé cabdal en la funcionalitat del dispositiu. Convé subratllar que els LFA solen fer ús de nitrocel·lulosa per al correcte control de les etapes i temps de reacció involucrats aplicant el mecanisme de la capil·laritat. La nitrocel·lulosa és cel·lulosa modificada amb àcid sulfúric i àcid nítric (substitució dels grups $-OH$ per $-ONO_2^-$) i, per tant, resulta en processos més costosos i amb efectes mediambientals superiors. Tal com ja s'ha anat ressaltant prèviament la idea central del present projecte és poder arribar a obtenir tires sensors de MPs el màxim d'assequibles possibles al mínim cost als territoris més necessitats sense perdre la seva funcionalitat o, si més no, procurar aportar el màxim d'informació possible per tal de constituir una base de coneixement sòlida per a possibles línies de recerca futures relacionades amb aquest àmbit. Per aquesta raó, s'ha evitat fer ús de nitrocel·lulosa per mitjà de la correcte selecció dels reactius sensors que formen complexos amb els

MPs de manera quasi immediata. També perquè, al tractar-se d'aigües sintètiques, no cal separar l'analit de les matrius amb reactius addicionals.

La capil·laritat es defineix com el moviment d'un líquid dins dels espais d'un material porós a causa de les forces d'adhesió, cohesió i tensió superficial. L'acció capil·lar es produeix quan l'adhesió a les parets del material és més forta que les forces de cohesió entre les molècules líquides. Depèn principalment del líquid (viscositat, tensió superficial i densitat) i propietats del medi porós (angle de contacte líquid/sòlid i mides dels porus).

Per investigar com controlar els paràmetres anteriors, reforçar el paper, afavorir l'adsorbància dels cromòfors i fluoròfors en la cel·lulosa, evitar emprar dissolvents poc respectuosos amb el medi ambient, reduir el consum energètic... s'han produït i aplicat nanofibres de cel·lulosa en superfície.

3.5 Nanocel·lulosa

La nanotecnologia és l'estudi i l'enginyeria de la matèria a les dimensions d'1–100 nm on les propietats físiques, químiques o biològiques són diferents de les del material a l'engròs. Ampliant la comprensió i control de la matèria a aquests nivells permet obrir noves vies en el desenvolupament de productes. La ciència basada en nanotecnologia té aplicacions a gairebé tots els sectors econòmics i permet el desenvolupament de nous productes amb un ampli potencial comercial, sobretot dins de la indústria de productes forestals. [118]

La recent explosió d'interès pels nanomaterials de cel·lulosa s'atribueix a les seves excepcionals propietats físiques, químiques, mecàniques, òptiques, reològiques i de barrera que es poden utilitzar per satisfer la creixent demanda de materials sostenibles i ecològics com a alternativa als materials derivats del petroli. [119]

El terme nanocel·lulosa engloba les nanofibres de cel·lulosa (CNFs), els nanocristalls de cel·lulosa (CNCs) i la nanocel·lulosa bacteriana (BNC). La BNC s'obté polimeritzant la glucosa i té l'avantatge que es pot aturar la reacció per obtenir un determinat DP. La BCN no serà objecte d'estudi en el present treball. Pel que fa a les CNFs i CNCs els processos de producció de nanofibres-cristalls cel·lulòsics poden ser mecànics, químics, termoquímics, termomecànics o combinacions dels anteriors. Ara bé, en general, tots segueixen el mateix procediment; com el que es mostra seguidament:

Matèries primeres → Pretractaments → Fibril·lació → Posttractaments

3.5.1 Matèries primeres

Ídem que amb la cel·lulosa, les CNFs i CNCs es poden obtenir de diverses matèries primeres: eucaliptus, pi, avet, cotó, bacteris, etc. Malgrat la gran quantitat de fonts amb les que es poden produir, aquest projecte es limitarà a pastes blanquejades comercials de fusta d'eucaliptus; es denotaran com a BKHP (*bleached kraft hardwood pulp*). Les pastes esmentades es manufacturen amb el procés *kraft* que és la tecnologia líder a nivell mundial, el qual utilitza aigua calenta, sulfur de sodi (Na_2S) i hidròxid de sodi (NaOH) per trencar enllaços i aconseguir la deslignificació.

Les propietats més evidents que diferencien les CNFs dels CNCs són: l'índex de cristal·linitat el qual indica el percentatge de molècules ordenades en un sòlid (més elevat en els CNCs) usualment mesurat amb la tècnica de difracció de raigs X o la calorimetria i les dimensions (els CNCs són de menor longitud, en canvi, el diàmetre és proper entre unes i altres). Un estudi constata que les CNFs donen lloc a mòduls de Young i resistència a la tracció superiors als CNCs [120]. Per consegüent són adequades per a aplicacions de reforç en compostos polimèrics com cartró i paper. En canvi, els CNCs són més adequats per a aplicacions de gamma alta com plaques fotovoltaïques, electrònica flexible... a causa de les seves propietats òptiques, elèctriques, magnètiques i piezoelèctriques superiors. Les CNFs són fibres més llargues, flexibles i enredades que consisteixen tant en regions cristal·lines com amorfes, amb diàmetres (D) de 3–100 nm, longituds de fins a 100 μm i, usualment, relacions d'aspecte (L/D) superiors a 10 [121]. La seva producció ha estat àmpliament estudiada perquè evita fer ús de tractaments amb àcids forts (hidròlisi àcida), en contraposició amb els CNCs [122]. Tot i que ha estat investigada per diferents autors/es que han treballat amb diverses matèries primeres (cotó, peles de plàtan, pastanaga, plantes, bacteris...) la opció més recurrent és obtenir-la a partir de la fusta per motius d'accessibilitat, volums de producció i logística [123].

A la Figura 3.23, es mostra un diagrama que esquematitza les proporcions de mida des de l'arbre a les fibres i de les fibres a la molècula de cel·lulosa.

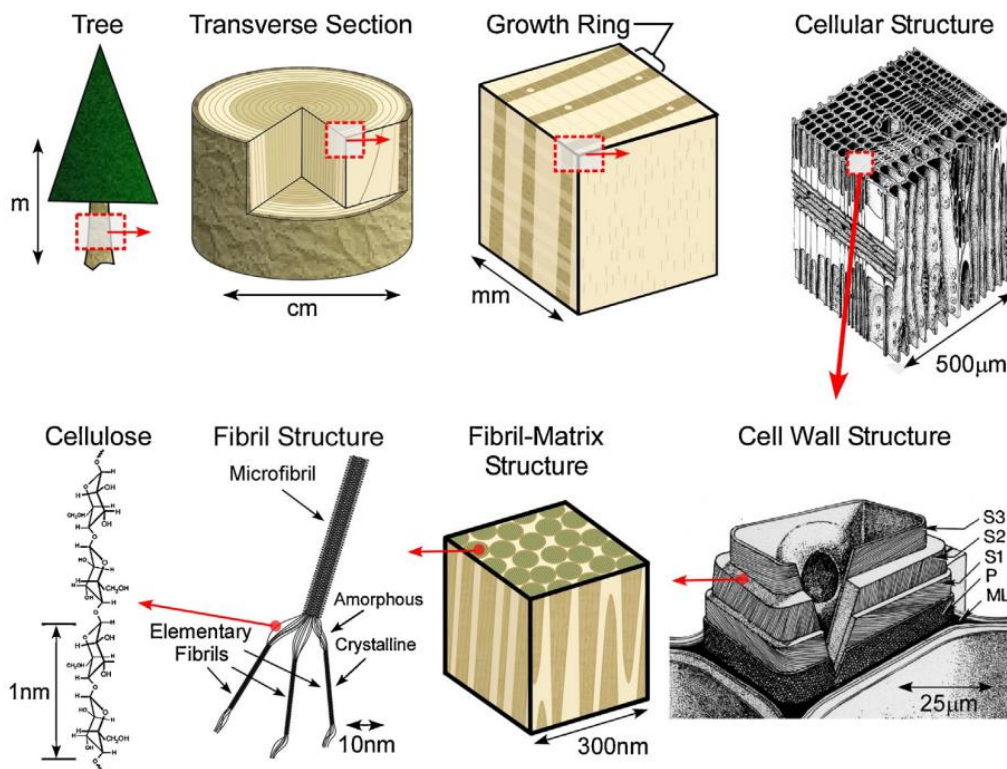


Figura 3.23. Diagrama jeràrquic que representa la mida orientativa de cada estructura que compon la fusta. [118]

A la Figura 3.23 es poden apreciar els canvis de dimensions des de l'arbre (*tree*), en la que es treballa amb una escala de metres, fins a les fibres (*fibril structure*) i la molècula de la cel·lulosa on s'opera a una escala de nanòmetres ($1 \cdot 10^{-9}$ m). El pas d'una a l'altre comprén: la secció transversal del tronc (*transverse section*, escala de cm), els característics anells de creixement dels troncs (*growth ring*, escala de mm), l'estructura cel·lular que presenten els anells (*celular structure*, escala de μm) i l'estructura de la paret cel·lular (*cell wall structure*, escala de pocs μm) composta per diferents capes (parets secundaries: S3, S2, S1; paret primària: P i una làmina que les subjecta: ML). De la paret secundària S2, la més gruixuda de les 3, es deriva una matriu helicoidal de microfibrilles (*fibril-matrix structure*, escala de varis nm) que contenen entre un 20–25% de lignina, la resta és cel·lulosa i hemicel·lulosa. Les microfibrilles (*microfibril*) donen lloc a les esmentades CNFs i als CNCs.

Tal com s'ha comentat anteriorment, en el taller s'ha fet servir BKHP per obtenir CNFs. Aquest fet pot conduir a un punt d'inflexió clau en els resultats experimentals, atès que contingui agents blanquejants, restes del procés de deslignificació i una puresa de cel·lulosa inferior que les fibres de cotó pot afectar a la sensibilitat dels PADs. Al Figura 3.24 es mostra una composició orientativa d'exemple cercada a la bibliografia.

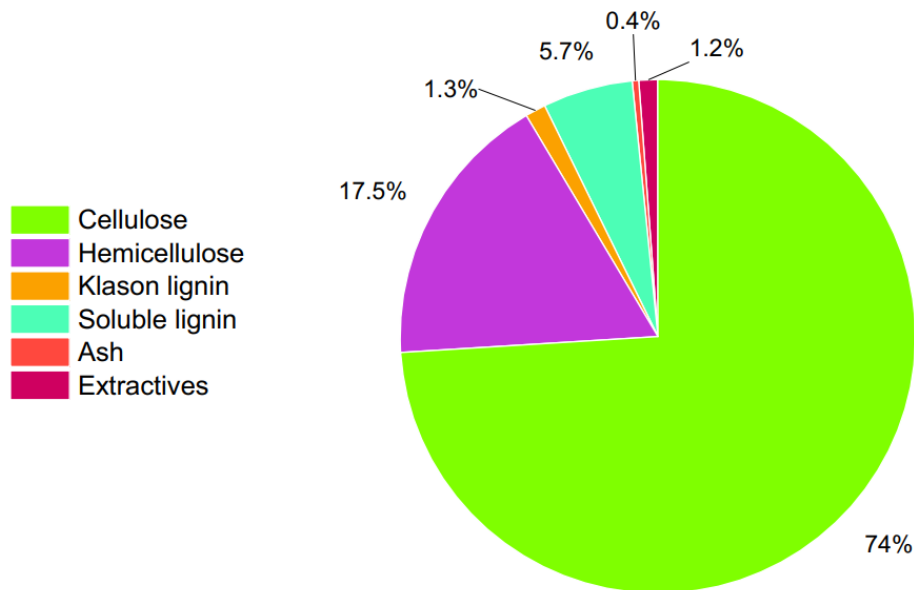


Figura 3.24. Gràfic on apareix representada la composició en massa de la BKHP que es pot agafar com a orientativa per a la pasta d'eucaliptus que es farà servir a la secció experimental. Cel·lulosa (*cellulose*) = 74%, hemicel·lulosa = 17.5%, lignina insoluble (*Klason lignin*) = 1.3%, lignina soluble (soluble lignin) = 5.7%, extractius (*extractives*) = 1.2%, cendres (*ash*) = 0.4%. [124]

Es proposa com a possible futura línia de recerca utilitzar la mateixa matèria primera (p.e.: *cotton linters* o *cotton lints*) que el substrat per estudiar la possible millora de la resposta visual dels dispositius sensors; a més de reduir el nombre d'entrades al procés, optimitzar els transports, zones d'emmagatzematge i, en definitiva, afavorir la seva implementació industrial. Tal vegada amb CNFs de cotó (n'és un bon exemple: [125], en el qual els/les autors/es han obtingut TO-CNFs amb un índex de cristal·linitat de 62.4%) o CNCs de cotó (per posar un exemple: [126], en el qual les/els autors/es han obtingut CNCs a partir d'hidròlisi àcida amb un índex de cristal·linitat de 90.45%).

Una altra opció seria, en base al mateix principi d'aconseguir integrar al màxim els processos industrials, emprar exclusivament pasta de fusta tova (BKSP, *bleached kraft softwood pulp*) o pasta de fusta dura (BKHP).

En aquest sentit, la incorporació de TO-CNFs en massa a partir de BKHP en fibres de BKHP ja ha estat publicada [127]. Segons els resultats de l'article citat, per a papers de gramatge de 60 g/m² en augmentar el contingut de TO-CNFs s'incrementa la opacitat i les propietats mecàniques, alhora es redueix la porositat del substrat. Malauradament, hi ha estudis que demostren que les CNFs amb un alt grau de fibril·lació no són estrictament necessàries per millorar la resistència de les fibres i assolir un estalvi energètic per una aplicació en massa [128]. Existeix també la possibilitat de combinar diferents tractaments; un per a una aplicació en massa i un altre per a una aplicació en superfície.

Un bon exemple és l'article [129] on els autors/es han aplicat en massa CNFs tractades enzimàticament (Enz-CNFs) i TO-CNFs en superfície. Han obtingut resultats prometedors en moltes de les propietats per a papers amb un gramatge de 75 g/m². Per exemple, l'augment del grau Schopper-Riegler (°SR), és a dir, menys drenabilitat, degut a que les CNFs tenen una capacitat de retenció d'aigua major que la pasta sense tractar [128]; si bé complica la producció industrial, evitaria que la tira de paper regalimi tant al retirar-la de l'analit. També, l'increment de les longituds de ruptura, reducció de la porositat, entre d'altres. Destacar que la hidròlisis enzimàtica per a la producció de CNFs ha estat presentada prèviament com una alternativa econòmica per obtenir paper blanc a partir de BKHP. [130]

Si s'optés per comprar directament les CNFs s'adverteix que el mercat de CNFs és molt limitat. Al mateix temps, de cares a futur no es preveu que l'oferta augmenti considerablement. Conseqüentment la gran majoria s'haurà de produir al mateix lloc de fabricació del substrat [131]. La justificació principal rau en l'elevat cost de producció i l'elevada capacitat d'absorbir aigua, la qual dificulta l'assecatge o, altrament, encareix el transport. Les produccions màximes que es coneixen són d'1 a 2 tones diàries a USA (Paperlogic i Universitat de Maine) i al Canadà (CelluForce). La resta d'instal·lacions n'obtenen entre 2 i 500 kg/dia. [132]

A fi de mostrar un preus orientatiu de les pastes *kraft* blanquejades, es mostra a la Figura 3.25 l'evolució del preu de la pasta NBSK (*northern bleached softwood kraft*) en \$/t entre el gener de l'any 2001 i el novembre de 2020. La pasta NBSK és la que s'empra com a referència a la indústria paperera, es produeix principalment al Canadà i als països nòrdics.

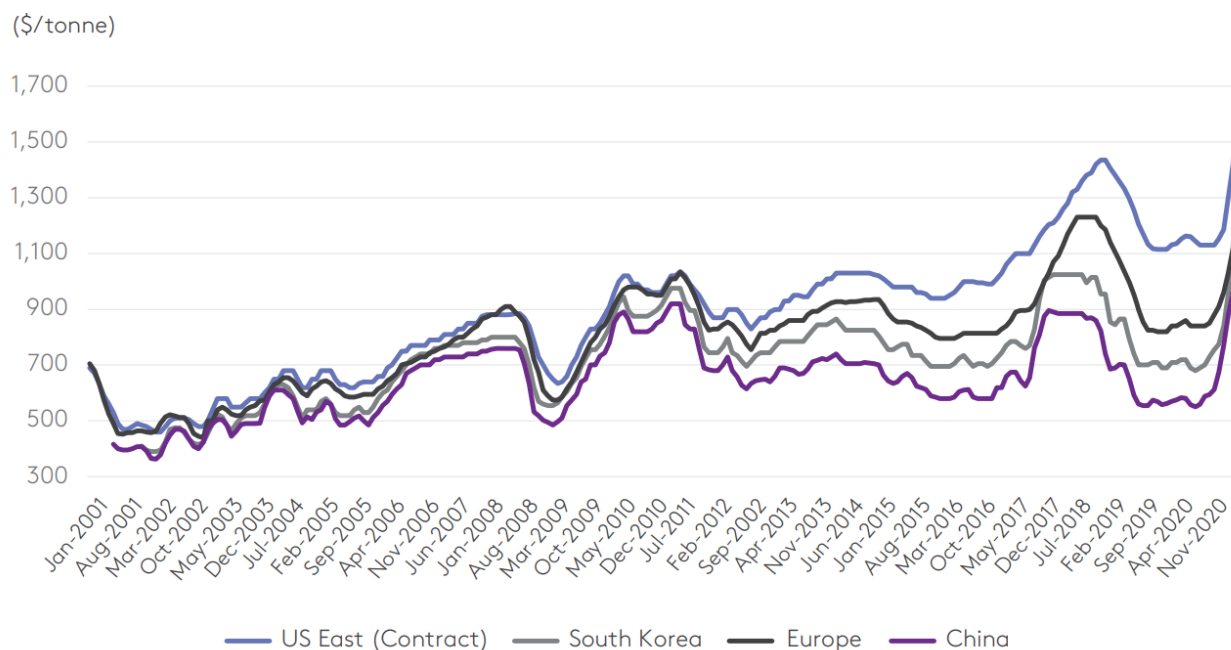


Figura 3.25. Comparació dels preus globals de la pasta de referència NBSK entre els anys 2001 i finals del 2020 per a diferents regions del món. [133]

En el cas d'Europa es pot observar com el novembre del 2020 el preu rondava els 1200 \$/t. En aquestes dates el tipus de canvi dolar-euro era de 1.197 \$/€, per tant, el preu de referència de les pastes de fusta a finals de 2020 era d'uns 1003 €/t (1.003 €/kg aproximadament).

3.5.2 Pretractaments

La fibril·lació mecànica de la pasta és un procés que consumeix molta energia. Per aquesta raó, sovint s'acobla a un pretractament previ que, a més de reduir el consum energètic, millora les propietats finals de les CNFs. Els més coneguts es llisten a continuació:

- Hidròlisi enzimàtica
- Oxidació TEMPO
- Refinatge mecànic
- Carboximetilació
- Hidròlisi àcida
- Cationització
- Fosforilació
- Oxidació amb periodat
- Dissolvent eutèctic profund (DES)
- Oxidació amb persulfat d'ammoni

Nota: si es desitja ampliar la cerca, un llistat més extens es presenta a l'article [134].

El que s'ha treballat al laboratori, com ja s'ha anat avançant, és l'oxidació TEMPO per l'abastament i reserves de reactius, el material i el coneixement del que es disposa sobre aquest. Es té constància que proporciona un elevat contingut de grups carboxils ($-\text{COOH}$, fins a 1.5 mmol $-\text{COOH}/\text{g}$) i una superfície específica considerable (170–420 m^2/g), fet que afavoreix l'adsorció dels reactius sobre

les nanofibres. Tanmateix, permet obtenir transmitàncies molt elevades (59–90%) en comparació amb altres mètodes com el refinatge mecànic (15–40%) o la hidròlisi enzimàtica (25–50%).

El pretractament TEMPO són les reaccions catalitzades amb el catalitzador TEMPO (reactiu tòxic d'un color vermell) que destrueix les fibres i les converteixen majoritàriament en microfibrilles.

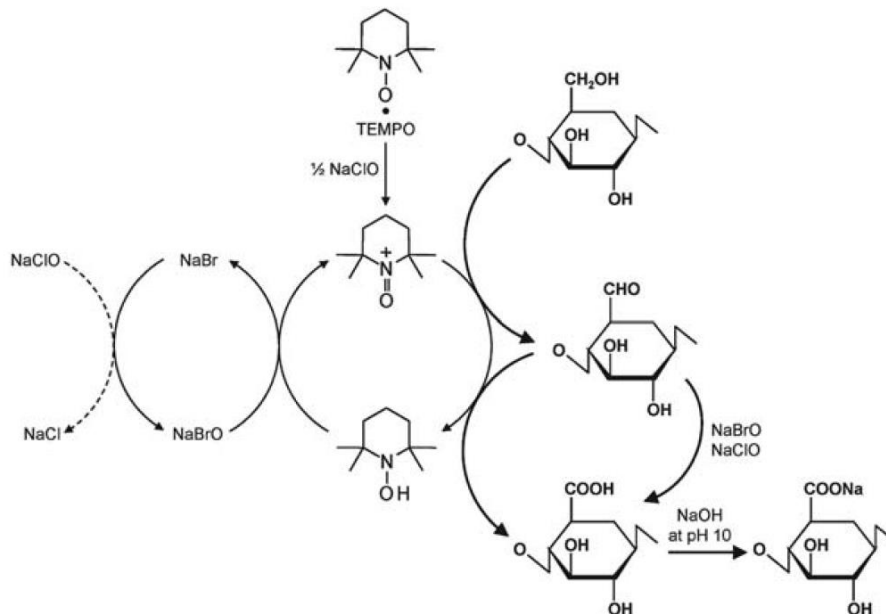


Figura 3.26. Mecanisme d'oxidació regioselectiva dels hidroxils primaris C6 de la cel·lulosa cap a grups carboxilats mitjançant l'oxidació TEMPO/NaBr/NaClO en aigua a pH 10–11. [135]

Tal com descriu el mecanisme de la Figura 3.26 ($\text{pH} > 7$) en la reacció TEMPO s'espera que els carbonis en la posició C6 s'oxidin a grups carboxilats ($-\text{COO}^-$). La reacció es du a terme a temperatura ambient amb agitació. El pH es regula amb l'addició de NaOH (hidròxid de sodi) i la resta de paràmetres (el contingut de grups carboxil (CC), la demanda catiònica (CD), la transmitància (Tr), el rendiment de la fibril·lació (RF), el DP, el WRV, la superfície específica (S_{es}), el diàmetre (D), la porositat, el cost de producció...) amb l'addició de NaClO (hipoclorit de sodi).

Segons els resultats que aporta l'article [136] per a pasta d'eucaliptus i pretractament TEMPO, la Tr, RF, WRV, CC, CD, S_{es} i porositat augmenten amb la quantitat de NaClO afegida per gram de BKHP (entre 5 i 25 mmol NaClO/g). Per altra banda, el DP i el D disminueix amb l'addició de NaClO. Excepcionalment, el CC i la CD entre 15–25 mmol/g no varien significativament; el cost al afegir 5–15 mmol/g es manté sobre els 6–8 €/kg però puja a gairebé 12 €/kg amb 20 mmol/g. Pel que fa a aquest treball s'afegiran aproximadament 10 mmol NaClO/g per evitar reduir excessivament el diàmetre de les fibres (del contrari es facilitaria la seva intrusió en el substrat) i per evitar que la seva capacitat d'absorció d'aigua augmenti excessivament; s'afavorirà, així, el recobriment i la

implementació industrial en detriment de la resposta (menor transparència) i de l'adsorció (menor superfície específica i contingut de grups carboxils). De la caracterització de les TO-CNFs produïdes al laboratori, a més de la consistència únicament s'han avaluat la transmitància (al 0.1 wt.% i 600 nm) i el contingut en grups carboxils. Agafant com a referència el mateix article [136], haurien de resultar al voltant de 81.8 % i 1.0–1.2 mmol $-COOH/g$ respectivament ja que les condicions al llarg del procés han sigut similars.

En segon lloc, el pretractament de la pasta a partir del refinatge mecànic és el més utilitzat actualment a la indústria pels reduïts costos de producció que ofereix [128]. Consisteix en modificar la morfologia de les fibres i la seva estructura fisicoquímica mitjançant l'acció d'un treball mecànic en medi aquós.

L'aparell on es realitza s'anomena refinador, consta d'una part fixe (estator) i d'una rotatoria (rotor) entre les quals es fa passar la pasta. Aquests estan equipats amb barres o ganivetes metàl·liques d'aliatges especials que reben el nom de guarnicions.

Tipus de refinadors:

- Piles holandeses.
- Refinadors cònics de petit angle.
- Refinadors cònics de gran angle.
- Refinadors de discs (els més utilitzats):
 - Simple disc
 - Doble disc
 - Multidisc



Figura 3.27. Refinador mecànic de doble disc de l'empresa AFT. [137]

Finalment, el pretractament amb hidròlisi enzimàtica consisteix en la despolimerització parcial de la cel·lulosa; es pot aconseguir mitjançant un procés químic dut a terme per un grup especial d'enzims coneguts com a cel·lulases. Les cel·lulases catalitzen la descomposició de la cel·lulosa en branques de polímers més petites. Aquests enzims es divideixen en tres subgrups: $\text{exo-}\beta\text{-1,4}$ -glucanases, $\text{endo-}\beta\text{-1,4}$ -glucanases i β -glucosidases.

Les primeres, les $\text{exo-}\beta\text{-1,4}$ -glucanases, o celobiohidrolases, són enzims que escurcen la cadena del polímer a partir de l'extrem no reductor de la molècula.

Les $\text{endo-}\beta\text{-1,4}$ -glucanases són les que tenen més interès, perquè la seva acció es centra a la regió amorfa de la cel·lulosa, concretament a l'enllaç C1-C4 del monòmer, trencant el polímer en polímers de menor longitud.

Les β -glucosidases es caracteritzen per reduir les cadenes de cel·lulosa a unitats de glucosa sense cap efecte de reforç sobre les propietats del paper. En alguns casos, aquestes s'han utilitzat per a l'extracció d'hemicel·luloses de les pastes papereres. Addicionalment, les β -glucosidases tenen la capacitat d'inhibir l'acció de les endo i $\text{exo-}\beta\text{-1,4}$ -glucanases, fet que permetria una acció més controlada dels altres dos enzims esmentats. [138]

3.5.3 Fibril·lació

Els pretractaments anteriors faciliten l'etapa de fibril·lació ja que eviten l'obstrucció dels homogeneïtzadors d'alta pressió (HPHs), afavoreixen la repulsió entre microfibrils i suavitzen les fibres. [136]

La tècnica que s'ha fet servir al taller és l'HPH, la qual utilitza un aparell format per dos discs que apliquen pressió regulable a un flux d'una suspensió de fibres i microfibrils (normalment entre l'1–2 wt.%) que s'obliga a passar a través d'uns espais molt petits amb l'objectiu de desagregar les fibres (Figura 3.28).

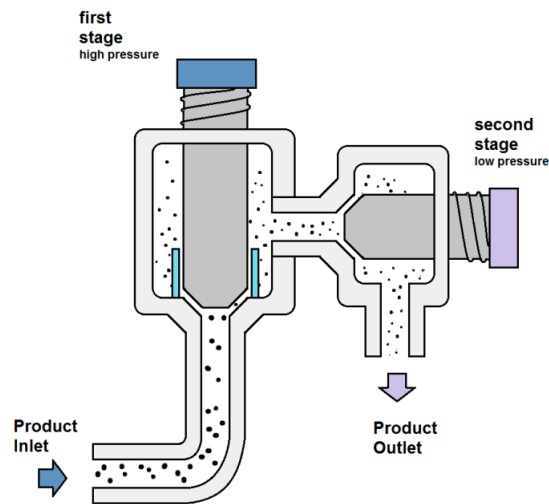


Figura 3.28. Esquema de funcionament d'un HPH de dos etapes (*first and second satge*) assimilable a l'emprat als experiments. [139]

Normalment es fa passar la solució varies vegades per l'equip i a diferents pressions (de menor a major) per tal d'assegurar la total conversió de microfibras a nanofibras. Aquesta tècnica requereix d'una alta demanda d'energia 1457–19880 kWh/t en funció de múltiples variables (pretractament emprat, nombre de passades, pressions, dimensions de l'equip...), provocant una divergència entre publicacions [138]. Treballa a pressions elevades, usualment de 300 a 900 bar [124], i la seva capacitat de producció és reduïda degut al gran nombre de cicles que cal dur a terme. Contràriament, és molt efectiva.

Per quantificar la intensitat del procés (densitat d'energia transferida, E_v) es pot aplicar l'(eq. 6). [139]

$$E_v = \Delta P \cdot n \quad (\text{eq. 6})$$

On,

$E_v \rightarrow$ densitat d'energia transferida (MJ/m^3)

$\Delta P \rightarrow$ diferencial de pressió aplicat a l'HPH (MPa)

$n \rightarrow$ número de passades per l'HPH

Alternativament es poden fer servir les tècniques de microfluidització o *grinding*. La primera s'assimila a la homogeneïtzació d'alta pressió, però treballa a pressions inferiors. Es basa en fer passar les microfibras per una escletxa de reduïdes dimensions que porta a un conducte en forma de Z per tal d'augmentar les forces de fricció. El gran inconvenient d'aquest sistema és que no és aplicable per a una producció a gran escala. La segona consisteix en fer passar la suspensió de

microfibres per un parell de discs de refinatge (un d'estàtic i l'altre de rotatori). Aquest procés té l'avantatge que té una capacitat de producció elevada i amb costos de producció reduïts. Per altra banda, com que els discs són de pedra poden alliberar impureses i, en conseqüència, la qualitat de les CNFs es veuria afectada.

Altres opcions conegudes són: [134]

- Extrusió
- Ultrasons
- *Ball milling*
- *Aqueous counter collision*
- *Blending*
- Criotrituració
- Explosió de vapor

3.6 Tècniques de recobriments del substrat

Hi ha múltiples tècniques disponibles per a la deposició de pel·lícules fines en un substrat. Es limitarà el nombre de configuracions i metodologies a tenir en compte intentant que siguin només les més simples, manuals i fàcilment reproduïbles les que es facin servir en la secció experimental, és a dir, aquelles que emprin material i equipament bàsic de laboratori. La resta es llistaran com alternatives o directament s'obviaran.

3.6.1 Pinzellat-raspallat (*brushing*)

El mètode més simple de tots és el raspallat amb un pinzell (*paintbrush*). El material i la forma del pinzell s'han de triar segons el material de recobriments i el substrat. Així, els raspalls plans són útils per a fluids de baixa viscositat mentre que els pinzells rodons són més adequats per recobriments o solucions més viscoses. També s'ha d'escollir adequadament el material dels pèls per a cada aplicació (es recomanen els sintètics ja que són més resistents als dissolvents i més fàcils de netejar).

Els avantatges del pinzellat són: senzillesa i estalvi de diners, bona humectació i cobertura dels defectes superficials, baixes pèrdues del material de recobriments i és aplicable en pràcticament qualsevol superfície.

Els desavantatges són: si es necessita recobrir grans superfícies intensivament resulta en un treball laboriós, el flux del recobriments és difícil de controlar de manera que es poden deixar marques al raspallar. A més a més, és difícil aconseguir un gruix uniforme.

3.6.2 Recobriments per immersió (*dip coating*)

S'ha escollit aquesta tècnica per operar al laboratori, en la majoria dels experiments, perquè és el procediment per excel·lència amb el que s'estudien les noves mesclures recobridores abans del seu escalat industrial. [140]

La manera de procedir al laboratori per als sistemes amb dissolvents orgànics o aigua (newtonians) és molt simple (Figura 3.29), consta dels passos següents:

1. *Dipping*: immersió del substrat en el tanc amb la solució recobridora. Cal tenir present que si la tira no es submergeix per complet i el material és porós probablement es produirà capil·laritat.
2. *Wet layer formation*: formació d'una capa humida i retirada del substrat.
3. *Drainage and solvent evaporation*: drenatge durant i en acabat de la retirada del substrat. En paral·lel, evaporació del dissolvent a temperatura ambient.

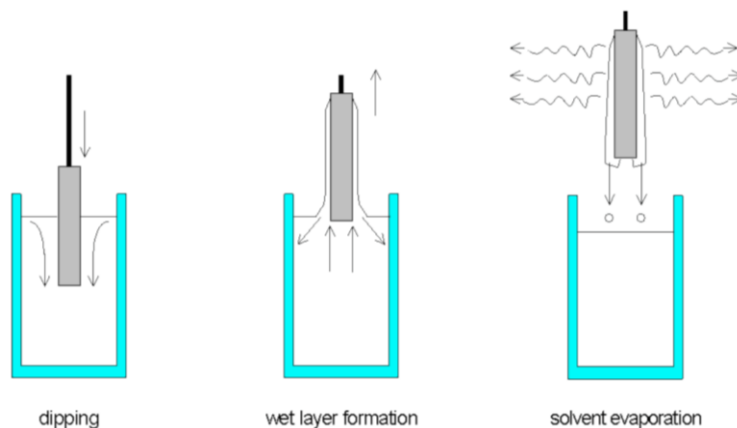


Figura 3.29. Esquema representatiu de les etapes del procés de recobriments per immersió i retirada vertical del substrat en fluids newtonians. [141]

Notar que presenta un clar inconvenient si es volgués industrialitzar seguint el mateix mecanisme ja que el procés es discontinu (*batch*), per tant, el volum de producció serà més reduït en comparació amb altres configuracions. Ara bé, fàcilment es pot deduir que la inversió inicial en mecanitzat serà inferior, també el seu manteniment, entre d'altres aspectes a tenir en compte al seu favor.

Un esquema de la versió en continu més assimilable al procés anterior que s'ha trobat en bibliografia és la que es presenta a la Figura 3.30:

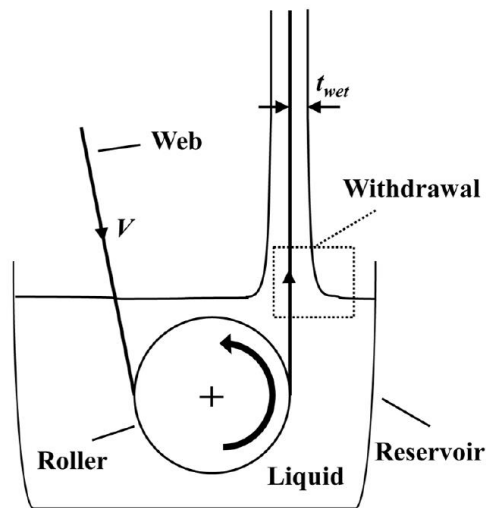


Figura 3.30. Esquema representatiu d'una possible configuració del procés de recobriments per immersió en continu. Adaptat de [142].

Nota: *web* = substrat, *roller* = corró, *reservoir* = tanc, *withdrawal* = retirada del substrat – regió dinàmica.

Com es pot observar a la il·lustració anterior, el sistema incorpora un corró submergit en el tanc que permet desplaçar el substrat de paper. Sabent el seu radi i la velocitat angular es pot estimar la velocitat de la xarxa (idealitzada com a sòlid rígid) segons l'(eq. 7).

$$V = w \cdot R \quad (\text{eq. 7})$$

On,

$V \rightarrow$ velocitat lineal del substrat (m/s)

$w \rightarrow$ velocitat angular del corró (rad/s)

$R \rightarrow$ radi del corró (m)

Tanmateix, es pot estimar el seu gruix per a fluids Newtonians ($n = 1$) i velocitats elevades segons l'(eq. 8). [142]

$$t_{wet} = 0.8 \sqrt{\frac{\mu V}{\rho_l \cdot g}} \quad (\text{eq. 8})$$

On,

$t_{wet} \rightarrow$ gruix del recobriments passada la regió dinàmica (m)

$V \rightarrow$ velocitat lineal del substrat (m/s)

$\mu \rightarrow$ viscositat dinàmica del fluid (Pa·s)

$\rho_l \rightarrow$ densitat del líquid (kg/m^3)

$g \rightarrow$ acceleració de la gravetat (m^2/s)

Si el fluid no es newtonià ($0 < n < 1$) i la velocitat de la xarxa baixa es pot intentar predir el gruix amb l'equació de L.D. Landau i B. G. Levich [143]. De tota manera, avui en dia, existint l'enginyeria computacional, des d'un punt de vista més pràctic seria aconsellable fer ús d'aquestes eines per minimitzar els errors. En aquest sentit, per poder arribar a predir més acuradament el consum de reactius, el temps que trigarà a buidar-se el tanc o altrament, la necessitat d'entrada periòdica al sistema de reactiu/dissolvent, entre altres paràmetres importants (p.e.: cal tenir en compte que la majoria de dissolvents es van evaporant durant el funcionament, per tant, si el tanc no és completament hermètic tindrà pèrdues).

Un altre mètode convencional molt empleat per estudiar els recobriments abans del seu escalat és el recobriment amb barra (*bar coating*) però un estudi recent ha abordat les seves limitacions en aplicar CNFs en superfície i ha conclòs que la seva elevada viscositat imposa restriccions en la quantitat de CNFs que es poden col·locar en una sola passada de la barra. Una solució més innovadora que proposa és la tècnica de l'*electrospinning* que gràcies a la uniformitat i les interaccions amb les fibres que ofereix milloren tant les propietats mecàniques com barrera. Al mateix temps, evita haver de realitzar successius recobriments amb barra i assecats entremitjos. El seu anàleg industrial més proper és el *coating* amb esprai (*spray coating*, Figura 3.31). [144]

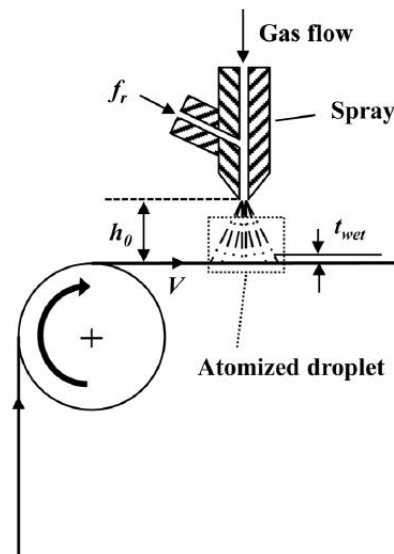


Figura 3.31. Esquema representatiu d'una possible configuració del procés de recobriments amb esprai en continu. Adaptat de [142].

No es disposa de cap model matemàtic que relacioni el gruix amb les condicions de recobriments per al procés que descriu la Figura 3.31. Si mai es vol modelar per aconseguir una capa el màxim d'uniforme possible, caldria tenir en compte el vol de les gotes i les possibles esquitxades en el seu aterratge sobre el substrat. [142]

3.6.3 Altres

- *Size press coating*
- *Spin coating*
- *Slot-die coating*
- *Micro-gravure coating*
- *Blade coating*
- *Knife-over-edge coating*
- *Direct gravure coating*
- ...

Recollides de: [131], [142], [145]

4. Experimentació

4.1 Hipòtesis

Les hipòtesis segures en les que s'ha pretès treballar inicialment són:

- La ditizona, no només en solució sinó també adherida sobre el paper, canvia de color amb Hg(II) i Pb(II).
- El pirrole i l'anilina, separats o junts, es polimeritzen amb Fe(III), canviant de color i esdevenint elèctricament conductors.
- La tetrametilbenzidina canvia de color amb Fe(III) (per negligir la influència del pH una solució tampó pot ser emprada a les mostres d'aigua).
- La luminescència de l'Eu(III) i el Tb(III) units a la 1,10-phenantrolina i carboxilats es veu apagada per alguns metalls pesants, concretament Cu(II), Ni(II) i Cr(III).
- La luminescència de l'aminofluoré es veu apagada a pH baixos i/o en presència d'amines i ions de metalls, els quals agafen els electrons del grup amino de la molècula. Per notar-ho cal irradiar amb fotons del rang UVB/UVC.
- Els surfactants afecten la fluorescència de la rodamina B i la disrupció de les micel·les causada per certs contaminants restaura la fluorescència original.

Les hipòtesis innovadores plantejades són:





- Les nanofibres de cel·lulosa oxidades es coordinen amb ions lantànids.
- El midó oxidat es coordina amb ions lantànids.
- La rodamina B es coordina amb ions lantànids.
- L'aminofluoré es pot polimeritzar amb clorur de ferro(III) a pH àcid.
- La tetrametilbenzidina canvia de color amb altres metalls pesants si el potencial de reducció és prou elevat.

4.2 Materials i reactius

4.2.1 EPIs i consells de seguretat

Els EPIs indispensables dels que cal disposar abans de començar a realitzar cap experiment es mostren a la Taula 4.1.

Taula 4.1. Equips de protecció individual indispensables.

EPIs	Imatge representativa
Guants tèrmics	
Guants de nitril	
Bata de laboratori	
Pantalons llargs	
Sabates tancades	
Olleres de laboratori amb protecció contra raigs UV	

Consells de seguretat generals varis:

- No mirar directament a les làmpades UV ni a les superfícies on es poden reflectir els raigs UV. Al mateix temps, evitar-ne l'exposició directe de la pell per períodes llargs de temps.
- No endur-se els estris que han estat en contacte amb superfícies susceptibles d'estar contaminades per metalls pesants o altres elements potencialment tòxics fora del laboratori, incloent la bata de laboratori.

- Utilitzar la campana extractora sempre que es produeixin gasos tòxics.
- Assegurar una bona ventilació creuada del laboratori.
- Revisar que tots els equips i EPIs tenen els marcats necessaris i han passat els controls de seguretat mínims pels organismes competents amb anterioritat al seu ús.
- Ubicar i validar la correcta aportació d'aigua potable dels punts de subministrament i dutxes de seguretat més properes al laboratori on s'operarà.
- Llegir les fitxes de seguretat dels reactius adjunts prestant especial atenció a les frases H i les condicions d'emmagatzematge.
- Abocar els residus als recipients habilitats a aquest efecte, realitzant la classificació que escaigui en cada cas (metalls, dissolvents orgànics halogenats, dissolvents orgànics no halogenats, àcids, bases, olis, materials contaminats...).
- Comprovar que els recipients estan correctament tancats abans i després del seu ús. Ídem per als equips de refrigeració (p.e.: neveres) i calefacció (p.e.: forns).
- Col·locar cartolines absorbents al damunt de la taula on s'operarà amb els reactius.
- Tenir cura al maniobrar amb els materials tòxics evitant que es generi pols/esquitxos (p.e.: apropar els recipients en abocar substàncies), no sobrepassar les revolucions d'agitació ni les temperatures que apareixen indicades a l'apartat de metodologies, entre d'altres.

...

Cost estimat relacionat amb els EPIs: 1 paquet de 100 guants de nitril talla M = 12.00 €

4.2.2 Material de laboratori

Tot seguit es mostra un llistat amb el material de laboratori que s'ha fet servir durant la realització dels experiments:

- | | |
|--------------------------|----------------------|
| - Plaques de Petri | - Vidres de rellotge |
| - Vasos de precipitats | - Parafilm |
| - Embuts cònics de vidre | - Embut de Büchner |
| - Erlenmeyers | - Imants agitadors |
| - Caça imants | - Paper absorbent |
| - Cartolines absorbents | - Paper d'escriure |

- Paper de filtre
- Recipients de HDPE
- Micropipetes
- Pipetes graduades
- Provetes
- Suports i pinces de buretes
- Tires de pH universal
- Llapis // bolígrafs
- Flascons netejadors
- Pinces
- Peres de succió
- Pinzells de pintura petits
- Regle o escaire i cartabó
- Claus angleses
- Planxes metàl·liques d'acer inox.
- Cubetes de poliestirè
- Tires de plàstic antilliscant
- Capsa fosca de cartró
- Varetas de vidre
- Puntetes de micropipetes
- Pipetes doble aforades
- Matrassos aforats i taps
- Buretes
- Estisores
- Retoladors solubles en etanol
- Espàtules
- Embuts de decantació
- Cinta adhesiva
- Peu de rei
- Compàs
- Bossetes de polietilè amb tancament *zip*
- Pipetes Pasteur
- Varetas de vidre
- Xeringa de plàstic

Material comprat expressament per dur a terme aquest projecte: paquet de 3 pinzells de pintura petits, paquet de 2 rotllos de cinta adhesiva transparent i 4 cartolines A4 sense OBAs. Cost estimat = 12 €.

Material trencat durant la realització dels experiments: vas de precipitats de 40 ml ×1, pipeta Pasteur ×1 i vidre de rellotge ×1. Sobrecost estimat = 10.50 €.

Cost relacionat amb la compra i ús del material de laboratori = 22.50 €

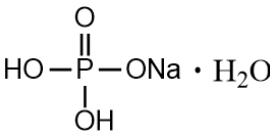
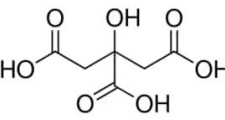
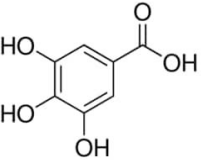
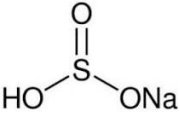
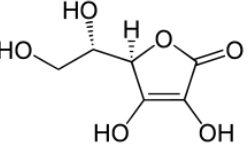
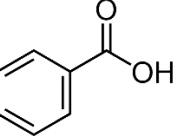
Anotacions:

- La resta de material consumible s'ha obviat per al càlcul de costos (paper i cartolines absorbents, paper de filtre, parafilm, etc.).

4.2.3 Reactius

La informació més important de cada reactiu que s'ha consumit al llarg del procés experimental es recull a la Taula 4.2.

Taula 4.2. Llistat i dades rellevants dels reactius que s'han fet servir al llarg de la realització dels experiments.

Nº Reactiu	Nom recomanat per la IUPAC	Fórmula molecular	Fórmula estructural	Massa molecular (g/mol)	Puresa o concentració (%)	Preu	Consum total	Tipologia	Proveïdor (conté URL)
1 FSM	Sodium phosphate monobasic monohydrate	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		137.99	≥98	0.090 €/g	1.457 g	Àcid feble	Sigma-Aldrich*
2 AC	2-Hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylic acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$		192.124	≥99	0.0412 €/g	28.08 g	Àcid feble // antioxidant	Sigma-Aldrich
3 AG	3,4,5-Trihydroxybenzoic acid	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$		170.12	≥97.5	0.46 €/g	0.81 g	Àcid feble // antioxidant	Sigma-Aldrich
4 BSS	Sodium hydrogen sulfate	NaHSO_3		104.06	≥58.5	0.21 €/g	0.59 g	Àcid feble // antioxidant	Sigma-Aldrich*
5 AA	(R)-3,4-Dihydroxy-5-((S)-1,2-dihydroxyethyl)-furan-2(5H)-one	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$		176.13	≥99.7	0.0828 €/g	3.52 g	Àcid feble // antioxidant	Panreac
6 AB	Benzoic acid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$		122.12	≥99.5	0.1478 €/g	0.00 g	Àcid feble // antioxidant	Sigma-Aldrich

Taula 4.2. (Cont.). Llistat i dades rellevants dels reactius emprats en els experiments.

Nº Reactiu	Nom recomanat per la IUPAC	Fórmula molecular	Fórmula estructural	Massa molecular (g/mol)	Puresa o concentració (%)	Preu	Consum total	Tipologia	Proveïdor (conté URL)	
7	Àcid nítric	Nitric acid	HNO_3		63.01	65	0.057 €/mL	4.35 mL	Àcid fort	Scharlau*
8	Àcid clorhídric	Chlorhydric acid	HCl	$\text{H}-\text{Cl}$	36.46	37	0.075 €/mL	0.51 mL	Àcid fort	Sigma-Aldrich*
9	FSD	Sodium phosphate dibasic dodecahydrate	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$		358.14	≥ 98.5	0.038 €/g	4.654 g	Base feble	Sigma-Aldrich*
10	TSC	Trisodium 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylate dihydrate	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		294.10	≥ 99.0	0.1012 €/g	15.66 g	Base feble	Sigma-Aldrich*
11	Sosa càustica	Sodium hydroxide	NaOH	$\text{Na}-\text{O}-\text{H}$	40.00	≥ 98.5	0.0423 €/g	1.80 g	Base forta	Scharlau*
12	TEMPO	(2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}$		156.25	≥ 99	0.468 €/g	0.16 g	Catalitzador	Chem-Impex International, Inc.
13	Bromur de sodi	Sodium bromide	NaBr	$\text{Na}-\text{Br}$	102.89	≥ 99	0.135 €/g	1.00 g	Catalitzador	Sigma-Aldrich*
14	Enz	Endo- β -1,4-glucanase	Proteïna formada per centenars d'aminoàcids		2	0.00 €/g	0.12 g	Catalitzador	Novozymes A/S (Denmark)	

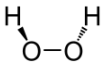
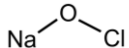
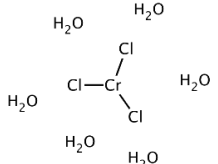
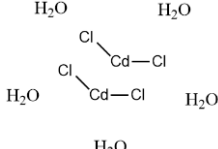
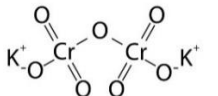
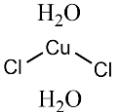
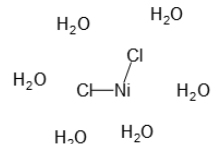
Taula 4.2. (Cont.). Llistat i dades rellevants dels reactius emprats en els experiments.

Nº Reactiu	Nom recomanat per la IUPAC	Fórmula molecular	Fórmula estructural	Massa molecular (g/mol)	Puresa o concentració (%)	Preu	Consum total	Tipologia	Proveïdor (conté URL)
15 DTZ	(1E)-3-anilino-1-phenylimino-thiourea	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ S		256.33	≥98.0	5.14 €/g	1.43 g	Cromòfor	Sigma-Aldrich
16 TMB	3,3',5,5'-Tetramethyl[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine	C ₁₆ H ₂₀ N ₂		240.34	≥98.0	89.10 €/g	1.00 g	Cromòfor	Sigma-Aldrich
17 CLF	Trichloromethane	CHCl ₃		119.37	≥99.0	0.117 €/mL	15.00 mL	Dissolvent apolar	Scharlau*
18 ACN	Ethanenitrile	C ₂ H ₃ N		41.05	≥99.9	0.160 €/mL	10.00 mL	Dissolvent polar apròtic	Scharlau*
19 Aigua destil·lada	Water (distilled)	H ₂ O		18.015	≈100	0.335 €/L	6.376 L	Dissolvent polar pròtic	EPS (UdG)*
20 Aigua desionitzada	Water (deionized)	H ₂ O		18.015	≈100	0.676 €/L	8.47 L	Dissolvent polar pròtic	EPS (UdG)*
21 Etanol 96º	Ethanol	C ₂ H ₅ OH		46.07	≥96	34.80 €/L	1.50 L	Dissolvent polar pròtic	Alcoholes Montplet, S.A.U.*
22 Etanol absolut	Ethanol	C ₂ H ₅ OH		46.07	≥99.9	26.68 €/L	2.00 L	Dissolvent polar pròtic	Scharlau*

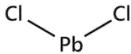
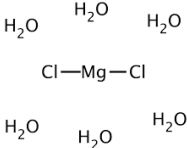
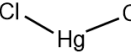
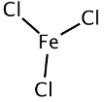
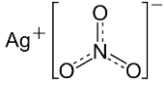
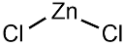
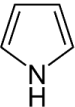
Taula 4.2. (Cont.). Llistat i dades rellevants dels reactius emprats en els experiments.

Nº Reactiu	Nom recomanat per la IUPAC	Fórmula molecular	Fórmula estructural	Massa molecular (g/mol)	Puresa o concentració (%)	Preu	Consum total	Tipologia	Proveïdor (conté URL)
23	9H-fluoren-9-amine hydrochloride	$C_{13}H_{11}N \cdot HCl$		217.69	≥ 97.5	12.56 €/g	1.00 g	Fluoròfor	Sigma-Aldrich
24	Terbium(III) chloride hexahydrate	$TbCl_3 \cdot 6H_2O$		378.38	≥ 99.9	11.856 €/g	4.997 g	Fluoròfor (si s'elimina l'aigua)	Alfa Aesar
25	Europium(III) chloride hexahydrate	$EuCl_3 \cdot 6H_2O$		366.41	≥ 99.9	25.30 €/g	3.286 g	Fluoròfor (si s'elimina l'aigua)	ThermoFisherScientific
26	9-(2-Carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-N,N-diethyl-3H-xanthen-3-iminium chloride	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$		479.02	≥ 96.5	4.86 €/g	0.128 g	Fluoròfor // lligand antena	Sigma-Aldrich*
27	Alkyl ketene dimers	$C_{28}H_{52}O_2 - C_{36}H_{68}O_2$		420.73–532.94	15–30	0.750 €/kg	0.015 kg	Hidrofobitzant	HUATAO*
28	1,10-phenantroline	$C_{12}H_8N_2$		180.21	≥ 99.0	7.00 €/g	3.578 g	Lligand antena	Sigma-Aldrich

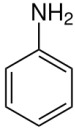
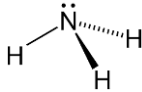
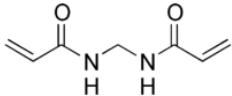
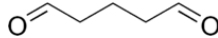
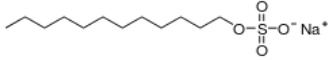
Taula 4.2. (Cont.). Llistat i dades rellevants dels reactius emprats en els experiments.

Nº Reactiu	Nom recomanat per la IUPAC	Fórmula molecular	Fórmula estructural	Massa molecular (g/mol)	Puresa o concentració (%)	Preu	Consum total	Tipologia	Proveïdor (conté URL)	
29	Aigua oxigenada	Hydrogen peroxide	H_2O_2		34.0147	35	0.0232 €/mL	15.00 mL	Oxidant	Sigma-Aldrich*
30	Lleixiu	Sodium hypochlorite	NaClO		74.44	7.5	0.001 €/mL	99.2 mL	Oxidant	Henkel Ibérica S.A.
31	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Chromium(III) chloride hexahydrate	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		266.45	≥97	0.113 €/g	26.645 g	Patró primari	Scharlau*
32	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	Cadmium(II) chloride hemi(pentahydrate)	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$		22.34	≥98	0.63 €/g	11.417 g	Patró primari	Panreac
33	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Potassium dichromate(VI)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		294.18	99	0.28 €/g	14.710 g	Patró primari	Sigma-Aldrich
34	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Copper(II) chloride dihydrate	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		170.48	≥99	0.22 €/g	17.048 g	Patró primari	Scharlau*
35	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nickel(II) chloride hexahydrate	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		237.71	≥98	0.217 €/g	23.771 g	Patró primari	Scharlau*

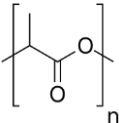
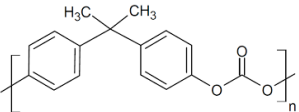
Taula 4.2. (Cont.). Llistat i dades rellevants dels reactius emprats en els experiments.

Nº Reactiu	Nom recomanat per la IUPAC	Fórmula molecular	Fórmula estructural	Massa molecular (g/mol)	Puresa o concentració (%)	Preu	Consum total	Tipologia	Proveïdor (conté URL)
36	PbCl ₂	Lead(II) chloride PbCl ₂		278.10	≥99	0.133 €/g	13.905 g	Patró primari	Panreac*
37	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Magnesium(II) chloride hexahydrate MgCl ₂ ·6H ₂ O		203.30	≥99.0	0.1362 €/g	10.165 g	Patró primari	Panreac
38	HgCl ₂	Mercury(II) chloride HgCl ₂		271.52	≥99.5	0.73 €/g	13.575 g	Patró primari	Sigma-Aldrich*
39	FeCl ₃	Iron(III) chloride FeCl ₃		162.21	≥98	0.0566 €/g	246.995 g	Patró primari // Catalitzador	Acros organics
40	AgNO ₃	Silver nitrate AgNO ₃		169.87	≥99.0	2.82 €/g	1.70 g	Patró primari // precursor AgNPs	Sigma-Aldrich*
41	ZnCl ₂	Zinc chloride ZnCl ₂		136.30	≥98	0.187 €/g	3.408 g	Patró primari	Sigma-Aldrich*
42	BKHP // BKEP	Cellulose (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Figura 3.19	162.14	74	1.003 €/kg	0.02 kg	Precursor CNFs	ENCE-Celulosas y Energía, S.A.*
43	Pirrole	1H-Pyrrole C ₄ H ₅ N		67.091	≥98	0.984 €/mL	27.03 mL	Precursor polimerització	Sigma-Aldrich

Taula 4.2. (Cont.). Llistat i dades rellevants dels reactius emprats en els experiments.

Nº Reactiu	Nom recomanat per la IUPAC	Fórmula molecular	Fórmula estructural	Massa molecular (g/mol)	Puresa o concentració (%)	Preu	Consum total	Tipologia	Proveïdor (conté URL)
44 Anilina	Benzenamine	C ₆ H ₇ N		93.12	≥99.5	0.1688 €/mL	34.50 mL	Precursor polimerització	Sigma-Aldrich
45 Amoníac	Ammonia	NH ₃		17.031	≥99.98	2.59 €/g	1.14 g	Precursor polimerització // base feble	Sigma-Aldrich
46 MBAm	N,N'-Methylenedi(prop-2-enamide)	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂		154.17	≥99	0.394 €/g	0.788 g	Reticulant	Sigma-Aldrich
47 GA	Pentanedial	C ₅ H ₈ O ₂		100.12	50	0.0825 €/mL	1.086 mL	Reticulant	Panreac*
48 Paper estucat	Cellulose	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Figura 3.19	162.14	N/S	0.00 €/u	1.00 u	Substrat etiquetes prototip	N/S
49 Cartolines de cotó	Cellulose	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Figura 3.19	162.14	≈100	0.00 €/u	12.00 u	Substrat paper sensor	Whatman - Schleicher & Schuell
50 SDS	Sodium dodecyl sulfate	C ₁₂ H ₂₅ NaSO ₄		288.372	≥99.0	1.65 €/g	0.01 g	Surfactant aniònic	Sharlau*
51 CTAB	N,N,N-Trimethylhexadecan-1-aminium bromide	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Figura 3.13	364.45	≥99.0	1.02 €/g	0.20 g	Surfactant catiònic	Sigma-Aldrich

Taula 4.2. (Cont.). Llistat i dades rellevants dels reactius emprats en els experiments.

Nº Reactiu	Nom recomanat per la IUPAC	Fórmula molecular	Fórmula estructural	Massa molecular (g/mol)	Puresa o concentració (%)	Preu	Consum total	Tipologia	Proveïdor (conté URL)
52	PLA Luminy® LX175	Poly(2-hydroxypropionic acid) (C ₃ H ₄ O ₂) _n		72.06	≥96	0.0105 €/g	35.00 g	Termoplàstic	Filament2-print*
53	Visor pantalla protecció facial	Polycarbonate (C ₁₆ H ₁₄ O ₃) _n		254.30·n	≈100	0.00 €/u	1.00 u	Termoplàstic	EPS (UdG)
54	Cartutxos de tinta	Paquet de 20 cartuxos (negre, cian, magenta i groc)				0.00 €/u	0.20 u	Tinta colorant	Koala*

*. preu orientatiu (per a la majoria de reactius s'han agafat com a referència les dades i fitxes de seguretat que ofereix Sigma-Aldrich amb una puresa el més propera a l'original; en el cas de l'aigua destil·lada i desionitzada es pot obtenir el proveïdor clicant sobre el preu). Els possibles motius són: el proveïdor verdader no proporciona el preu públicament, ha deixat de vendre'l (en els dos casos anteriors s'ha mantingut el proveïdor verdader però s'ha imposat el preu), no s'ha trobat a internet o els reactius no estaven emmagatzemats al recipient original. Excepcionalment per als pèl·lets de PLA, aigua destil·lada i desionitzada s'ha cercat un proveïdor de referència per separat.

Anotacions:

- Dirigir-se a la carpeta Annex E si es desitgen obtenir les fitxes de seguretat dels reactius principals ja descarregades en anglès. Alternativament es poden obtenir en altres idiomes a la pàgina web oficial del venedor.
- El tipus de canvi dolar-euro que s'ha aplicat a tots els preus és d'1 \$/€.
- L'estat dels reactius a temperatura ambient i les unitats de les pureses o concentracions estan correlacionades amb el denominador del preu a la Taula 4.2.
- S'ha obviat el consum d'aigua potable de l'aixeta, etanol 96°, sabó i solució piranya necessaris per netejar el material.
- Per als reactius AKDs el nombre d'àtoms de carboni es secret del fabricant.

Cost atribuïble al consum de reactius = 513.21 €

4.3 Muntatges i *software*

4.3.1 Muntatges

Els equips i els accessoris que s'han utilitzat al llarg del treball es llisten a la Taula 4.3, així com la potència nominal que proporciona el fabricant, si escau i si s'ha pogut obtenir la dada. Es mostren també els muntatges que només han requerit de treball manual (incloses les “forces naturals” com l'acceleració de la gravetat, la temperatura ambient, la ventilació natural, etc.) mitjançant el material de laboratori bàsic ja llistat a la secció 4.2.2.

Taula 4.3. Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatge	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
1 – Pretractament TEMPO o enzimàtic	pH-metre 1	CRISON (versió nova)	BASIC 20+	3.3	
	Bany termoestàtic amb agitació	J.P. SELECTA (versió nova)	Tectron 200	2050	EPS - edifici pesants (UdG)
	Motor agitador	VELP Scientifica Srl	ES Overhead Stirrer	30	
	Pala agitador	N/S	Flux radial – turbina de 4 pales inclinades (<i>pitched bladed turbine</i>)	-	



Figura 4.1. Bany termoestàtic.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatge	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
2 – Fibril·lació	HPH	GEA Niro Soavi	PandaPLUS 2000	1850	EPS III (UdG)



Figura 4.2. HPH.

ULTRA-TURRAX	IKA	T25 digital ULTRA-TURRAX	800	EPS III (UdG)
--------------	-----	--------------------------	-----	---------------



Figura 4.3. Ultra-turrax.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatge	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
3 – Caracterització de les CNFs	Espectrofotòmetre UV-VIS (fitxa tècnica no disponible)	Shimadzu (versió nova)	UV-160A	N/S	EPS I (UdG)



Figura 4.4. Espectrofotòmetre UV-VIS.

Termobalança analítica	Denver Instrument (enllaç al distribuïdor)	IR 35	400 VA	EPS III (UdG)
------------------------	---	-------	--------	---------------



Figura 4.5. Termobalança analítica.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
4 – Preparació de les solucions de recobriment (mescla)	Termòmetre + sonda	XS Instruments (enllaç al distribuïdor)	Temp 7 PT100 + sonda PT56 P de penetració	- (3 piles AA d'1.5 V)	EPS I (UdG)
	Agitador electromagnètic amb calefactor 1 (fitxa tècnica no disponible)	J.P. SELECTA (enllaç a un possible distribuïdor)	Agimatic-N	660	

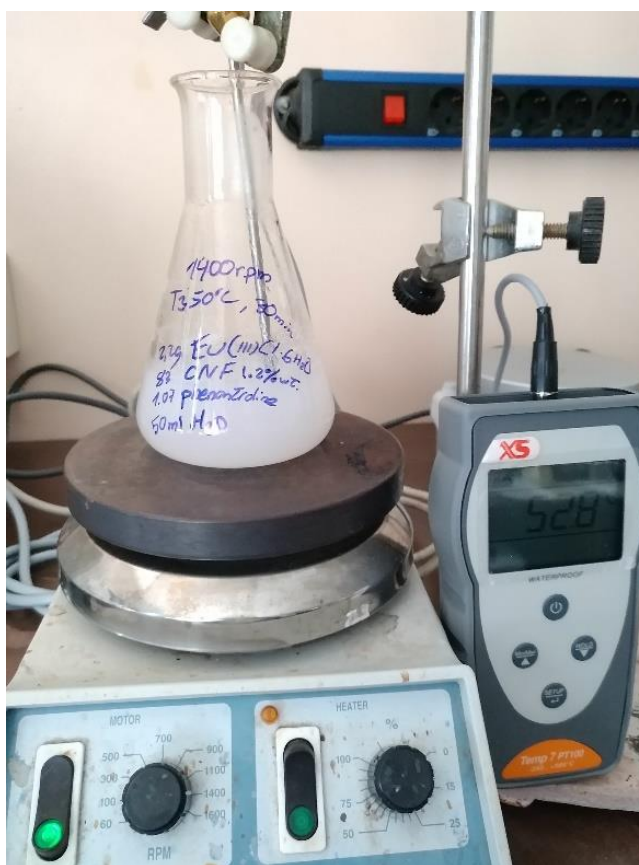


Figura 4.6. Preparació de les solucions de recobriment.

Agitador electromagnètic amb calefactor 2	VELP Scientifica Srl	ARE F20500413	630	EPS I (UdG)
Agitador electromagnètic amb calefactor 3 (fitxa tècnica no disponible)	Heidolph	MR 3003	N/S	EPS III (UdG)

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
	Agitador electromagnètic amb calefactor 4 (fitxa tècnica no disponible)	J.P. SELECTA	N/S	N/S	EPS III (UdG)

(els muntatges realitzats amb els agitadors 2-4 es poden assimilar als de la Figura 4.6)

5 – Caracterització de les solucions de recobriment	Espectròmetre FTIR-ATR (fitxa tècnica no disponible)	Bruker (versió nova)	N/S	N/S	EPS II (UdG)
---	---	-----------------------------	-----	-----	--------------



Figura 4.7. Espectròmetre FTIR-ATR Bruker Alpha II, assimilable a l'utilitzat al laboratori. [146]

Termogravímetre (TGA)	N/S	N/S	N/S	N/S	EPS II (UdG)
-----------------------	-----	-----	-----	-----	--------------

(imatge del termogravímetre no disponible)

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
6 – Retallar el substrat			Treball 100% manual		EPS I (UdG)

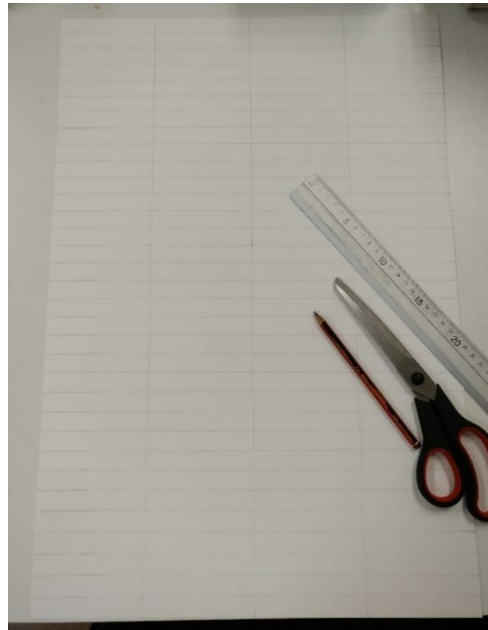


Figura 4.8. Substrat amb les línies marcades a tallar pensades per a un recobriment posterior en placa petri o vas de precipitats.

7 – Recobriment de les tires de paper

Treball 100% manual

EPS I (UdG)

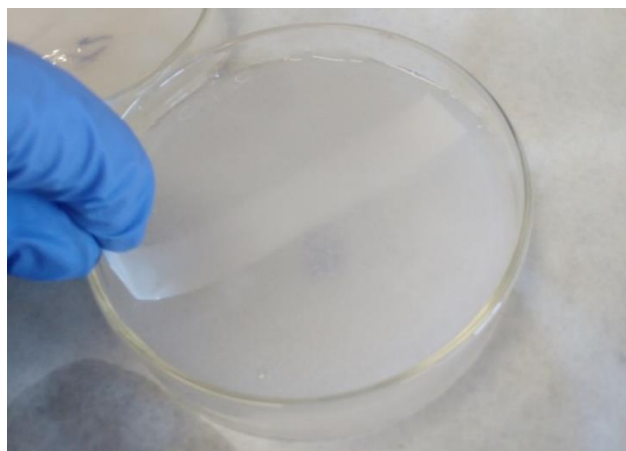


Figura 4.9. Recobriment manual en horitzontal per als sistemes amb CNFs (ídem per als recobriments sense CNFs, amb la diferència que s'han dut a terme en vertical en un vas de precipitats).

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
	Revestidora semi-automàtica	RK Print	K Control Coater	N/S	EPS III (UdG)

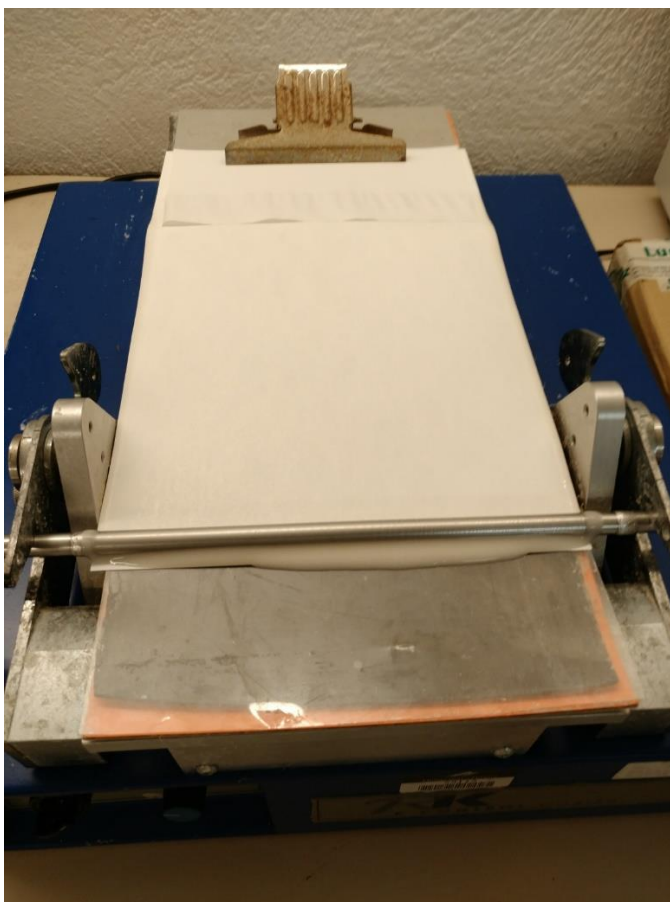


Figura 4.10. Revestidora semi-automàtica.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
8 – Assecatge // reduir el contingut en aigua	Termoventilador	Kunft (enllaç a un possible distribuïdor)	Kfh-2701	2000	EPS I (UdG)



Figura 4.11. Assecatge de les tires sense CNFs penjades a temperatura ambient (esquerra); possibilitat d'incorporar termoventilador (dreta).

Treball 100% manual

EPS I (UdG)



Figura 4.12. Assecatge de les tires a temperatura ambient recobertes amb CNFs sobre plaques metàl·liques.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
	Agitador electromagnètic amb calefactor 2	VELP Scientifica Srl	ARE F20500413	630	EPS I (UdG)



Figura 4.13. Assecatge de les tires sobre plaques metàl·liques escalfades per contacte amb l'agitador-calefactor.

Rapid-Köthen	I.S.P. Investigación Sistemas Papeleros, S. L. (enllaç no disponible)	N/S	6000 (orientatiu)	EPS III (UdG)
--------------	--	-----	----------------------	---------------



Figura 4.14. Imatge il·lustrativa d'un equip Rapid-Köthen com a possible alternativa per a l'assecatge del substrat. [147]

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
	Forn	J.P. SELECTA (versió nova)	Contern 2000208	640	EPS I (UdG)



Figura 4.15. Forn.

	Centrífuga	SORVALL (enllaç no disponible)	RC-5C Plus	6600	EPS III (UdG)
--	------------	--------------------------------	------------	------	---------------



Figura 4.16. Centrífuga.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
9 – Caracterització del substrat amb i sense recobriment	Micròmetre digital (fitxa tècnica no disponible)	Starrett	N/S	N/S	EPS III (UdG)



Figura 4.17. Micròmetre digital.

Rugosímetre Bendtsen	N/S	N/S	N/S	EPS III (UdG)
----------------------	-----	-----	-----	---------------



Figura 4.18. Rugosímetre Bendtsen.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
	Porosímetre Gurley (fitxa tècnica no disponible)	Papelquímica, S. A. (distribuïdor, enllaç no disponible)	N/S	-	EPS III (UdG)
	Cronòmetre del telèfon mòbil (fitxa tècnica no disponible)	-	-	-	-



Figura 4.19. Porosímetre Gurley.

Balança analítica 1	Kern & Sohn	ALJ 160-4NM	12	EPS I (UdG)
Balança analítica 2	Kern & Sohn	N/S	N/S	EPS III (UdG)

(imatges de les dues balances anteriors no disponibles)

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
		FRANK-PTI (fabricant, fitxa tècnica no disponible)			
	Esquinçament Elmendorf	IDM Test – Ingeniería y Desarrollo de Máquinas, S.L. (distribuïdor, versió nova)	F53984	N/S	EPS III (UdG)



Figura 4.20. Equip automàtic d'esquinçament Elmendorf.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
	Multímetre digital	Keysight (antigament Agilent)	34461A	25 VA	EPS III (UdG)



Figura 4.21. Multímetre digital.

10 – Preparació de les dissolucions estàndard i calibratge del dispositiu

Treball 100% manual

EPS I (UdG)

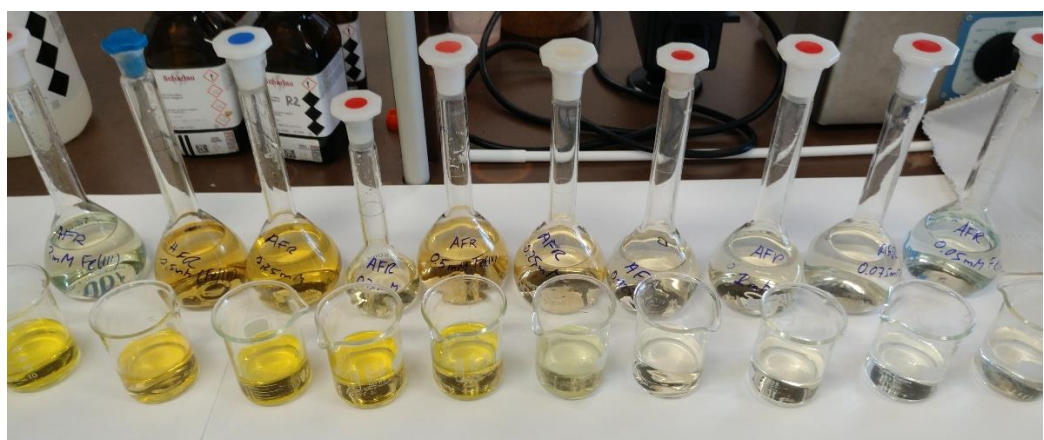


Figura 4.22. Patrons de Fe(III).

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
11 – Control de la il·luminació i captació d'imatges	Llanterna LED UV (365 nm) (fitxa tècnica no disponible)	Alonefire (versió assimilable)	SV003	10 (bateria recargable)	EPS III (UdG)
	Càmera del telèfon mòbil	-	-	-	



Figura 4.23. Capsa fosca i llanterna LED UV 365nm.

Làmpada UV 1 (365 nm)	JOOM (enllaç a un possible proveïdor)	E27	40	
Làmpada UV 2 (254 nm)	Bonlux (enllaç a un possible proveïdor)	E27	25	EPS I (UdG)
Adaptador amb interruptor	AliExpress (enllaç a un possible proveïdor)	E27	-	



Figura 4.24. Làmpada UV 1 (esquerra), làmpada UV 2 (mig) i adaptador (dreta).

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
	Tipologia de la font de llum interna no identificada	N/S	N/S	N/S	EPS I (UdG)
	Càmera digital	N/S	N/S	N/S	

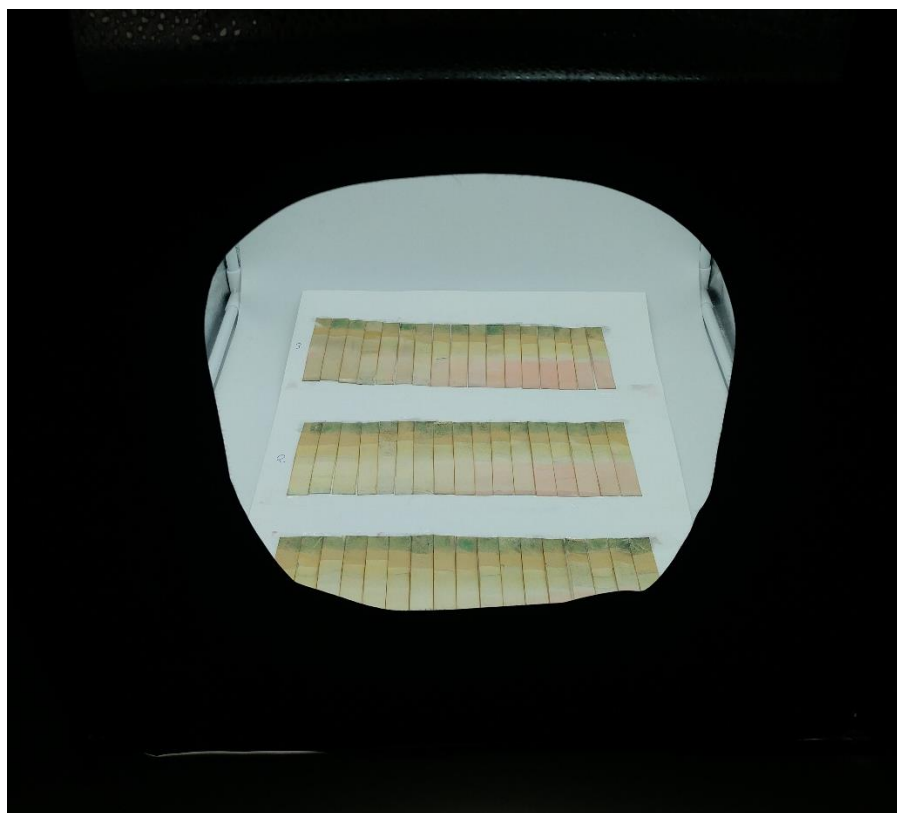


Figura 4.25. Capsa de llum homogènia.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
12 – Fabricació de la carcassa, etiquetes i cobertures // suport de les tires	Impressora 3D	Tumaker	NX Pro Dual Bowden + Pellets	500	EPS I (UdG)

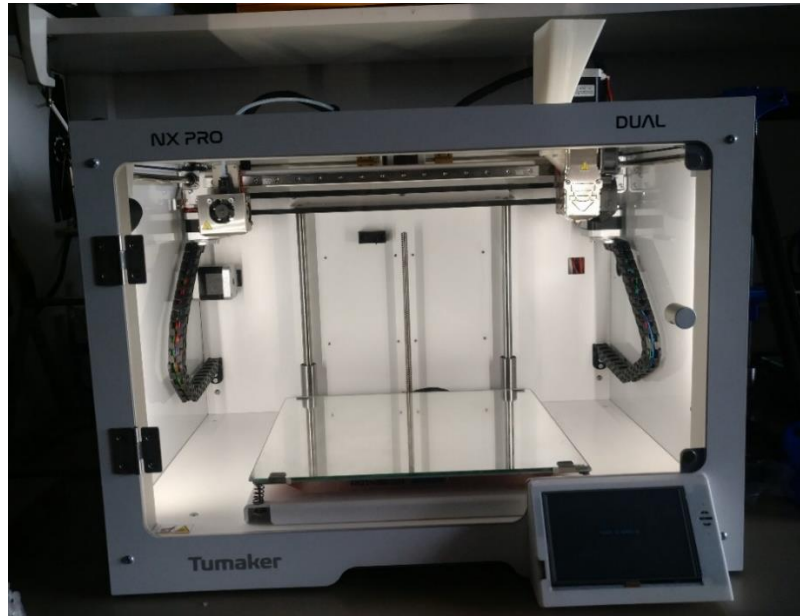


Figura 4.26. Impressora 3D.

Impressora d'injecció de tinta	EPSON	Stylus SX210	11	N/S
--------------------------------	-------	--------------	----	-----

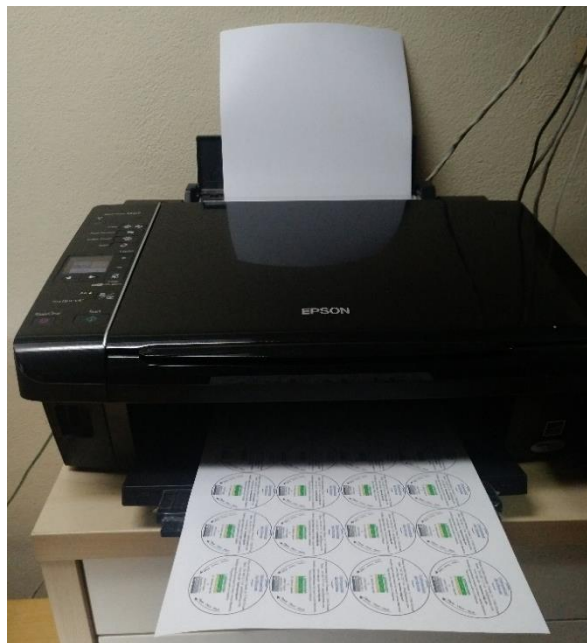


Figura 4.27. Impressora d'injecció de tinta.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
			Treball 100% manual		N/S



Figura 4.28. Imatges representatives de dos possibles fonts (pantalles contra la COVID-19 imatge superior esquerra, cobertes de llibretes imatge superior dreta) de les quals es poden obtenir làmines de plàstic reutilitzades per a la fabricació de les proteccions de les etiquetes (veure Figura 4.30). També poden servir com a suport del format multi-sensor (imatge fosca inferior).

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
13 – Ajust de la carcassa	Trepant de mà i broques per a fusta-plàstic	N/S	N/S	N/S	N/S
	Alicates	N/S	N/S	Manual	N/S
	Llimes planes, rectangulars i circulars	N/S	N/S	Manual	N/S
	Mordassa	N/S	N/S	Manual	N/S



Figura 4.29. Eines per rebaixar, polir, allisar i perforar el material de la carcassa (PLA).

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
14 – Assemblatge de les diferents parts del dispositiu			Treball 100% manual		N/S



Figura 4.30. Assemblatge de les diferents parts, en aquest cas del format mono-sensor.

Taula 4.3. (Cont.). Llistat dels muntatges que s'han fet servir durant la realització dels experiments.

Muntatges	Equips i accessoris	Fabricant (conté URL)	Model	Potència nominal (W)	Ubicació (conté URL)
Cas especial 1 – Recobriment del substrat amb Ag(I)	pH-metre 2	CRISON (versió nova)	GLP 21	3.3	EPS I (UdG)
Cas especial 2 – Polimerització química 9-AF	Campana d'extracció	N/S	N/S	N/S	EPS I (UdG)
	Bomba de buit	N/S	N/S	N/S	EPS I (UdG)

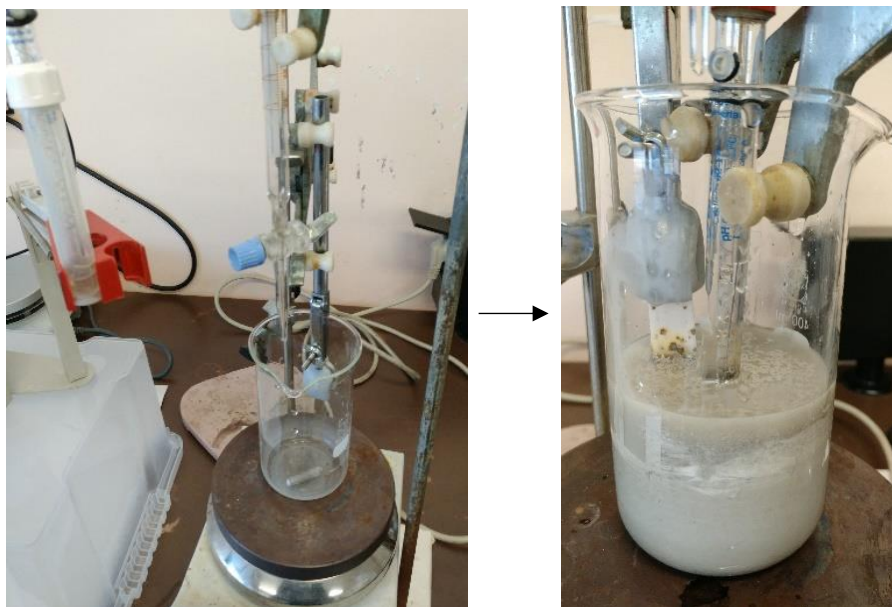


Figura 4.31. Recobriment del substrat amb Ag(I) durant el transcurs de la reacció.



Figura 4.32. Rentat + filtració al buit (esquerra) i posterior decantació (dreta) dels productes de la reacció de polimerització del 9-AF.

Anotacions:

- N/S = dada no especificada.
- Els accessoris que apareixen a les imatges de la Taula 4.3. però que no es llisten a dita taula és o bé perquè ja s'han mencionat a la Secció 4.2.2 o bé perquè ja s'incorporen amb la compra dels equips (p.e.: cablejat, endolls...).
- Les balances analítiques 1 i 2 són les mateixes que s'han utilitzat per a la resta de mesures de massa.
- L'equip HPH ha de tenir accessible un punt de subministrament d'aire comprimit per a poder desembussar-lo. Pel que fa al Rapid-Köthen aquest ha d'anar connectat a un punt de subministrament d'aigua potable. Ambdós instal·lacions han de disposar de les vàlvules i sistemes de seguretat pertinents segons la normativa aplicable.
- Les fitxes tècniques dels equips es poden consultar a l'Annex F.
- S'hauria de substituir la sonda PT56 P de penetració per la sonda PT56 L d'immersió perquè la geometria de la punta de la sonda no és la més adequada per a la tipologia d'experiments realitzats.
- Data de consulta de tots els enllaços externs de la Taula 4.3: 09/07/2022.
- Per al càlcul de costos no s'han tingut en compte els consums elèctrics, la generació de residus i la compra de material per a les etapes d'emmagatzematge en neveres, bosses, pots, dessecadors, mobles i bidons (aigua desionitzada, residus...). Tampoc el cost relacionat amb l'adquisició i amortització dels equips perquè ja es disposava d'aquests amb anterioritat a la realització del present treball. S'ha obviat també la depreciació de tots ells arran del seu ús. Les excepcions són:
 - Làmpada UV 1 (365 nm) = 10.00 €
 - Làmpada UV 2 (254 nm) = 21.23 €
 - Adaptador amb interruptor = 3.50 €

Cost relacionat amb la compra d'equips i accessoris = 34.73 €

El servei de TGA s'ha hagut de subcontractar a la UdG. Els preus publicats per la mateixa organització es poden consultar a l'enllaç següent: **enllaç**. Per a una categoria tarifaria A1, codi ATTGAM i temps de servei de 2 h el cost és de 12.24 €.

Cost associat al consum elèctric dels equips aproximat per a un preu de l'electricitat que en data 31 de juliol de 2022 era d'uns $0.3 \text{ €/kWh} = 0.3 \text{ €/kWh} \cdot 23.52 \text{ kWh} = 7.06 \text{ €}$

El mix de la xarxa elèctrica espanyola publicat per la CNMC en data 20 d'abril de 2022 va ser de $259 \text{ g CO}_2\text{eq/kWh}$. Per tant, les emissions de CO_2 corresponents al consum elèctric per al present projecte són de $6.09 \text{ kg CO}_2\text{eq}$.

Cost total imputable a la inversió inicial necessària per a la compra d'equips i accessoris, juntament amb el cost relacionat amb el consum elèctric i les subcontractacions= 54.03 €

4.3.2 Software

El programari informàtic (*software*) utilitzat en la totalitat del treball, incloses la redacció de la present memòria, i el cost relacionat amb l'obtenció de les llicències anuals es resumeix a la Taula 4.4.

Taula 4.4. Llistat del *software* necessari per realitzar aquest projecte.

Programa	Desenvolupador	Versió (conté URL)	Any de llançament	Plans de compra	Preu anual de la licència (€/any)
Word	Microsoft Corporation				
Excel	Microsoft Corporation	2206	2022	Microsoft 365 Personal	69.00
Power Point	Microsoft Corporation				
Project	Microsoft Corporation	1812	2019	Project Plan 1	100.80
Visio	Microsoft Corporation	v16.0	2019	Visio Plan 1	50.40
ImageJ	Wayne Rasband	1.53k	2021	Domini públic	0.00
Adobe Acrobat Reader DC	Adobe Inc.	22.001.20169	2022	Versió gratuïta	0.00
SolidWorks	Dassault Systèmes	Education Edition	2021	SOLIDWORKS Student Edition	99.00
ChemDraw	PerkinElmer	21.0	2022	ChemDraw Prime	630.00
TOTAL					949.20

Cost relacionat amb l'obtenció de les llicències del programari informàtic = 949.20 €

4.4 Metodologies

Un diagrama de blocs que contempla l'abast del procediment experimental es pot consultar a l'annex G. Hi apareixen numerades les etapes on s'han fet servir els muntatges recollits a la secció 4.3.1 així com les entrades i sortides de matèria principals.

Per a tots els experiments es poden considerar condicions normals de pressió i temperatura si no s'indica el contrari. Totes les centrifugacions són de sedimentació (separació per diferència de densitat).

4.4.1 Pretractament

1. TEMPO

Les fibres de cel·lulosa pretractades amb el catalitzador TEMPO es van preparar a partir de BKHP d'eucaliptus (BKEP) ja desintegrada amb un contingut en massa de 20.59 wt.%. La reacció a pH bàsic segueix el mecanisme que descriu la Figura 3.26 i es va dur a terme en el muntatge 1 (Figura 4.1) a una temperatura i agitació controlades de 20 °C i 467 rpm amb un diàmetre de l'agitador de 5 cm. Primer es van agitar 100 g NaBr /kg BKEP seca i 16 g TEMPO/kg per a un total de 10 g BKEP seca durant 10 min en 1 L d'aigua destil·lada. Seguidament es van incorporar a la solució i agitar els 48.62 g de BKEP humits durant 10 min més. Després es van anar dosificant NaClO 7.5 vol.% per a una proporció de 10 mmol/g BKEP seca (2 dosificacions de 49.6 mL NaClO) i, per tal de mantenir el pH > 10, 0.5 M NaOH (40 mL consumits) fins que la variació de pH fos 0 (\approx 30 min). La reacció es va parar filtrant i netejant les fibres oxidades amb aigua destil·lada diverses vegades. Finalment, es van emmagatzemar a 4 °C en un recipient hermètic en preparació per a l'etapa de fibril·lació. Basat en [136].

2. Enzimàtic

La hidròlisi enzimàtica de 10 g BKEP es va dur a terme en el muntatge 1 a una temperatura de 50 °C i les mateixes revolucions d'agitació detallades en el pretractament previ. La càrrega d'enzims utilitzada va ser de 0.24 g/kg BKEP seca, la consistència de BKEP es va portar del 20.59% al 2 wt.% amb aigua destil·lada i el pH es va mantenir entorn a 5 mitjançant 5 mL d'una solució tampó citrat preparada amb 15.66 g de TSC i 8.98 g d'AC per a un 1 L d'aigua destil·lada. El factor d'activitat dels enzims era de 4500 CNFs-CA/g cel·lulosa.

La reacció es va aturar al cap de 4 h augmentant la temperatura fins a 80 °C durant 30 min a fi de desactivar els enzims. Finalment, es van netejar i filtrar amb aigua destil·lada abans de ser emmagatzemades a 4 °C, en preparació per l'etapa de fibril·lació. Basat en [129].

4.4.2 Fibril·lació

1. TEMPO

Les microfibras pretractades es van diluir fins a una consistència de 1.2 wt.% abans de passar-les per l'HPH (Figura 4.2). Primer a 300 bar ×3 i en acabat es va augmentar a 600 bar ×2, corresponent a una densitat d'energia transferida de 210 MJ/m³ segons l'(eq. 6). Les TO-CNFs es van retornar al lloc d'emmagatzematge a 4 °C.

2. Enzimàtic

Les microfibras pretractades amb la hidròlisis enzimàtica van patir un procés mecànic de desintegració a l'Ultra-Turrax (Figura 4.3) a 10200 rpm durant 15 min. Seguidament es van fibril·lar amb l'HPH, primer a 300 bar ×2 i després a 800 bar ×2 (220 MJ/m³). Les Enz-CNF es van guardar a 4 °C en acabat.

4.4.3 Caracterització de les CNFs

1. Consistència

Les consistències de les CNFs indicades prèviament es van determinar amb la termobalança (Figura 4.5) per a mostres d'1 a 2 g.

2. Contingut en grups carboxils

El contingut en grups carboxils per a les TO-CNFs es va obtenir agafant un mostra d'aproximadament 0.5 g humits, s'hi van afegir 25 mL de blau de metilè en aigua (300 mg/L) i 25 mL de tampó borat (pH = 8.5). La barreja es va agitar durant 1 h a 20 °C en un Erlenmeyer de 100 mL. La solució resultant es va centrifugar a 4650 rpm durant 20 min per tal de poder extreure 1 mL del blau de metilè no adsorbit i afegir-lo a 1 mL d'HCl 0.1 M enrasant amb aigua destil·lada fins a 100 mL. A partir dels resultats experimentals dels que la UdG disposa es va poder determinar el contingut total de blau de metilè lliure (A, mg) emprant l'espectròmetre de la Figura 4.4. Sabent la massa seca de la mostra (E, g) es pot quantificar el CC (mmol/g) aplicant l'(eq. 9). Basat en [148].

$$CC = \frac{(7.5 - A) \cdot 0.00313}{E} \quad (\text{eq. 9})$$

Un cop obtingut el CC es pot calcular la massa molecular mitjana del monòmer de les TO-CNFs ($PM_{m,moTO-CNFs}$) aplicant l'(eq. 10).

$$PM_{m,moTO-CNFs} = PM_{mo,cel\cdot tulos a} + \frac{(PM_{COONa} - PM_{CH_2OH}) \cdot CC}{CC_{m\grave{a}x}} \quad (\text{eq. 10})$$

3. Transmittància

La mesura de la transmittància de les TO-CNFs va tenir lloc en el mateix espectrofotòmetre anterior. Es van fer servir cubetes de poliestirè, una consistència de les mostres de 0.1 wt.% i es va configurar l'equip per operar a 600 nm. Es va agafar l'aigua destil·lada com a referència.

4.4.4 Mescles

Degut al gran nombre d'experiments que s'han realitzat per aquesta secció, s'ha agrupat cada mescla en diferents sistemes (Taula 3.5).

Taula 4.5. Llistat de les mescles treballades a la secció experimental.

Sistema	Reactius implicats crucials	Classificació
1	9-AF/etanol	Mescla homogènia
2	9-AF/CLF	Mescla homogènia
3	9-AF/ACN/NH ₃ /Fe(III)	Mescla homogènia seguida de polimerització química
4	Anilina/etanol/Fe(III)	Mescla homogènia seguida de polimerització química
5	Pirrole/SDS/Fe(III)	Dispersió estabilitzada per surfactant seguida de polimerització química
6	DTZ/etanol	Mescla homogènia
7	DTZ/TO-CNFs	Suspensió amb estabilització Pickering
8	DTZ/Enz-CNFs	Suspensió amb estabilització Pickering
9	DTZ/CTAB	Dispersió estabilitzada per surfactant
10	DTZ/TO-CNFs/MBAm/AA/NaOH	Suspensió amb estabilització Pickering
11	DTZ/TO-CNFs/GA/AA/HCl	Suspensió amb estabilització Pickering
12	TMB/etanol	Mescla homogènia
13	TMB/TO-CNFs	Suspensió amb estabilització Pickering
14	TMB/etanol/H ₂ O ₂	Mescla homogènia
15	TMB/HCl	Mescla homogènia
16	TMB/CTAB	Dispersió estabilitzada per surfactant
17	Eu(III)/FT/TO-CNFs	Suspensió amb estabilització Pickering
18	Tb(III)/FT/TO-CNFs	Suspensió amb estabilització Pickering
19	Tb(III)/FT/TO-CNFs/AKDs	Suspensió amb estabilització Pickering
20	Tb(III)/RO-B/AG	Mescla homogènia
21	Tb(III)/RO-B/AC	Mescla homogènia
22	Tb(III)/Eu(III)/TO-CNFs	Suspensió amb estabilització Pickering
23	AgNO ₃ /AA	Suspensió de partícules de plata(I)
24	Pirrole/anilina/Fe(III)	Polimerització química
25	TO-CNFs	Suspensió amb estabilització Pickering

Els temps d'agitació s'han quantificat a partir d'observar quan la mescla era homogènia a nivell macroscòpic.

1. Sistema 1

0.5 g 9-AF·HCl es van intentar dissoldre amb 5 mL d'etanol absolut (4.59 M) en un picnòmetre amb una agitació de 300 rpm durant 1 h.

2. Sistema 2

Es van afegir 5 mL de CLF al sistema 1 i es va agitar tota la solució a 300 rpm durant 1 h 30 min. En acabat es va deixar reposar durant 1 h.

3. Sistema 3

0.5 g 9-AF·HCl (0.0023 mol 9-AF·HCl) dissolts en 10 mL ACN es van barrejar amb 5 mL NH₃ 25 vol.% en excés (0.067 mol NH₃) i 0.37 g FeCl₃ (1 mol FeCl₃/1 mol 9-AF·HCl) en medi àcid a 600 rpm durant 45 min. Amb la idea de precipitar el suposat polímer, neutralitzar i trencar enllaços de coordinació dels nuclis aromàtics es va filtrar la solució al buit amb TAMPÓ fosfat preparat a partir de 4.654 g FSD i 1.457 g FSM en 500 mL H₂O obtenint un pH final de 7.03. El sòlid que va precipitar en aigua no era fluorescent, doncs es tractava d'ortofosfat de ferro(III) no polímer. Per aquest motiu, es va decantar amb CLF (Figura 4.32) realitzant dues passades i deixant evaporar el dissolvent durant 24 h sota campana.

4. Sistema 4

A una solució al 10 wt.% d'anilina en etanol absolut preparada en un picnòmetre amb una agitació de 300 rpm durant 1 h s'hi van abocar 5 mL FeCl₃ 1M per a una polimerització qualitativa.

5. Sistema 5

1 g de pirrole es va augmentar fins 10 g afegint SDS 4 mM. Tot seguit, la barreja es va agitar a 300 rpm durant 1 h i es va abocar a una solució de 5 mL FeCl₃ 1 M per a una polimerització qualitativa.

6. Sistema 6

0.03 g de DTZ es van dissoldre en 100 mL d'etanol absolut afegint-hi una punta d'espàtula de BSS.

7. Sistema 7

31 g TO-CNFs (1.2 wt.%) i 0.2 g DTZ es van agitar amb 100 mL d'aigua desionitzada a 1500 rpm durant 1 h 30 min.

8. Sistema 8

30 g Enz-CNFs (2 wt.%) i 0.2 g DTZ es van agitar amb 100 mL d'aigua desionitzada a 1500 rpm durant 1 h 30 min.

9. Sistema 9

El surfactant CTAB es va anar dosificant a 100 mL H₂O que contenia 0.03 g de DTZ agitant-se a 800 rpm durant 30 min. Va fer falta addicionar 0.1 g CTAB per observar una certa dispersió del cromòfor.

10. Sistema 10

41.667 g TO-CNFs, 0.955 g AA, 0.788 g MBAm i 100 mL H₂O desionitzada es van anar agitant intermitentment i manualment amb una vareta de vidre durant 10 min. La solució es va posar al congelador (≈ -10 °C) durant 10 min, es va treure momentàniament, es va agitar manualment durant 1 min amb una vareta de vidre i es va retornar al congelador per a 10 min més. Seguidament, es va col·locar a la nevera (8 °C). Paral·lelament es van anar incorporant pastilles de NaOH fins assolir un pH = 13 constant (0.2 g dosificats al llarg de 2 h). La mescla es va neutralitzar amb 180 g d'àcid cítric al cap de 24 h. En acabat es va filtrar al buit amb etanol 50 vol.% i es va passar per l'HPH a 400 bar \times 4 i posteriorment a 800 bar \times 1 (240 MJ/m³). Finalment, el contingut en aigua es va reduir assecant en el forn a 70 °C fins aconseguir eliminar un volum d'aigua de 40 mL.

11. Sistema 11

41.667 g TO-CNFs, 0.955 g AA, 1.086 g GA i 100 mL H₂O desionitzada es van anar agitant intermitentment i manualment amb una vareta de vidre durant 10 min. La solució es va posar al congelador (≈ -10 °C) durant 10 min, es va treure momentàniament, es va agitar manualment durant 1 min amb una vareta de vidre i es va retornar al congelador per a 10 min més. Seguidament, es va col·locar a la nevera (8 °C). Paral·lelament es van anar incorporant pastilles de NaOH fins assolir un pH = 13 constant (0.2 g dosificats al llarg de 2 h). Paral·lelament es va anar dosificant HCl (7.3 vol.%) fins assolir un pH < 5 constant (0.678 mL dosificats al llarg de 2 h). En acabat es va filtrar al buit amb etanol 50 vol.% i es va passar per l'HPH a 400 bar \times 4 i posteriorment a 800 bar \times 1 (240 MJ/m³). Finalment, el contingut en aigua es va reduir assecant en el forn a 70 °C fins aconseguir eliminar un volum d'aigua de 40 mL.

12. Sistema 12

Les solucions de TMB/etanol absolut es van preparar per tal d'obtenir una concentració de 0.1 wt.% consumint 0.1 g en 100 mL H₂O desionitzada.

13. Sistema 13

60 g TO-CNFs, 0.4 g TMB (proporció 1.7 mol TO-CNFs/mol TMB) i 100 mL d'H₂O es van agitar manualment a l'inici fins que es va aconseguir que la mosca rotés adequadament (2 min). Posteriorment, es va portar fins a un agitació electromagnètica de 1600 rpm durant 2 h. En acabat, es va intentar centrifugar a 4650 rpm durant 20 min a fi de reduir el contingut en aigua. No va resultar satisfactòria de manera que es va optar per evaporar uns 40 mL en el forn a 60 °C. Finalment, es va passar per l'HPH 600 bar ×1 (60 MJ/m³) amb una consistència aproximada del 4 wt.%.

14. Sistema 14

El sistema 14 es va preparar de la mateix manera que el sistema 12 amb la diferència que en el moment de realitzar la prova qualitativa en solució amb els patrons de diferents MPs es va afegir un cert volum de H₂O₂ (10–15 mL) als vasos de precipitats que contenien el sistema 12 i els patrons de MPs.

15. Sistema 15

0.05 g TMB es van intentar dissoldre en 2.5 mL HCl 2 M i 50 mL H₂O (1 mg/mL < 2 mg/mL complint amb la solubilitat que s'indica a la fitxa de l'annex C). Per a una agitació electromagnètica de 1000 rpm van caler 15 min per observar una mescla homogènia.

16. Sistema 16

Anàleg al sistema 9, 0.1 g de TMB i 100 mL H₂O desionitzada es van intentar dispersar amb CTAB dosificant-lo fins a consumir a 0.1 g corresponent a una proporció de 0.4 mol CTAB/mol TMB.

17. Sistema 17

Per als sistemes 17 i 18 abans de preparar les mescles es va comprovar la fluorescència de l'Eu(III) i el Tb(III) col·locant els respectius reactius (EuCl₃·6H₂O i TbCl₃·6H₂O) en el forn a 60 °C durant 10 min i posteriorment irradiant-los a 365 nm en el muntatge 11.

Les quantitats teòriques amb les que es pretenia treballar per aquest sistema eren 41.667 g TO-CNFs, 0.994 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 0.489 FT per a proporcions mol a mol entre els 3 reactius segons la formació del quelat representat al capítol 3 (Figura 3.16). Les pesades reals del primer cop que es va preparar van ser 41.670 g TO-CNFs (1.2 wt.%), 1.086 g $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 0.534 g FT. Aquests es van abocar a 200 mL H_2O desionitzada per posteriorment ser agitats a 900 rpm durant 1 h. Seguidament, es va reduir el contingut en aigua extraient per succió 50 mL del líquid centrifugat a 4650 rpm durant 20 min. Per últim, la porció no succionada es va passar per l'HPH a 300 bar $\times 1$ (30 MJ/m³). Les quantitats pesades de la segona vegada que es va preparar el sistema van ser 83.300 g TO-CNFs, 2.200 g $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 1.068 g FT reduint la quantitat d'aigua a 50 mL. L'agitació es va donar a una temperatura de 50 °C a 1400 rpm durant 30 min. Tot plegat va permetre abolir la centrifugació. La suspensió final es va passar per l'HPH a 300 bar $\times 1$ + 600 bar $\times 1$ (90 MJ/m³).

18. Sistema 18

Les quantitats teòriques calculades per aquest sistema eren de 41.667 g TO-CNFs, 1.013 g $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 0.489 g FT. Les pesades reals per a la primera prova van ser de 41.670 g TO-CNFs, 1.107 g $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 0.534 g FT. Aquestes es van afegir a 50 mL H_2O amb una agitació de 900 rpm durant 45 min. Es va procedir de la mateixa manera que la primera preparació del sistema 17 per extreure l'excés d'aigua i rehomogenitzar. En el segon assaig es va utilitzar el doble de massa dels reactius principals detallats prèviament. Aquests es van afegir a 50 mL H_2O desionitzada. Les magnituds de temperatura, durada de l'agitació, revolucions de l'imant i nombre i pressions de les homogeneïtzacions van ser idèntiques al segon cas del sistema 17.

19. Sistema 19

27.67 g TO-CNFs, 0.738 g $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.356 g FT, 16.67 mL H_2O i 12 mL d'AKDs (0.25 wt.%) es van agitar a 50 °C a 1100 rpm durant 45 min. La suspensió preparada es va homogeneïtzar a 600 bar $\times 1$ (60 MJ/m³).

20. Sistema 20

0.1 g $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i 0.064 g RO-B (proporcions 1 mol Tb(III)/0.5 mol RO-B) es van mesclar amb excés d' H_2O destil·lada i AG (65 mL i 0.81 g respectivament) a 900 rpm durant 1 h.

21. Sistema 21

El sistema 21 es va preparar de la mateixa manera que el sistema 20 excepte el reactiu AG que es va substituir per 1.1 g d'AC.

Notar que a la Taula 4.2 apareix el reactiu AB sense consum. S'ha decidit indicar-lo perquè la idea inicial era preparar els sistemes 20 i 21 amb aquest reactiu en comptes de l'AG i l'AC però no es va trobar d'entre els que hi havia en aquell moment al laboratori.

22. Sistema 22

Els sistemes 17 i 18 (segones preparacions) es van barrejar en proporcions aproximades de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:6, 1:10 i 1:20.

23. Sistema 23

A 10 mL AgNO_3 1 M, 10 mL AA 2 M, 100 mL H_2O s'hi va anar dosificant NaOH 0.1 M per intentar mantenir el $\text{pH} > 7$ (200 mL consumits al llarg de 45 min) amb una agitació de 600 rpm. Una mostra de substrat de cotó es subjectava amb una pinça mentre transcorria la reacció tal i com es mostra al muntatge circumstancial 1. El producte sobrant de la reacció es va recuperar sota campana amb HNO_3 .

24. Sistema 24

26 mL pirrole, 34 mL anilina i 60 mL FeCl_3 1 M; preparats a partir de 81.105 g FeCl_3 en 0.5 L H_2O desionitzada (proporció mol pirrole/mol anilina/0.16 mol FeCl_3) es van agitar a 1200 rpm durant 2 h 15 min. Paral·lelament es van preparar 50 mL HNO_3 0.5 M.

25. Sistema 25

79.43 g TO-CNFs (1.2 wt.%) es van barrejar amb 50 mL d' H_2O desionitzada a 800 rpm durant 20 min per realitzar caracteritzacions del substrat recobert només amb TO-CNFs (0.74 wt.%).

4.4.5 Caracterització de les solucions de recobriment

La caracterització d'algunes mesclures (rentades per filtració al buit, si escau, i assecades al forn 60–70 °C) es va realitzar mitjançant les tècniques FTIR-ATR i TGA.

La primera es tracta d'una tècnica no destructiva que, mitjançant un equip assimilable al representat a la Figura 4.7 i el software habilitat com a tal, permet obtenir gràfics transmissió (%) vs nombre d'ona (cm^{-1}). Normalitzant els resultats es poden identificar les vibracions i rotacions dels enllaços

de molècules amb moment dipolar. Comparant-les amb les bandes típiques d'absorció s'aconsegueix informació útil pel que fa a l'acoblament de dues substàncies, identificació, determinació de la puresa, modificació o adulteració d'una substància. L'espectre es va enregistrar entre nombres d'ona de $700\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ prenent 1462 punts.

La segona és una tècnica destructiva que té lloc en els termogravímetres els quals es tan formats per dues parts principals, un forn amb control acurat de temperatura i una microbalança. Permet obtenir informació valuosa envers la determinació de l'estabilitat tèrmica i contingut d'inorgànics a partir dels gràfics massa (%) vs T (°C) així com valors quantitatius d'humitat, materials, càrregues...; cinètiques dels processos de descomposició; reaccions d'oxidació i; adsorció i desorció de gasos. Tant pot ser en atmosfera inerta (p.e.: N_2), normalment fins a 300 °C o oxidant (p.e.: O_2), a partir dels 300 °C . La mostra s'ha d'ubicar en un gresol porta-mostres resistent a altes temperatures com l'òxid d'alumini o el platí. Addicionalment es pot aplicar la corba de derivada del senyal TGA (dTGA) per detectar processos amb poca pèrdua de massa o solapats.

Les mostres haurien de ser transportades hermèticament fins al lloc on estigui ubicat l'equip (p.e.: tancades dins de bossetes *zip*) per evitar que s'humectin i contaminin.

4.4.6 Retallar el substrat

El substrat es va retallar manualment amb estisores havent prèviament traçat amb regla i llapis les línies (Figura 4.8) amb les dimensions que s'especifiquen a continuació, en funció de l'ús:

- Recobriment en placa petri o vas de precipitats: $1.7 \times 9.5\text{ cm}$. Sabent que les dimensions de la cartolina són $46.0 \times 57.0\text{ cm}$ es poden obtenir fins a 162 tires per cartolina.
- Caracterització del substrat amb i sense recobriment: $6.5 \times 7.8\text{ cm}$ (49 proves per cartolina).
- Recobriment amb la revestidora semi-automàtica: $20.0 \times 25.0\text{ cm}$ (4 tests per cartolina).

4.4.7 Recobriment

En els sistemes 4 i 5, a més d'en solució, es va intentar crear la polimerització sobre el propi substrat recobrint amb pinzells petits de pèls sintètics.

Els recobriments per immersió del substrat amb les mesclades que no contenien CNFs (viscositat baixa) es va realitzar en vasos de precipitats de 40 mL omplerts fins gairebé el màxim de la seva capacitat, ubicant la tira en vertical dins la solució durant 10 s. Seguidament se'ls hi donava la volta

respecte l'eix transversal per a 10 s més de remull. La totalitat del procés s'ha explicat amb anterioritat (secció 3.6.2) i apareix representat a la Figura 3.29.

Per als sistemes que contenien CNFs i el sistema 24 (viscositat elevada) es va observar visualment que si es seguia el mateix procediment detallat abans es creaven camins preferencials. Per tant, en aquests casos, es va optar per submergir les tires de paper en horitzontal al fons de plaques petri durant 10 s per posteriorment retirar-les a velocitats reduïdes manualment; fregant la cara inferior del paper amb la cantonada superior del recipient per retirar-ne l'excés (Figura 4.9). Alternativament, es van realitzar proves de recobriment amb barra estàndard K101 n° 3 en la revestidora semi-automàtica operant amb l'indicador de velocitat en la posició 2 (3.44 m/min, calculat per interpolació de les dades que ofereix la fitxa tècnica de l'equip). Els sistemes objecte d'estudi van ser el 13 i el 17 els quals es van escalfar amb anterioritat a 50 °C amb agitació per reduir el contingut en aigua. Excepcionalment en el sistema 13 es va fer servir midó per acabar d'ajustar la viscositat i obtenir així un recobriment el més uniforme possible. Per utilitzar l'equip s'havia de col·locar també una tira antilliscant d'uns 4–5 cm d'ample subjectada amb la pinça que s'observa a la Figura 4.10. La solució s'incorporava amb una xeringa de 20 mL a sobre de la tira antilliscant, just davant de la barra, intentant que tota estigués equitativament repartida en tot l'ample de la revestidora.

4.4.8 Assecatge del substrat

Les tires recobertes per immersió en vasos de precipitats es van assecar a temperatura ambient penjant-les amb cinta adhesiva a les cantonades dels prestatges del laboratori durant 20 min amb la possibilitat d'incorporar un termoventilador per a reduir el temps d'assecatge a la meitat (Figura 4.11). També, es van intentar aprofitar els agitadors per assecar-les sobre una placa metàl·lica, vigilant que els metalls no quedessin enganxats, però tal i com es pot observar a la Figura 4.13 perdien la forma original; arrugant-se. Aquest fet va obligar a descartar des de bon començament aquesta alternativa.

El substrats recoberts pels sistemes 17–22 es van assecar al forn (Figura 4.15) a 70 °C durant 2 h de mitjana o sobre plaques metàl·liques a temperatura ambient (Figura 4.12).

El sistema 24 es va assecar tan a temperatura ambient durant 24 h com al forn a 80 °C durant 30 min.

El sistemes 13 i 17 recoberts amb barra es van assecar amb el Rapid-Köthen (Figura 4.14) durant 5 min.

4.4.9 Caracterització del substrat

1. Gramatge (g/m^2): el gramatge és el pes de la cartolina per unitat de superfície, per tant, només va fer falta agafar porcions rectangulars de la cartolina, mesurar la seva superfície amb un regle mil·limetrat i col·locar-les en una balança analítica per quantificar la seva massa. Dividint la massa entre la superfície es va calcular el valor de gramatge.
2. Gruix (μm): el gruix es va mesurar amb el micròmetre digital (Figura 4.17) prenent valors a diferents zones de la cartolina.
3. Densitat (g/cm^3): la densitat resulta de la divisió del primer factor anterior respecte del segon.
4. Porositat (s): la permeabilitat a l'aire Gurley es va determinar segons la norma ISO 5636-5 de 2013 amb l'equip que es mostra a la Figura 4.19. Va consistir en comprimir l'aire dins d'un cilindre que flota en un líquid viscos, obligant-lo a passar a través del paper (Figura 4.33). Es va col·locar una mostra de cartolina a la part inferior i mentre queia el cilindre (*inner cylinder*) a velocitat constant es va anar mesurant el temps que trigava a desplaçar-se una certa distància; la corresponent a 100 mL d'aire, podent-se llegir a la regió *volume scale* reglada.

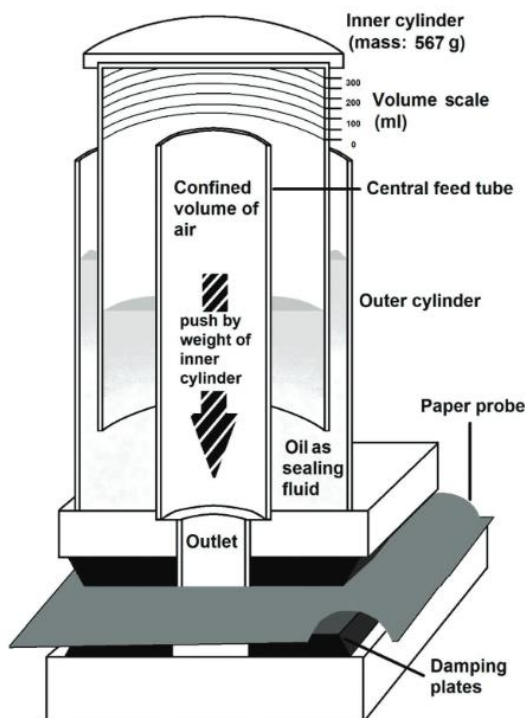


Figura 4.33. Esquema de les parts dels porosímetres Gurley amb una configuració assimilable a l'utilitzat al laboratori (Figura 4.19). [149]

5. Rugositat (mL/min): la rugositat Bendtsen es va determinar segons la norma ISO 8791-2 de 2021 amb l'equip que es mostra a la Figura 4.18. Va consistir en posar un pes determinat a sobre del paper i mesurar el flux d'aire que passava entre un terra pla (*plate*) i la cartolina, a una pressió fixe de 1.47 kPa; per il·lustrar-ho es mostra un esquema a la Figura 4.34.

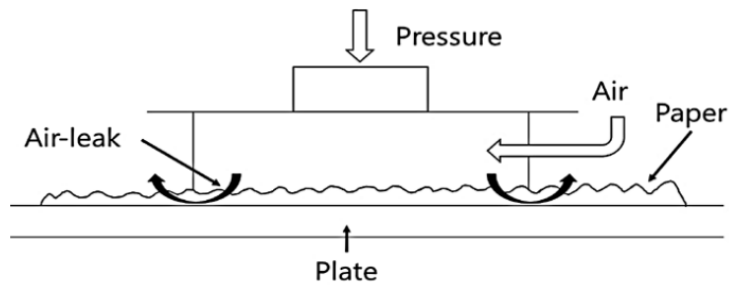


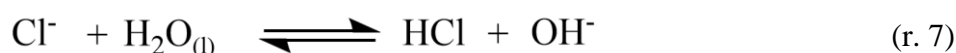
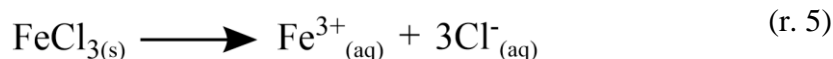
Figura 4.34. Esquema de funcionament del test de rugositat Bendtsen relacionable amb l'equip que s'ha fet servir al taller (Figura 4.18). [150]

6. Índex d'esquinçament ($\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$): la resistència a l'esquinçament Elmendorf es va dur a terme segons la norma ISO 1974 amb l'equip que es mostra a la Figura 4.20 i va permetre obtenir la força necessària per estripar una mostra de cartolina (mN). El valor es pot dividir pel gramatge obtingut prèviament per calcular l'índex d'esquinçament. Ara bé, l'equip permet introduir previ a l'assaig el gramatge mostrant directament l'índex d'esquinçament en el monitor (*display*). Una condició que cal complir per poder emprar aquesta tècnica és: gramatge $> 160 \text{ g/m}^2$; es recomana utilitzar varies mostres per a un mateix assaig tenint present que cal sumar els respectius gramatges.
7. Resistència al pas del corrent elèctric (Ω): la resistència al pas del corrent elèctric només es va quantificar per al sistema 23 i per al substrat de paper sense recobriment. Aquest assaig va consistir en col·locar una mostra en una superfície plana no conductora (taula de fusta en aquest cas) comprimint-la lleugerament amb els elèctrodes del multímetre connectats en les posicions adequades (Figura 4.21) i llegint el resultat en el display de l'equip.

4.4.10 Calibratge del dispositiu

Les solucions stock de MPs es van preparar en matrassos aforats de 0.5 o 1 L amb els reactius, quantitats i concentracions que s'indiquen tot seguit:

- 82.76 g FeCl_3 en 0.5 L d' H_2O desionitzada (1 M). Al treballar amb FeCl_3 en solució cal tenir present que fàcilment es forma hidròxid de ferro(III) segons la reacció (r. 6). A més, és aconsellable emmagatzemar aquestes solucions en llocs foscos i recipients opacs.



- 26.645 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1L (0.1 M).
- 17.048 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 1 L (0.1 M).
- 23.771 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 1L (0.1 M).
- 13.905 g PbCl_2 en 0.5 L (0.1 M). Va ser necessari escalfar-la per sobre de 30 °C per aconseguir dissoldre tot el sòlid. Si s'utilitzen les quantitats que aquí s'indiquen es sobresatura la solució (solubilitat de 9.9 g/L en aigua, és a dir, com a màxim es pot preparar una solució stock de 0.035 M).
- 13.575 g HgCl_2 en 0.5 L (0.1 M).
- 14.710 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en 0.5 L (0.1 M).
- 11.417 g $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ en 0.5 L (0.1 M).
- 10.165 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 0.5 L (0.1 M).
- 3.408 g ZnCl_2 en 0.25 L (0.1 M).

Per mitjà de les solucions stock es van preparar els diferents patrons de calibratge. Cadascun d'ells es va afegir a un vas de precipitats de 40 mL fins a una alçada corresponent a la marca de 20 mL (Figura 4.22), inclosos tres blancs (només contenien aigua desionitzada). Les diferents tires recobertes es van introduir verticalment en el vas de precipitats durant 4 s per a tots els sistemes amb els que es s'havia detectat visualment un canvi de color qualitatiu previ. Excepcionalment, per al calibratge del sistema 13 amb Fe(III), va fer falta immernir les tires 8–10 s ja que la reacció transcorria més lentament. Passat el temps indicat es penjaven amb la cinta adhesiva transparent als prestatges del laboratori i es deixaven assecar a temperatura ambient durant 30 min. Tot seguit, s'enganxaven ordenadament, novament amb cinta adhesiva, en les mateixes cartolines blanques; tal i com es pot apreciar a les fotografies de la secció de resultats (p.e.: Figura 4.44).

Es recomana substituir la cinta adhesiva transparent, en possibles treballs futurs, per cintes de doble cara, cola blanca, Blu-Tack o altre per evitar tacar tant fàcilment les tires per la cara on es prendran després les fotografies. Alhora, es minimitzarien els reflexes amb les làmpades i s'afavoriria la tasca

del personal encarregat de tractar les imatges. Els sistemes que contenien lantànids s'assecaven al forn a 70 °C durant 20 min. En retirar-les es col·locaven directament dins la capsa fosca que contenia una cartolina negra de fons.

4.4.11 Control de la il·luminació i captació d'imatges

Les tires fluorescents, tal i com ja s'ha avançat, s'irradiaven a 365 nm dins una caixa fosca improvisada (Figura 4.23). En aquest moment es prenen fotografies amb el mòbil per la comporta habilitada a tal efecte.

Les tires colorimètriques es col·locaven dins la capsa de llum homogènia (Figura 4.25) i es prenen fotografies amb una càmera digital fila a fila, és a dir, una imatge per cada repetició.

El software que es va utilitzar per al tractament de les imatges va ser l'ImageJ, un programa de domini públic desenvolupat en Java amb el plugin "RGB Measure".

Mitjançant "Brightness & Contrast" (Ctrl+Shift+C per defecte), es va ajustar la brillantor de cadascuna de les imatges separatament en les coordenades R, G i B per tal que el fons blanc mostrés uns valors {R,G,B} aproximats a {220,220,220}. Es tractava de compensar el color dominant.

Després, fent servir el plugin "RGB Measure", es van determinar els valors mitjans de cada coordenada a l'espai de color sRGB amb una profunditat de color de 8 bits per píxel agafant en cada cas una àrea d'almenys 10000 píxels. Es van incloure també les zones no immergides ni afectades per la capil·laritat com a valors de control de cada tira, restant-les al valor de la zona de detecció. Prèviament s'havien normalitzat els valors en el rang [0–1]. La desviació estàndard es va calcular amb les diferents repeticions. A continuació els valors es van convertir al sistema XYZ aplicant la matriu de canvi (eq. 4). Relacionant els valors obtinguts amb la concentració dels patrons i els blancs es va intentar trobar la millor recta d'ajust (lineal, logarítmica...) dels punts. Finalment, es van assignar els LOD i LOQ atenent a la definició teòrica de la IUPAC per a un nivell de confiança de 0.95 [151].

4.4.12 Disseny i fabricació de la carcassa i les etiquetes

Un cop obtingudes les rectes de calibratge de les tires es va procedir a desenvolupar un primer prototip (prototip 1) en un format assimilable a les tires de pH universal enrotllades dins una carcassa de plàstic transparent circular (Figura 4.35).



Figura 4.35. Imatge d'exemple de la carcassa i l'etiqueta del paper universal de pH. [152]

La principal diferència és que el prototip que aquí es presenta està pensat per a una fabricació en impressió 3D amb pellets del material PLA que apareix detallat a la Taula 4.2. Es tracta d'un plàstic biodegradable obtingut de recursos naturals com el midó extret del blat de moro, la remolatxa sucraera o el blat. La densitat mitjana dels pellets és d' 1.24 g/cm^3 . És un dels materials més utilitzats en la impressió 3D avui en dia perquè no emet gasos nocius i és fàcil d'imprimir. La temperatura de processat es troba entre els $200\text{--}240 \text{ }^\circ\text{C}$ en funció de la velocitat d'impressió. [153]

El disseny de la base i la tapa del prototip 1 es va desenvolupar amb el software SolidWorks a partir de les mesures que es van prendre amb un peu de rei de les carcasses del pH universal que hi havia al laboratori. La última versió dels plànols es poden consultar a l'Annex H. Notar que no apareixen indicades les toleràncies doncs es tracta d'un primer intent de plànols que indiquen la geometria d'un producte no comerciable i que caldria acabar d'ajustar. L'equació paramètrica en 2D genèrica que descriuen els contorns de l'objecte, la qual està pensada per a una millor subjecció amb els dits de les parts, es mostra a l'(eq. 11).

$$\begin{cases} x(t) = x_0 + R \cdot \cos(t) + A \cdot \cos(k \cdot t + \varphi) \cdot \cos(t) \\ y(t) = y_0 + R \cdot \sin(t) + A \cdot \cos(k \cdot t + \varphi) \cdot \sin(t) \end{cases}, \quad t \in \mathbb{R} \quad (\text{eq. 11})$$

On,

$x(t)$ → coordenada x del punt de la corba (u)

$y(t)$ → coordenada y del punt de la corba (u)

x_0 → desplaçament en x respecte de l'origen (u)

y_0 → desplaçament en y respecte de l'origen (u)

R → radi del cercle (u)

$A \rightarrow$ amplitud de la pertorbació (u)

$k \rightarrow$ nombre d'ona angular, $k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} = n^\circ$ de pics

$\varphi \rightarrow$ desfasament (rad)

$t \rightarrow$ angle girat, usualment representat també amb el símbol θ (rad)

Mitjançant els paràmetres R , A , k i φ es poden crear formes molt diverses en el sistema de coordenades cartesianes. Les formes que interessin en aquest cas són cercles de radi R (segon sumatori de l'(eq. 11)) amb una certa pertorbació sinusoidal (tercer sumatori de l'(eq. 11)) modificable en amplitud (A), nombre de pics (k) i desfasament (φ). La que es va aplicar a l'última versió del prototip apareix a l'(eq. 12).

$$\begin{cases} x(t) = 28 \cdot \cos(t) + \frac{\cos(16t) \cdot \cos(t)}{0.8} \\ y(t) = 28 \cdot \sin(t) + \frac{\cos(16t) \cdot \sin(t)}{0.8} \end{cases}, \quad 0 < t < 2\pi \quad (\text{eq. 12})$$

La representació de l'(eq. 12) entre 0 i 2π dona lloc a la Figura 4.36.

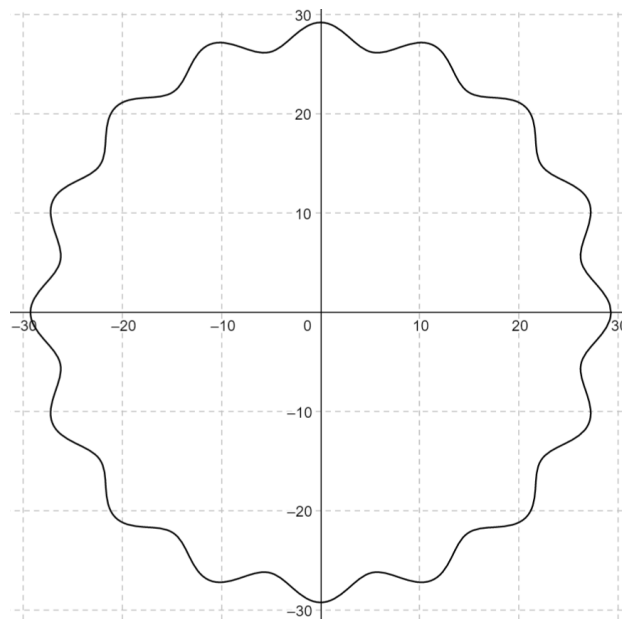


Figura 4.36. Forma geomètrica que s'obté al representar l'(eq. 12) en els eixos cartesianes.

En el programa informàtic SolidWorks es recomana introduir l'(eq. 12) dins l'eina *Equation Driven Curve* entre 0 i π perquè altrament es crearia un punt singular a 2π el qual generaria errors. Un cop implementada la corba en el rang especificat es pot utilitzar la funció mirall (*mirror entities*) per acabar de completar el croquis.

Un cop dissenyades les carcasses es van guardar els arxius 3D en format STL per a transferir-los a la impressora 3D. La impressora 3D que es va fer servir al taller es la que apareix a la Figura 4.26 i va trigar unes 2 h a obtenir les dues peces en un sol programa.

Les etiquetes de la base i la tapa es van confeccionar amb Word (Figura 4.37).

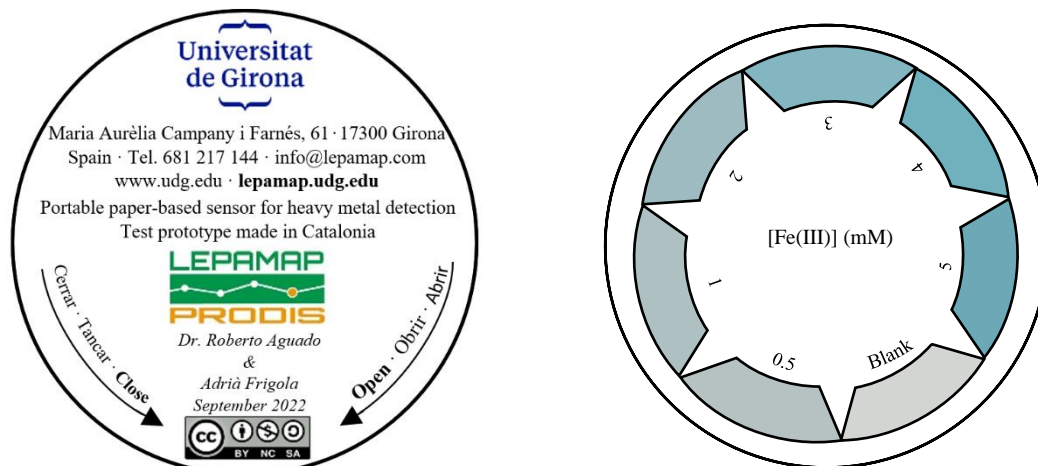


Figura 4.37. Etiqueta de la base del prototip 1 (esquerra) i de la tapa per al sistema 13 calibrat amb els patrons de FeCl_3 sense control de pH (dreta).

Les etiquetes de la base es poden imprimir, en format A4 optimitzat, a partir del document que s'adjunta a l'Annex I. Pel que fa a la tapa s'ha optat per no adjuntar-ne cap perquè abans convindria definir convenientment la plantilla on s'ubicaran els colors en funció dels resultats. També caldria realitzar les correccions dels colors en funció de la sensibilitat de l'ull humà, la tinta i el paper estucat seleccionat així com les unitats que s'hi representen (millor expressar les unitats en concentracions màssiques i no molar, sobretot si es desitges fer-lo arribar a personal no qualificat).

El prototip 2 es mostra a la Figura 4.28. Consisteix en una primer exemplar en format multisensor en el que es van reaprofitar les pantalles de protecció facial, subministrades per l'UdG als estudiants durant el transcurs de l'estat d'emergència sanitària per la COVID-19, com a material de suport per subjectar les diferents tires de paper. Aquestes es van enganxar amb la cinta adhesiva transparent per la cara posterior.

4.4.13 Ajust de la carcassa

Un cop fabricades les carcasses va ser necessari llimar-les i perforar-les per rebaixar l'excés de material que es generava a les zones pensades per col·locar les etiquetes. També en els espais on encaixen la tapa amb la base. Els equips i eines que es van fer servir per acabar d'ajustar-les apareixen llistats al muntatge 13. El temps que es va haver de destinar per aquesta secció és de 3 h

ja que no es disposava d'eines adients ni experiència pràctica prèvia que permetés dur a terme aquestes tasques eficientment.

És primordial recórrer a un especialista per fer servir la impressora 3D adequadament, així com per a realitzar els retocs pertinents. Hom podria prendre mal amb el trepant, les llimes, la mordassa... si no es disposa dels EPIs necessaris i uns mètodes de treball segurs preestablerts.

4.4.14 Assemblatge

L'assemblatge de les diferents parts va ser manual i es pot deduir fàcilment a partir del pas representat a la Figura 4.30. El resultat de l'assemblatge virtual s'adjunta en format PDF 3D a l'annex J.

4.5 Càlculs, resultats i discussió

4.5.1 Caracterització de les CNFs

Les mesures amb la termobalança van indicar una consistència de les TO-CNFs d'1.2 wt.%. El CC obtingut va ser de 0.93 mmol COOH/g. Aplicant l'(eq. 10) es va poder determinar el $PM_{m,moTO-CNFs}$ com segueix:

$$PM_{m,moTO-CNFs} = 162 \frac{g}{mol} + \frac{36 \frac{g}{mol} \cdot 0.93 \frac{mmol}{g}}{1.5 \frac{mmol}{g}} = 184.3 \frac{g}{mol \text{ monòmer}}$$

Sabent que el DP per a un pretractament TEMPO emprant 10 mmol NaClO/g ronda els $n = 250$ ([136]) es pot estimar la massa molecular de la cadena ($PM_{m,caTO-CNFs}$) amb l'operació següent:

$$PM_{m,caTO-CNFs} = 184.3 \cdot 250 = 46075 \frac{g}{mol \text{ cadena}}$$

La transmitància de les TO-CNFs que es va llegir a l'espectrofotòmetre va ser de 76.2 %.

El preu de les TO-CNFs s'ha calculat amb l'abast que marquen les metodologies seguides per al pretractament i fibril·lació i amb els preus de l'electricitat i reactius abans especificats. S'ha suposat un consum d'energia de l'agitador constant, els del bany termoestàtic i sensors de pH i temperatura negligibles i una distribució lineal dels consums de l'HPH a les diferents pressions de treball. No s'han tingut en compte els costos de personal, depreciació dels equipaments ni les etapes de desintegració i emmagatzematge. Partint d'aquestes consideracions el càlcul del cost de produir

590.91 g TO-CNFs a l'1.2 wt.% va resultar en 255.4 €/kg TO-CNFs seques o, equivalentment, 3.065 €/kg TO-CNFs humides.

Comparant els resultats amb la referència comentada al capítol 3 (secció 3.5.3) s'obté la

Taula 4.6.

Taula 4.6. Comparativa dels resultats entre la bibliografia i el present treball pel que fa a la caracterització de les TO-CNFs.

Paràmetre	Bibliografia [136]	Aquest treball	Percentatge de la diferència (%)
CC (mmol/g)	1.1	0.93	-15
T (%)	81.8	76.2	-6.85
Preu TO-CNFs seques (€/kg)	325	255.4	-21.4

Les diferències entre els resultats de la bibliografia i el present treball es deuen principalment al nombre d'etapes i pressions utilitzades així com l'error comés al llegir les dades del gràfic per al preu de referència de les TO-CNFs. També per l'abast i els preus dels reactius utilitzats.

4.5.2 Caracterització de les solucions de recobriment

Els espectres FTIR de part dels sistemes es mostren a la (Figura 4.51).

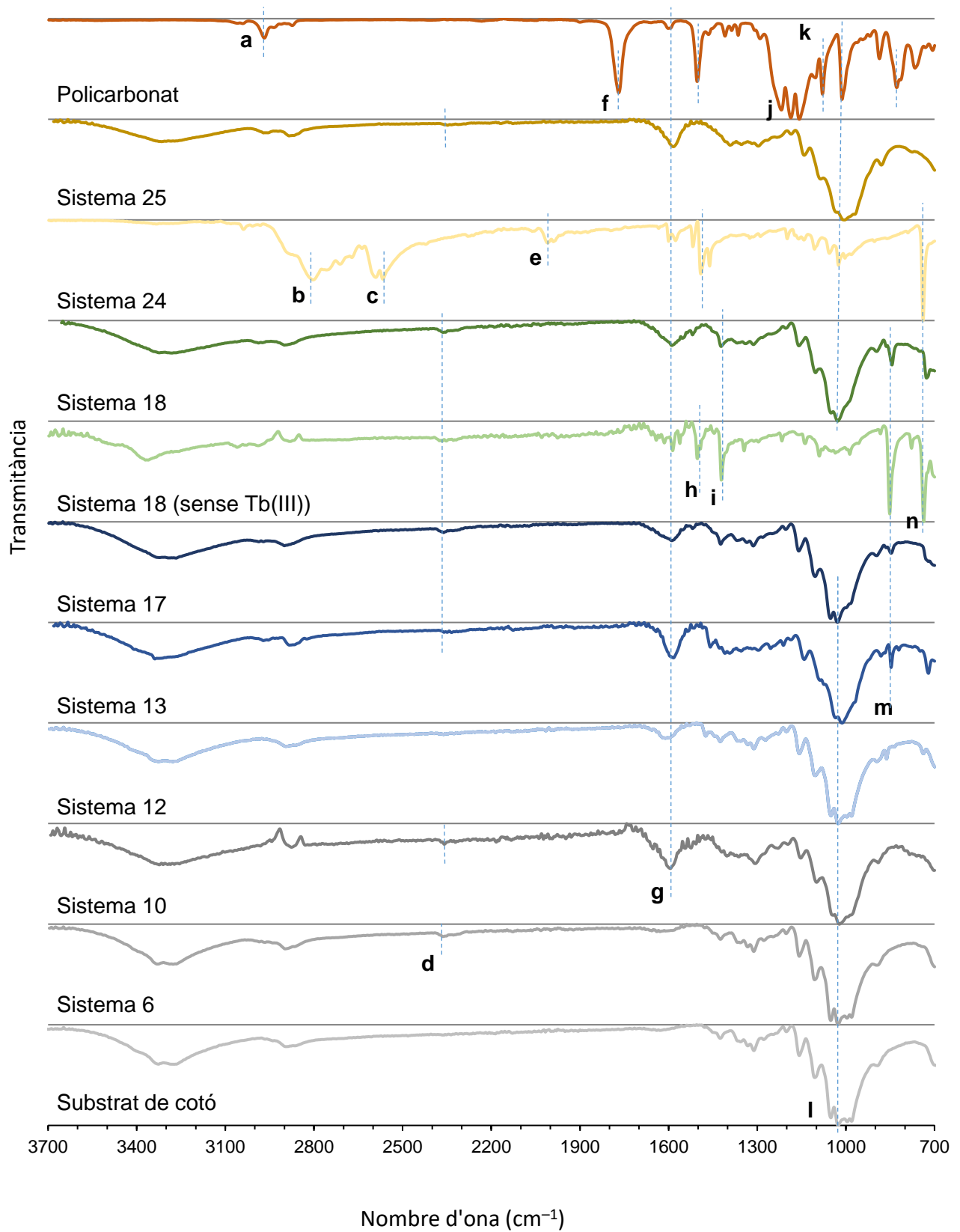


Figura 4.38. Espectres FTIR-ATR normalitzats en el rang 0–1.

Els pics diferenciadors entre sistemes s'han marcat amb lletres (a–n) als espectres de la Figura 4.38 i s'han relacionat amb les bandes típiques d'absorció a la Taula 4.7.

Taula 4.7. Identificació dels enllaços o grups corresponents als pics diferenciadors assenyalats a la Figura 4.38.

Pic	Nombre d'ona (cm⁻¹)	Enllaç/grup corresponent
a	3000	C–H aromàtic tensió
b	2800	-
c	2570	-
d	2370	-
e	2000	-
f	1780	C=O tensió
g	1600	O–H flexió (aigua)
h	1510	C=C
i	1410	C–H flexió
j	1232–1164	O–C–O
k	1080	CH ₃
l	1030	C–O i O–H tensió
m	850	–C=O
n	740	C–H flexió fora del pla

Els resultats del TGA es mostren a la Figura 4.39. Com que la notació emprada per aquests gràfics en concret divergeix respecte la que s'ha fet servir per a la resta del document s'aclareix tot seguit com es relacionen.

- CNFs = Sistema 25
- CNFs+TMB = Sistema 13
- Cross CNFs = Sistema 10
- CNFs+Phen = Sistema 18 (sense Tb(III))

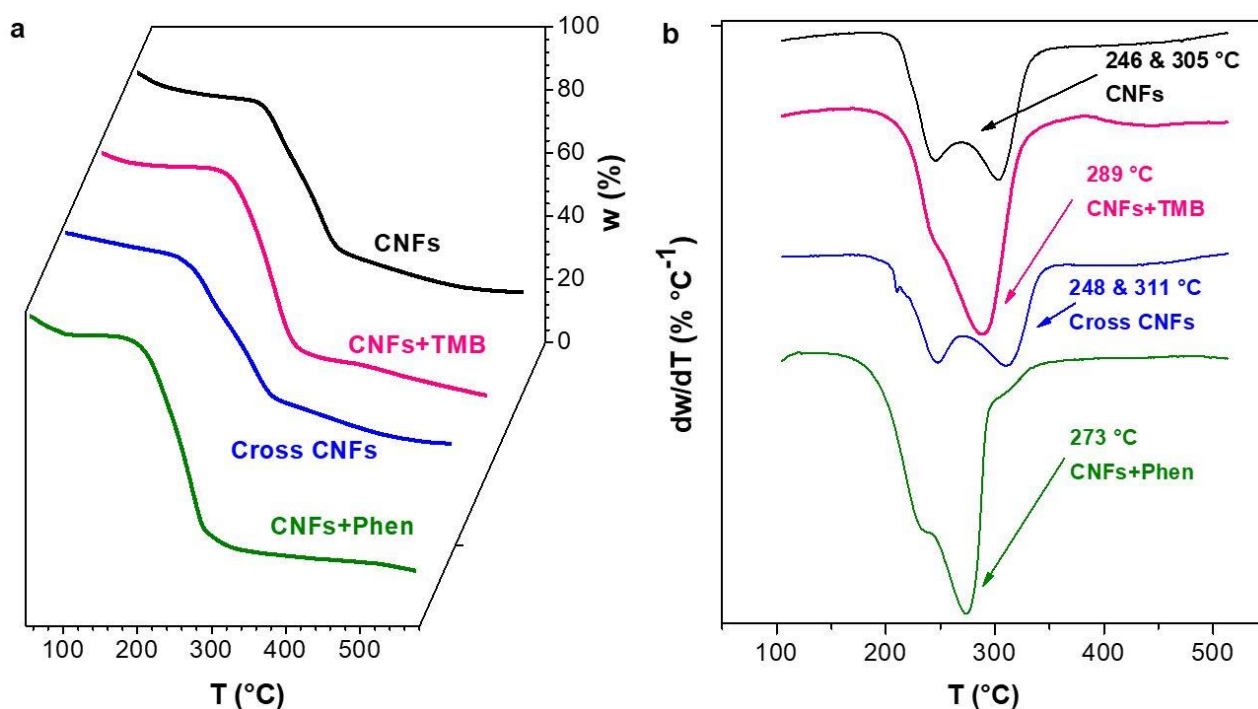


Figura 4.39. Resultats del TGA (a) i de la primera derivada dTGA (b).

Tal i com es pot observar a la Figura 4.39 (a) primer apareix una certa pèrdua de massa ($\approx 5\%$) en el rang de 20–100 °C relacionada amb aigua absorbida en les TO-CNFs i després la corresponent a les nanofibres (246–273, en funció del sistema). La dTGA indica dos processos solapats per al sistema 25 a 246 i 305 °C i per al sistema 10 a 248 i 311 °C. El sistema 13 és estable fins a 289 °C i el sistema 18 fins a 273 °C.

4.5.3 Caracterització del substrat

La caracterització del substrat sense i amb recobriment es resumeix a la Taula 4.8.

Taula 4.8. Resultats de la caracterització del substrat.

Sistema	Gramatge (g/m ²)	Gruix (µm)	Densitat (g/cm ³)	Porositat (s)	Rugositat (mL/min)	Índex d'esquinçament (mNm ² /g)	Resistència elèctrica (MΩ)
Substrat de cotó	194 ± 2	327 ± 7	0.594 ± 0.007	5.4 ± 0.5	2025 ± 50	13.8 ± 0.5	<i>Overload</i>
13	200 ± 4	373 ± 15	0.537 ± 0.011	91.7 ± 20.3	2200 ± 0	10.7 ± 1.7	-
18	249 ± 10	375 ± 18	0.786 ± 0.014	203.3 ± 32.9	2200 ± 0	13.5 ± 2.0	-
24 (assecat a T _a)	325 ± 2	420 ± 5	0.775 ± 0.005	5.2 ± 0.4	2200 ± 0	-	20.6 ± 0.6
24 (assecat al forn)	325 ± 2	407 ± 18	0.800 ± 0.031	11.9 ± 0.7	2200 ± 0	-	24.8 ± 1.0
25	197 ± 2	353 ± 7	0.560 ± 0.004	242.4 ± 37.9	2200 ± 0	8.3 ± 0.8	-

Un dels resultats a destacar de la Taula 4.8 és que, a l'aplicar sistemes en superfície que continguin TO-CNFs, es redueix la porositat ja que la durada de l'assaig és superior. L'índex d'esquinçament també és menor. La rugositat i el gramatge augmenten (possible atenuació de la resposta dels PADs).

A partir de la resistència elèctrica es pot determinar la resistivitat del material (ρ) segons l'(eq. 13).

$$R = \rho \cdot \frac{L}{S} \quad (\text{eq. 13})$$

On:

R → resistència elèctrica (Ω)

ρ → resistivitat elèctrica (Ω·m)

L → longitud entre elèctrodes (m)

S → secció transversal de la mostra (m²)

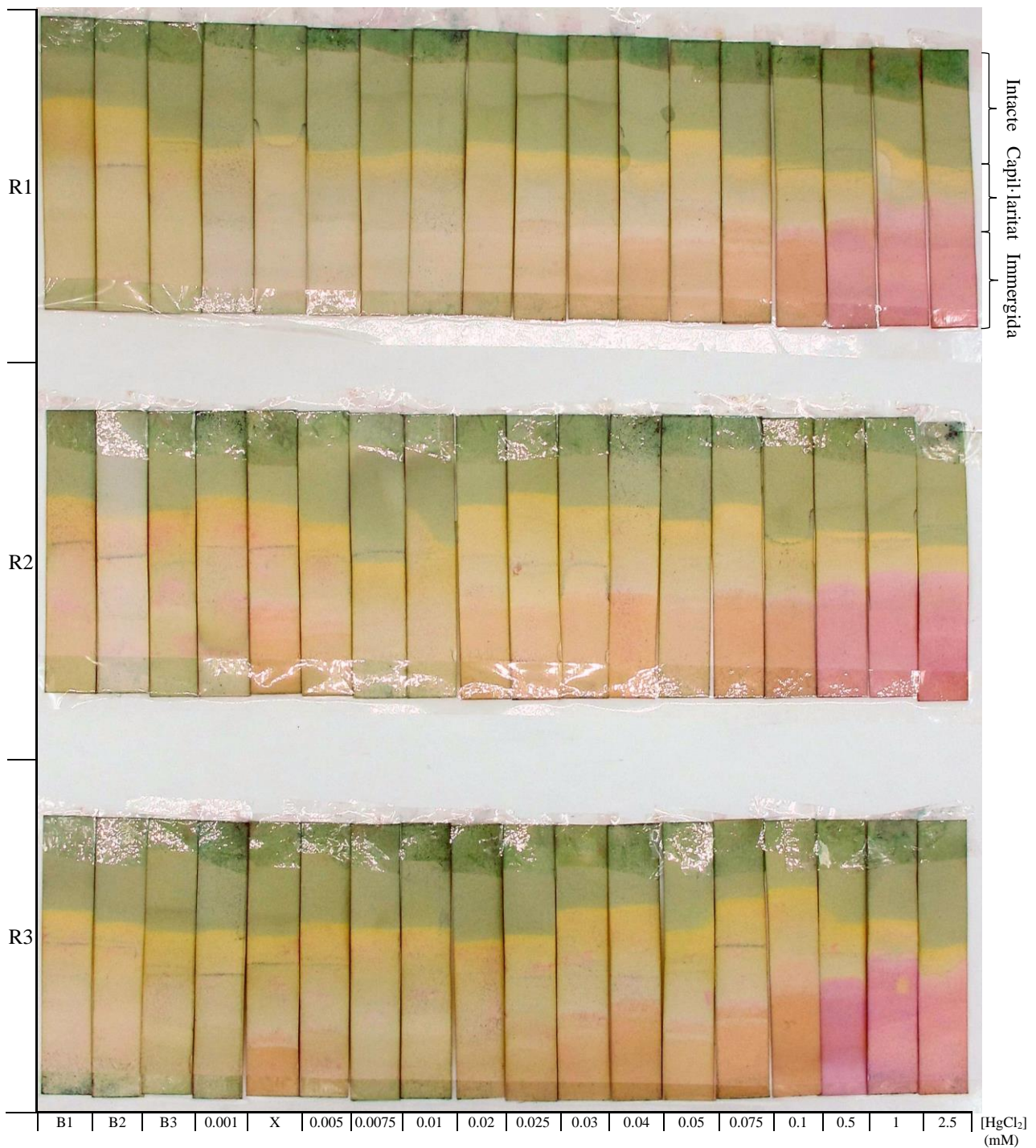
Sabent que la distància L entre elèctrodes era de 1.2 cm i que aquests mesuraven també 1.2 cm de llarg es pot determinar la resistivitat elèctrica a 25 °C del sistema 23 adsorbit en el substrat de cotó com segueix:

$$\rho_{\text{sistema 24 (assecat a } T_a)} = \frac{20.6 \cdot 10^6 \Omega \cdot (1.2 \cdot 0.042) \text{ cm}^2}{1.2 \text{ cm}} = 865200 \Omega \cdot \text{cm} \approx 8.7 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{m}$$

$$\rho_{\text{sistema 24 (assecat al forn)}} = 24.8 \cdot 10^6 \Omega \cdot 0.0407 \text{ cm} = 1009360 \Omega \cdot \text{cm} \approx 1.0 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{m}$$

4.5.4 Control de la il·luminació i captació d'imatges + Anàlisi d'imatge

La imatge que es va prendre a la caixa de llum homogènia del substrat recobert amb el sistema 6 i calibrat en patrons de HgCl_2 es mostra a la Figura 4.40. S'ha aprofitat la repetició 1 (R1) per indicar les diferents regions (intacte, capil·laritat i immersida) que es poden reconèixer a simple vista. Aquestes són extrapolables a la resta d'imatges en les que apareguin identificades les concentracions dels patrons primaris.



*X = patró descartat

Figura 4.40. Tires de paper impregnades amb el sistema 6, assecades a T_a i posteriorment mullades en els patrons de HgCl_2 (0.001–2.5 mM); realitzant tres blancs (B1, B2 i B3) i tres repeticions (R1, R2 i R3).

A partir de les mesures de les coordenades en l'espai de color sRGB de la Figura 4.40 i el tractament de les dades especificat a la secció 4.4.11 es va obtenir el gràfic de la Figura 4.41.

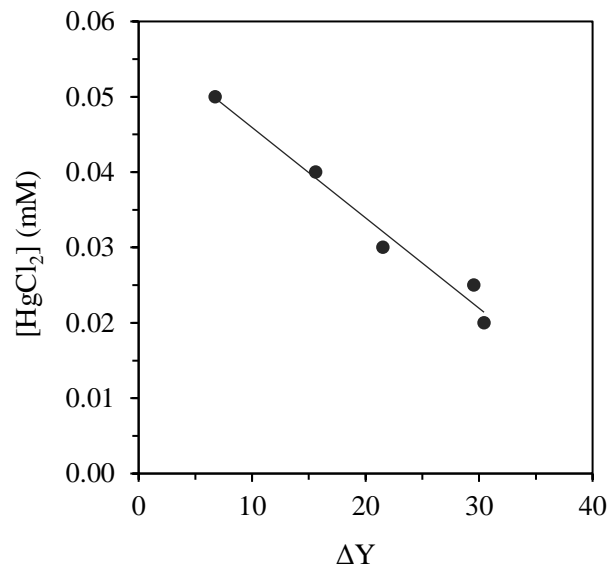


Figura 4.41. Recta de calibratge de les tires de cotó recobertes amb el sistema 6 i immergides en els patrons de $HgCl_2$.

La recta d'ajust per mínims quadrats dels punts representats a la Figura 4.41 és la que descriu l'(eq. 14).

$$[HgCl_2] = -0.0012 \cdot \Delta Y + 0.0579 \quad (\text{eq. 14})$$

$$R^2 = 0.9771$$

La imatge que es va fer a la caixa de llum homogènia del substrat recobert amb el sistema 6 i calibrat en patrons de $PbCl_2$ es mostra a la Figura 4.42.

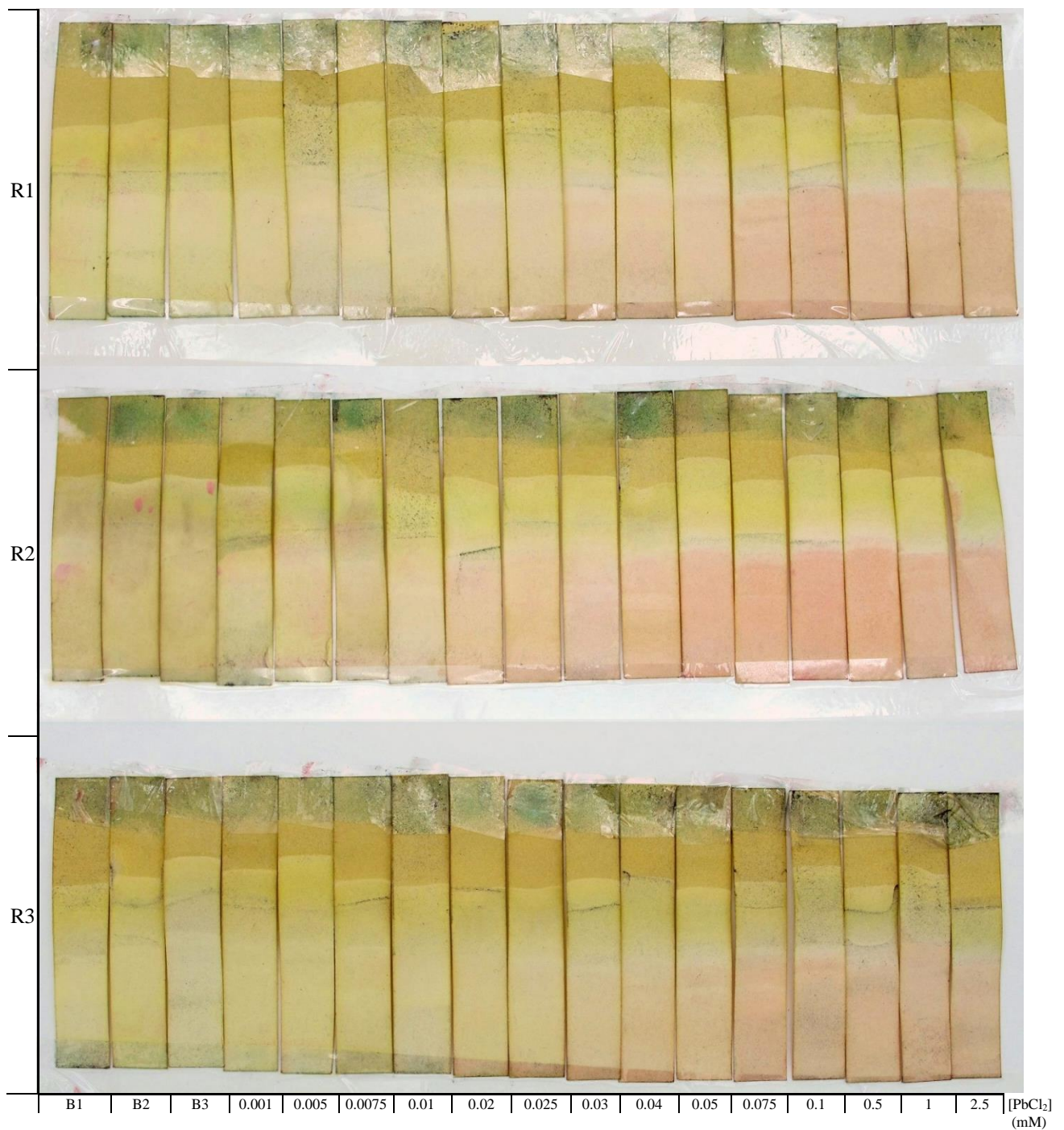


Figura 4.42. Tires de paper impregnades amb el sistema 6, assecades a T_a i posteriorment mullades en els patrons de $PbCl_2$ (2.5–0.001 mM); realitzant tres blancs (B1, B2 i B3) i tres repeticions (R1, R2 i R3).

La representació gràfica dels punts que s'obtenen de la Figura 4.42 apareix a la Figura 4.43.

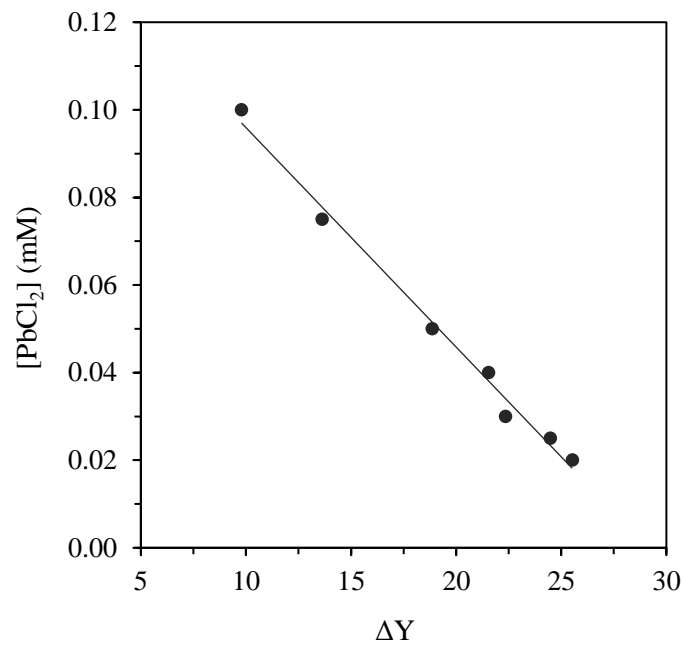


Figura 4.43. Recta de calibratge de les tires de cotó recobertes amb el sistema 6 i immergides en els patrons de $PbCl_2$.

La recta d'ajust per mínims quadrats dels punts representats a la Figura 4.43 s'indica a l'(eq. 15).

$$[PbCl_2] = -0.0050 \cdot \Delta Y + 0.1461 \quad (\text{eq. 15})$$

$$R^2 = 0.9912$$

Operant de la mateixa manera que amb el sistema 6 es va obtenir la imatge de la Figura 4.44 per al sistema 12 calibrat amb $FeCl_3$.

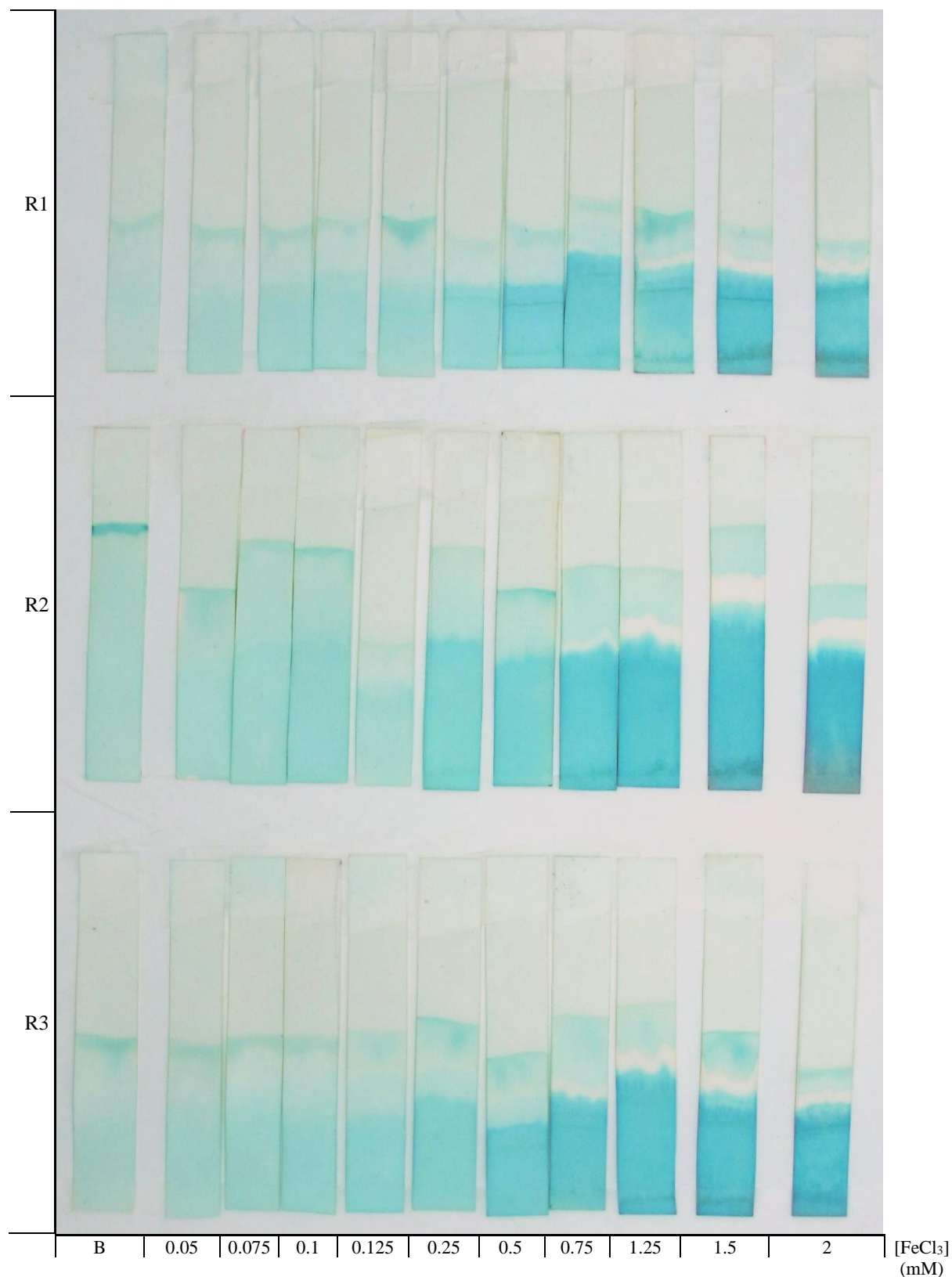


Figura 4.44. Tires de paper impregnades amb el sistema 12, assecades a T_a i posteriorment mullades en els patrons de FeCl_3 (0.05–2 mM); realitzant un blanc (B) i tres repeticions (R1, R2 i R3).

Mitjançant la imatge de la Figura 4.44 es va poder elaborar el gràfic de la Figura 4.45.

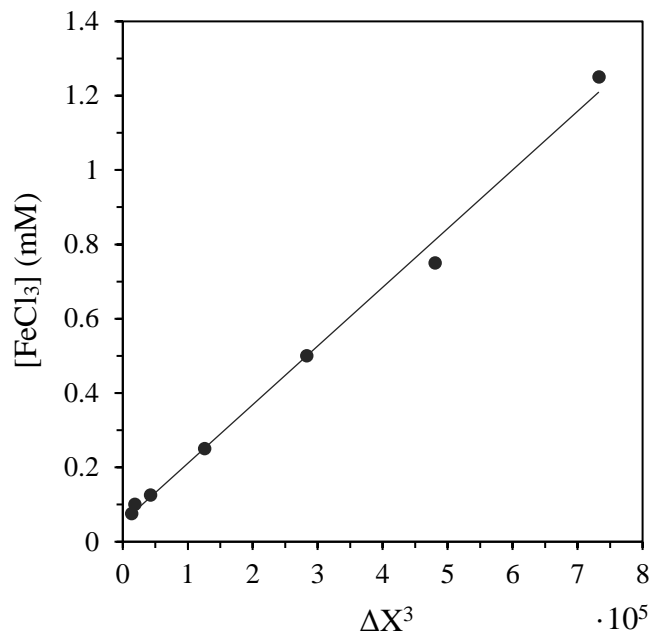


Figura 4.45. Recta de calibratge de les tires de cotó recobertes amb el sistema 12 i immergides en els patrons de FeCl_3 .

La recta d'ajust per mínims quadrats dels punts representats a la Figura 4.45 s'indica a l'(eq. 16).

$$[\text{FeCl}_3] = 1.56 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta X^3 + 0.0529 \quad (\text{eq. 16})$$

$$R^2 = 0.9949$$

La fotografia que es va prendre amb la càmera digital del sistema 13 calibrat amb FeCl_3 es mostra a la Figura 4.46.

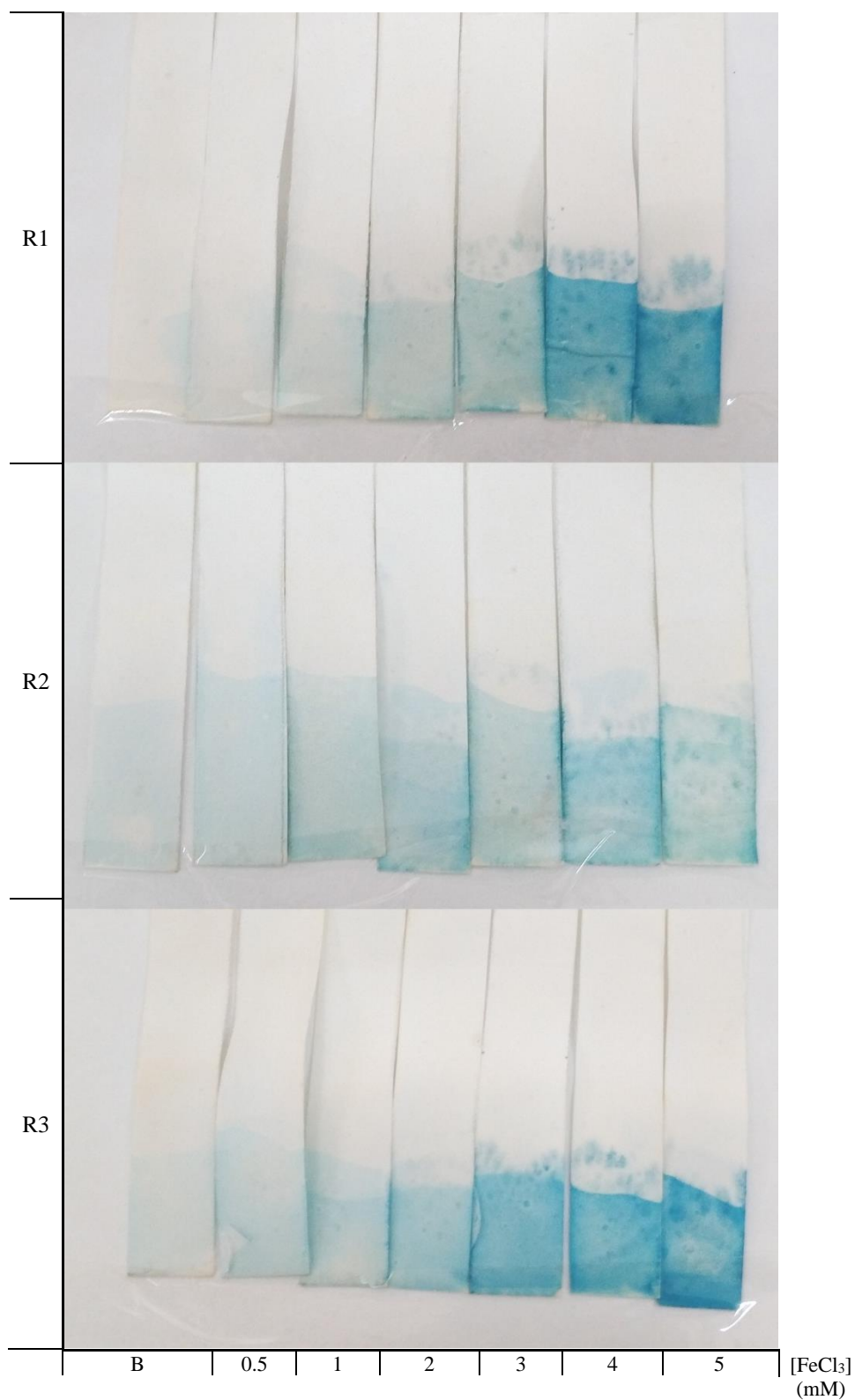


Figura 4.46. Tires de paper impregnades amb el sistema 13, assecades a T_a i posteriorment mullades en els patrons de FeCl_3 (0.5–5 mM); realitzant un blanc (B) i tres repeticions (R1, R2 i R3).

A partir de la imatge de la Figura 4.46 es va poder confeccionar el gràfic de la Figura 4.47.

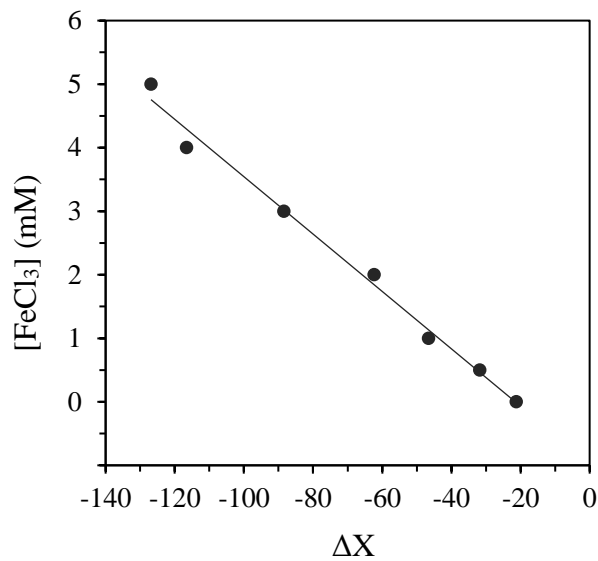


Figura 4.47. Recta de calibratge de les tires de cotó recobertes amb el sistema 13 i immergides en els patrons de FeCl_3 .

La recta d'ajust per mínims quadrats dels punts representats a la Figura 4.45 s'indica a l'(eq. 17).

$$[\text{FeCl}_3] = -0.0451 \cdot \Delta X - 0.9714 \quad (\text{eq. 17})$$

$$R^2 = 0.9910$$

La resposta de les tires impregnades amb el sistema 17 i mullades en els patrons de CuCl_2 es pot observar a la Figura 4.48.

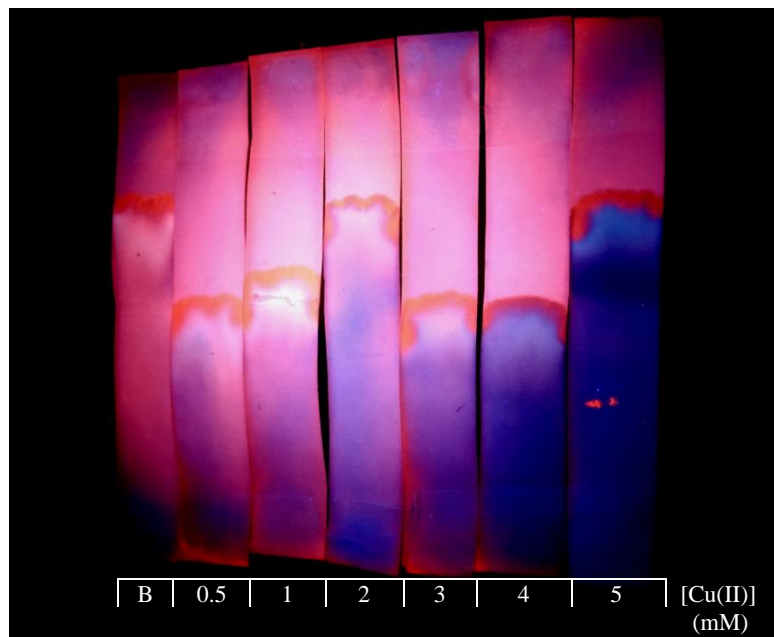


Figura 4.48. Resposta de les tires de paper impregnades amb el sistema 17 i mullades en els patrons de CuCl_2 (0.5–5 mM); realitzant un blanc (B). Imatge feta a la capsa fosca sota llum UV (365 nm) just després de treure-les del forn.

Les tires recobertes amb el sistema 17 també es van introduir en solucions que contenien un sol tipus de ions de MPs per avaluar visualment les interferències; s'indiquen sota de cada tira a la Figura 4.49

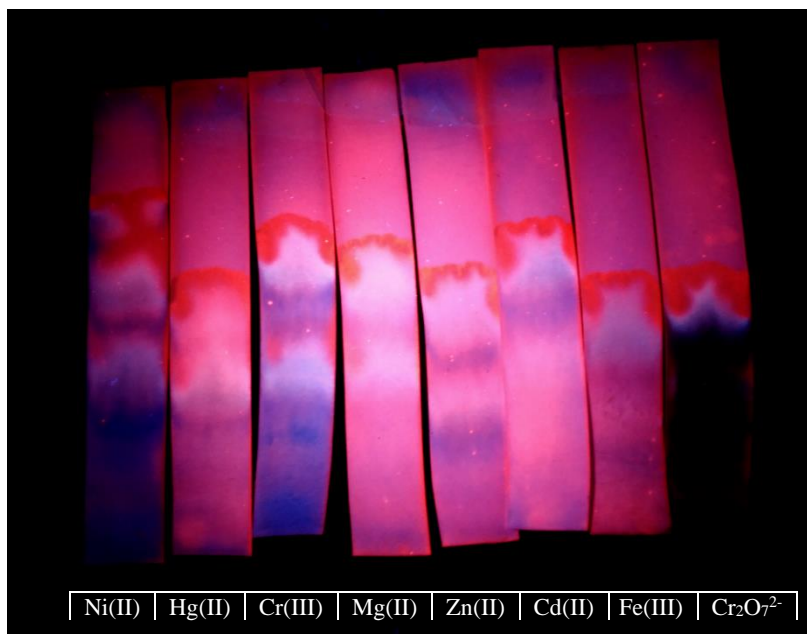


Figura 4.49. Resposta visual de les tires de paper impregnades amb el sistema 17 i mullades en solucions que contenien algun dels diferents MPs estudiats (2.5 mM) i assecades al forn. Imatge feta a la capsa fosca sota llum UV (365 nm) just després de treure-les del forn.

Equivalent al sistema 17, el resultat del substrat recobert amb el sistema 18 en els patrons de CrCl₃ es resumeix a la Figura 4.50.

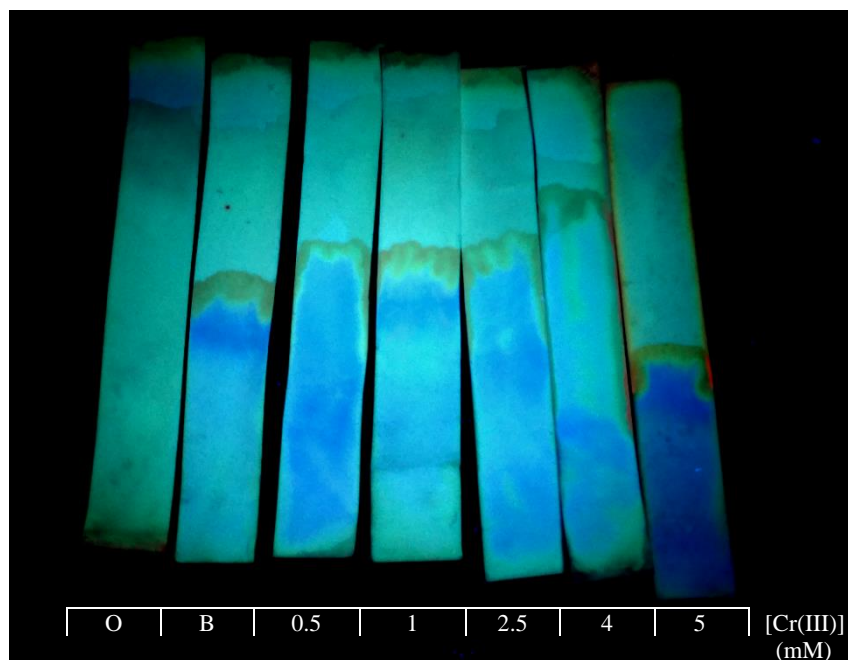


Figura 4.50. Resposta de les tires de paper impregnades amb el sistema 18, mullades en els patrons de CrCl_3 (5–0.5 mM); realitzant un blanc (B) i comparant-les amb l'original (O). Imatge feta a la capsa fosca sota llum UV (365 nm) just després de treure-les del forn.

Tal i com es pot apreciar a la Figura 4.50, el sistema 18 pateix un procés de desorció evident. Per aquesta raó, es va procedir a produir el sistema 19 el qual, a més dels reactius especificats per al sistema 18, conté AKDs. Es tracta d'un reactiu hidrofòbic que es pot unir amb ponts d'hidrogen a les TO-CNFs. Els resultats visuals es mostren a la Figura 4.51.

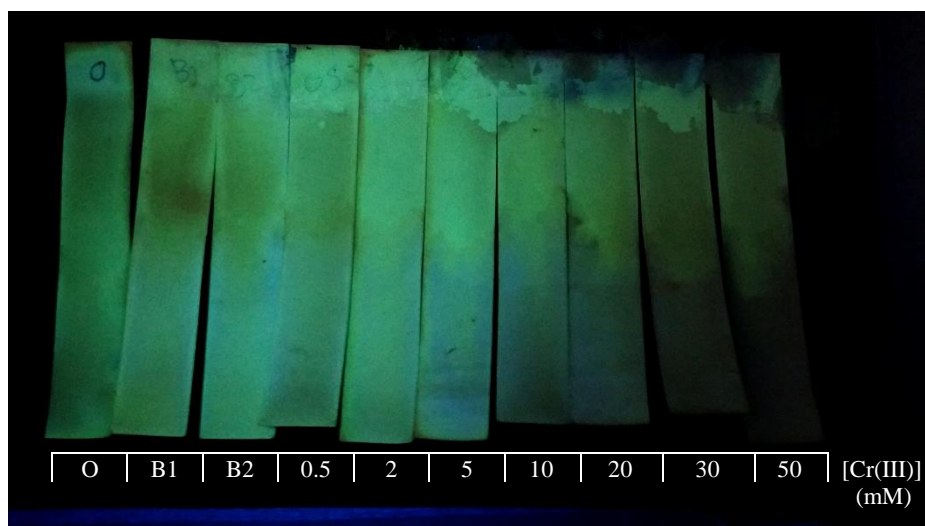


Figura 4.51. Resposta de les tires de paper impregnades amb el sistema 19, mullades en els patrons de CrCl_3 (50–0.5 mM); realitzant un blanc (B) i comparant-les amb l'original (O). Imatge feta a la capsa fosca sota llum UV (365 nm) just després de treure-les del forn.

Per un altre costat, la Figura 4.52 representa la resposta del sistema 17 recobert amb la revestidora semi-automàtica mostrada anteriorment a la Figura 4.10.

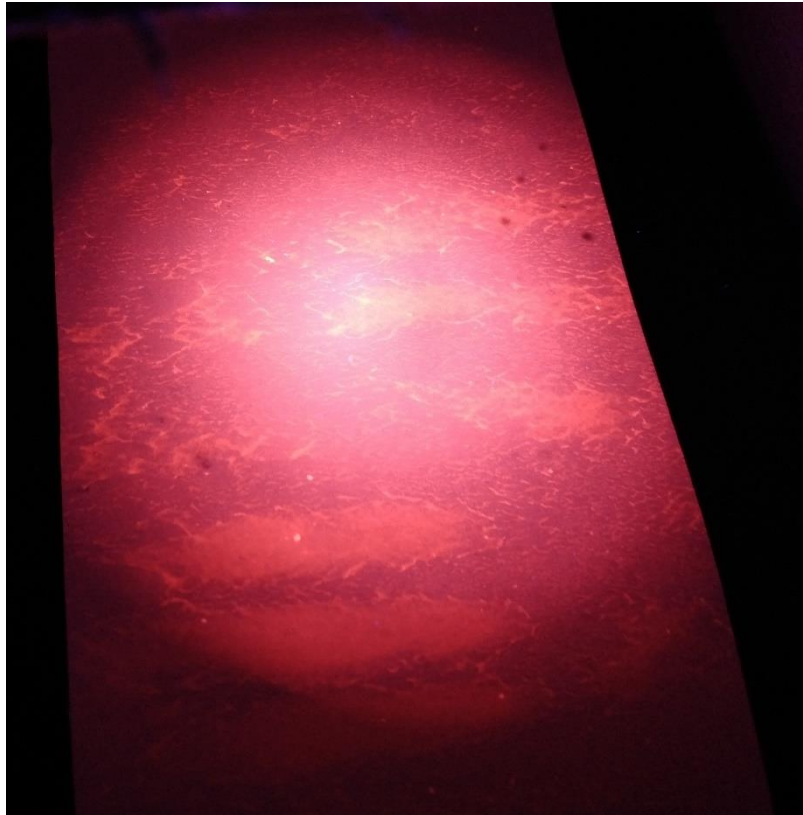


Figura 4.52. Resposta del substrat de paper impregnat amb el sistema 17 mitjançant la revestidora semi-automàtica i assecat a T_a . Imatge feta a la capsa fosca sota llum LED UV (365 nm).

Com es pot veure a la Figura 4.52 la capa més superficial no és uniforme provocant que hi hagi regions del paper amb un recobriment deficient.

La resposta del sistema 13 amb *bar coating* i posterior immersió en patrons de $FeCl_3$ no es mostra perquè els resultats no van ser satisfactoris. A l'afegir midó, la resposta del PAD es va veure anul·lada.

Adicionalment, s'han investigat tires recobertes amb alguns sistemes en diferents condicions de temperatura i variant les diferents fonts de radiació UV. La seva resposta visual en una atmosfera amb una humitat relativa (HR) del 50 % s'esquematitza a la Figura 4.53.

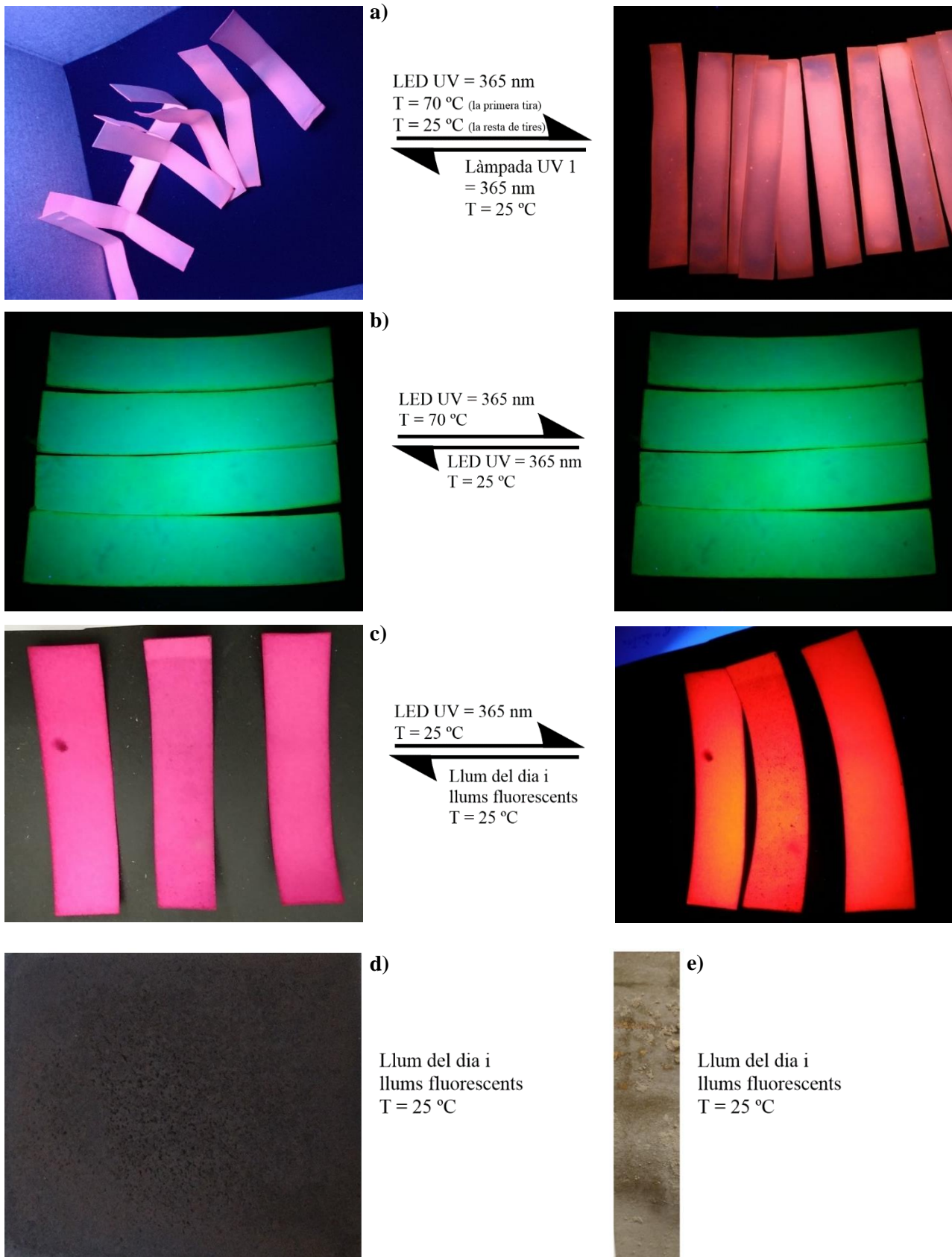


Figura 4.53. Anàlisi visual del substrat recobert amb diferents sistemes en unes condicions d'humitat relativa del 50 %. a) Sistema 17, b) sistema 18, c) sistema 21 (sense Tb(III)), 20 i 21 d'esquerra a dreta d) sistema 24 (assecat al forn) i e) sistema 23.

A la Figura 4.53 a) es pot veure com influencia la selecció de la font lluminosa i la temperatura d'assecatge en la resposta dels sensors fluorescents corresponents al sistema 17; incrementant-se amb la làmpada LED respecte amb la làmpada UV 1 i amb l'assecat al forn. La imatge b) il·lustra un equilibri reversible de la fluorescència del sistema 18 en funció de si s'ubica en un ambient sec i calorós (forn en aquest cas) o en una zona humida a temperatura ambient. El procés c) merament mostra els resultats de la tercera hipòtesis innovadora plantejada inicialment i seran comentats breument al resum que es presenta per cada sistema estudiat a la Taula 4.9. La fotografia del substrat recobert amb el sistema 24 mostra l'aparença de la cartolina irradiada amb llum natural i llums fluorescents a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ presentant-se amb el color negre buscat. La tira e) recoberta, suposadament, amb Ag(I) reflexava un color grisós.

4.5.5 Resum dels resultats analítics

L'aglutinament de tots els resultats analítics per a cada sistema així com les observacions més destacables es presenten a la Taula 4.9

Taula 4.9. Resum dels resultats analítics.

Sistema	Estudi	LOD [mM]	LOQ _{inf.} [mM]	LOQ _{sup.} [mM]	LOD – llinars OMS [%]	Interferències	Resultat	Observacions
1	Solubilitat qualitativa	-	-	-	-	-	Negatiu	No dissol
2	Solubilitat qualitativa	-	-	-	-	-	Positiu	Dissol
3	Polímer fluorescent	-	-	-	-	-	Negatiu	Es van observar possibles traces de poli(9-AF)
4	Polímer negre conductor	-	-	-	-	-	Positiu	Test ràpid al laboratori confirmant el canvi de color. Conductivitat del material no avaluada
5	Polímer negre conductor	-	-	-	-	-	Positiu	Test ràpid al laboratori confirmant el canvi de color. Conductivitat del material no avaluada
6	Calibratge en patrons de Hg(II)	0.0075	0.025	0.1	+0.75	Sí (a 0.25 mM): Hg(II), Pb(II), Ni(II), Cu(II), Cr(III) i Zn(II)	Positiu	La DTZ es degrada
	Calibratge en patrons de Pb(II)	0.0075	0.01	0.1	+0.75	No (a 0.25 mM): Mg(II) i Ag(I)		
7	Anàlisi visuals en patrons de MPs	-	-	-	-	-	Negatiu	La DTZ no canvia de color en medi aquós (segueix agregada i/o adsorbida)

Taula 4.10. (Cont.). Resum dels resultats analítics.

Sistema	Estudi	LOD [mM]	LOQ _{inf.} [mM]	LOQ _{sup.} [mM]	LOD – llindars OMS [%]	Interferències	Resultat	Observacions
8	Anàlisis visuals en patrons de MPs	-	-	-	-	-	Negatiu	Mai es van arribar a obtenir Enz-CNFs degut a una metodologia seguida errònia
9	Solubilitat i anàlisis visuals qualitativs en patrons de Pb(II)	-	-	-	-	-	Positiu	S'observa metal·locromisme
10	Evitar l'oxidació de la DTZ i anàlisis visuals en patrons de MPs	-	-	-	-	-	Pendent-Negatiu	Pendent d'obtenir i analitzar els resultats. La DTZ no canvia de color en medi aquós amb MPs
11	Evitar l'oxidació de la DTZ i anàlisis visuals en patrons de MPs	-	-	-	-	-	Pendent-Negatiu	Pendent d'obtenir i analitzar els resultats. La DTZ no canvia de color en medi aquós amb MPs
12	Calibratge en patrons de Fe(III)	0.075	0.1	0.75	-	Fe(III) selectiu	Positiu	El pH pot haver influenciat en el calibratge. La resposta de les tires es podria millorar estudiant la solubilitat del cromòfor TMB en etanol

Taula 4.10. (Cont.). Resum dels resultats analítics.

Sistema	Estudi	LOD [mM]	LOQ _{inf.} [mM]	LOQ _{sup.} [mM]	LOD – llindars OMS [%]	Interferències	Resultat	Observacions
13	Calibratge en patrons de Fe(III)	0.5	1	5	-	-	Positiu	Fe(III) selectiu entre els patrons disponibles. No s'ha controlat el pH dels patrons. Dèficit de mols del reactiu limitant TMB
14	Anàlisi visual en patrons de MPs	-	-	-	-	Zn(II), Fe(III), Cu(II), Hg(II), Zn(II)	Positiu	S'observa metal·locromisme
15	Anàlisi visual en patrons de MPs	-	-	-	-	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Positiu	S'aprecia un canvi d'intensitat en el patró de Cr ₂ O ₇ ²⁻
16	Solubilitat qualitativa	-	-	-	-	-	Negatiu	No dissol en les proporcions especificades a la metodologia
17	Anàlisi visuals en patrons de MPs	-	-	-	-	Cu(II), Ni(II), Cr(III), Cr ₂ O ₇ ²⁻	Positiu	Caldria aconseguir un recobriment més uniforme abans de calibrar. S'aprecia una certa elució
18	Anàlisi visual en patrons de MPs	-	-	-	-	-	Negatiu	Elució excessiva
19	Anàlisi visual en patrons de MPs	-	-	-	-	-	Positiu	Elució del sistema 18 evitada (ús com anti-falsificant)

Taula 4.10. (Cont.). Resum dels resultats analítics.

Sistema	Estudi	LOD [mM]	LOQ _{inf.} [mM]	LOQ _{sup.} [mM]	LOD – llindars OMS [%]	Interferències	Resultat	Observacions
20	Anàlisi visual de l'increment de fluorescència del Tb(III)	-	-	-	-	-	Negatiu	S'observa la fluorescència característica del RO-B i no la del Tb(III)
21	Anàlisi visual de l'increment de fluorescència del Tb(III)	-	-	-	-	-	Negatiu	S'observa la fluorescència característica del RO-B i no la del Tb(III)
22	Anàlisi visual fluorescència verdsosa	-	-	-	-	-	Negatiu	S'observa la fluorescència de l'Eu(III) per a totes les proporcions testejades
23	Recobriment amb partícules de Ag(I)	-	-	-	-	-	Pendent	Pendent d'obtenir resultats.
24	Polímer negre conductor	-	-	-	-	-	Negatiu	El producte és negre però el càlcul de les resistivitats indica una baixa conductivitat del material

4.5.6 Extres

La degradació de la DTZ a difeniltiocarbodiazona en etanol absolut (sistema 6) es representa a l'espectre d'absorció UV-VIS de la Figura 4.54.

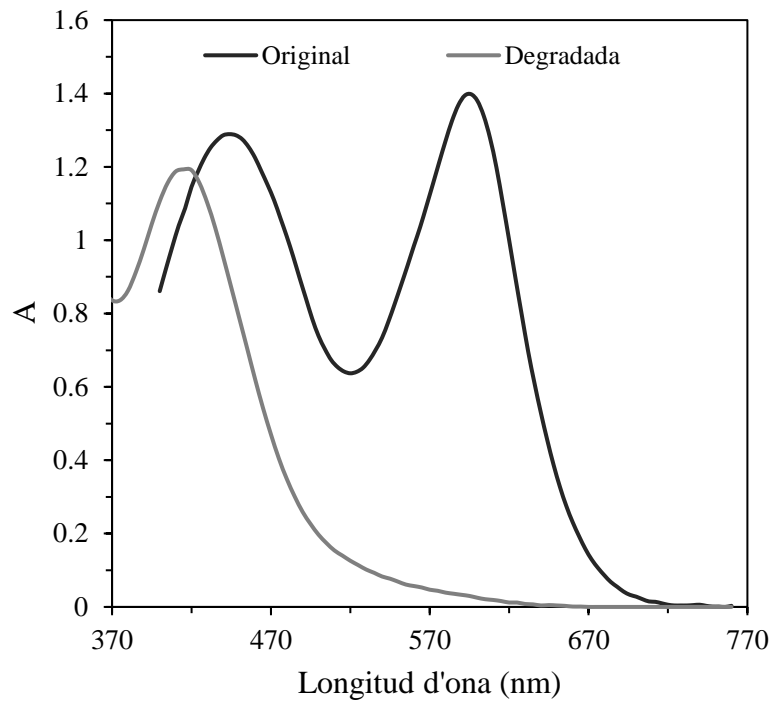


Figura 4.54. Degradació de la DTZ en etanol absolut.

El calibratge de la DTZ en CLF es mostra a la Figura 4.55.

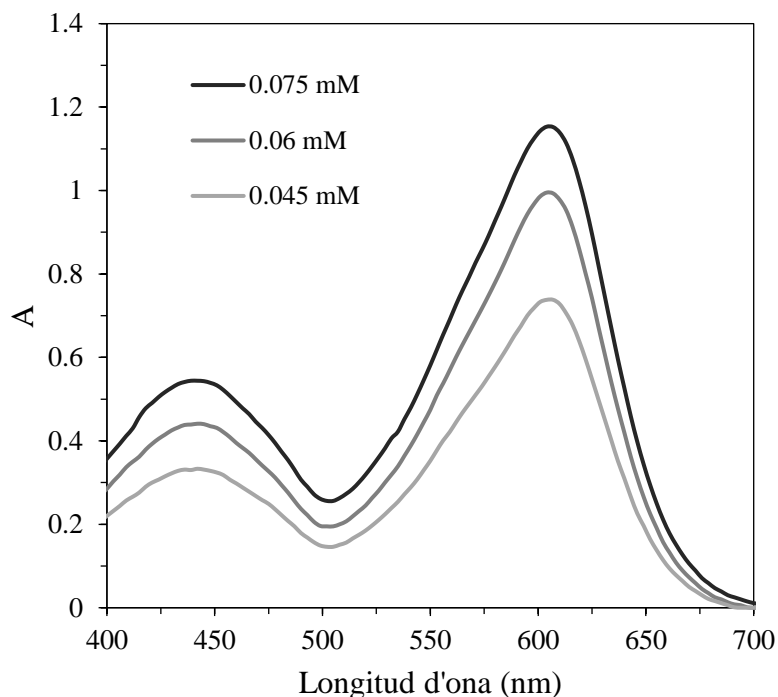


Figura 4.55. Calibratge de les solucions de DTZ/CLF.

Aplicant la llei de Beer-Lambert (eq. 18) es van poder determinar les absorvitats molars (ϵ) a 442 nm i 604 nm del sistema DTZ/CLF.

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{eq. 18})$$

On,

$A \rightarrow$ absorbància (-)

$\epsilon \rightarrow$ coeficient d'absorvitat molar ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

$L \rightarrow$ longitud de la cubeta (cm)

$C \rightarrow$ concentració de la solució (M)

Els resultats del calibratge es detallen a la Taula 4.10.

Taula 4.10. Resultats del calibratge de les solucions DTZ/CLF.

Pic (nm)	ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	R^2
442	227.508	0.8685
604	416.551	0.8010

Nota: s'hauria de repetir ja que s'ha detectat un cert desacord amb la literatura a causa, segurament, que no està assecada i destil·lada (p.e.: en òxid de calci).

També es va estudiar la degradació de les solucions DTZ/CLF. L'espectre resultant és el que apareix representat al gràfic de la Figura 4.56.

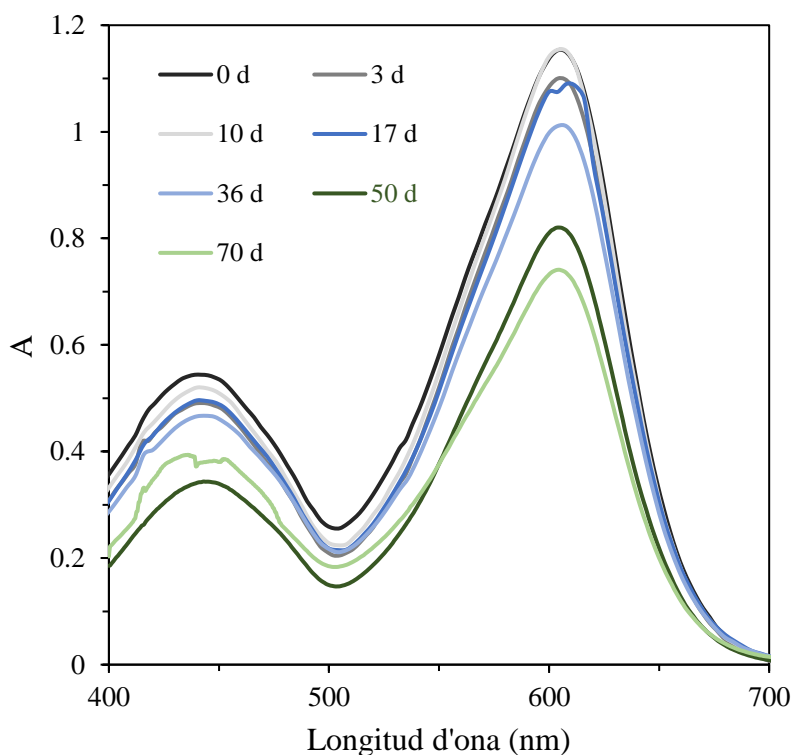


Figura 4.56. Degradació del sistema DTZ/CLF al llarg de 70 dies.

Les absorbàncies de la DTZ en altres dissolvents, a més de l'etanol apareixen representades a la Figura 4.57.

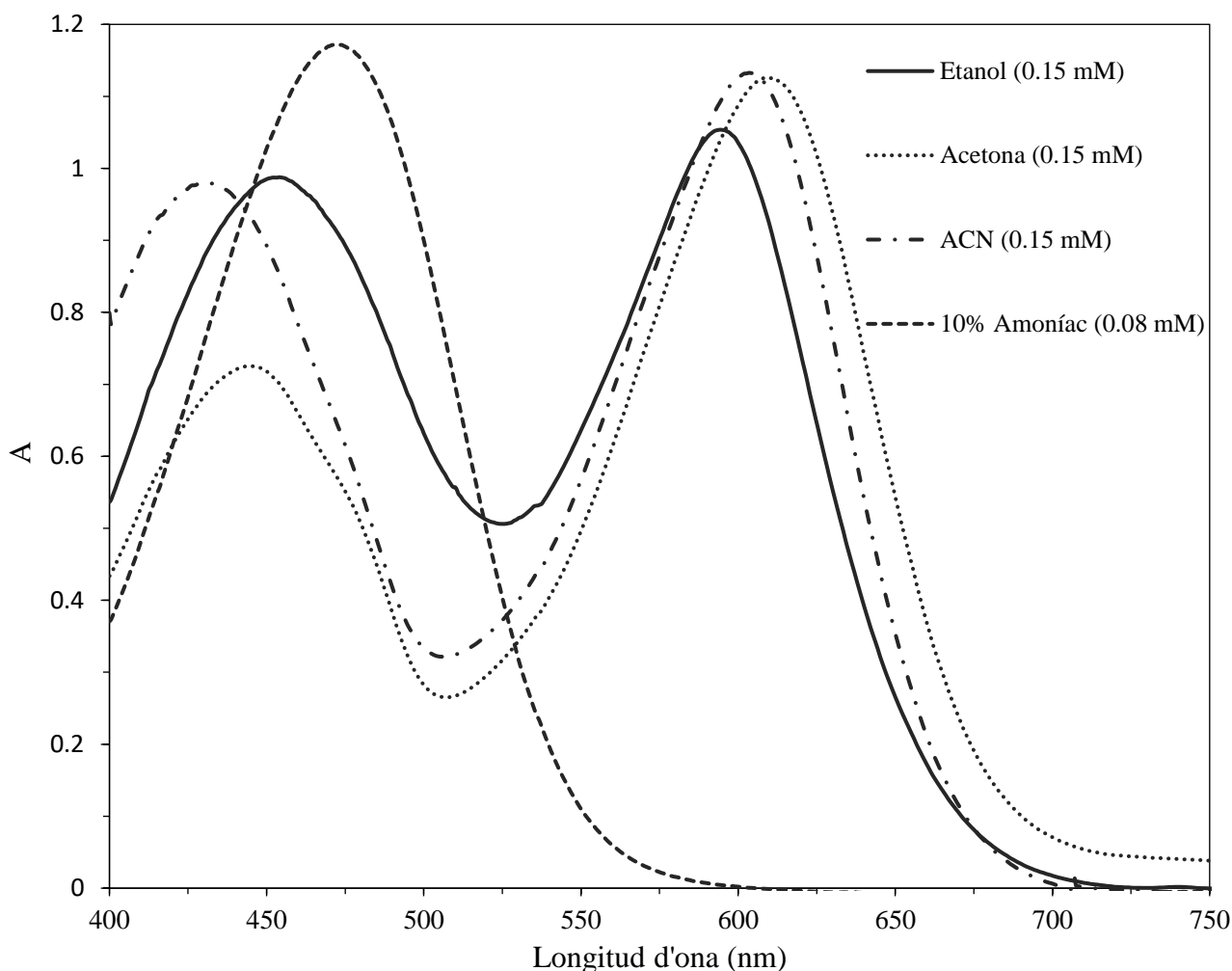


Figura 4.57. Absorbància de la DTZ en altres dissolvents entre 400 i 750 nm.

Nota: el consum de reactius i temps destinat a l'estudi de la DTZ (Figura 4.54–Figura 4.57) en l'espectrofotòmetre UV-VIS no s'ha comptabilitzat per al càlcul de costos.

Mitjançant el cost dels diferents reactius, del substrat GB 003, dels grams de PLA teòrics que es necessiten per produir les carcasses, la diferència de gruixos entre el substrat sense recobrir i el recobert amb el sistema 13 s'ha pogut estimar que el preu de produir el prototip 1, el qual pot contenir una tira de 5 m × 7 mm × 0.4 mm, és de **2.45 €/u**.

Del preu del prototip 1 recentment calculat, 2.10 € corresponen exclusivament al consum de materials per fabricar els 5 m de substrat revestit. Per tant, si es suposa que s'estripen les tires mantenint les dimensions especificades a la secció 4.4.6., el consum de tira necessari per analitzar a ull nu una mostra d'aigua sintètica que contingui FeCl₃ representaria un cost de **0.0051 €/anàlisi**.

Malgrat el reduït cost de producció del substrat a escala laboratori estimat per al **sistema 13 (0.42 €/m)** es conclou que la seva producció a gran escala, aprofitant les instal·lacions d'indústries papereres ja existents, és inviable ja que es tracta d'un sector dissenyat per produir *commodities* en el qual implementar nous processos pot suposar una inversió inicial impensable per a la majoria d'empreses. A més, el preu del catalitzador TEMPO es un problema perquè hi ha pocs estudis i evidències industrials que verifiquin la seva regeneració. Cal prestar especial atenció també a la resposta analítica d'aquest sistema en concret perquè es troba molt per sobre del que es podria considerar un rang d'anàlisi útil a la vida quotidiana. Per aquesta raó, no es pot descartar el fet de substituir les TO-CNFs per CNC si tot i augmentar la concentració del cromòfor a la capa més superficial els paràmetres analítics no milloren significativament. Finalment, el preu d'aquest cromòfor (89.10 €/g) es pot fixar de ruïnós si es compara amb d'altres com la mateixa DTZ (5.14 €/g).

Al capdavant es tracta de trobar el o els dispositius més òptims en tots els aspectes (tècnic-econòmic-ambiental) realitzant una superestructura de totes les combinacions d'entrada de matèria, energia, mà d'obra... possibles (inclosos els antecedents) i que al mateix temps compleixin amb les normatives aplicables i els paràmetres de qualitat que dicti la Química Analítica. S'aconsella seguir investigant a la cerca de sensors de MPs més assequibles, fàcilment distribuïbles i respectuosos amb el medi ambient treballant en les hipòtesis que no s'han pogut abordar en aquest projecte i en d'altres que puguin anar sorgint. La necessitat de disposar de PADs que millorin la qualitat de vida i seguretat dels éssers vius dels països en vies de desenvolupament és un pas més per evitar acabar de perdre la poca humanitat que li queda a les societats "modernes".

5. Conclusions

El grau d'assoliment al que s'ha arribat al finalitzar aquest projecte per a cada objectiu i hipòtesi considerada inicialment és:

Nota: Graus d'assoliment (GA): (màxim) excel·lent > notable > suficient > no assolit (mínim)

1. Obtenir tires de paper o cartró, a escala laboratori, que, en immersir-les en aigües sintètiques, canviïn de color sota llum UV o natural en presència dels següents ions: Cu(II), Ni(II), Cr(III), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe(III), Hg(II), Cd(II), Zn(II) i Pb(II). **GA_1 = excel·lent**
2. Determinar i avaluar les propietats mecàniques i elèctriques del substrat (amb i sense recobriment) següents: gramatge, gruix, densitat, porositat, rugositat, índex d'esquinçament i resistència al pas del corrent elèctric. **GA_2 = suficient** (no s'han obtingut polímers conductors de l'electricitat; tampoc s'ha cercat bibliografia per contrastar els resultats aquí obtinguts).
3. Mesurar les coordenades de color en espais de 8 bits prenent fotografies i fent servir programes informàtics per al calibrat dels sensors. **GA_3 = excel·lent**
4. Discutir la viabilitat industrial de les solucions proposades. **GA_4 = suficient** (caldria realitzar balanços de matèria i energia a escala industrial tot estudiant l'escalabilitat de cada muntatge en les condicions d'operació detallades a la secció de metodologies).
5. Dissenyar una carcassa per a les tires i fabricar-ne un prototip de mostra amb impressió 3D. **GA_5 = excel·lent**
6. Preferiblement, la detecció serà separada per subgrups per diferenciar els més tòxics i on la urgència és més gran (Hg(II), Cd(II), Pb(II), Cr(VI)) dels menys tòxics i que en baixes concentracions poden ser acceptables (Cu(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Zn(II)). **GA_6 = excel·lent**
7. La selectivitat ha de ser prou alta com perquè els ions biocompatibles (potassi, magnesi...), generalment àcids de Lewis durs, no produeixin una resposta semblant. **GA_7 = notable** (no s'han estudiat a per tots els sistemes)
8. Si el recobriment del paper és tòxic o pot produir efectes desconeguts pel que fa a la salut humana, és important que no hi hagi elució cap a l'aigua. **GA_8 = no assolit** (en pràcticament tots els sistemes s'ha detecta una certa elució i capil·laritat de components tòxics, excepte en el sistema 19)

9. El prototip ha d'anar encaminat a complir amb els criteris que marca l'OMS, és a dir, ha de ser: assequible, sensible, específic, fàcil d'utilitzar, ràpid, robust i fàcilment distribuïble. **GA_9 = notable** (sensibilitat, especificitat i robustesa no avaluades)
10. La ditizona, no només en solució sinó també adherida sobre el paper, canvia de color amb Hg(II) i Pb(II). **GA_10 = excel·lent**
11. El pirrole i l'anilina, separats o junts, es polimeritzen amb Fe(III), canviant de color i esdevenint elèctricament conductors. **GA_11 = suficient** (canvien de color però no s'ha aconseguit que siguin conductors, segurament per falta d'etapes de rentat, temps de reacció i/o proporcions molars entre reactius incorrectes)
12. La tetrametilbenzidina canvia de color amb Fe(III) (per negligir la influència del pH una solució tampó pot ser emprada a les mostres d'aigua). **GA_12 = notable** (no s'ha utilitzat solució tampó)
13. La luminescència de l'Eu(III) i el Tb(III) units a la 1,10-phenantrolina i carboxilats es veu apagada per alguns metalls pesants, concretament Cu(II), Ni(II) i Cr(III). **GA_13 = excel·lent**
14. La luminescència de l'aminofluoré es veu apagada a pH baixos i/o en presència d'amines i ions de metalls, els quals agafen els electrons del grup amino de la molècula. Per notar-ho cal irradiar amb fotons del rang UVB/UVC. **GA_14 = no assolit** (es va optar per no abordar-la per falta de seguretat al treballar en aquest rang de longituds d'ona).
15. Els surfactants afecten la fluorescència de la rodamina B i la disrupció de les micelles causada per certs contaminants restaura la fluorescència original. **GA_15 = no assolit** (s'han prioritzat altres tasques).
16. Les nanofibres de cel·lulosa oxidades es coordinen amb ions lantànids. **GA_16 = no assolit** (s'han prioritzat altres tasques).
17. El midó oxidat es coordina amb ions lantànids. **GA_17 = no assolit** (s'han prioritzat altres tasques).
18. La rodamina B es coordina amb ions lantànids. **GA_18 = suficient** (caldría argumentar acuradament per què la transferència d'energia no es dona de la RO-B al Tb(III) i validar que es formen els enllaços de coordinació).

19. L'aminofluoré es pot polimeritzar amb clorur de ferro(III) a pH àcid. **GA_19 = suficient** (s'han obtingut traces fluorescents però no es pot anunciar que s'hagi creat el polímer esperat).
20. La tetrametilbenzidina canvia de color amb altres metalls pesants si el potencial de reducció és prou elevat. **GA_20 = excel·lent**

6. Planificació i pressupost

La planificació seguida al llarg del projecte es mostra en forma de diagrama de Gantt a la Figura 6.1. S'ha elaborat amb el programa informàtic Microsoft Project el qual permet, entre d'altres, calcular el cost relacionat amb la mà d'obra. S'ha suposat un preu orientatiu de l'enginyer júnior de 12 €/h.

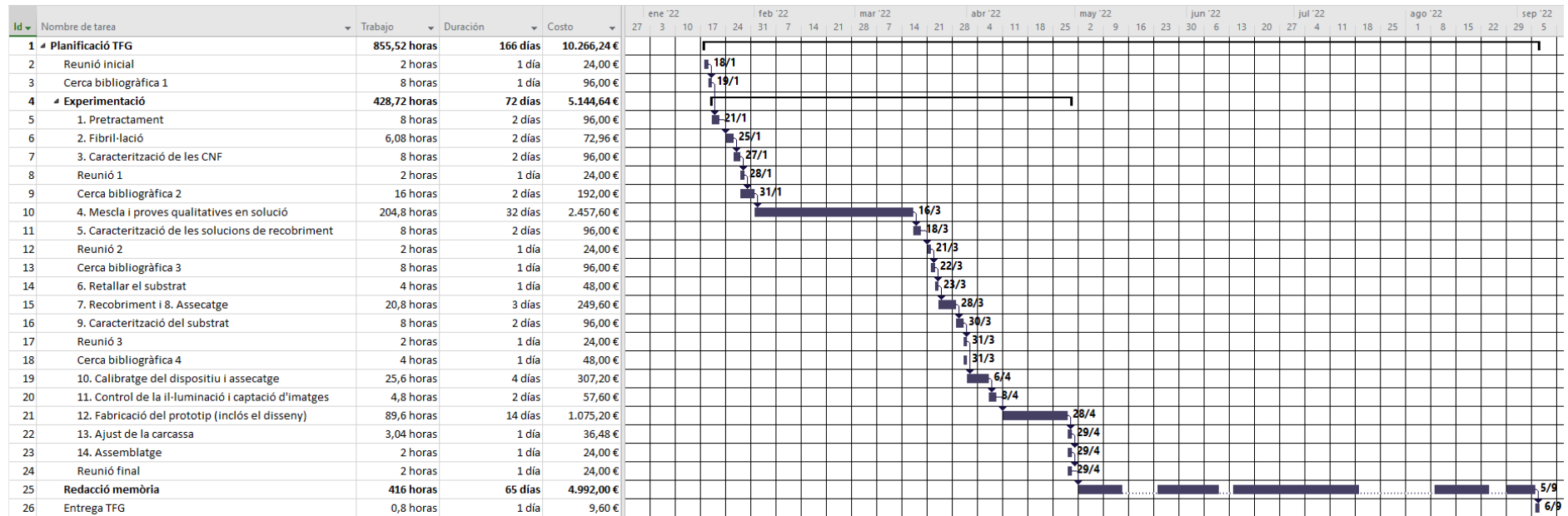


Figura 6.1. Diagrama de Gantt del present projecte on s’hi indiquen les hores de feina (*trabajo*), duració (*duración*) i cost (*costo*) per a cada tasca realitzada, així com les respectives dates de finalització.

El pressupost que es deriva de la suma de costos que s'han anat especificant a la secció pertinent s'aglutina a la Taula 6.1.

Taula 6.1. Resum del pressupost del projecte.

Concepte	Cost (€)
EPIs	12.00
Material de laboratori	22.50
Reactius	513.21
Muntatges i subcontractacions	54.03
Software	949.20
Mà d'obra	10266.24
TOTAL	11817.18

Nota: impostos no repercutits.

El nombre d'hores que s'han hagut de destinar per portar a terme el present treball és de **925.92 h.**

El pressupost que es deriva de l'elaboració del present projecte final de grau és de **11817.18 €.**

Les emissions de CO₂ equivalents per al present projecte, corresponents únicament al consum elèctric, són de **6.09 kg CO₂eq.**

7. Referències bibliogràfiques

- [1] Akter, T. (2019). Toxic Elements in Bangladesh's Drinking Water. Environmental Contaminants: Ecological Implications and Management. *Microorganisms for Sustainability*, 14, 273–296. [Enllaç]
- [2] Inês, M. et al. (2018). Developments of microfluidic paper-based analytical devices (μ PADs) for water analysis: A review. *Talanta*, 177, 176–190. [Enllaç]
- [3] Goyer, R. (1995). Nutrition and metal toxicity. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 61, 646S–650S. [Enllaç]
- [4] Chowdhury, S. et al. (2016). Heavy metals in drinking water: Occurrences, implications, and future needs in developing countries. *Science of the Total Environment*, 569-570, 476–488. [Enllaç]
- [5] Bhardwaj, V et al. (2014). Toxicity of Heavy Metals Pollutants in Textile Mills Effluents. *IJSER*, 5, 664. [Enllaç]
- [6] Beckie, R (2013). Groundwater. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. [Enllaç]
- [7] Stuart, M. et al. (2011). Emerging contaminants in ground water. *British geological survey open report*, 11. [Enllaç]
- [8] Dungchai, W. et al. (2011). A low-cost, simple, and rapid fabrication method for paper-based microfluidics using wax screen-printing. *Analyst*, 136, 77–82. [Enllaç]
- [9] Nam, K.H. et al. (2017). Gold nanozyme-based paper chip for colorimetric detection of mercuri ions. *Scientific Reports*, 7. [Enllaç]
- [10] Suhas et al. (2016). Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, 216, 1066–1076. [Enllaç]
- [11] Hong W. (2018). Improvement in the Reproducibility of a Paper-based Analytical Device (PAD) Using Stable Covalent Bindind betwenn Proteins and Cellulose Paper. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 23, 686–692. [Enllaç]
- [12] Shrivastava, K. (2020). Smartphone coupled with paper-based chemical sensor for on-site determination of iron(III) in environmental and biological samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412, 1573–1583. [Enllaç]
- [13] Bendicho, C. (2021). Paper-Based Analytical Devices for Colorimetric and Luminescent Detection of Mercury in Waters: An Overview. *Sensors*, 21, 7571. [Enllaç]
- [14] Araujo, W., & Paixao, T. (2021). Paper-Based Analytical Devices for Chemical Analysis and Diagnostics (1st ed.). *Elsevier*. [Enllaç]

- [15] Li, F. et al. (2020). Paper-based point-of-care immunoassays: Recent advances and emerging trends. *Biotechnology Advances*, 39. [Enllaç]
- [16] Paciornik, S. et al. (2006). Scanner image analysis in the quantification of mercury using spot-tests. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17, 156–171. [Enllaç]
- [17] Díez-Gil, C. et al. (2007). Naked-eye and selective detection of mercury (II) ions in mixed aqueous media using a cellulose-based support. *Sensors*, 7, 3481–3488. [Enllaç]
- [18] Liu, J. et al. (2013). Naked-eye sensor for rapid determination of mercury ion. *Talanta*, 116, 563–568. [Enllaç]
- [19] Patil, S.K. et al. (2019). A nanomolar detection of mercuri(II) ion by a chemodosimetric rhodamine-based sensor in an aqueous medium: Potential applications in real water samples and as paper strips. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 210, 44–51. [Enllaç]
- [20] Ponram, M. et al. (2019). Inkjet-printed phosphorescent iridium(III) complex based paper sensor for highly selective detection of Hg(II). *Dyes Pigm.*, 163, 176–182. [Enllaç]
- [21] Sutariya, P.G. et al. (2019). Luminescent behaviour of pyrene-allied calix[4]arene for the highly pH-selective recognition and determination of Zn^{2+} , Hg^{2+} and I^- via the CHEF-PET mechanism: Computational experiment and paper-based Device. *New J. Chem.*, 45, 9855–9864. [Enllaç]
- [22] Ergun, E.G.C. et al. (2021). Three in one sensor: A fluorometric, colorimetric and paper based probe for the selective detection of mercury(II). *New J. Chem.*, 45, 4202–4209. [Enllaç]
- [23] Liu, L. et al. (2014). Paper-based colorimetric array test strip for selective and semiquantitative multi-ion analysis: Simultaneous detection of Hg(II), Ag(II), Cu(II). *Anal. Chem.*, 86, 8829–8834. [Enllaç]
- [24] Fu, J. et al. (2020). Green and transparent cellulose nanofiber substrate-supported luminescent gold nanoparticles: A stable and sensitive solid-state sensing membrane for Hg(II) detection. *Sens. Actuators B*, 319. [Enllaç]
- [25] Mavaei, M. et al. (2012). A Simple method for developing a hand-drawn paper-based sensor for mercury using green synthesized silver nanoparticles and smartphone as a hand-held-device for colorimetric assay. *Glob. Chall.*, 5. [Enllaç]
- [26] Chen, W. et al. (2016). A simple paper-based colorimetric device for rapid mercury(II). *Assay. Sci. Rep.*, 6. [Enllaç]
- [27] Apilux, A. et al. (2012). Simple and rapid colorimetric detection of Hg(II) by a paper-based device using silver nanoplates. *Talanta*, 97, pp. 388–394. [Enllaç]

- [28] Aragay, G. et al. (2012). Rapid and highly sensitive detection of mercury ions using a fluorescence-based paper test strip with and N-alkylaminopyrazole ligand as a receptor. *J. Mater. Chem.*, 22, 5978–5983. [Enllaç]
- [29] Das, P. et al. (2012). A highly selective and dual responsive test paper sensor of $\text{Hg}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ for naked eye detection in neutral water. *RSC Advances*, 2, 3714–3721. [Enllaç]
- [30] Su, K. et al. (2018). Rhodamine-fluorene based dual channel probe for the detection of Hg^{2+} ions and its application in digital printing. *Sensors and Actuators B*, 261, 545–552. [Enllaç]
- [31] Wang, S. et al. (2018). Development of Cellulosic Paper-Based Test Strips for Mercury(II) Determination in Aqueous Solution. *Journal of analytical methods in chemistry*. [Enllaç]
- [32] Nath, P. et al. (2015). Smart gold nanosensor for easy sensing of lead and copper ions in solution and using paper strips. *RSC Adv.*, 5, 69024–69031. [Enllaç]
- [33] Ratnarathorn, N. et al. (2012). Simple silver nanoparticle colorimetric sensing for copper by paper-based devices. *Talanta*, 99, 552–557. [Enllaç]
- [34] Yang, M. et al. (2014). A novel selective fluorescent and colorimetric chemosensor for the visual detection of Pd^{2+} and application of imaging in living cells. *Inorganic Chemistry Communications*, 46, 310–314. [Enllaç]
- [35] Xiong, J.-J. et al. (2016). Colorimetric detection of Cu^{2+} in aqueous solution and on the test kit by 4-aminoantipyrine derivatives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 226, 30–36. [Enllaç]
- [36] Wu, J. et al. (2019). Portable paper sensors for the detection of heavy metals based on light transmission-improved quantification of colorimetric assays. *Analyst*, 144, 6382–6390. [Enllaç]
- [37] Khattab, T. et al. (2022). Green metallochromic cellulose dipstick for Fe(III) using chitosan nanoparticles and cyanidin-based natural anthocyanins red-cabbage extract. *International Journal of Biological Macromolecules*, 202, 269–277. [Enllaç]
- [38] López, A. et al. (2013). All-Integrated and Highly Sensitive Paper Based Device with Sample Treatment Platform for Cd^{2+} Immunodetection in Drinking/Tap Waters. *Anal. Chem.*, 85, 3532–3538. [Enllaç]
- [39] Briffa, J. et al. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6. [Enllaç]
- [40] Tchounwou, P.B. et al. (2012). Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Experientia Supplementum*, 101, 133–164. [Enllaç]
- [41] Haynes, W. M. (2014). CRC Handbook of Chemistry and Physics (95th ed.). *CRC Press*. [Enllaç]
- [42] WHO (2017). Guidelines for drinking-water quality (4th ed.). [Enllaç]

- [43] Briffa, J. et al. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Helyon*, 6. [Enllaç]
- [44] Wall, F. (2021). Rare Earth Elements. *Encyclopedia of Geology (2nd ed.)*, 680–693. [Enllaç]
- [45] Leal, W. (2016). An Analysis of the Environmental Impacts of the Exploitation of Rare Earth Metals. *Rare Earths Industry*, 269–277. [Enllaç]
- [46] Keith-Roach, M. et al. (2016). Environmental Legislation and Best Practice in the Emerging European Rare Earth Element Industry. *Rare Earths Industry*, 279–291. [Enllaç]
- [47] Kamenopoulos, S. et al. (2016). Sustainable Development Criteria and Indicators for the Assessment of Rare Earth Element Mining Projects. *Rare Earths Industry*, 87–109. [Enllaç]
- [48] AFP (2021). Spain’s rare earths pit greens against tech security and profit. [Enllaç]
- [49] Maughan, T. (2015). The dystopian lake filled by the world’s tech lust. *BBC*. [Enllaç]
- [50] Jamal, Md. et al. (2021). Urban river pollution in Bangladesh during last 40 years: potential public health and ecological risk, present policy, and future prospects toward smart water management. *Heliyon*, 7. [Enllaç]
- [51] Bamuwanye, M. et al. (2017). Human Health Risk Assessment of Heavy Metals in Kampala (Uganda) Drinking Water. *Journal of Food Research*, 6. [Enllaç]
- [52] Fernández-Luqueño, F. et al. (2013). Heavy metal pollution in drinking water – a global risk for human health: A review. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 7, 567–584. [Enllaç]
- [53] Antonyak, H. et al. (2019). LEVELS OF HEAVY METALS IN SEVERAL RIVERS OF THE WESTERN BUG AND DNIESTER BASINS IN THE LVIV REGION (WESTERN UKRAINE). *Scientific Journal of Polonia University*, 35, 11–18. [Enllaç]
- [54] Khamis, H. et al. (2013). Estimation of Some Heavy Metals in Polluted Well Water and Mercury Accumulation in Broiler Organs. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 56, 767–776. [Enllaç]
- [55] Akter, T. et al. (2019). Toxic Elements in Bangladesh’s Drinking Water. *Environmental Contaminants: Ecological Implications and Management*, 273–296. [Enllaç]
- [56] Malik, QA. et al. (2016). Effect on Human Health due to Drinking Water Contaminated with Heavy Metals. *Journal of Pollution Effects & Control*. [Enllaç]
- [57] Pérez, G. et al. (2019). Evaluation of Health Risks due to Heavy Metals in a Rural Population Exposed to Atoyac River Pollution in Puebla, Mexico. *Water*, 11. [Enllaç]
- [58] Haruna, M.A., & Garba, Y. (2019). Evaluation of Heavy Metal Concentrations In Major Sources Of Drinking Water In Bulumkuttu Ngomari, Maiduguri, Northeastern Nigeria. *IJIRAS*, 5. [Enllaç]

- [59] Ravanipour, M. et al. (2021). Presence of heavy metals in drinking water resources of Iran: a systematic review and meta-analysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 26223–26251. **[Enllaç]**
- [60] Naveed, N. et al. (2021). Quality Assessment of Drinking Water in Vehari District of Punjab, Pakistan. *International Journal of Economic and Environmental Geology*, 12. **[Enllaç]**
- [61] Purushotham, D. et al. (2013). Environmental impact assessment of air and heavy metal concentration in groundwater of Maheshwaram watershed, ranaga reddy district, Andhra Pradesh. *Journal of the Geological Society of India*, 81, 385–396. **[Enllaç]**
- [62] Nabil H.H. Bashir, et al. (2018). Heavy Metals Concentrations in Drinking Water in Dongola and Merowe, Northern State, Sudan. *EC Pharmacology and Toxicology*, 6, 829–837. **[Enllaç]**
- [63] Alidadi, et al. (2019). Health risk assessments of arsenic and toxic heavy metal exposure in drinking water in northeast Iran. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 24. **[Enllaç]**
- [64] Showqi, Ir. et al. (2018). Preliminary assessment of heavy metals in water, sediment and macrophyte (*Lemna minor*) collected from Anchar Lake, Kashmir, India. *Applied Water Science*, 8. **[Enllaç]**
- [65] Azizullah, A. et al. (2011). Water pollution in Pakistan and its impact on public health – A review. *Environment International*, 37, 479–497. **[Enllaç]**
- [66] Ngo, H.T.T. et al. (2021). Metal Pollution and Bioaccumulation in the Nhue-Day River Basin, Vietnam: Potential Ecological and Human Health Risks. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 18. **[Enllaç]**
- [67] Goher, M. et al. (2019). Heavy metals contents in Nasser Lake and the Nile River, Egypt: An overview. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 45, 301–312. **[Enllaç]**
- [68] Kinuthia, G.K. et al. (2020). Levels of heavy metals in wastewater and soil samples from open drainage channels in Nairobi, Kenya: community health implication. *Scientific Reports*, 10. **[Enllaç]**
- [69] Radfard, M. et al. (2019). Drinking water quality and arsenic health risk assessment in Sistan and Baluchestan, Shoutheastern Province, Iran. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25. **[Enllaç]**
- [70] Hourieh, S. et al. (2020). Potentially harmful heavy metal contamination in Babolrood river: evaluation for risk assessment in the Mazandaran province, Iran. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. **[Enllaç]**
- [71] Lamine, M. (2020). Human health risk assessment of heavy metals from surface water of Chott Merouane, Algeria, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. **[Enllaç]**

- [72] Shams, M. et al. (2020). Heavy metals exposure, carcinogenic and non-carcinogenic human health risks assessment of groundwater around mines in Joghatai, Iran, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. [Enllaç]
- [73] Amnesty International (2020). Peru: Women unit against toxic metals pollution. [Enllaç]
- [74] Elzwayie, A. et al. (2017). Heavy metal monitoring, analysis and prediction in lakes and rivers: state of the art. *Environmental Science and Pollution Research*, 4, 12104–12117. [Enllaç]
- [75] Zaines, G.G. et al. (2015). Environmental Life Cycle Perspective on Rare Earth Oxide Production. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3, 237–244. [Enllaç]
- [76] Vaughan, J. et al. (2021). Toward Closing a Loophole: Recovering Rare Earth Elements from Uranium Metallurgical Process Tailings. *JOM*, 73, 39–53. [Enllaç]
- [77] Xie, F. et al. (2014). A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 56, 10–28. [Enllaç]
- [78] Hecht, E. (2017). Optics (5th ed.). *Pearson*. [Enllaç]
- [79] Nassau, K. (1987). The fifteen causes of color: The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color. *Color Research and Application*, 12, 4–26. [Enllaç]
- [80] Bamfield, P. & Hutchings, M. (2018). Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry (3th ed.). *Royal Society of Chemistry*. [Enllaç]
- [81] Andrzejewski, M. & Katrusiak, A. (2017). Piezochromic Porous Metal–Organic Framework. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 279–284. [Enllaç]
- [82] Von Eschwege, K.G. et al. (2011). Dithizone and Its Oxidation Products: A DFT, Spectroscopic, and X-ray Structural Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 14637–14646. [Enllaç]
- [83] Nigam, S. & Ratan, S. (2006). Principles and Applications of Solvatochromism. *Applied Spectroscopy*, 55, 362A–370A. [Enllaç]
- [84] Ntoi, L.L.A (2016). Multiple Chromisms Associated with Dithizone. *University of the Free State*. [Enllaç]
- [85] Termcat. Diccionari de química. (data de consulta: 04/07/2022) [Enllaç]
- [86] Shin, H.H. & Kim, Y. (2015). Preparation of Dithizone Functionalized Polystyrene for Detecting Heavy Metal Ion. *Korean Chemical Engineering Research*, 53, 243–246. [Enllaç]
- [87] Prat, D. et al. (2014). A survey of solvent selection guides. *Green Chemistry*, 16, 4546–4551. [Enllaç]

- [88] Jacinto Hernández, C.R. & Chiarella Mansilla, G. (2006). Solubilización de la ditizona y sus complejos de mercurio, plomo y cadmio en medio micelar y su aplicación en el análisis espectrofotométrico. *Revista de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería*, 10, 23–27.
- [89] Mohsin, J.Q. et al. (2020). Dynamic Surface Tension of Surfactants in the Presence of High Salt Concentrations. *Langmuir*, 35, 7956–7964. [Enllaç]
- [90] Bhattarai, A. et al. (2014). Study of critical micelle concentration of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in pure water in presence and absence of magnesium sulphate and sodium sulphate by measuring conductivity meter. *BIBECHANA*, 11, 123–127. [Enllaç]
- [91] Vahidi, K. et al. (2017). The effect of varying the introduction mode of reactants on electrical, physical and thermal stability properties of polypyrrole synthesized with CTAB. *AIP Advances*, 7. [Enllaç]
- [92] L. Tomcsányi (1977). Investigations on the redox character of dithizone by voltammetric methods: Part II. The elucidation of the deterioration of dithizone solutions. *Analytica Chimica Acta*, 88, 371–376. [Enllaç]
- [93] Raucci, M. G. et al. (2015). Effect of citric acid crosslinking cellulose-based hydrogels on osteogenic differentiation. *Journal of biomedical materials research. Part A*, 103, 2045–2056. [Enllaç]
- [94] Geng, H. (2018). A one-step approach to make cellulose-based hydrogels of various transparency and swelling degrees. *Carbohydrate Polymers*, 186, 208–216. [Enllaç]
- [95] Gyeong, J. et al. (2019). Cross-linking of cellulose nanofiber films with glutaraldehyde for improved mechanical properties. *Materials Letters*, 250, 99–102. [Enllaç]
- [96] Wikipedia. 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidine. (data de consulta: 30/06/2022) [Enllaç]
- [97] Zhang, L. & Du, J (2016). Selective sensing of submicromolar iron(III) with 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine as a chromogenic probe. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 158, 24–28. [Enllaç]
- [98] Varlan, M. (2012). Selective activation of terbium(III) and europium(III) luminescence with triarylboron-functionnalized carboxylate ligands. and luminescent 8-hydroxyquinoline dipicolylamine complexes as sensors for zinc(II). Semantic Scholar. [Enllaç]
- [99] Ricano, A. et al. (2019). Combinatorial design of multimeric chelating peptoids for selective metal coordination. *The Royal Society of Chemistry*. [Enllaç]
- [100] Gilchrist, A. & Nobbs, J. (1999). Colorimetry, Theory. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (3th ed.)*, 337–343. [Enllaç]
- [101] Woolf, M.S. et al. (2021). Digital postprocessing and image segmentation for objective analysis of colorimetric reactions. *Nature Protocols*, 16, 218–238. [Enllaç]

- [102] Bruce Justin Lindbloom. RGB/XYZ Matrices. [\[Enllaç\]](#)
- [103] Phil Service (2016). The Wright – Guild Experiments and the Development of the CIE 1931 RGB and XYZ Color Spaces. [\[Enllaç\]](#)
- [104] Statista. Global smartphone penetration rate as share of population from 2016 to 2020. [\[Enllaç\]](#)
- [105] Nery, E.W. & Kubota, L.T. (2013). Sensing approaches on paper-based devices: a review. *Anal Bioanal Chem*, 405, 7573–7595. [\[Enllaç\]](#)
- [106] Soda, Y. & Bakker, E. (2019). Quantification of Colorimetric Data for Paper-Based Analytical Devices. *ACS Sensors*, 4, 3093–3101. [\[Enllaç\]](#)
- [107] Sinha, A. et al. (2015). Cellulose Nanocrystals as Advanced “Green” Materials for Biological and Biomedical Engineering. *Journal of Biosystems Engineering*, 40, 373–393. [\[Enllaç\]](#)
- [108] French, A.D. (2017). Glucose, not cellobiose, is the repeating unit of cellulose and why that is important. *Cellulose*, 24, 4605–4609. [\[Enllaç\]](#)
- [109] Pérez, S. & Samain, D. (2010). Structure and engineering of celluloses. *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry*, 64, 25–116. [\[Enllaç\]](#)
- [110] John, A. (2016). Ionic Liquids and Electrolytes for Cellulose Dissolution. *Academic Dissertation* [\[Enllaç\]](#)
- [111] García, A. et al. (2016). Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 93, 26–38. [\[Enllaç\]](#)
- [112] Sczostak, A. (2009). Cotton Linters: An Alternative Cellulosic Raw Material. *Macromolecular Symposia*, 280, 45-53. [\[Enllaç\]](#)
- [113] Cupro, A. (2015, March 19). High Popular Fiber Material To Facial Mask. [\[Enllaç\]](#)
- [114] Credou, J. & Berthelot, T. (2014). Cellulose: from biocompatible to bioactive material. *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 4767–4788. [\[Enllaç\]](#)
- [115] Dochia, M. & Sirghie, C. (2012). Cotton fibres. *Handbook of Natural Fibres*, 11–23. [\[Enllaç\]](#)
- [116] Silva, F.C. et al. (2015). Use of Cellulosic Materials as Dye Adsorbents – A Prospective Study. *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*, [\[Enllaç\]](#)
- [117] Gu, F. et al. (2018). Water retention value for characterizing fibrillation degree of cellulosis fibres at micro and nanometer scales. *Cellulose*, 25, 2861–2871. [\[Enllaç\]](#)
- [118] Moon, R.J. (2008). McGraw-Hill Yearbook in Science & Technology. *McGraw-Hill*, 225-228. [\[Enllaç\]](#)

- [119] Kandhola G. (2019). Optimized Production and Evaluation of Cellulose Nanocrystals Derived from PreExtracted Kraft Pulp of Different Wood Species. *Graduate Theses and Dissertations*. [Enllaç]
- [120] Xu, X. et al. (2013). Cellulose Nanocrystals vs. Cellulose Nanofibrils: A Comparative Study on Their Microstructures and Effects as Polymer Reinforcing Agents. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 2999-3009. [Enllaç]
- [121] TAPPI (2017). ISO/TS 20477:2017(en). Nanotechnologies – Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial. [Enllaç]
- [122] Chen, L. et al. (2016). Highly thermal-stable and funcional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable orgànic acids. *Green Chemistry*, 18, 3835–3843. [Enllaç]
- [123] Malucelli, L.C. et al. (2018). Grinding severity influences the viscosity of cellulose nanofiber (CNFs) suspensions and mechanical properties of nanopaper. *Cellulose*, 25, 6581–6589. [Enllaç]
- [124] Sanchez-Salvador, J.L. et al. (2022). Critical comparison of the properties of cellulose nanofibers produced from softwood and hardwood through enzymatic, chemical and mechanical processes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 205, 220–230. [Enllaç]
- [125] Le Van, H.A.I. et al. (2016). Fabrication and characterization of cellulose nanofibers from recycled and native cellulose resources using tempo oxidation. *Cellul Chem Technol*, 52, 215–221. [Enllaç]
- [126] Morais, J. P. et al. (2013). Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate polymers*, 91, 229–235. [Enllaç]
- [127] González, I. et al. (2013). Desde el papel al nanopapel: evolución de las propiedades. *13er Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales*. [Enllaç]
- [128] Delgado-Aguilar, M. et al. (2015). Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications. *BioResources*, 10. [Enllaç]
- [129] Tarrés, Q. et al. (2016). Remarkable increase of paper strength by combining enzymatic cellulose nanofibers in bulk and TEMPO-oxidized nanofibers as coating. *Cellulose*, 23, 3939–3950 [Enllaç]
- [130] Tarrés, Q. et al. (2016). The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. *Cellulose*, 23, 1433–1445. [Enllaç]
- [131] Sharma, M. et al. (2020). A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 578–598. [Enllaç]
- [132] Osong, H. S. et al. (2016). Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. [Enllaç]

- [133] Fastmarkets. Pulp price volatility: seven things you need to know. (data de consulta: 19/06/2022) **[Enllaç]**
- [134] Rol, F. et al. (2018). Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science*, 88, 241–264. **[Enllaç]**
- [135] Isogai, A. et al. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 71, 3. **[Enllaç]**
- [136] Patiño-Masó, J. et al. (2019). TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: A potential Bio-Based Superabsorbent for Diaper Production. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 9, 1271. **[Enllaç]**
- [137] AFT. Conical refiner. (data de consulta: 19/6/2022) **[Enllaç]**
- [138] Delgado-Aguilar M. (2015). Nanotecnología en el sector papelerero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refinado enzimático. *Tesis doctoral, Universitat de Girona*. **[Enllaç]**
- [139] Comuzzo, P. & Calligaris, S. (2019). Potential Applications of High Pressure Homogenization in Winemaking: A Review. *Beverages*, 5, 56. **[Enllaç]**
- [140] Mirri, F. et al. (2012). High-Performance Carbon Nanotube Transparent Conductive Films by Scalable Dip Coating. *ACS Nano*, 6, 9737–9744. **[Enllaç]**
- [141] Schmidt, H. & Mening, M. (2000). Wet Coating Technologies for glass. *Institut für Neue Materialien*. **[Enllaç]**
- [142] Park, J. et al. (2016). Roll-to-Roll Coating Technology and Its Applications: A Review. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, 17, 537–550. **[Enllaç]**
- [143] Scriven, L.E. (1988). Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. *MRS Proceedings*, 121, 717–729. **[Enllaç]**
- [144] Tarrés, Q. et al. (2022). Electrospray Deposition of Cellulose Nanofibers on Paper: Overcoming the Limitations of Conventional Coating. *Nanomaterials*, 12, 79. **[Enllaç]**
- [145] Bera, S. et al. (2016). Methodologies of Application of Sol-Gel Based Solution onto Substrate: A Review. *Journal of Coating Science and Technology*, 3, 9–22. **[Enllaç]**
- [146] Bruker. Compact FT-IR Spectrometer. (data de consulta: 12/07/2022) **[Enllaç]**
- [147] Paralab. Sistema de formación de hojas manual Rapid-Köthen. (data de consulta: 12/07/2022) **[Enllaç]**
- [148] Frás, L. et al. (2002). Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose by complexometric titration. **[Enllaç]**
- [149] Dermeik, B. et al. (2019). Highly Filled Papers, on their Manufacturing, Processing, and Applications. *Advanced Engineering Materials*, 21. **[Enllaç]**

- [150] Hyun, J. et al. (2019). Effects of a stylus on the surface roughness determination in a contact method for paper and paperboard. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 34, 442–452. **[Enllaç]**
- [151] IUPAC (1997). Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). *Blackwell Scientific Publications*. **[Enllaç]**
- [152] Macherey-Nagel. Universal indicator paper pH 1–14, reel. (data de consulta: 22/08/2022) **[Enllaç]**
- [153] Filament2print. PLA Pellets. (data de consulta: 22/08/2022) **[Enllaç]**

8. Annex

- A. Potencials estàndard de reducció
- B. Permittivitats relatives de diversos líquids
- C. Solubilitat en aigua de la TMB·2HCl
- D. Catàleg substrat de paper GB003
- E. Fitxes de seguretat dels reactius
- F. Fitxes tècniques dels equips
- G. Diagrama de blocs del procés experimental
- H. Plànols de les carcasses
- I. Etiquetes per a la base de la carcassa
- J. Assemblatge de la tapa i la base de la carcassa del prototip (PDF 3D)