

Validación de la determinación de cloruros y humedad, para la evaluación de combustibles alternos para hornos de cementeras

Fecha de recepción: 16/12/2009

Fecha de aceptación: 21/01/2010

K. Hooker

Ana Lorena Alvarado Gamez ¹

La industria cementera ofrece el servicio de coprocesamiento de residuos y con ello realiza una contribución ambiental y social al ofrecer la oportunidad de utilizar varios tipos de residuos con las condiciones técnicas y ambientales óptimas como combustibles alternos en su proceso de obtención del clinker.

Palabras Clave

Residuos industriales, electrodo selectivo, cloruros, humedad, Karl Fisher, método coulombimétrico, figuras de desempeño.

Resumen

Se validaron dos métodos para la evaluación fisicoquímica de materiales de desecho de diferentes empresas interesadas en tratar sus residuos como combustibles alternos para un horno de cemento que calcina estos materiales a una temperatura máxima de 2000 °C. Para esto se optimizaron las figuras de desempeño de la determinación de cloruros con un electrodo de ion selectivo y la humedad por el método coulombimétrico de Karl Fisher.

Key words

Industrial waste materials, selective electrode, chlorides, moisture, Karl Fisher, coulombimetric method, figures of performance.

Abstract

Two methods were validated for a physical chemistry evaluation of waste materials from different companies concerned in treating their waste as alternative fuel for a cement furnace that burns these materials at a maximum temperature of 2000 °C. There were optimized the figures of performance for the determination of chloride with an ion selective electrode and moisture by the Karl Fisher coulombimetric method.

Introducción

Aunque los objetivos prioritarios con respecto a los residuos sean evitar su generación, la verdad es que la eliminación es práctica común, y no siempre en las condiciones adecuadas. 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, para la gestión de residuos. La industria cementera ofrece el servicio de coprocesamiento de residuos y con ello realiza una contribución ambiental y social

1. Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, Correo electrónico: ana.alvaradogamez@ucr.ac.cr

al ofrecer la oportunidad de utilizar varios tipos de residuos con las condiciones técnicas y ambientales óptimas como combustibles alternos en su proceso de obtención del *clinker*.

A pesar de la amplia variedad de residuos que se pueden aprovechar de manera segura en los hornos de *clinker*, no todos son utilizables y antes de cada prueba o proyecto definitivo, se realiza una cuidadosa selección de tipos y dosificación. Para los fabricantes de cemento el uso de residuos como combustibles alternos no debe perjudicar el comportamiento ambiental de sus instalaciones, la salud de los operarios de la fábrica, ni afectar la calidad del cemento^{1,2}.

En términos del proceso de manufactura del cemento, el uso de combustibles alternos presenta el potencial de reducir las emisiones al ambiente con respecto a los combustibles tradicionales, y conserva recursos no renovables (carbón y derivados del petróleo).

En términos del sistema de manejo de residuos, los hornos de cemento ofrecen una alternativa más segura a la disposición tradicional de residuos, dando un tratamiento ecológico y seguro a los residuos, aprovechando al máximo su energía y minerales sin generar impactos añadidos sobre el entorno.

La naturaleza alcalina del proceso de producción del *clinker*, en combinación con el hecho de que no se generan cenizas en su fabricación y los grandes requerimientos energéticos en su manufactura, le permiten a la industria del cemento consumir una gran variedad de residuos industriales o materiales de desecho³.

La calidad y naturaleza de los desechos usados como combustibles deben ser determinados con análisis fisicoquímicos previos a ser utilizados, y la selección de un material para ser usado como combustible implica la evaluación de las siguientes propiedades fisicoquímicas^{4,5}.

- a) Poder calórico (Bomba Calorimétrica)
- b) Análisis de sulfatos (Turbidimetría)
- c) Análisis de cloruros (Electrodo de ion selectivo)
- d) Porcentaje de humedad (Karl Fischer)

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.

Se emplearon en este estudio residuos industriales (combustibles alternos) con un poder calórico asociado.

Las muestras de combustible utilizadas para las determinaciones y los reactivos analíticos fueron facilitadas por el laboratorio de Coprocesamiento de la empresa Servicios Ambientales Geocycle.

Los combustibles alternos se prepararon según su estado físico (sólido o líquido), los líquidos se combinaron en un tanque de 63 m³ llamado estación de recepción de líquidos donde se mezclaron e inyectaron al horno. Los sólidos se pasaron por un triturador, obteniéndose una mezcla de composición variada y tamaño de partícula de 1 cm a 6 cm.

Previo a ser inyectadas al horno de cemento, se tomaron muestras de cada bache de combustible alterno, los líquidos se muestrearon en la estación de recepción de líquidos, y los sólidos en la planta de preprocesamiento de sólidos. Al laboratorio se llevaron las muestras de cada bache de mezcla líquida y sólida.

Se siguió la norma ASTM D 4208-88⁶. El cloruro total se determinó según este método, por combustión de una muestra previamente pesada en una bomba de oxígeno, la cual contenía una base diluida para absorber los vapores de cloro, la bomba se enjuagó y estos enjuagues se

La calidad y naturaleza de los desechos usados como combustibles deben ser determinados con análisis fisicoquímicos previos a ser utilizados, y la selección de un material para ser usado como combustible implica la evaluación de las siguientes propiedades fisicoquímicas

trasladaron cuantitativamente a un balón aforado de 200,00 mL. Se tomó una alícuota de 50,00 mL de esta última y luego de la adición de un ajustador de fuerza iónica, se determinó el cloruro por medio de un electrodo selectivo de cloruro.

Las disoluciones estándares de cloruro en medio acuoso se prepararon a partir de cloruro de sodio al 99,6%, calidad p. a., Fermont, Lote 441201, el cual se desecó en una estufa al 110 °C por 24 h. Los estándares fueron preparados usando agua destilada.

La curva de calibración y el análisis de las muestras se realizaron en un equipo de medición electroquímico marca Denver Instruments, modelo 270, acoplado a un electrodo selectivo de cloruros marca Denver Instrument, modelo 9617 BNWP. Las muestras de análisis fueron las mismas aplicadas al método de calor de combustión.

Los límites de detección, cuantificación y la sensibilidad, se determinaron según Miller y Miller⁷, a partir de ocho curvas de calibración obtenidas a lo largo del proyecto. Se tomó como parámetro de mérito el promedio de las determinaciones, de acuerdo con el método ASTM D 4208-88⁶.

La precisión del método se determinó al calcular la desviación estándar, para un total de 30 mediciones, de la concentración de cloruro presente en tanto en las muestras sólidas como en las líquidas en condiciones intermedias, esto es, midiendo la misma muestra en diferentes condiciones (diferentes días, curvas de calibración, cristalería, etc.).

La veracidad del método se obtuvo enriqueciendo las muestras sólida y líquida con una concentración conocida de cloruro, y se calcularon los porcentajes de recuperación correspondientes.

Para la determinación de la humedad se siguió la norma ASTM D-40174-90⁸. Este método se basa en la reacción de Karl Fischer para determinar humedad,

fundamentándose en la reacción del agua presente en la muestra con el reactivo Karl Fischer dentro de una celda coulombimétrica. Aquí, la muestra de hidrocarburo se añadió al reactivo de Karl Fischer (iones yoduro y dióxido de azufre principalmente). El yodo generado electrolíticamente en el ánodo reacciona con el agua de la muestra.



El yodo se genera en proporción directa a la cantidad de electricidad, de acuerdo con la ley de Faraday. Un mol de yodo reacciona cuantitativamente con un mol de agua, por eso, 1 mg de agua es equivalente a 10,71 coulombios⁹.



Con base en este principio, el contenido de agua puede ser determinado directamente de la cantidad de electricidad requerida para la electrólisis.

Para la celda electrolítica se utilizó Hydranal Coloumat AG Riedel –de Haën, lote 4057C. Para el electrodo de malla se utilizó la disolución Aqua Star Coloumat C, lote 45048. Se utilizó también metanol ACS y agua destilada. El análisis de las muestras se realizó en un titulador coulombimétrico Karl Fischer, modelo 275 KF. La composición de las muestras de análisis consistió en una mezcla de varios residuos industriales en estado líquido y aceite usado.

La precisión del método se determinó realizando la medición del porcentaje de humedad de ocho muestras distintas por dos analistas diferentes y comparando los resultados obtenidos por cada analista con una prueba estadística t por parejas. Se comparó la precisión obtenida experimentalmente, con la reportada con el método ASTM, realizando una prueba estadística F.

La veracidad del método se determinó en muestras de metanol, fortificadas con una cantidad de agua conocida, a dos niveles de concentración diferentes, y se obtuvo el porcentaje de recuperación del ensayo. Además, se realizó la valoración por triplicado de una muestra certificada con un porcentaje de humedad de 0,1000%⁷.

Resultados y discusión

Estudio de los parámetros de mérito para el método potenciométrico de cloruros

Para determinar los parámetros de mérito del método de determinación de porcentaje de cloruros, se trabajó con tres tipos distintos de muestras con concentración de cloruros detectable, derivadas del experimento

Cuadro 1. Porcentaje de cloro de combustibles utilizados para la validación del método potenciométrico

Muestra	% Cl
Mezcla de sólidos (n=20)	0,140 ± 0,004
Mezcla de líquidos (n=20)	0,080 ± 0,009
Plástico (n=15)	0,73 ± 0,02

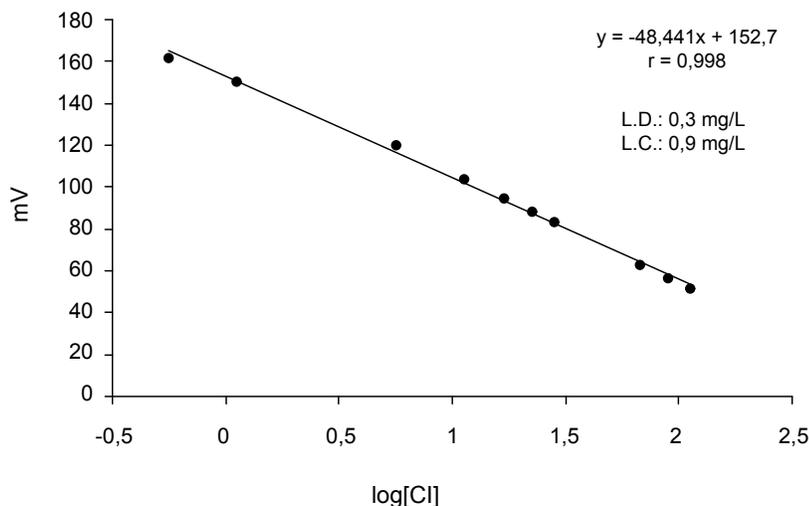


Figura 1. Curva de calibración empleada para determinar los límites de detección y cuantificación de cloruro.

de calor de combustión, al utilizar los lavados de las muestras sometidas a este último ensayo como extractos para la determinación potenciométrica.

Los combustibles sometidos a análisis en el presente estudio y su respectiva concentración de cloruro, expresada en porcentaje, se resumen en el cuadro 1.

Según el reglamento de requisitos, condiciones y controles para la utilización de combustibles alternos en hornos de cemento¹⁰, el porcentaje máximo de cloruros presente en un residuo industrial, para que sea aceptado como combustible es de 2%.

Altas concentraciones de cloruro en los residuos implican una problemática para el personal que opera en la fábrica, pues la contribución de cloruro principal en este tipo de residuos, proviene de disolventes orgánicos o de plaguicidas, que ponen en riesgo la salud de los operarios. Además, un alto contenido de halógenos (en especial el cloro) puede conducir a la formación de compuestos orgánicos halogenados, entre los cuales se encuentran las dioxinas y furanos¹¹.

Desde el punto de vista de operación del horno de cemento, se forman capas de cloruro de calcio en las paredes en presencia de exceso de cloro, lo cual disminuye su eficiencia.

El ámbito lineal del método se determinó preparando disoluciones de cloruro en un amplio intervalo de concentraciones, y relacionando la señal detectada por el equipo con la concentración del analito por medio de curvas de calibración.

Debido a que la respuesta del equipo aumenta en forma exponencial con la concentración, el electrodo de cloruro se puede trabajar en un amplio intervalo de concentraciones (0,1mg/L –10000 mg/L).

Los límites de detección y cuantificación para este método se obtuvieron a partir de las curvas de calibración realizadas a través del tiempo (figura 1). El límite

de detección obtenido fue de 0,3 mg/L, mientras que el de cuantificación fue de 0,9 mg/L⁷.

Con las diferentes curvas de calibración realizadas a lo largo del período de validación se obtuvo la sensibilidad promedio del método, la cual tiene un valor de 0,031 mV / log[Cl⁻] con un C.V. de 3,3% (cuadro 2).

Como se puede observar en el cuadro 2, la sensibilidad del método se mantiene a lo largo del tiempo, lo cual garantiza resultados reproducibles.

Para comparar la precisión de las mediciones realizadas con las de los estudios interlaboratoriales ASTM⁶, se recurrió a la desviación estándar intralaboratorial^{6,12}. La precisión del método de cloruro tanto para la muestra sólida como la líquida, se expresa como desviación estándar del porcentaje de cloruro, obtenida en condiciones intermedias. Para la mezcla

de sólidos, el valor obtenido fue de 0,08%, mientras que para el de la mezcla de líquidos fue de 0,009%.

Para el porcentaje de cloruro, el valor de desviación estándar del método ASTM D 2408-88 es de 0,021%, valor que se encuentra muy por debajo de la precisión obtenida experimentalmente para la mezcla de sólidos (0,08 %) debido a la heterogeneidad de la muestra⁶.

Para determinar la veracidad del método potenciométrico, se determinó el porcentaje de recuperación de muestras fortificadas con cloruro a tres niveles de concentración para la muestra líquida. Los porcentajes de recuperación se resumen en el cuadro 3.

En el cuadro 3 se observa que el porcentaje de recuperación aumenta con la cantidad de analito adicionada. El ensayo se realizó sometiendo a combustión una masa de 0,5000 g aproximadamente, fortificada con la cantidad indicada de analito.

En el cuadro 3 se observa que el porcentaje de recuperación aumenta con la cantidad de analito adicionada

Cuadro 2. Valores de pendiente y coeficiente de correlación obtenidos en calibraciones de cloruro para el cálculo de la sensibilidad promedio del método

Curva	Fecha	Pendiente (mV/log[Cl ⁻])	Coefficiente de correlación (r)
1	5-7-2005	49	0,9988
2	15-7-2005	51	0,9991
3	27-9-2005	41	0,9870
4	30-9-2005	45	0,9998
5	18-10-2005	48	0,9954
6	02-02-2006	52	0,9994
7	05-06-2006	56	0,9952
8	02-08-2006	48	0,9980
Promedio	-	49	0,997
Desviación estándar	-	4	0,004
C.V.	-	8	0,4

Cuadro 3. Porcentajes de recuperación en las muestras enriquecidas con cloruro

Muestra	Cantidad adicionada (mg/L)	% Promedio de recuperación (n=7)	CV (%)
CAL	3,78	86 ± 3	4
CAL	15,14	97 ± 5	5
CAL	35,15	103 ± 3	3

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

Los combustibles sometidos a análisis en este estudio y su respectivo porcentaje de humedad, expresado en porcentaje, se resumen en el cuadro 4:

Para el caso del contenido de humedad que puede contener un residuo industrial para que sea considerado apto para ser coprocesado, en el país no existe una normativa que regule este valor; sin embargo, el porcentaje de humedad es regulado, según la política establecida por la empresa, ya que niveles muy altos de agua afectan la operación del horno, disminuyendo la eficiencia en la combustión de los materiales.

El valor máximo permitido en cuanto a contenido de humedad, expresado en porcentaje, estipulado por la empresa Geocycle, es de un 10%¹¹.

Para los resultados obtenidos en el cuadro 4, la mezcla de líquidos (CAL), duplica

este valor y, por lo tanto, por las razones indicadas anteriormente, se considera como no apta para coprocesar. Sin embargo, el bache de líquidos con alto contenido de humedad, puede combinarse con otro bache de humedad inferior, para así lograr un porcentaje igual o inferior al máximo y pueda ser entonces coprocesado.

Para determinar la precisión del método, se realizó la determinación del porcentaje de humedad de las muestras que ingresaban diariamente al laboratorio, por dos analistas diferentes en condiciones intermedias.

Se realizó la prueba estadística t por parejas para verificar si existían diferencias significativas en los resultados obtenidos por cada analista determinando, si para el conjunto de datos la media de las diferencias (x_d) difería significativamente de cero al calcular el estadístico t.

El valor de t tabulado para n=7 y $\alpha=0,05$ es 2,36; mientras que el valor de t calculado es 0,2; por lo tanto, se concluye que no existen diferencias significativas en los resultados obtenidos por los diferentes analistas.

Para determinar la precisión del método, se realizó la determinación del porcentaje de humedad de las muestras que ingresaban diariamente al laboratorio, por dos analistas diferentes en condiciones intermedias

Cuadro 4. Porcentaje de humedad de combustibles utilizados para la validación del método

Muestra	% Humedad
Mezcla de líquidos	21 ± 4
Aceite usado	1,5 ± 0,6

La precisión del método coulombimétrico de determinación de humedad (Karl Fischer) se expresa como desviación estándar del porcentaje de humedad, obtenida en condiciones intermedias. En este caso, se obtuvo la precisión para la muestra líquida y para el aceite usado, las cuales tienen un valor de 4 % y 0,7% respectivamente⁷.

Para comparar la precisión de las mediciones realizadas con las de los estudios interlaboratoriales ASTM^{6,12}, se recurrió a la desviación expresada en términos de coeficiente de variación (CV).

Para el porcentaje de humedad el valor de desviación estándar del método ASTM D 40174- 90⁸ fue de 5,3%; para la muestra líquida se obtuvo un coeficiente de variación de 20%, mientras que para el aceite usado el valor obtenido fue de un 8%. Estos valores se encuentran por encima del reportado en la norma, esto debido al error que se introduce al homogenizar la muestra, ya que se hace en forma manual, y debido a la complejidad de la matriz de las muestras, se debe recurrir a métodos más eficientes para lograr una mejor homogenización de esta, evitando

con esto la dispersión de los resultados y el sesgo que podría acarrear este error en las mediciones.

La veracidad del método se determinó fortificando muestras de metano, que contenían una cantidad de humedad conocida con agua a dos niveles de concentración diferente.

De los datos obtenidos en el cuadro anterior, se puede observar que el porcentaje de recuperación es elevado y se mantiene invariante para las muestras enriquecidas con agua. Se utilizó metanol en este estudio, ya que este es el disolvente con el cual se extrae la humedad de las muestras de combustible alterno.

Se realizó también la valoración por triplicado de una muestra certificada con un porcentaje de humedad de 0,1000%, cuyo valor experimental fue de 0,099%, obtenido con esto un porcentaje de error del 1%.

Para obtener las condiciones óptimas de funcionamiento de este equipo, la deriva (*drift*) es un parámetro importante que debe ser monitoreado constantemente y que se proyecta en la pantalla del equipo.

Cuadro 5. Porcentaje de humedad de las muestras líquidas diarias obtenido por dos analistas diferentes

Código de la muestra	% de humedad (analista 1)	% de humedad (analista 2)
AFR 1711	13,4	14,2
AFR 1778	14,9	12,7
AFR 1925	31,8	29,6
AFR 1995	17,9	20,4
AFR 2077	2,3	1,6
AFR 2078	2,4	2,5
AFR 2079	2,2	2,8
AFR 2081	2,0	2,1

Cuadro 6. Porcentajes de recuperación en las muestras de metanol enriquecidas con agua

Cantidad adicionada (%)	% Promedio de recuperación (n=7)	CV (%)
0,15	103 ± 4	4
1,5	102 ± 3	2
35,15	103 ± 3	3

La deriva es la cantidad de agua que entra en la celda de valoración por minuto.

Si la celda se encuentra bien sellada, previniendo así el ingreso de vapor de agua del ambiente, y si no se dan subproductos de la reacción de Karl Fischer o componentes de la muestra, que ocasionen reacciones secundarias en la celda, la deriva debe permanecer en un valor bajo, típicamente en un valor menor a 6 µg/min. Se obtienen los mejores resultados cuando este valor se mantiene bajo y estable. Cuando este valor aumenta, se debe revisar el desecante, las uniones de la celda, en último caso, limpiar la celda y sustituir el reactivo.

La condición del reactivo se indica por la corriente de la valoración, la cual se muestra en miliamperios (mA) por medio de un gráfico de barras, e indica la máxima corriente obtenida. Cuando los reactivos están frescos, se observa un valor de 623 mA a 670 mA. Una vez que el reactivo comienza a gastarse por el uso, la corriente comenzará a disminuir y las valoraciones tomarán tiempos mayores de lo que lo harían con el reactivo en condiciones óptimas. Cuando se alcanza el valor de 90 mA, el equipo mostrará un mensaje de error, y el reactivo deberá cambiarse.

Existen otras formas cualitativas para verificar que el reactivo se encuentra en buenas condiciones, como por ejemplo, su color; cuando el reactivo está fresco, este presenta un color amarillo claro que se va oscureciendo con el uso. Cuando se toma

más tiempo de lo normal para realizar una valoración (de 0,3 minutos a 0,5 minutos), es un indicativo de que la calidad del reactivo está disminuyendo.

Cuando se forman cristales amarillos en el electrodo generador se debe a reacciones secundarias de aldehídos o cetonas presentes en la muestra que reaccionan con el yoduro generado en la celda de reacción^{14,15}.

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 o de cloruros, se debe tomar una masa de muestra no menor a 0,5000 g para la realización del primero y verificar que el equipo se encuentre en condiciones óptimas de funcionamiento.

La determinación de cloruros es un método robusto que presenta recuperaciones relativamente altas. Sin embargo, para el caso de muestras líquidas debe de buscarse una manera alternativa de homogenización de las muestras a la homogenización mecánica.

Debido a la complejidad de la matriz de cada muestra individual, que contiene distintos tipos de disolventes orgánicos, combustibles pinturas y agua, en diferentes proporciones, se requiere de una forma de homogenización más vigorosa que la que ofrece una simple agitación manual, con el fin de obtener muestras homogéneas.

El caso más notorio de esta necesidad se da con la determinación del porcentaje de humedad de las muestras líquidas, en donde se alcanzan coeficientes de variación de hasta un 20%; sin embargo, esto también puede deberse a que en la mezcla de líquidos podrían existir disolventes que interfieran con el reactivo de Karl Fischer, tal como aldehídos y cetonas,

las cuales reaccionan con el reactivo, introduciendo errores en el resultado. Para descartar esta posibilidad, se recomienda no introducir disolventes desconocidos a la mezcla de líquidos de inyección (CAS) e implementar la sustitución de la metodología de homogenización de la muestra que ingresa al laboratorio.

Agradecimiento

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

Bibliografía

1. Environmental Benefits of Using Alternative Fuels in Cement Production. CEMBREAU. <http://www.cembreau.be>, 2008.
2. Kaantee, U.; Zevenhoven, R.; Backman, R.; Cement Manufacturing Using Alternative Fuels and the advantages of process modelling. www.wbcds.org/web/projects/cement/tf2/R2002_UK.pdf, 2006.
3. Worrell, E.; Lynn, P.; Nattan, M.; Chris, H.; Ozawa, L.; Carbon Dioxide Emissions from Global Cement Industry, *Energy Environment*, 2001, 26, 303–329.
4. N. I. Ayala. Used Oil Derived Fuel Utilization for the Production of Portland Cement, *Journal of ASTM International*, 2005, 3 (8), 1-7.
5. Quesada, V. *Elaboración de un protocolo de pruebas para la caracterización de combustibles alternos para el horno de cementos INCSA*. Proyecto de Graduación de Licenciatura en Ingeniería Química. Universidad de Costa Rica, San Pedro, 2003.
6. ASTM D 2408-88, *Standard Test Method for Total Chlorine in Coal by the Bomb combustion/Ion Selective Electrode Method*, 1988.
7. Miller J. C., Miller J. N., *Estadística para Química Analítica*, 2.^a ed., Addison Wesley Iberoamericana, S. A., Wilmington, Delaware, EUA, 1993.
8. ASTM D 40174 – 90, *Standard Test Method for Water in Paints and Paint materials by Karl Fischer Method*, 1990.
9. Poynter W.; Barrios R.; Coulometric Karl Fischer titration simplifies water content testing, *Oil & Gas Journal*, 15, 911, 1994.
10. Gobierno de Costa Rica. *Diario oficial La Gaceta*. N.º 120. “Reglamento de requisitos, condiciones y controles para la utilización de combustibles alternos en los hornos cementeros”, 21 de junio 2004.
11. Bowlerk Richard, Co-Processing of waste and energy efficiency by Cement Plants www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/umweltthemen/industrie/IPPC_Konferenz/Bolwerk.pdf, 2007.
12. Horwitz W. *Official Methods of Analysis of the AOAC*, 13th ed, 1980, Washington, D. c., p. 364.
13. HOLCIM. *Política AFR aprobada por el EXCO*, San José, 2002.
14. ASTM D6304: *Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration*.
15. Barnes, Mark. (2003, July-August). *Water - Oil Analysis 101*. Practicing Oil Analysis.