



ESPECTROMET - Desarrollo de nuevos métodos de caracterización de materiales mediante técnicas espectroscópicas.

ESPECTROMET – Development of new methodologies for the characterisation of materials by spectroscopic techniques

IMDEEA/2017/119

February 2018



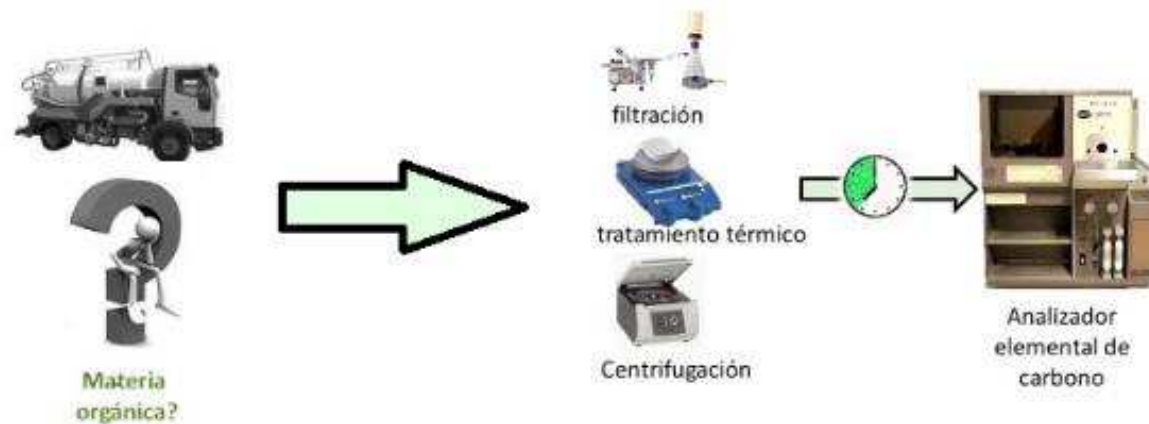
Una manera de hacer Europa



This Project was 50% cofunded by the Programa Operativo FEDER from la Comunitat Valenciana, 2014-2020

LÍNEAS DE TRABAJO

1. Desarrollo de un método para controlar en tiempo real el contenido de materia orgánica en aguas residuales industriales



2. Desarrollo de un método rápido y fiable para la determinación del sodio en crudos y derivados del petróleo



LÍNEAS DE TRABAJO

3. Estudio de composites destinados a la fabricación aditiva



4. Estudio para la cuantificación de estructuras cristalinas complejas en materiales geológicos



Materia orgánica en aguas residuales industriales

1. Problemas

Corazón negro



GAZULLA, M.F.; ORTS, M.J.; GOZALBO, A.; AMORÓS, J.L. Determinación del contenido en materia orgánica en arcillas por coulombimetría. *XVII REUNION CIENTIFICA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE ARCILLAS (SEA 2002)*. Elche y Castellon, 27 - 30 Noviembre, 2002.

2. Objetivo

- Encontrar un parámetro relacionado con la cantidad de materia orgánica presente en las aguas industriales que sea fácil y rápido de determinar
- Parámetros estudiados:
 - Conductividad
 - DQO



3. Muestras estudiadas

Empresa 1

- Agua procedente de la etapa de esmaltado
- Lodos

Empresa 2

- Agua baja densidad
- Lodos 1
- Lodos 2
- Lodos 3
- Lodos 4

4. Parte experimental

Ensayos realizados

- Contenido en sólidos
- Conductividad
- DQO (Demanda química de oxígeno)
- Carbono a 490°C
- Contenido de cloro



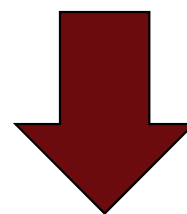
4. Parte experimental



¿Cómo podemos determinar el C_{org} de forma rápida?

Se ha encontrado una relación entre el contenido de materia orgánica y el valor de DQO en diversos tipos de agua^[1]:

$$DQO = n \cdot (1,87 \cdot C_{org} - 17) \quad n = 2-3$$



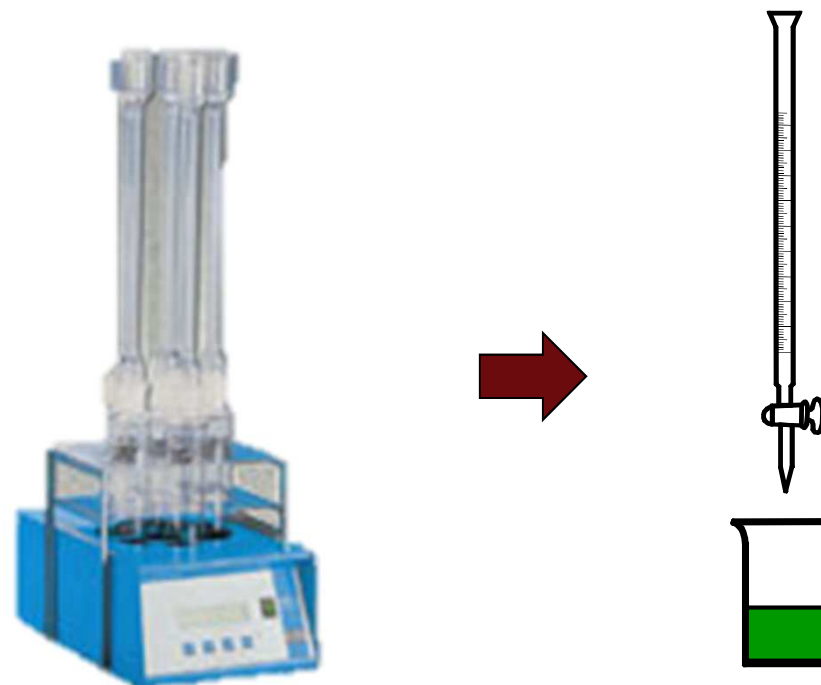
DQO ?????

[1] *Medida de la Contaminación Orgánica.*

http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/Medida_contaminacion_organica.pdf

4. Parte experimental

Demanda química de oxígeno (DQO)



Tiempo de ensayo = 150 min

**Tiempo
ensayo
elevado**

4. Parte experimental

Ensayo de determinación de DQO

- a. Modificación del método para reducir el tiempo del ensayo
- b. Estudio de la influencia del cloro (eliminación de HgSO_4 utilizado como reactivo)
- c. Eliminación del uso del catalizador Ag_2SO_4 en la realización del ensayo
- d. Análisis de la procedencia del contenido de DQO: fracción sólida o fracción líquida

5. Resultados

Ensayo de determinación de DQO

a. Modificación del método para reducir el tiempo del ensayo

AGUA ESMALTES



	Según norma UNE 77-004-02	11 min + 0 min a 148°C	11 min + 10 min a 148°C	11 min + 20 min a 148°C	11 min + 25 min a 148°C
DQO (mg O ₂ · L ⁻¹)	60	43	38	65	57

DQO (mg O ₂ · L ⁻¹)		
	Según norma UNE 77-004-02	11 min + 20 min a 148°C
LODOS 2	2368	2310
LODOS 3	829	800
Patrón Validación (500 mg O ₂ · L ⁻¹)	495	490

5. Resultados

Ensayo de determinación de DQO

b. Estudio de la influencia del contenido en cloro

	Adición HgSO ₄	Cl (mg·L ⁻¹)	DQO (mg O ₂ ·L ⁻¹)
Lodos 2	SI	252	2368
	NO		2347
Lodos 2 + 50 ppm Cl	SI	302	2379
	NO		2309
Lodos 2 + 100 ppm Cl	SI	352	2379
	NO		2396
Lodos 2 + 200 ppm Cl	SI	452	2379
	NO		2414
Lodos 2 + 500 ppm Cl	SI	752	2361
	NO		2379

**NO ES NECESARIO EL
USO DE HgSO₄**

3. Parte experimental

Ensayo de determinación de DQO

c. Eliminación del uso del catalizador Ag_2SO_4 en la realización del ensayo

Se analizan muestras con distinto contenido en sólidos con adición de Ag_2SO_4 y sin adición de Ag_2SO_4 .

Lodos:

- CS = 10%
- Valor de DQO con adición de $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 1200 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$
- Valor de DQO sin adición de $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 1080 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$

Lodos 1:

- CS = 44%
- Valor de DQO con adición de $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 13560 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$
- Valor de DQO sin adición de $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 13406 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$

Lodos 2:

- CS = 24%
- Valor de DQO con adición de $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 2368 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$
- Valor de DQO sin adición de $\text{Ag}_2\text{SO}_4 = 2294 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$



**NO ES
NECESARIO
EL USO DE
 Ag_2SO_4**

Determinación de sodio en crudos y derivados del petróleo

1. Problema

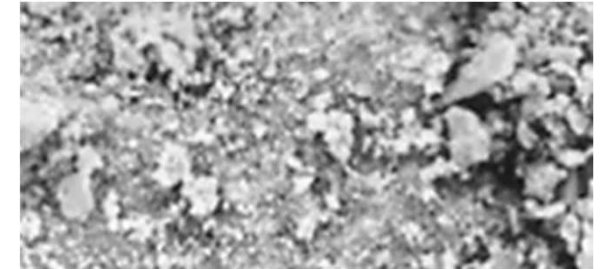


Fig 1. Formación de productos de corrosión en las paredes de las tuberías

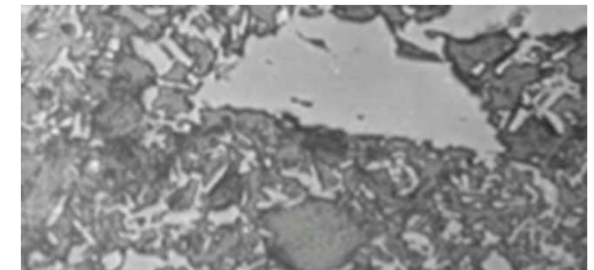


Fig 2. Deposición de productos de corrosión en el catalizador

2. Objetivo

- Desarrollar un método rápido y fiable para la determinación de sodio en crudos y derivados intermedios de la destilación del petróleo.
- Llegar a un límite de cuantificación inferior a $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
- Parámetros estudiados:
 - Preparación de la muestra
 - Técnica espectroscópica



3. Parte experimental

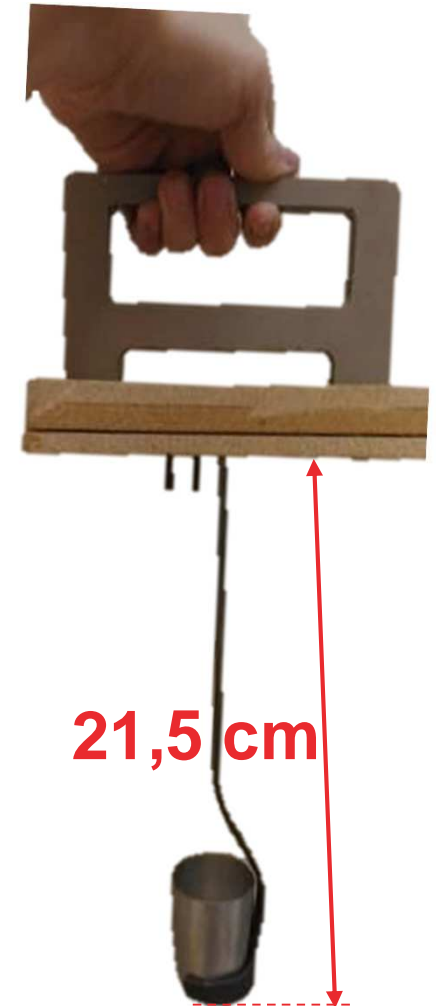
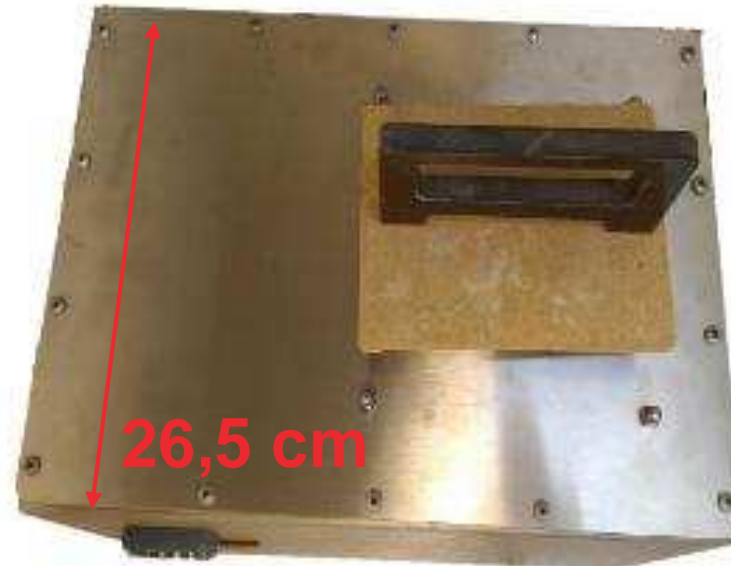
Ensayos realizados

1. Dilución directa de la muestra
2. Combustión + calcinación
3. Digestión ácida con calor
4. Digestión ácida asistida por microondas
5. Calcinación con el nuevo dispositivo diseñado por ITC
6. Medida por espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)



3. Parte experimental

Diseño del equipo calcinación



3. Parte experimental

Estudio de las variables

Variables estudiadas	Condiciones óptimas
Masa de la muestra	2 gramos
Tiempo de calcinación	45 minutos
Digestión de las cenizas	5 ml HCl (1:1)
Disolvente	Agua pura (Na <0,01 ppm)
Material del crisol	Platino
Material de plástico	Aforados de PP, botes de HDPE, digestión en vaso de teflón

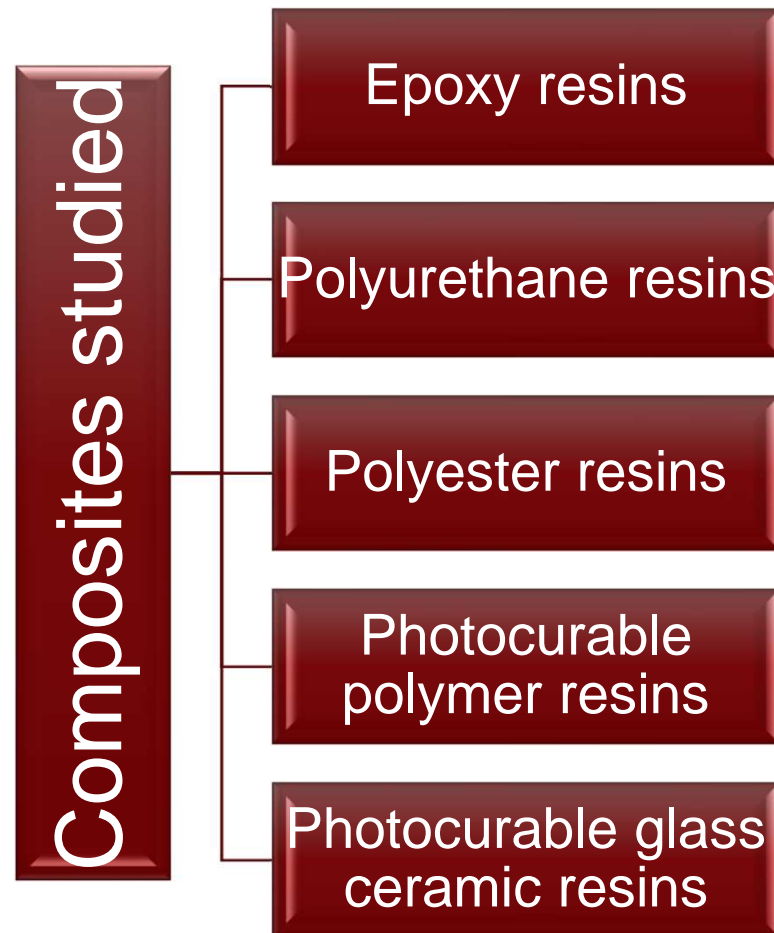
Estudio de composites destinados a la fabricación aditiva.

**Study of composites for additive
manufacturing**

STUDY OF COMPOSITES FOR ADITIVE MANUFACTURING

OBJECTIVE

- Obtaining a characterization method to efficiently control and manage the use of composites in 3D printing.



STUDY OF COMPOSITES FOR ADDITIVE MANUFACTURING



Characterization techniques

IR spectroscopy

Elemental Analysis (C,H,N,S)

DSC (Differential Scanning Calorimetry)

TGA (Thermogravimetric Analysis)



STUDY OF COMPOSITES FOR ADITIVE MANUFACTURING

EXPERIMENTAL

Selection of
composites



Characterization of
composites

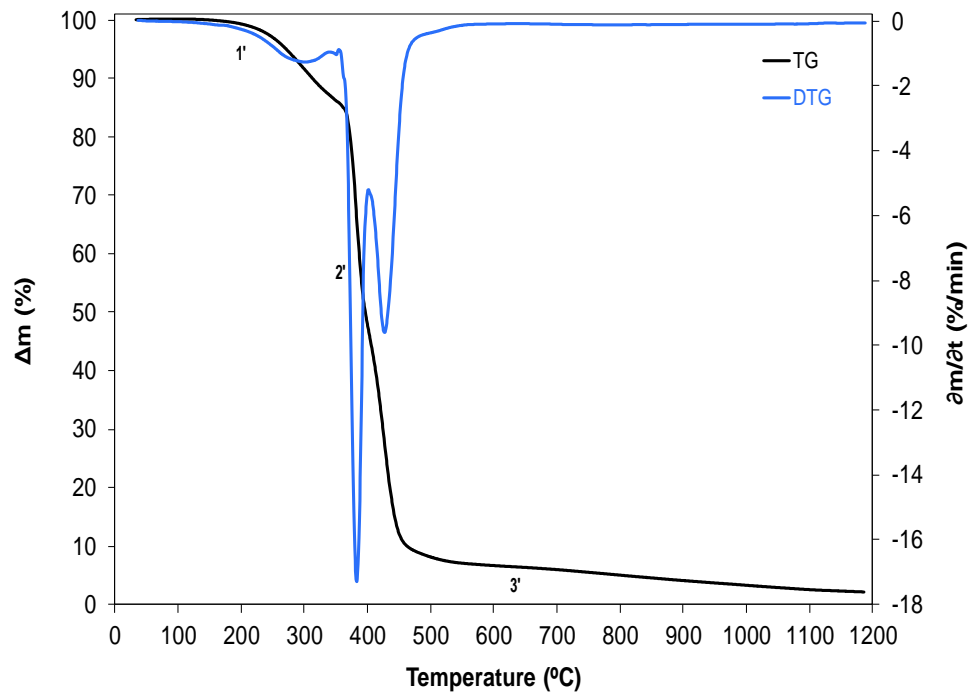
- IR spectroscopy, Elemental Analysis, DSC, TGA

Study of composites
curing process

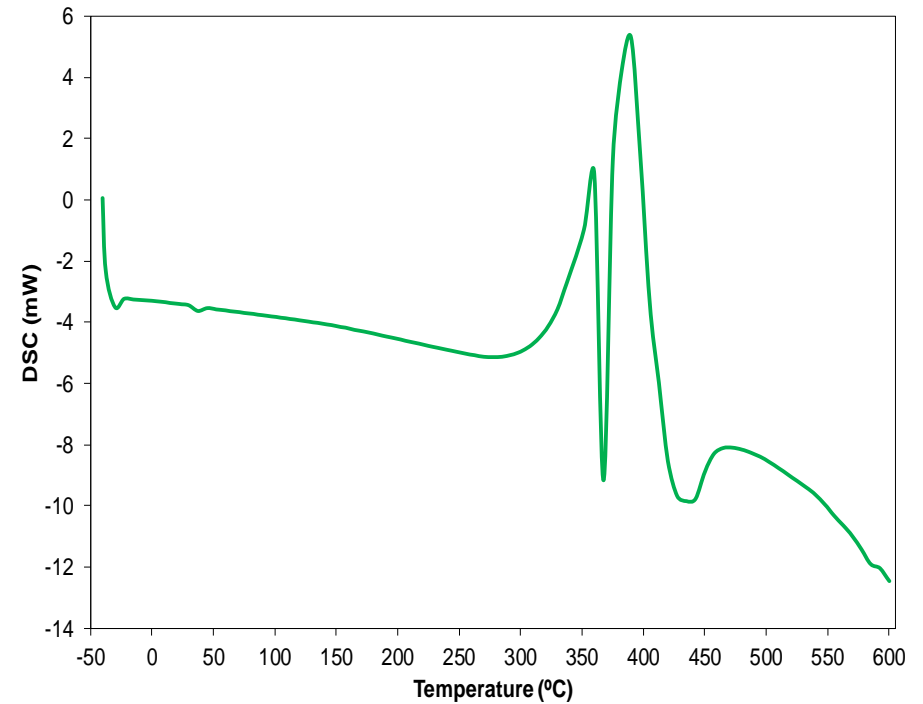
- Study of the behavior of composites during the curing process in function of time and temperature

STUDY OF COMPOSITES FOR ADITIVE MANUFACTURING

RESULTS: CHARACTERIZATION OF AN EPOXY RESIN



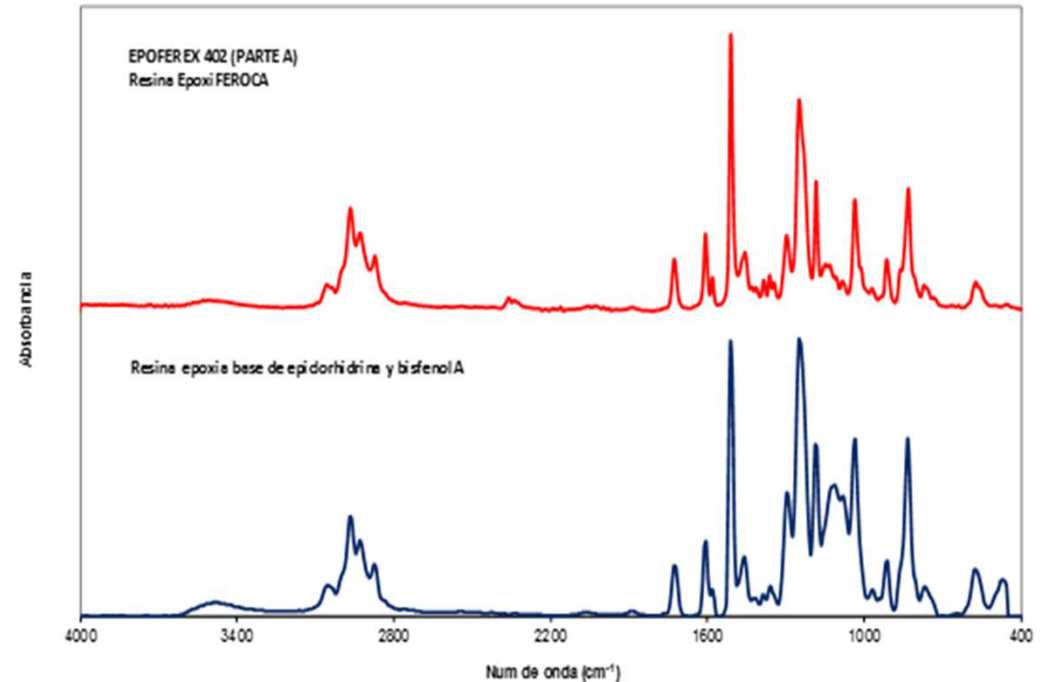
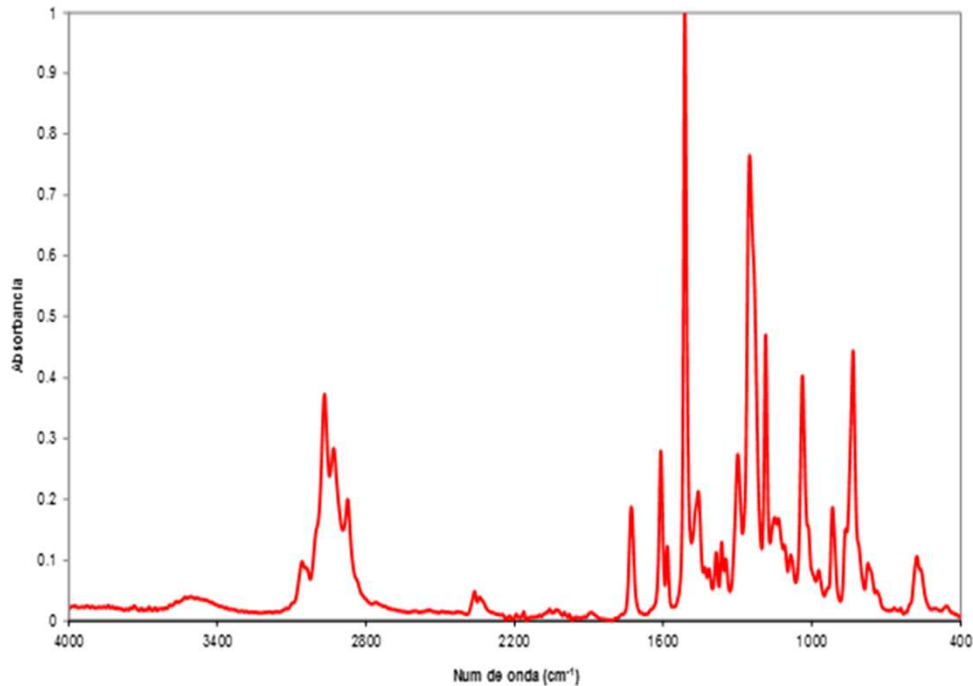
TGA → Information about the compositional analysis of the material and its stability.



DSC → Information about “Glass Transition” (T_g) and the curing process.

STUDY OF COMPOSITES FOR ADITIVE MANUFACTURING

RESULTS: CHARACTERIZATION OF AN EPOXY RESIN



IR → Quantitative and qualitative information about composition of the material → Epichlorohydrin + Bisphenol A

CONCLUSIONS

1. TGA analysis provide information about compositional analysis and thermal and oxidative stabilities of studied materials.
2. DSC provides information about “Glass Transition” (T_g), onset and completion of cure, maximum rate of cure and percent of cure.
3. IR spectroscopy provides qualitative and quantitative information about the composition of the materials and allows the monitoring of curing reaction.
4. All of these characterization techniques will allow us to optimize the composites curing process, and, in turn, manage them in a more efficient way.

Estudio para la cuantificación de estructuras cristalinas complejas en materiales geológicos

**Study for the quantification of
complex crystalline structures
in geological materials**

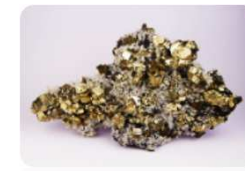
STUDY OF SULPHUR EMISSIONS TO RESOLVE CERAMIC DEFECTS

OBJECTIVE

- Study of the kinetics of oxidation and decomposition of sulphides in raw materials for the improvement of production processes associated to ceramic defects (**Evolved Gas Analysis Technique**).



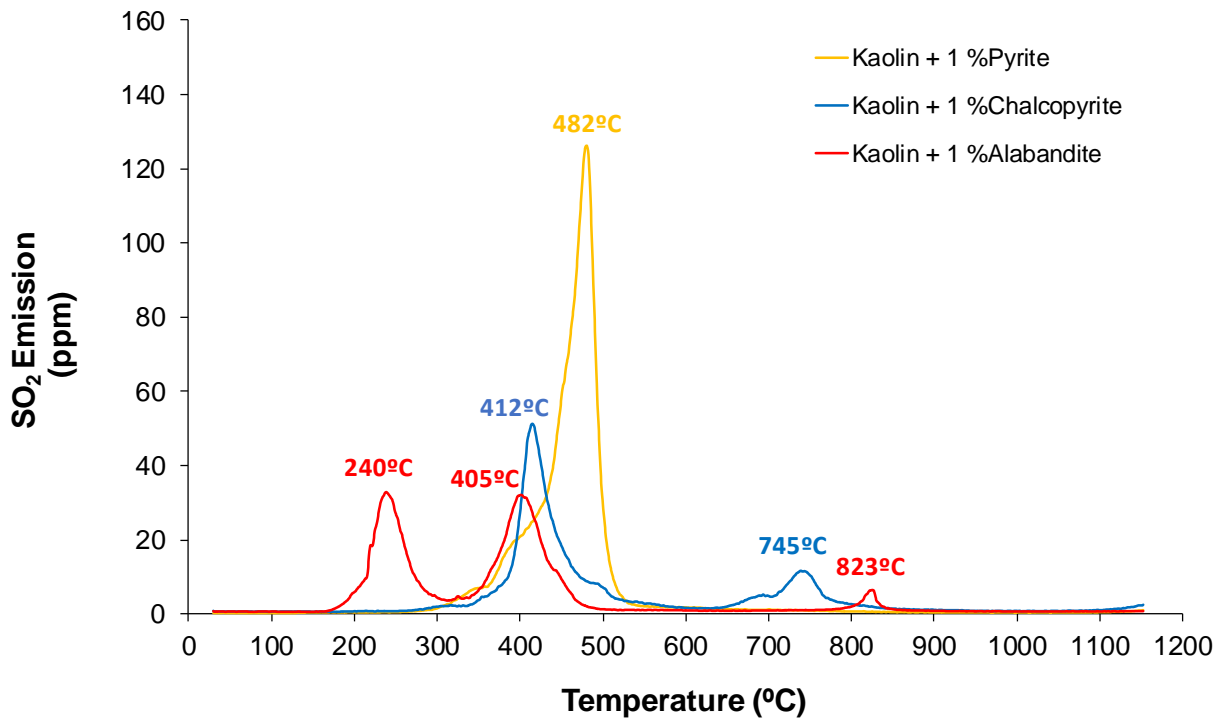
PYRITE



CHALCOPYRITE



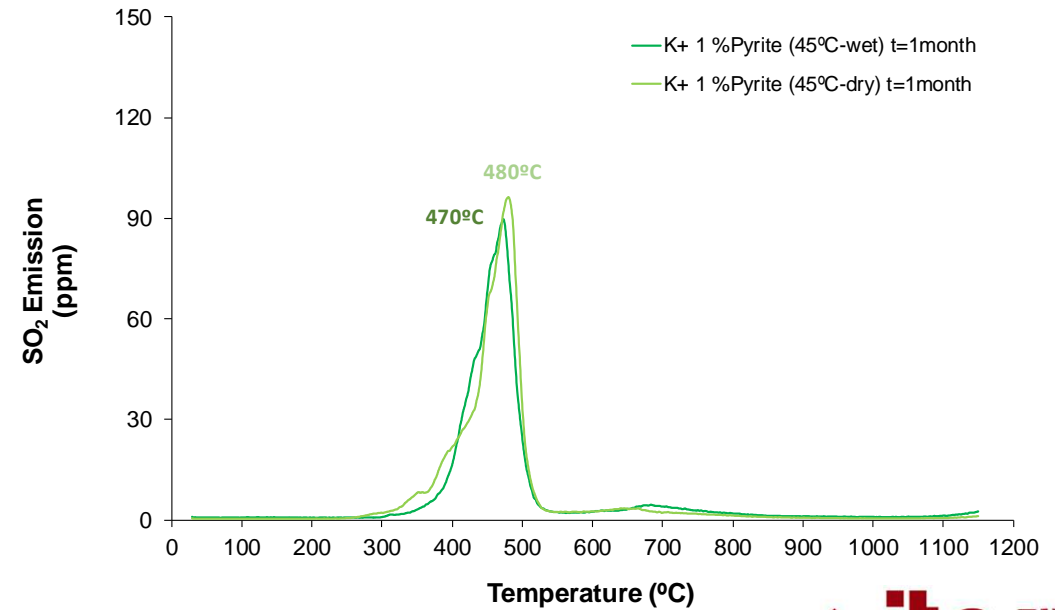
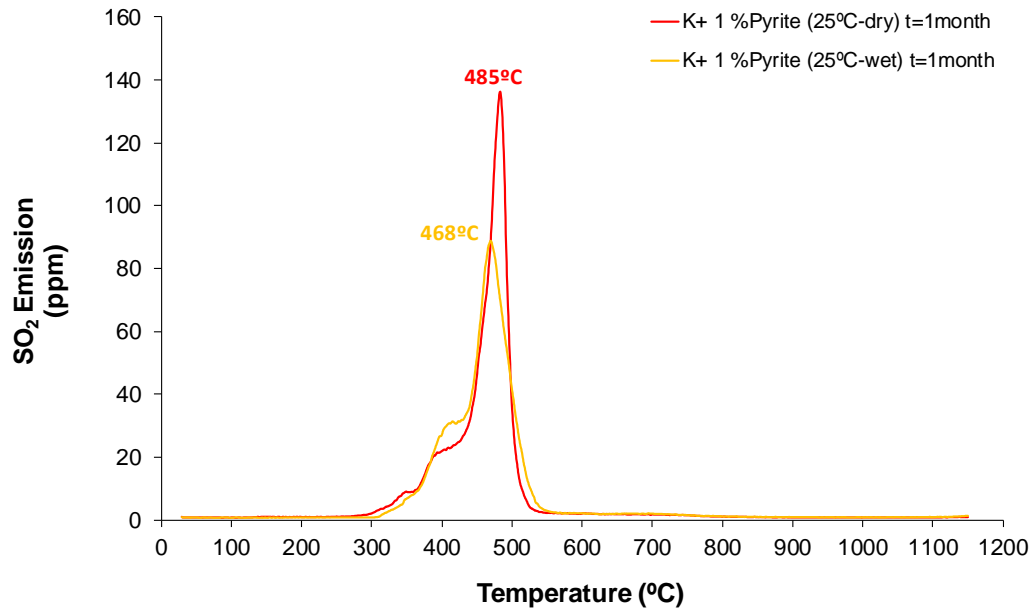
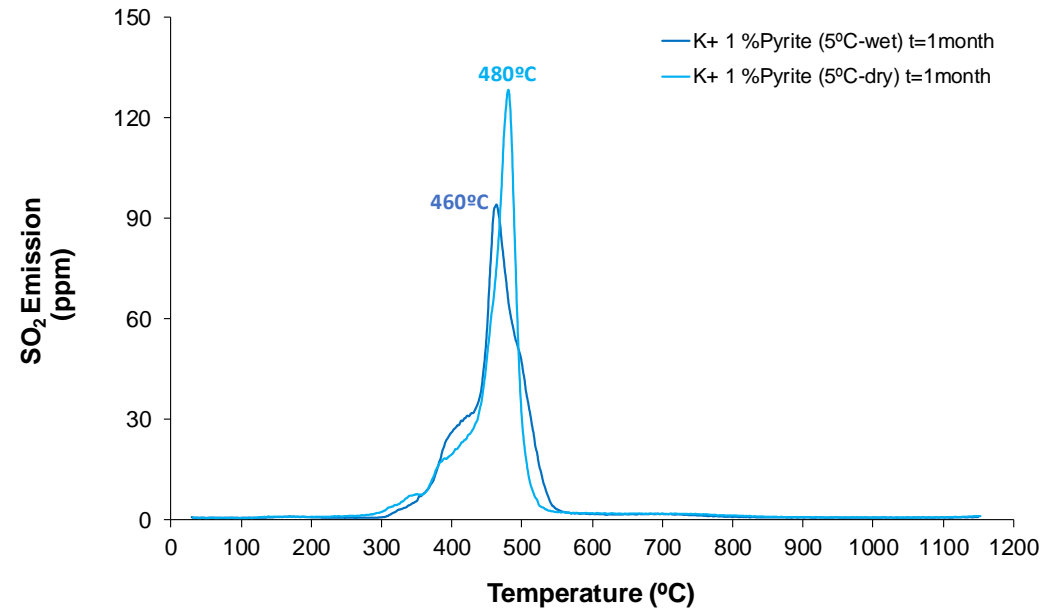
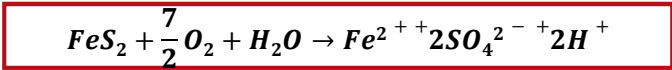
ALABANDITE



Temperature (25°C)	• Dry environment • Wet environment
Temperature (45°C)	• Dry environment • Wet environment
Temperature (5°C)	• Dry environment • Wet environment

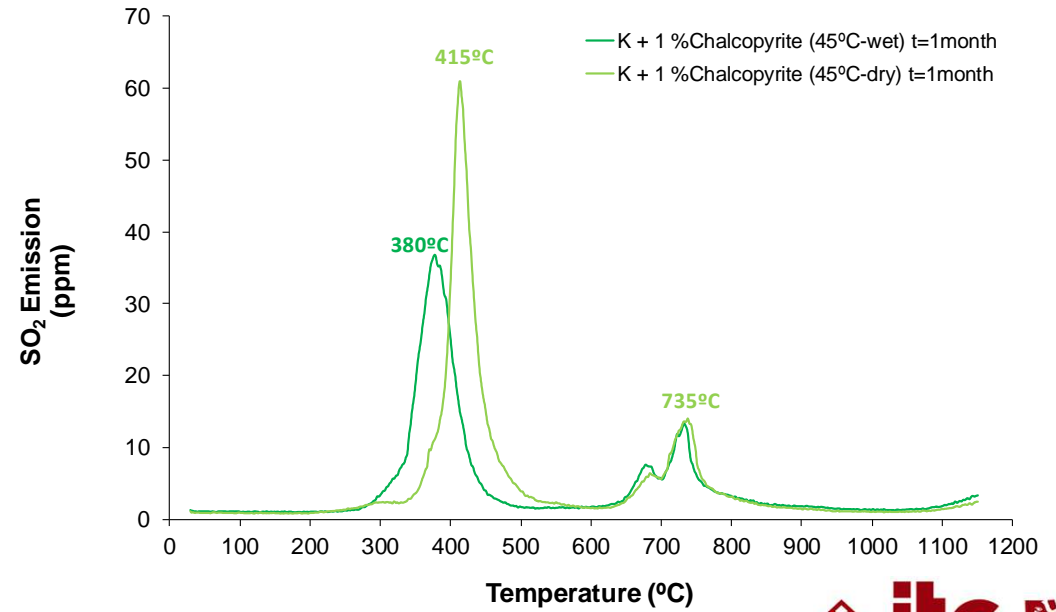
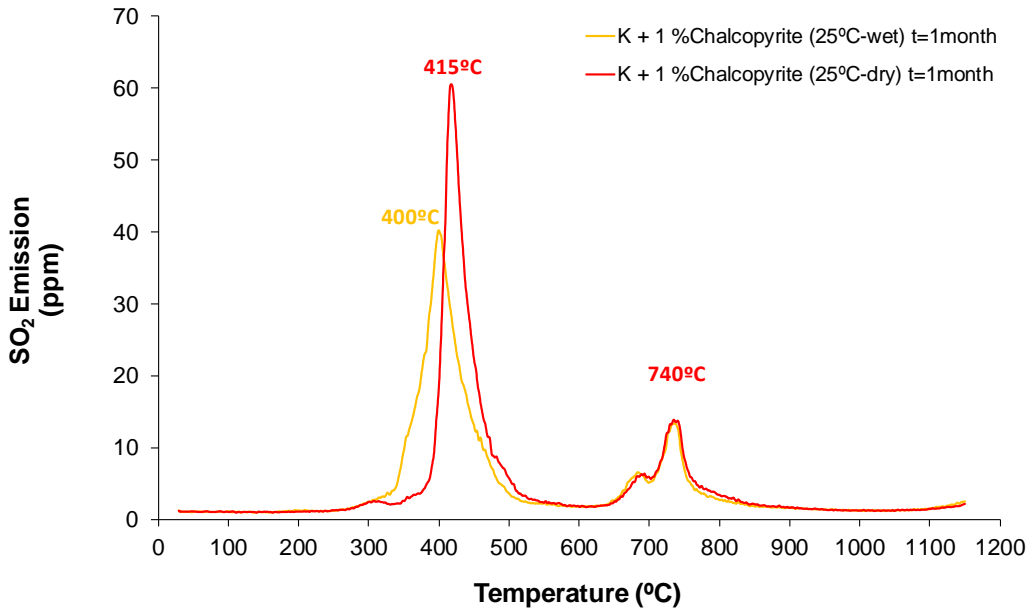
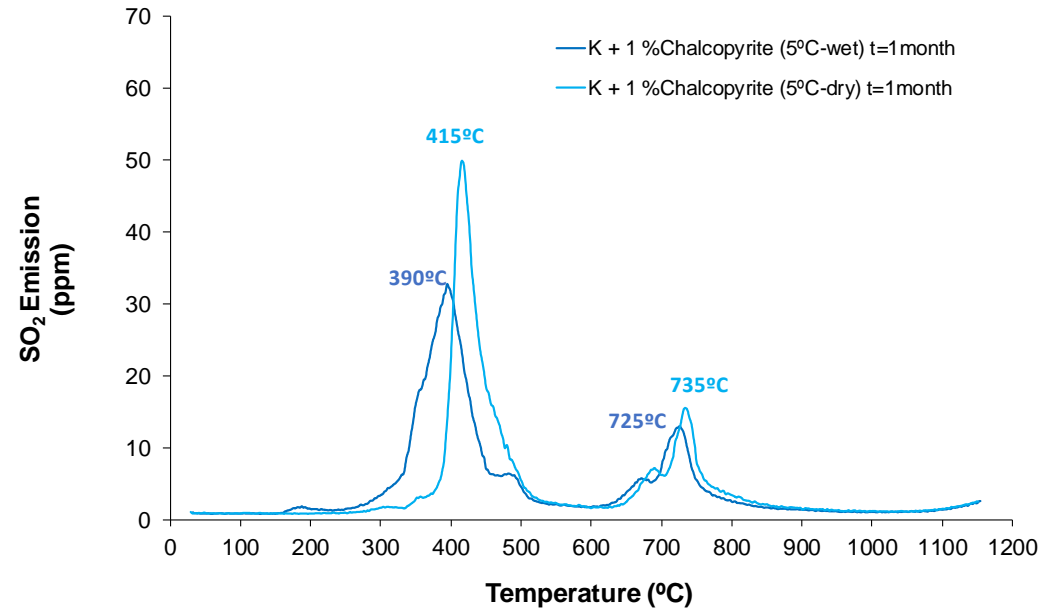
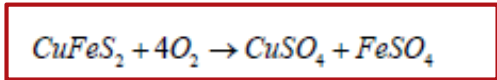
STUDY OF SULPHUR EMISSIONS TO RESOLVE CERAMIC DEFECTS

RESULTS: 1 MONTH PYRITE



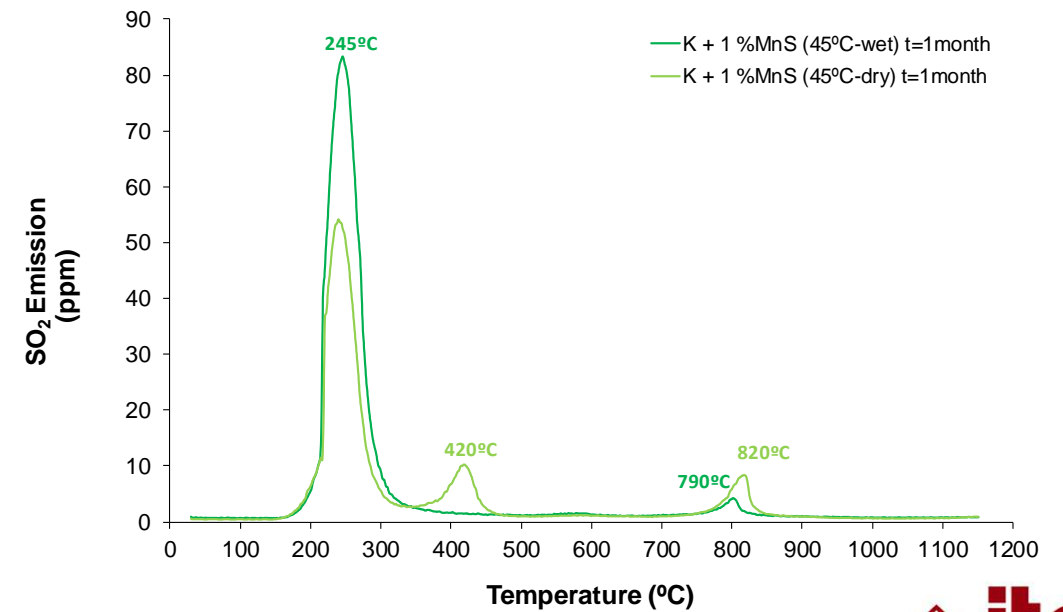
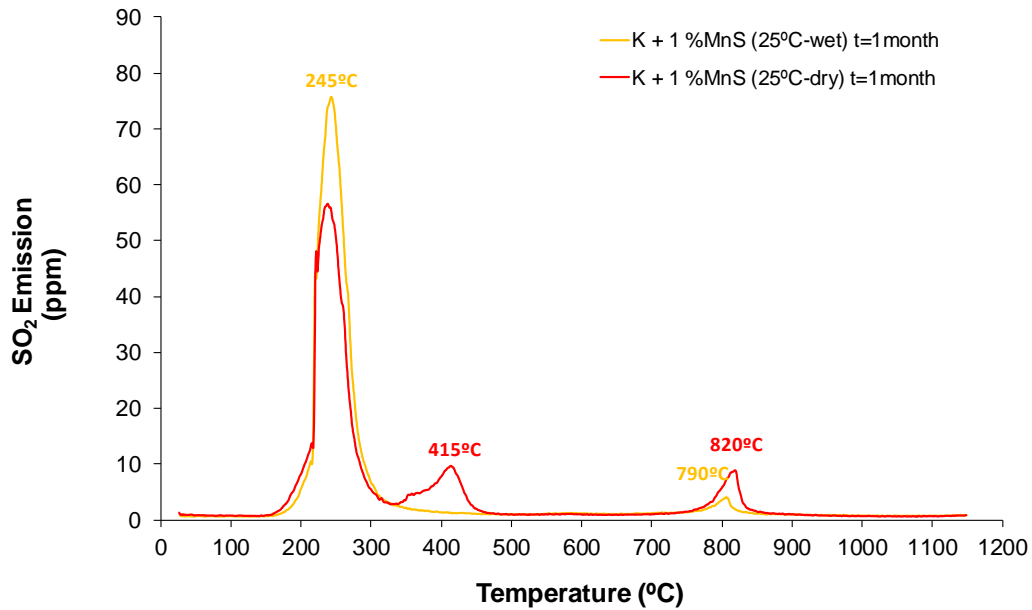
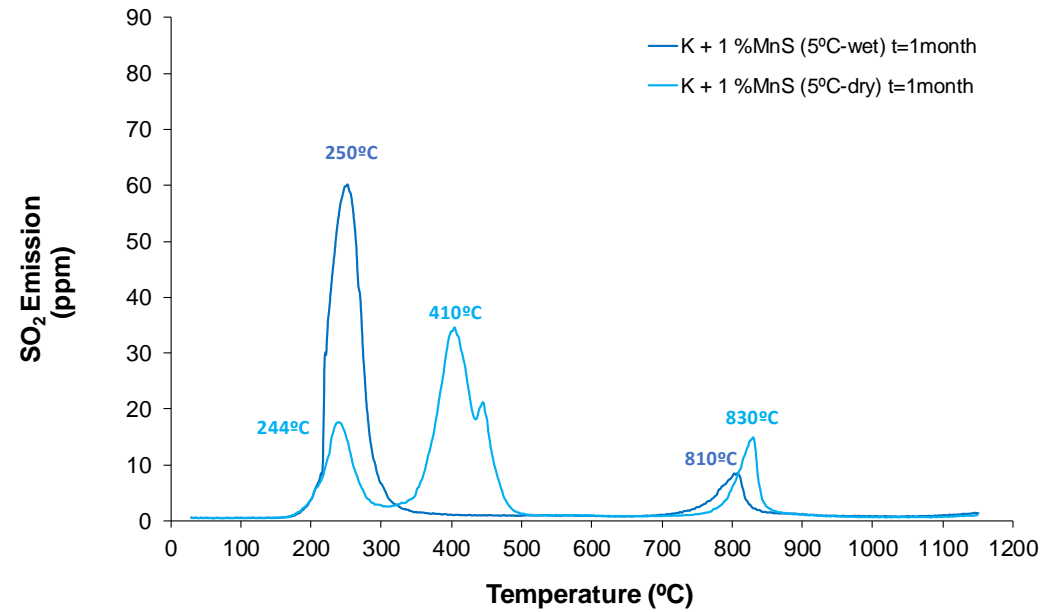
STUDY OF SULPHUR EMISSIONS TO RESOLVE CERAMIC DEFECTS

RESULTS: 1 MONTH CHALCOPYRITE



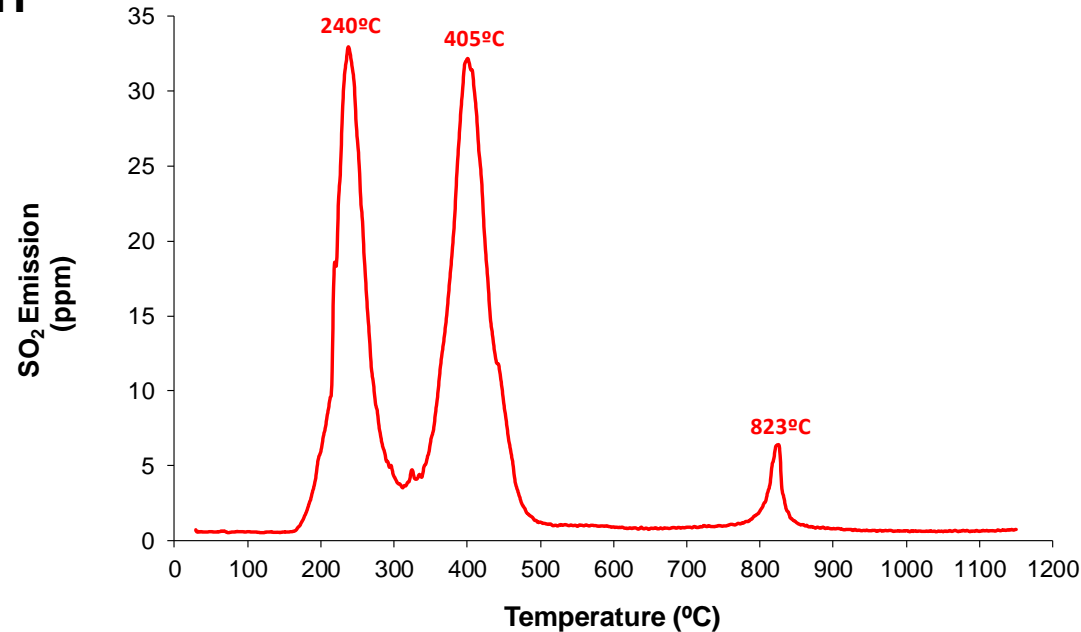
STUDY OF SULPHUR EMISSIONS TO RESOLVE CERAMIC DEFECTS

RESULTS: 1 MONTH ALABANDITE



STUDY OF SULPHUR EMISSIONS TO RESOLVE CERAMIC DEFECTS

RESULTS: 1 MONTH ALABANDITE



As is corroborated by thermal analysis:

- First reaction in alabandine is explained by the oxidation of MnS partly into MnO and SO₂.
- Second exothermic reaction represents oxidation of MnO (or partly MnS) into Mn₂O₃ and partial formation of MnSO₄.
- Third reaction is caused by the transformation of Mn₂O₃ into Mn₃O₄ and decomposition of MnSO₄.

CONCLUSIONS

1. Significant differences have been observed in the decomposition of sulphides stored in humid environments for a month, causing changes in the emission of SO₂. This fact is not observed in dry environment.
2. The EGA technique is suitable for the study of impurities of sulphurous nature. It allows study of decompositions and oxidations with temperature with a very low detection limit.
3. In this work, the technique makes it possible to distinguish sulphurous impurities presents in a raw material: pyrite, chalcopyrite and alabandite.



Gracias por su atención



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional



IVACE
INSTITUT VALÈNCIA DE
COMPETITIVITAT EMPRESARIAL

*This Project was 50% cofunded by the Programa Operativo
FEDER from la Comunitat Valenciana, 2014-2020*

Una manera de hacer Europa

María Fernanda Gazulla Barreda

Responsable del Área de Análisis y Ensayos

gazulla@itc.uji.es

María Pilar Gómez Tena

Responsable del Laboratorio de Caracterización Físico-estructural

pilar.gomez@itc.uji.es