

Validación de dos métodos analíticos: calor de combustión y azufre, en materiales combustibles que pueden ser quemados en hornos de clinker

Fecha de recepción: 24/10/2009

Fecha de aceptación: 27/10/2009

Karen Hooker¹
Ana L. Alvarado²

Palabras Clave

Figuras de mérito, calor de combustión, turbidimetría, materiales combustibles, azufre, clinker.

Key Words

Figures of merit, heat of combustion, turbidimetry, combustible materials, sulfur, clinker.

Resumen

Se validaron dos métodos para llevar a cabo la evaluación fisicoquímica de materiales de desecho de diferentes empresas interesadas en tratar sus residuos, para utilizarlos como combustible alternativo para un horno de cemento, que calcina estos materiales a una temperatura máxima de 2000°C. Con este fin se optimizaron las figuras de mérito de la determinación del

calor de combustión y del porcentaje de azufre.

Abstract

Two methods were validated for a physical chemistry assessing of waste materials from different companies interested in treating their waste as alternative fuel for a cement kiln that burns these materials at a maximum temperature of 2000 ° C. There were optimized the figures of merit for the determination of the heat of combustion and the percentage of sulfur.

Introducción

Para la gestión de residuos sólidos y líquidos, el reciclado y la valorización energética son, en la actualidad, las vías con mayor potencial real desde un punto de vista técnico, ecológico y económico. Las fábricas de cemento ofrecen una

1. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, Apartado 11510-2060, San Pedro de Montes de Oca, San José, Costa Rica.
2. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, Apartado 11510-2060, San Pedro de Montes de Oca, San José, Costa Rica. Correo electrónico: ana.alvaradogamez@ucr.ac.cr.

oportunidad en este sentido, pues las características de su proceso productivo les permite valorizar energéticamente (coprocesar) varios tipos de residuos con las condiciones técnicas y ambientales óptimas (Díaz, 2004; Hendrik & Padavany, 2002). Con la prestación de este servicio, la actividad industrial cementera realiza una contribución ambiental y social.

El coprocesamiento se define como la integración ambientalmente segura de una industria o fuente conocida a otro proceso productivo; en el caso de la industria cementera al proceso de elaboración de cemento.

Existe una variedad de residuos que por su naturaleza pueden incorporarse al proceso de fabricación de cemento como combustibles, entre estos se encuentran: disolventes, barnices, lacas, tintas y lodos industriales, medicamentos vencidos, drogas, trapos y tierras contaminadas, aceites lubricantes usados (automotrices o de maquinaria) que no contengan bifenilos policlorados (BPC), aceite de barco (*sludge*), hule vulcanizado en diversas formas (incluyendo llantas, empaques industriales, etc.), plásticos domésticos o industriales no reciclables, a excepción del PVC (envases, bolsas, piezas de rechazo, etc.), papel, cartón y residuos municipales clasificados.

Existen muchas ventajas del coprocesamiento en los hornos de clinker, las cuales se pueden resumir en las siguientes (Ayala, 2005; Quesada, 2003; Worrell, Lynn, Nattan, Chris & Ozawa, 2001): tratamiento ecológico y seguro de los residuos, ahorro de combustibles fósiles no renovables (carbón y derivados del petróleo), generación nula de residuos secundarios, descomposición total de los gases de combustión de residuos durante un proceso sumamente controlado, lo que permite mantener las emisiones dentro de los límites permitidos.

La calidad y la naturaleza de los desechos usados como combustibles deben determinarse a través de análisis

fisicoquímicos, antes de ser utilizados. Por ejemplo, la selección de un material para ser usado como combustible implica la evaluación de las siguientes propiedades fisicoquímicas (Ayala, 2005; Quesada, 2003):

- a. poder calórico (bomba calorimétrica),
- b. análisis de sulfatos (turbidimetría),
- c. análisis de cloruros (electrodo de ion selectivo), y
- d. porcentaje de humedad (Karl Fischer).

En este trabajo se determinó el calor de combustión y el contenido de sulfato en materiales combustibles alternos; en otra publicación se detallará la determinación de cloruros y la determinación de humedad por Karl Fisher.

Metodología

El proyecto se desarrolló en el laboratorio de coprocesamiento de la empresa Servicios Ambientales Geocycle S.A.G., S.A. (antiguo laboratorio AFR de la empresa Holcim, Costa Rica), ubicada en Agua Caliente de Cartago.

Para determinar el calor de combustión se siguió la norma ASTM D-2382-88 (1998). El poder calórico se determinó quemando la muestra de peso conocido en una bomba calorimétrica enriquecida con oxígeno. La energía requerida para elevar la temperatura de un volumen dado de agua (2 litros) es medida para establecer un incremento que se reporta como poder calórico (Atkins, 2002).

Se utilizó como patrón de referencia, ácido benzoico *Fisher Scientific*, estándar primario certificado, lote 984910, con calor de combustión reportado de 6327 cal/g. Se utilizó también oxígeno grado UAP y agua destilada.

El análisis de las muestras se realizó en un Calorímetro Parr, modelo 1266, con bomba de agua Parr, modelo 1563 acoplada.

El azufre se determinó en forma de sulfato de bario suspendido, según la norma ASTM D 129-91 (1991), desde una disolución acuosa obtenida a través de la combustión en la bomba calorimétrica. La determinación del ion sulfato (SO_4^{2-}), que se obtiene mediante la oxidación de compuestos de azufre presentes en una muestra al llevar a cabo su combustión enriquecida con oxígeno, puede ser cuantificado si se suspende como BaSO_4 con BaCl_2 , al medir su turbidez en un espectrofotómetro a 420 nm y al comparar el valor de la absorbancia obtenida con una curva de calibración (Skoog y Leary, 1991)

Las disoluciones estándares de azufre en medio acuoso se prepararon a partir de sulfato de sodio anhidro al 99,0%, calidad ACS, JT Baker, lote V47486, el cual se desecó en una estufa al 110°C por 24 horas. Los patrones estándar fueron preparados usando agua destilada. Se utilizó también cloruro de bario Spectrum, calidad ACS, lote NK0559.

La curva de calibración y el análisis de las muestras se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis *Thermo Spectronic*. Las muestras de análisis fueron las mismas aplicadas al método de calor de combustión.

Discusión y resultados

Los combustibles alternos líquidos se combinaron en un tanque de 63 m³, llamado estación de recepción de líquidos, donde se mezclaron y luego se muestrearon. La mezcla de líquidos fue entregada al laboratorio en recipientes plásticos de 250 mL. Estas muestras no requirieron un tratamiento posterior al ingresar al laboratorio, solamente una agitación en forma manual para asegurar

la homogeneidad de la muestra, antes de realizar cada análisis.

Los sólidos se muestrearon en la planta de preprocesamiento de sólidos, allí se pasaron por un triturador para obtener una mezcla de composición variada. Una vez en el laboratorio, las muestras sólidas fueron sometidas a un proceso de trituración y homogenización posterior en un molino; de este proceso se obtuvo un material con tamaño de partícula adecuado para poder ser sometido a los análisis requeridos y se tomó una muestra representativa como material de análisis.

A partir de cada bache de muestra líquida y sólida que se inyectaba diariamente al horno, se hacía en el laboratorio un acumulado semanal, que consistía en una muestra compuesta preparada con porciones representativas de cada muestra que ingresaba al laboratorio para ser analizada. Cada cuatro semanas se preparó un acumulado mensual, y se tomó porciones representativas de los acumulados semanales.

Estudio de los parámetros de mérito para el método de calor de combustión en combustibles alternos

Se realizó, en primer lugar, la validación del método calorimétrico, ya que la determinación de sulfato se deriva de éste, mediante el uso de los residuos de la combustión como analito para dichos análisis. Por esta razón, se realizó posteriormente la validación del método de sulfato. Cinco tipos de muestras de combustibles alternos fueron sometidos a análisis en este estudio, inicialmente se determinó el calor de combustión en la bomba calorimétrica y su respectivo calor de combustión, expresado en caloría por gramo, cuyos resultados se resumen en el Cuadro 1:

Como puede observarse en el cuadro I, el calor de combustión de cada una de las muestras bajo análisis, cumplió con

Cuadro 1. Calor de combustión de combustibles utilizados para la validación del método

Muestra	ΔH comb (cal/g)
Mezcla de sólidos (n=20)*	9537 ± 81
Mezcla de líquidos (n=20)	5562 ± 22
Aceite usado (n=8)	9850 ± 20
Hule (n=9)	8997± 63
Plástico (n = 20)	4041± 67

*n es el número de muestras analizadas

la normativa en cuanto al valor mínimo de calor de combustión para alimentar el horno de clinker, ya que el valor mínimo aceptado para que un residuo sea considerado como combustible es de 2500 cal/g. (La Gaceta, 2004).

Las muestras sólidas, el hule y el plástico se homogeneizaron en un molino, tratamiento con el cual los materiales alcanzaron el tamaño de partícula y la homogeneidad adecuadas para ser analizados. Las muestras líquidas, fueron homogenizadas manualmente por medio de agitación.

Para calcular el calor de combustión a partir del incremento de temperatura medido en el calorímetro, es necesario conocer la capacidad calorífica del mismo (Atkins, 2000). Esto se obtiene normalmente quemando una muestra que proporciona

Cuadro 2. Resultados obtenidos en el cálculo de calor de combustión del estándar de ácido benzoico

Valor reportado	6327 (cal/g)
Valor obtenido (n = 6)	6296 ± 43
C. V. (n=6)	0,7%
Porcentaje de error	0,5%
Repetibilidad r (cal/g)	19,4

una cantidad conocida de calor. Para esto se determinó el calor de combustión de un patrón de ácido benzoico de poder calórico conocido y reportado como 6327 cal/g. Para esta muestra se calculó el límite de repetibilidad (EURACHEM, 1988) (r), el cual se encuentra expresado en el Cuadro 2, donde se resumen los resultados de este patrón.

El límite de repetibilidad (r) es el valor menor o igual que. Se espera que exista una diferencia absoluta entre dos resultados de pruebas individuales obtenidos bajo condiciones de repetibilidad, con una probabilidad de 95%; r se calcula con la fórmula:

$$r = t_{\infty} \times \sqrt{2} \times \sigma_R$$

donde t_{∞} es el valor de t de Student de dos colas para $\nu = \infty$ (grados de libertad) a un nivel de confianza dada, y σ_R es la desviación estándar medida bajo condiciones de repetibilidad (EURACHEM, 1988).

El valor de r obtenido experimentalmente, implica que la diferencia absoluta entre dos mediciones individuales de calor de combustión, conseguidas al utilizar la misma muestra, el mismo operador, el mismo equipo y en intervalos cortos de tiempo, se encuentra por debajo de 19,4 cal/g con una probabilidad del 95%. En el Cuadro 3 se observan los valores de desvío absoluto obtenidos para la muestra de ácido benzoico.

Como puede observarse en los datos del Cuadro 3, el valor de r es menor a 19,4 para réplicas consecutivas, lo cual concuerda con el valor estimado. Sin embargo, cuando se realiza el cálculo entre réplicas no consecutivas, por ejemplo, entre la 1 y la 3 o la 1 y la 5, se tiene que en $\Delta_{1,3} = 41$ y $\Delta_{1,5} = 40$, no se cumple el parámetro estadístico. Esto se debe a que ya existe una variación significativa en el tiempo entre mediciones, aproximadamente 35 minutos entre cada una, lo que hace que no se cumplan por completo las condiciones

Cuadro 3. Desvíos absolutos obtenidos para las muestras de ácido benzoico

Réplica	Calor de combustión (cal/g)	Desvío Absoluto (Δ)
1	6307	$\Delta_{1,2} = 6$
2	6301	
3	6348	$\Delta_{3,4} = 7$
4	9340	
5	6247	$\Delta_{5,6} = 14$
6	6233	

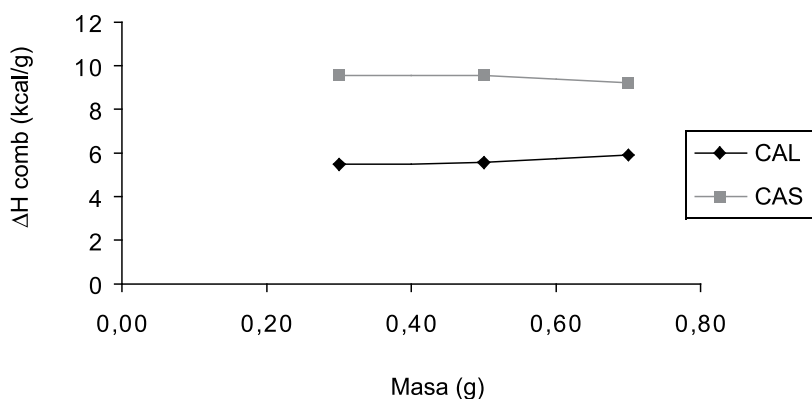


Figura 1. Efecto de la cantidad de la masa sobre la variabilidad del calor de combustión.

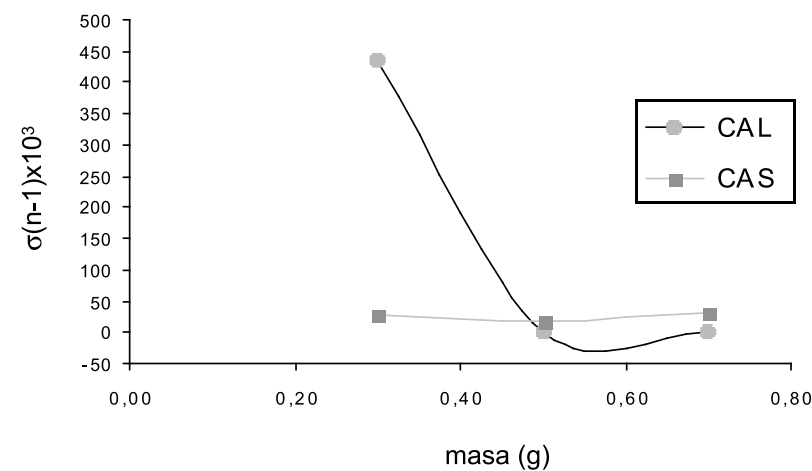


Figura 2. Efecto de la masa sobre la dispersión de resultados de calor de combustión.

de repetibilidad y que el estadístico no aplique para estos casos.

La precisión para el método de calor de combustión se expresa en términos de desviación estándar. Para obtener este valor, tanto para la muestra sólida (CAS) como para la líquida (CAL), se determinó el calor de combustión de las muestras en condiciones intermedias, para ello se varió la masa de las muestras a analizar, el tiempo entre los distintos análisis y el equipo de laboratorio.

Con el fin de estudiar el efecto de la variación de la masa en los resultados, se realizaron mediciones de poder calórico ($n=7$), a tres valores de masa diferentes (0,3000 g; 0,5000 g y 0,7000 g).

Como se puede observar en la Figura 1, la variación en la masa de muestra no afecta significativamente el resultado del calor de combustión tanto de la muestra sólida como de la líquida; sin embargo, al realizar una gráfica de la varianza de cada resultado y compararla con la masa (Figura 2), se observa que se obtienen resultados con menor dispersión al realizar el análisis midiendo 0,5000 g de muestra. Este resultado se hace más notorio en la muestra líquida.

Para la mezcla de líquidos, la dispersión en los resultados aumenta en forma significativa al disminuir la masa de la muestra. Para probar esto se aplicó la prueba de Cochran (Calcutt & Boddy, 1983) tanto para la mezcla de sólidos como para la de líquidos, y como resultado se obtuvo que, para la muestra sólida, la precisión es la misma para todas las masas, mientras que para la muestra líquida, al realizar el análisis midiendo la menor masa, el resultado es menos preciso que el obtenido con masas mayores. Esto se debe, posiblemente, a que la mezcla líquida está compuesta por una variedad de componentes orgánicos volátiles, lo cual provoca un aumento en la dispersión de las mediciones de masas más pequeñas.

Con estos resultados, se determinó que la masa ideal para realizar el análisis es de 0,5000 g, debido a que a este nivel se obtiene una menor dispersión de éstos.

El efecto del tiempo en la precisión de los resultados se realizó a lo largo de todo el período de validación. Con este fin se separaron en dos periodos de tiempo distintos, para luego comprobar su precisión estadísticamente.

Para las réplicas del poder calórico de los sólidos de inyección (CAS) se utilizó diferentes masas (0,3000 g; 0,5000 g) 0,7000 g) y se realizó en diferentes períodos de tiempo. Los resultados se pueden observar en el Cuadro 4.

Para verificar si la diferencia entre medias muestrales era demasiado grande para explicarse por errores aleatorios, a los resultados se les realizó un análisis de varianza de de dos factores (ANOVA por sus siglas en inglés) (Miller y Miller, 1993; Matoro, 2002), en el cual cada medición se separó y clasificó de acuerdo con dos factores: la masa promedio y el período de medición. Para determinar si las variaciones produjeron resultados significativamente diferentes, se comparó la estimación de la varianza entre tratamientos con la varianza estimada de los errores aleatorios.

La sensibilidad del experimento depende del tamaño de la variación aleatoria: entre

más pequeña sea la variación aleatoria, más pequeña será también la diferencia que se pueda detectar entre los tratamientos (Taylor, 1997). El experimento ANOVA se utilizó, en este caso, de dos maneras:

1. Para probar si las diferentes masas promedio de los combustibles, sometidas a combustión, producían resultados significativamente diferentes.
2. Para probar si la variación entre períodos de medición era significativamente más grande que la variación debida al error aleatorio de la medición.

El periodo o día del análisis es un factor incontrolado pues se ve afectado por el ambiente, la temperatura, la presión del laboratorio, etc. Las masas son factores escogidos por el analista, por lo tanto se trata de un factor controlado.

En el experimento se tienen los dos tipos de factores, por lo que se quiere constatar si las diferentes masas producen calores de combustión normalizados significativamente diferentes o para constatar si la variación en el período de tiempo es significativamente más grande que la variación debida al error aleatorio, en cuyo caso se estimará la varianza de la medición por el período de tiempo. Del análisis de varianza realizado se obtuvieron los siguientes resultados presentados en el Cuadro 5.

El periodo o día del análisis es un factor incontrolado pues se ve afectado por el ambiente, la temperatura, la presión del laboratorio, etc. Las masas son factores escogidos por el analista, por lo tanto se trata de un factor controlado.

Cuadro 4. Efecto del tiempo en los resultados de calor de combustión para CAS

Masa Promedio	ΔH_1 Promedio (cal/g) n=8	ΔH_2 Promedio (cal/g) n=8	D. Est. ₁ (cal/g) periodo 1	D. Est. ₂ (cal/g) periodo 2	C.V. ₁ periodo 1	C.V. ₂ periodo 2
0,3000	9594	9585	170	89	2	0,9
0,5000	9529	9514	128	78	1	0,8
0,7000	9244	9490	175	77	2	0,8

Periodo 1: mes 1
Periodo 2: mes 10

Cuadro 5. Resultados obtenidos para el análisis de varianza de los sólidos de inyección, al estudiar la varianza entre la masa y el período de medición

Parámetro	F tabulado (P=0,05)	F calculado
Variación en la masa	$F_{crit} = 18$	$F_{2,1} = 0,94$
Variación en el período de medición	$F_{crit} = 19$	$F_{1,1} = 2,58$

De los datos obtenidos en el Cuadro 5, se observa que el valor crítico de F para los dos casos es mayor que el obtenido experimentalmente, lo cual implica que las medias muestrales no difieren significativamente al variar las masas sometidas a combustión, ni el período de tiempo de la medición. Sin embargo, como se observa de la Figura 2 y en el Cuadro 6, se obtienen mejores resultados en cuanto a la dispersión (disminuye considerablemente), si se utiliza una masa de 0,5000 para efectuar los análisis.

De la información obtenida a partir de los análisis realizados, se determinó que la precisión intermedia, en términos de desviación estándar, tiene un valor de 76 cal/g para los combustibles alternos sólidos y 19 cal/g para los líquidos. Para comparar la precisión de las mediciones realizadas con la de los estudios interlaboratoriales de la ASTM, se recurrió a realizar una prueba F (de dos colas)¹³ para determinar si dos métodos difieren en precisión, o si un procedimiento o analista tiene mayor precisión que otro (de una cola).

Para el calor de combustión, el valor de la desviación estándar del método ASTM D-2382 es de 17 cal/g, valor muy aproximado al obtenido experimentalmente para las muestras líquidas; caso contrario al de las muestras sólidas, cuyo valor es de 76 cal/g.

El valor de $F_{critico}$ con $\alpha = 0,05$, para 6 grados de libertad en S_1 (desviación estándar de la muestra líquida y sólida) y grados de libertad infinito en S_2 (desviación estándar reportada en la norma ASTM), se obtuvo un resultado de 2,599. Para la muestra líquida $F_{6,\infty} = 1,295$, mientras que para la sólida, el valor es 19,9, por lo tanto, la precisión del método propuesto es significativamente más grande que la del método estándar, en el caso de muestras sólidas. Esto es de esperarse, ya que el método estándar aplica únicamente a muestras líquidas (ASTM, 1998) y que, a pesar del tratamiento de homogeneización al que fue sometida la mezcla de sólidos, entre cada bache cambia su composición debido a la alta heterogeneidad de las muestras.

Cuadro 6. Precisiones y valores estadísticos F obtenidos para el método calorimétrico

Muestra	σ (cal/g)	$F_{7, \alpha = 0,05}$
Mezcla de sólidos (CAS)	79	19,90
Mezcla de líquidos (CAL)	19	1,295
Método ASTM D-2382	17	$F_{critico} = 2,599$

Estudio de los parámetros de mérito para el método de análisis de porcentaje de azufre en combustibles alternos

Para determinar los parámetros de mérito del método de determinación del porcentaje de azufre, se trabajó con cuatro tipos distintos de muestras con concentración de azufre detectable, derivadas del experimento de calor de combustión al utilizar los lavados de las muestras sometidas a

este último ensayo como extractos para la determinación turbidimétrica. Los combustibles utilizados en este estudio y su respectiva concentración de azufre, expresada en porcentaje, se resumen en el Cuadro 7.

Los residuos industriales aquí analizados cumplen con el requisito de tener un porcentaje de azufre menor a 1%, lo cual los convierte en aptos para ser coprocesados (Miller y Miller, 1993).

Si la concentración de azufre en los residuos es muy alta, la concentración de gases ácidos emitida al ambiente reaccionaría con la humedad atmosférica, lo que originaría la formación de lluvia ácida, que es perjudicial para toda forma de

vida, tanto animal como vegetal; además, una alta presencia de azufre incide en problemas de purificación de la materia prima (clinker).

Límites de detección y cuantificación

Los límites de detección y cuantificación para este método se obtuvieron a partir de las curvas de calibración realizadas a través del tiempo, según Miller y Miller (1993) (Figura 3). El límite de detección obtenido fue de 3 mg/L, mientras que el de cuantificación fue de 8 mg/L.

Sensibilidad

Con las diferentes curvas de calibración realizadas a lo largo del periodo de validación, se obtuvo la sensibilidad promedio del método, la cual tiene un valor de 0,031 de absorbancia / (mg/L) con un C.V. de 3,3% (Cuadro 8).

Como se puede observar en el Cuadro 8, la sensibilidad del método se mantiene a través del tiempo, lo cual garantiza resultados reproducibles en el tiempo.

Precisión

Para comparar la precisión de las mediciones realizadas con las de los estudios interlaboratoriales ASTM (1991), se recurrió a la desviación estándar intralaboratorial. La precisión del método de azufre, tanto para las muestras sólidas como las muestras líquidas, se expresa como desviación estándar del porcentaje de azufre, obtenida en condiciones intermedias. Para la mezcla de sólidos el valor obtenido fue de 0,09%, mientras que para el de la mezcla de líquidos fue de 0,05%.

Para el porcentaje de azufre, el valor de la desviación estándar intralaboratorial del método ASTM D-129-91(1991) es de 0,06%, para derivados de petróleo con un contenido de azufre entre un 0,5% y un 1,0% de azufre. Únicamente el valor de porcentaje de azufre para la mezcla de líquidos obtenidos experimentalmente

Cuadro 7. Porcentaje de azufre de los combustibles utilizados para la validación del método espectrofotométrico

Muestra	% S
Mezcla de sólidos (n=20)	0,81 ± 0,09
Mezcla de líquidos (n=20)	0,83 ± 0,05
Aceite usado (n=10)	0,64 ± 0,03
Hule (n=10)	0,87 ± 0,03

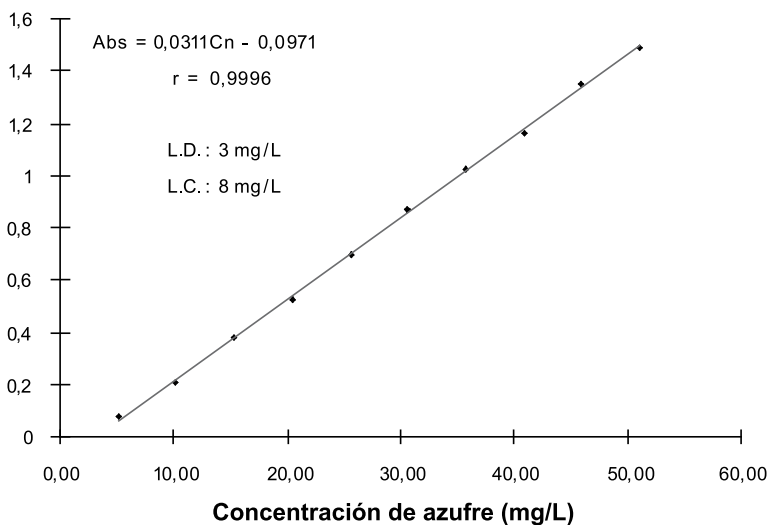


Figura 3. Curva de calibración empleada para determinar los límites de detección y cuantificación del azufre

Cuadro 8. Valores de pendiente y coeficiente de correlación obtenidos en calibraciones de azufre para el cálculo de la sensibilidad promedio del método

Curva	Fecha	Pendiente (Absorbancia/mg/L)	Coefficiente de correlación (r)
1	5-10-2005	0,0298	0,9985
2	4-11-2005	0,0315	0,9966
3	9-11-2005	0,0328	0,9979
4	17-11-2005	0,0320	0,9983
5	25-11-2005	0,0299	0,9986
6	29-11-2005	0,0309	0,9987
7	02-02-2006	0,0319	0,9986
8	07-03-2006	0,0322	0,9981
9	02-04-2006	0,0311	0,9993
Promedio	-	0,0313	0,9983
Desviación Estándar	-	0,0010	0,0008
C.V.	-	3,25	0,08

(Cuadro 7) se encuentra dentro de los límites establecidos por el método (ASTM, 1991).

Veracidad

Para los estudios de veracidad, se determinó el porcentaje de recuperación de muestras enriquecidas con azufre a tres niveles de concentración para la muestra líquida, y a un nivel de concentración para la sólida y para una muestra de aceite usado. Los porcentajes de recuperación se resumen en el Cuadro 9.

El porcentaje de recuperación fue similar para la mezcla de líquidos y sólidos de inyección. El ensayo se realizó sometiendo a combustión una masa de 0,5000 g, aproximadamente, para cada tipo de muestra, ya que en la sección anterior se demostró que a ese nivel de masa se

obtienen resultados con menor dispersión para el calor de combustión.

Para la muestra de aceite usado, el porcentaje de recuperación es mayor en comparación con la mezcla de líquidos, esto debido a que la composición de la muestra es más homogénea que las mezclas de líquidos, pues estos últimos están conformados por una serie de componentes, tales como disolventes, agua, pinturas e hidrocarburos, que le confieren una gran inestabilidad a la muestra. Lo mismo sucede con la mezcla de sólidos, la cual se compone generalmente de papel, plástico, hule, tela, etc., lo cual dificulta obtener una composición homogénea de la mezcla. Al comparar la recuperación obtenida para este último con la muestra de hule, se observa que, a pesar de que se obtienen recuperaciones similares en

Cuadro 9. Porcentajes de recuperación en las muestras enriquecidas con azufre

Muestra	Cantidad adicionada (mg/L)	% Promedio de recuperación (n=7)	CV (%)
CAL	7,5	83 ± 13	13
CAL	12,6	84 ± 11	14
CAL	16,5	83 ± 8	9
AQ	15,4	94 ± 8	9
CAS	20,4	85 ± 12	14
HULE	30,5	88 ± 7	0,8

En el proceso de validación de los parámetros de mérito para los diferentes métodos sometidos a estudio en este proyecto de investigación, uno de los pasos determinantes en la obtención de resultados confiables y reproducibles es el de la toma y homogenización de la muestra.

términos de porcentaje, el coeficiente de variación para el hule es 10 veces menor que para todas las muestras, debido a la homogeneidad de ésta. Por cuestiones de tiempo, a la mezcla de sólidos se le realizó únicamente el estudio de recuperación a un nivel de concentración y no a tres, tal y como se hizo con la mezcla de líquidos.

En el proceso de validación de los parámetros de mérito para los diferentes métodos sometidos a estudio en este proyecto de investigación, uno de los pasos determinantes en la obtención de resultados confiables y reproducibles es el de la toma y homogenización de la muestra.

Conclusiones

La determinación del calor de combustión es trascendental para el posterior análisis de cloruros y azufre en las muestras. Para obtener resultados con menor dispersión, tanto para el calor de combustión como para el de porcentaje de azufre, se debe tomar una masa de muestra no menor a 0,5000 g para realizar el primero y verificar que el equipo se encuentre en condiciones óptimas de funcionamiento.

La determinación de porcentaje de azufre es un método robusto que presenta recuperaciones relativamente altas. Sin embargo, debido a la complejidad de la matriz de cada muestra individual que contienen distintos tipos de disolventes orgánicos, combustibles pinturas y agua, en diferentes proporciones, se requiere de una forma de homogeneización más vigorosa que la que ofrece una simple agitación manual, con el fin de obtener muestras homogéneas.

Agradecimiento

Se agradece a la empresa Holcim S.A. y a la empresa Servicios Ambientales Geocycle S. A. por la colaboración brindada para llevar a cabo de este proyecto.

Bibliografía

- ASTM D 129-91. (1991). *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products*.
- ASTM D 2382-88. (1998). *Standard Test Method for Heat of Combustion or Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*.
- Atkins P. (2000). *Physycal Chemistry* (6th Ed.) Oxford.
- Ayala, N. (2005). *Used Oil Derived Fuel Utilization for the Production of Portland*

- Cement, *Journal of ASTM International*, 3 (8), 1-7.
- Caulcutt, R., Boddy, R. (1983) *Statics for Analytical Chemists*. London: Chapman and Hall Ltd.
- Díaz, M. (2004). Valorización energética de residuos en la industria Española de Cemento, *Revista Técnica de Cemento Hormigón*, 869, 8-30.
- EURACHEM. (1998). *Métodos Analíticos Adecuados a su Propósito. Guía de laboratorio para la validación de métodos y tópicos relacionados*. México: Centro Nacional de Metrología.
- Gobierno de Costa Rica. (2004, 21 de junio) Reglamento de requisitos, condiciones y controles para la utilización de combustibles alternos en los hornos cementeros. *La Gaceta*. 120.
- Hendrik, G. & Padovany, C. (2002). Cement Manufacture and the Environment: Chemistry and Technology, *Journal of Industrial Ecology*, 6,(1), 89 -105.
- Maroto, A. (2002). *Incertidumbre en Métodos Analíticos de Rutina*. Tesis. Universidad Rovira I Virgili, Tarragona, España.
- Miller J. C. Y Miller J. N. (1993). *Estadística para Química Analítica* (2ª ed). Delaware: Addison Wesley Iberoamericana, S. A.
- Quesada, V. (2003). *Elaboración de un Protocolo de Pruebas para la Caracterización de Combustibles Alternos para el Horno de Cementos INCSA*. Proyecto de Graduación. Universidad de Costa Rica, San Pedro, Costa Rica.
- Skoog, A. y Leary J. (1999). *Análisis Instrumental*, (4ª Ed.) México: McGraw-Hill.
- Taylor, J. (1997). *Quality Assurance of Chemical Measurements*. (pp 183-195). Lewis Publishers INC.
- Worrell, E.; Lynn, P.; Nattan, M.; Chris, H. & Ozawa, L. (2001). Carbon Dioxide Emissions from Global Cement Industry, *Energy Environment*, 26, 303 –329.