

METODO DE CONDUCTIVIDADES PARA DETERMINACION DE AZUFRE

Nelly de Palacios
Departamento de Química
Universidad del Valle

Abstract

An alternative and rapid method for the determination of sulfur in coal is presented. In this method, measurements of conductance of the combustion products are first carried out; then a calibration curve of conductance versus sulfur content allows the determination of sulfur in the coal samples. A statistical treatment of the data obtained allows the conclusion that the method is as reliable as the ASTM D21-16 method.

Resumen

Se presenta un método alternativo y rápido para determinación de azufre en carbones por medida de conductancia de los productos de la combustión, encontrando el contenido de azufre de una curva de calibración que relaciona contenido de azufre, en mg, contra conductancia. El tratamiento estadístico de los datos obtenidos permite concluir que el método es tan confiable como el ASTM D21-16.

Introducción

Los carbones atrapan materiales inorgánicos del medio geológico exterior. El azufre entre otros, tiene un interés en el empleo del carbón con fines térmicos y metalúrgicos, ya que es un elemento indeseable, presente en toda clase de carbones. Su contenido varía desde nivel de trazas hasta cerca

de 10 %. Se presenta en tres formas distintas: Azufre orgánico, piritas y sulfatos de calcio. Existen procesos físicos y químicos para disminuir el contenido de azufre en los carbones, pero algunos solo están en la etapa de experimentación y son muy costosos ¹.

Puesto que es prácticamente imposible la eliminación de este elemento en los carbones, su determinación es muy importante no sólo por los efectos químicos y de contaminación, sino también porque la descomposición de la pirita se considera como la causa principal de la combustión espontánea del carbón ^{1,2,3,4}.

Para evaluar el contenido de azufre en carbones hay varios procesos, el que aquí se presenta es un método rápido que combina el método ASTM-D21-16⁵ hasta obtención de solución acuosa que recoge los óxidos de azufre y nitrógeno proveniente de la combustión del carbón en la bomba de combustión Parr, con la medida de conductancia de esa solución ⁶. El contenido de azufre se obtiene de una curva de calibración, conductancia contra peso de azufre, previamente construida por tratamiento de estándares de ácido sulfúrico en la bomba de combustión Parr, en la misma forma que para la combustión de la muestra.

Sección Experimental

Instrumental

- Oxigen Bomb Calimeter Parr, ITEM No. 1341, serial No. 3683. Parr Instrument Company, Inc., Moline, Illinois.
- Escort EDM-1116A Multímetro Digital.
- Celda de conductividad, Industrial Instruments, Cedar Grove, N.Y.

Materiales y Reactivos

Se utilizan los siguientes reactivos:

- Hidróxido de Bario [$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] grado analítico Merck (solución 0.05 M).
- Carbonato de sodio anhidro grado analítico J. T. Baker (Solución 0.05 M).

Acido clorhídrico concent. 35.37 % $\rho = 1.18 \text{ g.mL}^{-1}$ Merck (solución 0.1 M).

- Acido sulfúrico concent. 96 % $\rho = 1.84 \text{ g.mL}^{-1}$ Merck (solución diluida).
- Indicador misxto (mezcla de rojo de metilo y verde de bromocresol).
- Fenolftaleína.
- Agua destilada y desionizada.

Todos los reactivos se utilizan en la determinación de azufre por el método ASTM-D21-16, excepto el ácido sulfúrico. El método de conductividades solo utiliza ácido sulfúrico e hidróxido de bario, que se requieren para preparar la curva de calibración.

El carbón que se utiliza es muestra para análisis que proviene de la industria local, con tamaño de partícula malla 80.

Procedimiento

Curva de Calibración

La curva de calibración se obtiene por tratamiento de cuatro alícuotas de ácido sulfúrico diluido de 10, 15, 20, 25 mL, cada una de las cuales se adiciona a 5 mL de agua en la bomba de combustión Parr, acondicionada en igual forma que para hacer combustión de carbón, inyectándole oxígeno hasta una presión de 30 atmósferas y haciendo la ignición.

Después de la ignición se deja en reposo durante 10 minutos, se alivia la presión en forma lenta y uniforme y se lleva el residuo del proceso anterior a un vaso de precipitados, cuidando de lavar varias veces la bomba con agua destilada y desionizada para transferir todo el contenido. Se hace luego la valoración conductométrica de cada alícuota usando hidróxido de bario 0.05 M como valorante y se encuentra, de las gráficas de volumen de valorante contra conductancia, su equivalencia en mg de azufre. Con los datos de conductancia inicial, corregida con la del blanco, contra peso en mg de azufre, se construye la curva de calibración.

En la tabla No. 1 aparecen los datos de las valoraciones conductométricas de las alícuotas de ácido sulfúrico y se presentan los gráficos de las respectivas curvas de valoración conductométricas.

La tabla No. 2 muestra la relación entre conductancia y mg de azufre, obtenidos de las valoraciones conductométricas de las cuatro alíquotas. Con estos datos se construye el gráfico correspondiente a la curva de calibración.

Tratamiento de la Muestra

Para el análisis de carbón se pesa una muestra de aproximadamente un gramo, se acondiciona el calorímetro para la combustión, adicionándole 5 mL de agua para recibir los óxidos y se procede igual que con los estándares.

El contenido de azufre en la muestra de carbón se encuentran de la curva de calibración. Los resultados de catorce medidas sobre pesos de aproximadamente un gramo de la misma muestra se consignan en la tabla No. 3.

Los datos de la tabla No. 4 corresponden a catorce evaluaciones del contenido de azufre en pesos aproximados a un gramo de la muestra, por el método ASTM-D21-16.

Resultados y Tratamiento Estadístico

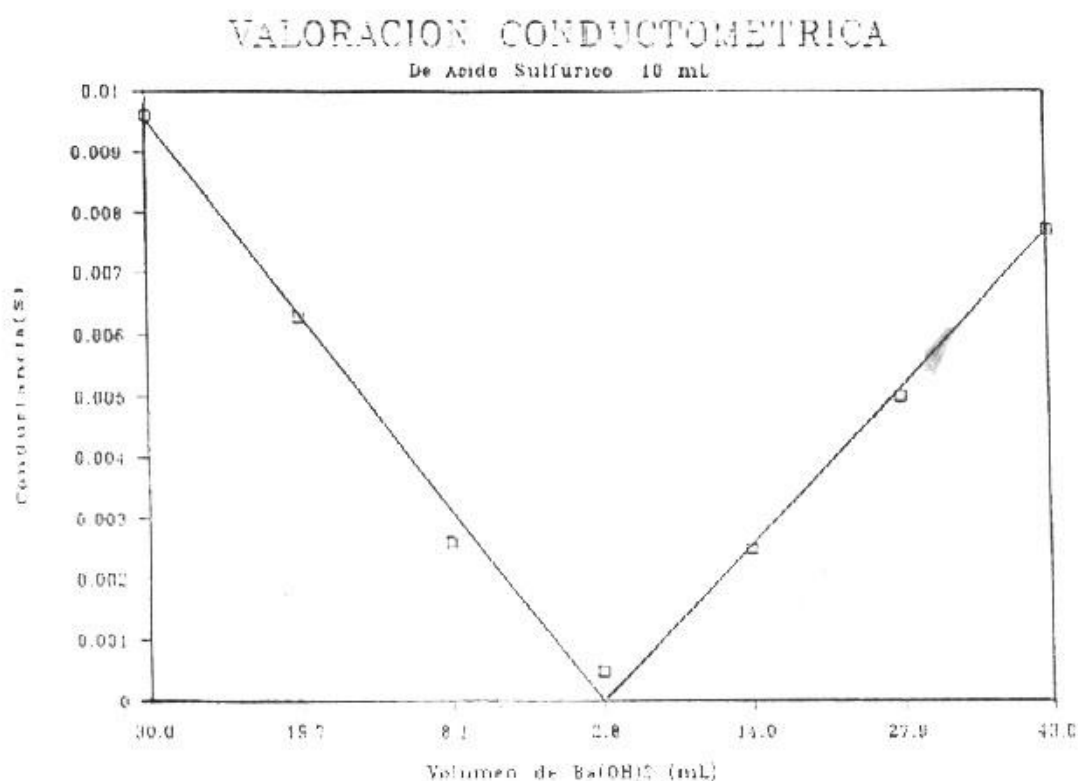
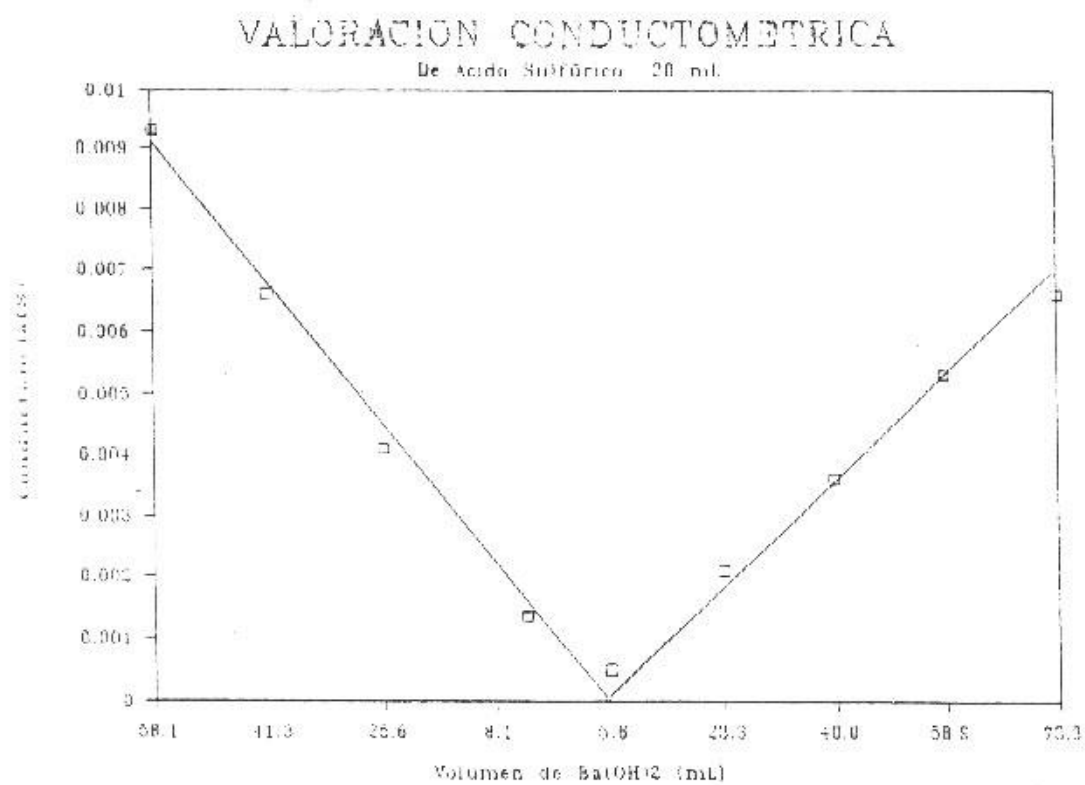
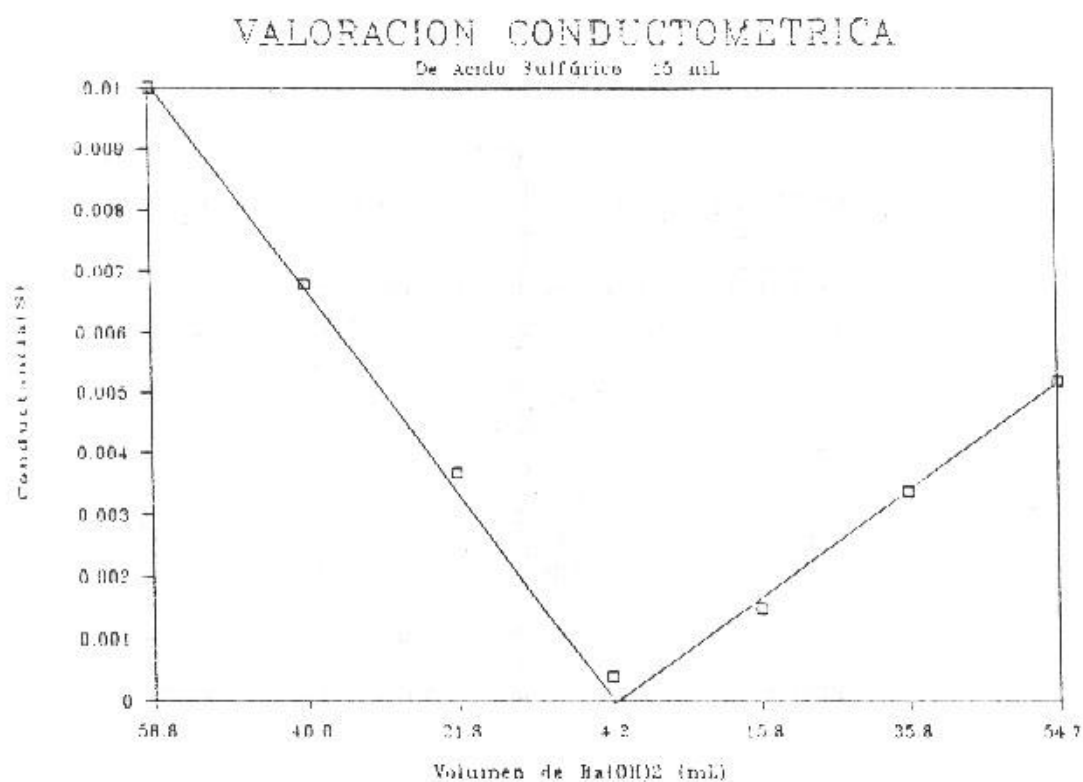
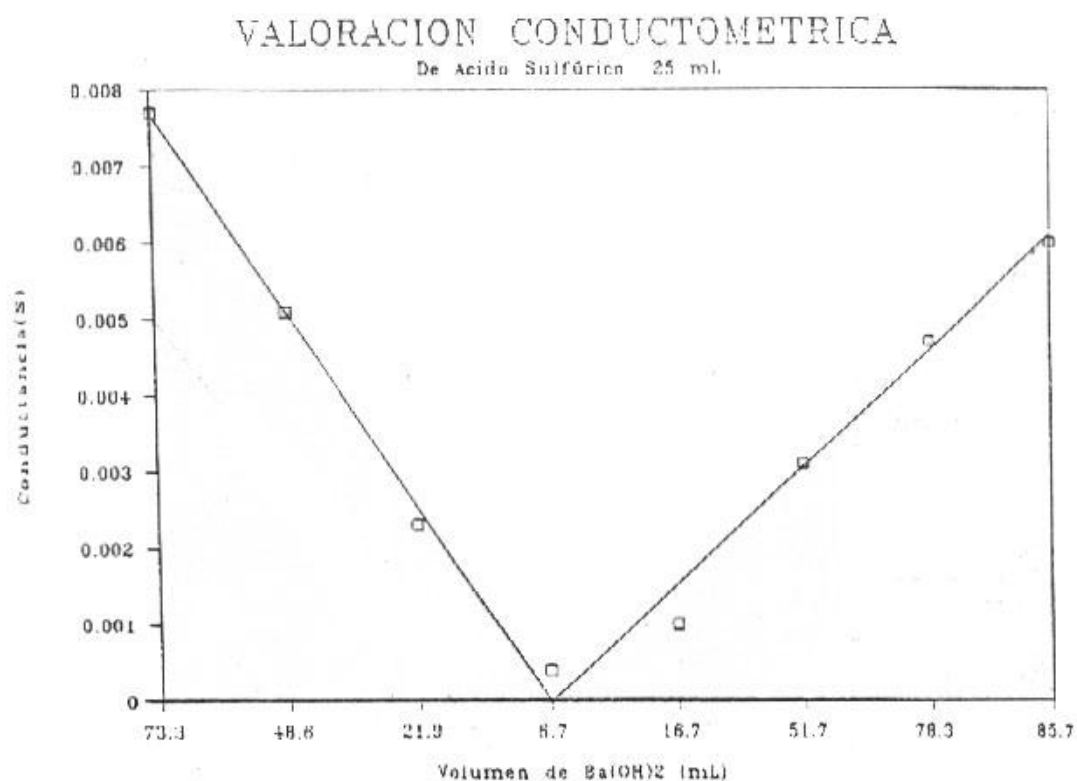


TABLA 1. Valoración de Conductancia de Alíquotas de Acido Sulfúrico

ALICOTA 10 mL		ALICOTA 15 mL	
Conductancia (S) $\times 10^3$	Volumen Base (mL)	Conductancia (S) $\times 10^3$	Volumen Base (mL)
9.6	30.6	10.0	56.8
6.3	2.1	6.8	38.6
2.6	8.3	3.7	21.0
0.5	2.8	0.4	4.2
2.5	14.0	1.5	15.0
5.0	27.9	3.4	34.0
7.7	43.0	5.2	52.0

ALICOTA 20 mL		ALICOTA 25 mL	
Conductancia (S) $\times 10^3$	Volumen Base (mL)	Conductancia (S) $\times 10^3$	Volumen Base (mL)
9.3	58.9	7.7	73.3
6.6	41.8	5.1	48.6
4.1	25.9	2.3	21.9
1.3	8.8	0.4	6.6
0.5	5.6	1.0	16.7
2.1	23.3	3.1	51.7
3.6	40.0	4.7	78.3
5.3	58.9	6.0	85.7
6.6	73.3		



**TABLA 2.** Curva de Calibración

AZUFRE (mg)	CODUCTANCIA (S) $\times 10^3$	CONDUCTANCIA (S) 10^3 (CORREGIDA)
4.48	9.50	9.46
6.72	12.30	12.30
8.96	14.90	15.10
10.96	17.70	17.60

Los datos de la regresión de la curva de calibración son:

$$Y = 0.001253.X + 0.003847$$

Desv. Estandar para $Y = 0.000153$

Coefficiente de correlación (R^2) = 0.998723

CURVA DE CALIBRACION

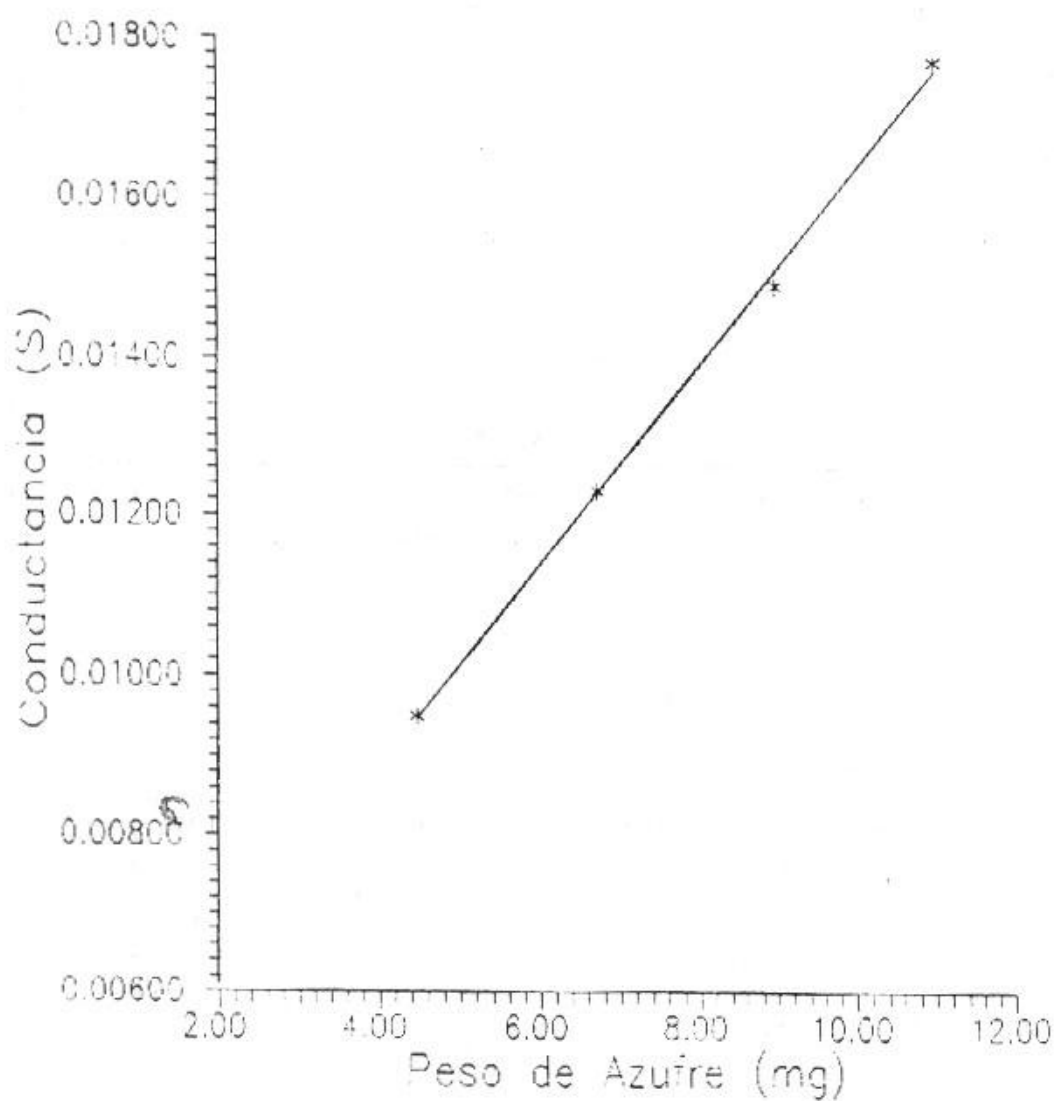


TABLA 3 Determinación Porcentaje de Azufre por el Método de Conductividades

MUESTRA No.	PESO (g)	CONDUCTIVIDAD (S) (CORREGIDOS) $\times 10^2$	% AZUFRE
1	0.9994	3.06	2.14 $\pm$ 2.18
2	0.9312	2.98	2.08 $\pm$ 0.24
3	0.9886	3.03	2.12 $\pm$ 0.20
4	0.9989	2.99	2.08 $\pm$ 0.24
5	0.9981	3.01	2.10 $\pm$ 0.22
6	0.9982	3.37	2.38 $\pm$ 0.06
7	0.9984	3.51	2.50 $\pm$ 0.18
8	0.9980	3.48	2.48 $\pm$ 0.16
9	0.9985	3.20	2.24 $\pm$ 0.08
10	0.9990	3.29	2.32 $\pm$ 0.00
11	0.9713	3.27	2.38 $\pm$ 0.06
12	0.9965	3.52	2.54 $\pm$ 0.22
13	0.9985	3.75	2.62 $\pm$ 0.30
14	0.9949	3.48	2.48 $\pm$ 0.16

Promedio = 2.32

Desviación estandar de la serie = 0.19

Coefficiente de Variación = 8.10 %

Límite de confianza⁷ = 2.32 $\pm$ 0.11 (95 % del nivel de Probabilidad)

TABLA 4 Determinación Porcentaje de Azufre por el Método ASTM-D21-16

MUESTRA No.	PESO MUESTRA (g)	% AZUFRE
1	0.9968	2.14±0.21
2	0.9970	2.48±0.13
3	0.9971	2.42±0.07
4	0.9976	2.20±0.15
5	0.9982	2.32±0.03
6	0.9967	2.16±0.19
7	0.9990	2.08±0.27
8	0.9985	2.26±0.09
9	0.9985	2.30±0.05
10	0.9885	2.30±0.05
11	0.9987	2.52±0.17
12	0.9969	2.54±0.19
13	0.9907	2.44±0.09
14	0.9951	2.50±0.15

Valor Promedio = 2.35

Desviación Estandar de la Serie = 0.16

Coefficiente de Variación = 6.81 %

Límite de confianza⁷ = 2.35±0.09 (95 % nivel de probabilidad)

Análisis Estadístico

En el análisis estadístico se considera la posibilidad en primer lugar, de que algunos valores extremos puedan ser o no datos legítimos de las series por lo tanto se hace el estudio de los valores extremos aplicando el criterio Q^7 a cada una de ellas.

Valores Máximos

METODO ASTM-D21-16	METODO CONDUCTIVIDADES
$Q(exp) = \frac{2.54-2.52}{2.54-2.08} = 0.043$	$Q(exp) = \frac{2.62-2.54}{2.62-2.08} = 0.148$

Valores Mínimos

METODO ASTM D21 16	METODO CONDUCTIVIDADES
$Q(exp) = \frac{2.08-2.14}{2.54-2.08} = 0.130$	$Q(exp) = \frac{2.08-2.10}{2.62-2.08} = 0.037$

Q (crítico, 96 % de prob., 14 medidas) = 0.48⁷ Como el valor crítico de Q a nivel de probabilidad de 96 % es mayor que los valores de Q experimentales, se deben reterner todos los términos en las dos series.

Prueba de Significancia para Comparar los dos Métodos

Se aplica la prueba t-replicación apareada como criterio estadístico más apropiado para comparar los dos métodos⁸.

La hipótesis que se desea probar es si la diferencia promedio (U_d) entre ambos métodos es significativamente diferente de cero, para lo cual se plantean las siguientes hipótesis estadísticas:

$$H_0 : U_d = 0$$

$$H_a : U_d \neq 0$$

Si se rechaza la hipótesis nula (H_0), la conclusión es que los métodos no conducen a los mismos resultados.

El estadístico de prueba que se utiliza en este caso es:

$$T = \frac{\bar{d} - \mu_d}{S_d/\sqrt{n}}$$

El cual sigue una distribución *t* student con $n - 1$ grados de libertad, donde n es el número de pares. Bajo el supuesto de que la hipótesis nula (H_0) se cumpla, $Ud = \phi$, la ecuación *t* que se utiliza es:

$$t = \frac{\bar{d} - 0}{Sd/\sqrt{n}}$$

No.	X_1	X_2	d	d^2
1	2.14	2.14	0.00	0.0000
2	2.48	2.08	+ 0.40	0.1600
3	2.42	2.12	+ 0.30	0.0900
4	2.20	2.08	+ 0.12	0.0144
5	2.32	2.10	+ 0.22	0.0484
6	2.16	2.38	- 0.22	0.0484
7	2.08	2.50	- 0.42	0.1764
8	2.26	2.48	- 0.22	0.0484
9	2.30	2.24	+ 0.06	0.0036
10	2.30	2.32	- 0.02	0.0004
11	2.52	2.38	+ 0.14	0.0196
12	2.54	2.54	0.00	0.0000
13	2.44	2.62	- 0.180	0.0324
14	2.50	2.48	+ 0.020	0.0004
			+ 0.20	0.640

$d = X_1 - X_2$; X_1 = medida método ASTM-D21-16;
 X_2 = medida del método conductividad.

$$\bar{d} = \frac{\sum(X_1 - X_2)}{n} = \frac{0.20}{14} = 0.014$$

$$Sd = \sqrt{\frac{\sum d^2 - (\sum d)^2/n}{n - 1}} = \sqrt{\frac{0.642 - (0.2)^2/14}{13}} = 0.22$$

$$t = \frac{\bar{d} - 0}{Sd/\sqrt{n}} = \frac{0.014}{0.22/\sqrt{14}} = 0.238$$

t crítico ($\alpha = 0,05$, $f = 13$) = 2,16

El valor encontrado para t de los datos experimentales, por ser mucho menor que el valor crítico, permite concluir que la diferencia media no es

significativamente diferente de cero y, por consiguiente, no hay diferencia entre los dos métodos

TABLA 5 Resumen de Datos

Método ASTD-D21-16	Método Conductividades
$\bar{X} = 2.35$	$\bar{X} = 2.32$
$S_1 = 0.16$	$S_2 = 0.19$
$S_1^2 = 0.03$	$S_2^2 = 0.04$
$CV = 6.81\%$	$ZCv = 8.19\%$
$LC(95\%) = 2.35 \pm 0.09$	$LC(95\%) = 2.32 \pm 0.11$

Prueba de Significancia

$$t_{\text{experimental}} = 0.238$$

$$t_{\text{(crítico, } \alpha = 0.05, \quad n = 14)} = 2.16$$

n número de pares

Conclusión

De acuerdo con los resultados y el estudio estadístico, se puede concluir que el método que se presenta es una alternativa bastante útil que permite determinar el contenido de azufre de una muestra de carbón rápidamente y con un mínimo de gasto de reactivos, los cuales solo se requieren en la etapa de la preparación de la curva de calibración.

Bibliografía

- 1 KUNH, J. K. en: Coal Desulfurization: Chemical and Physical Methods, Whedlock, T. D. (editor), ASC, Symposium Series, 1977, p. 16-21.
- 2 LANDSBERGER, S.; GIOVAGNOLI, A.; DEBRUN, J. L.; ALBERT, P., Ins. J. Environ, Anal. Chem. 1984, 16, 295-303.
- 3 Memorias I Taller de Investigación sobre Carbón y Carboquímica Colciencias ICFES, B/manga, 1983.

- 4 HOCKING, TERRY J.; EULICK, WILSON M., Jr. *Anal. Chem. act.* 1983, 151, 195-202.
- 5 ASTM BOOK 1977. Método D21-16.
- 6 CHAKRABARTI J.N. en: *Analytical Methods for Coal and Coal Products*, Karr C. Jr. (editor) 1978, cap. 9 p. 285-300.
- 7 SKOOG, D. A.; WEST, D.M., *Química Analítica*, 4 ed. 1989, McGraw-Hill/Iteram. de España, S. A. Cap. 3.
- 8 BAUER E. L., *Manual de Estadística para Químicos*, 1974, Ed. Alambra.