

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



APLICABILIDAD ANALITICA DEL HORNO DE
INDUCCION EN LA DETERMINACION
DE AZUFRE

T E S I S

EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA

P R E S E N T A

PERLA ELIZONDO DE COTA

MONTERREY, N. L.

SEPTIEMBRE DE 1987

TM

QD181

.S1

E4

C.1



1080074582

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



APLICABILIDAD ANALITICA DEL HORNO DE
INDUCCION EN LA DETERMINACION
DE AZUFRE

T E S I S

EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA

P R E S E N T A

PERLA ELIZONDO DE COTA

MONTERREY, N. L.

SEPTIEMBRE DE 1987

TM
QD181
S11
E4



APLICABILIDAD ANALITICA DEL HORNO DE -

INDUCCION EN LA DETERMINACION DE AZUFRE

PERLA ELIZONDO DE COTA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS,

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES,

U.A.N.L.

Monterrey, N.L.

1987.

PREFACIO

Esta tesis es una recopilación del trabajo de investigación realizado por el autor, bajo la asesoría de M.C. Juan Manuel Cuevas Martínez y Dra. Leticia M. Torres de Martínez en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León presentada para su consideración y obtener el grado de Maestro en Ciencias con especialidad en Química Analítica.

RECONOCIMIENTOS

Mi más grande agradecimiento a M.C. Juan Manuel Cuevas y a la Dra. Leticia M. Torres de Martínez, por su ayuda profesional y la motivación que supieron transmitirme - durante el tiempo del desarrollo de este trabajo de investigación reportado aquí.

Mi agradecimiento a mi esposo, padres, hermanos y a mis hijos por su comprensión y empuje que siempre me han -- ofrecido.

Por último, agradezco muy especialmente a la Facultad - de Ciencias Químicas por su apoyo manifestado.

DEDICACION:

Con amor a mi esposo Arturo, ya que sin su apoyo no
hubiese sido posible realizar esta meta

y

a nuestros hijos: Arturo y Raúl.

CONTENIDO:

	Pág. No.
RESUMEN:	1
CAPITULO I: INTRODUCCION	6
Azufre en la naturaleza y como <u>contaminante</u> . Métodos volumétricos.	7
CAPITULO II: EXPERIMENTAL.	14
Reactivos y materiales	15
Introducción	18
Preparaciones	18
Técnicas y Metodología	19
CAPITULO III: DETERMINACION DE AZUFRE POR EL HORNO DE INDUCCION.	25
Introducción	26
Discusión y resultados	27
Tabla III. 1.- Cálculo del factor de estandarización "f" utilizando un estándar de azufre (parafina)	31
Tabla III. 2.- Resultados de las determinaciones cuantitativas por el Horno de Inducción Leco.	32

	Pág. No.
Tabla III. 3.- Estadística de los resultados del contenido porcentual de azufre obtenidos por el Horno de Inducción Leco.	41
Tabla III. 4.- Grado de conversión de azufre en Xantatos por el Horno de Inducción Leco.	44
Tabla III. 5.- Determinaciones cuantitativas de azufre por el Horno de Inducción Leco y la adaptación de una trampa de antimonio.	45
Tabla III. 6.- Análisis de azufre en aceites lubricantes por el Horno de Inducción Leco con la trampa de antimonio.	49
CAPITULO IV. ANALISIS DE AZUFRE, HALUROS, NITROGENO Y FASES CRISTALINAS PRESENTES EN DIVERSOS MATERIALES - REALIZADOS POR VARIOS METODOS.	55
Introducción	56
Discusión y resultados	56
Tabla IV. 1.- Comparación de las determinaciones cuantitativas de azufre por los métodos: Gravimétrico y Horno de Inducción Leco.	61

Tabla IV. 2.- Comparación de las determinaciones cuantitativas de azufre por los métodos: Bomba Parr y Horno de Inducción Leco.	62
Tabla IV. 3.- Análisis de nitrógeno por el Método Kjeldahl Modificado.	63
Tabla IV. 4.- Datos de Rayos X para Na_2SO_4	64
Tabla IV. 5.- Datos de Rayos X para $(\text{NH})_4\text{SO}_4$	65
Tabla IV. 6.- Datos de Rayos X para $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	66
Tabla IV. 7.- Datos de Rayos X para K_2SO_4	67
Tabla IV. 8.- Datos de Rayos X para Na_2SO_3	68
Tabla IV. 9.- Datos de Rayos X para NH_4NO_3	69
Tabla IV. 10. Datos de Rayos X para NaNO_2	70
CAPITULO V: CONCLUSIONES.	71
APENDICE I: DETERMINACION DE AZUFRE POR EL HORNO DE INDUCCION.	74
APENDICE II: ANALISIS DE AZUFRE POR LA BOMBA PARR.	90
LISTA DE ABREVIATURAS.	96
BIBLIOGRAFIA	97

RESUMEN:

RESUMEN:

Se emplearon varios métodos para determinar cuantitativamente el azufre presente en diversos materiales, como colorantes, reactivos, hules e hidrocarburos. Estos materiales han sido estudiados por Gravimetría y por Combustión apoyándose para esta última en el Horno de Inducción y por otro lado en la Bomba Calorimétrica (Bomba Parr). A un Horno de Inducción "Leco" 532-00 se le adaptó un titulador automático "Leco" para realizar los análisis de azufre. Este equipo se encuentra en la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L. Sin embargo, estuvo sin uso por mucho tiempo. Se procedió a proveer las piezas faltantes y reactivos necesarios para su funcionamiento. Una vez armado se continuó con la adaptación del mismo. Para esto fue necesario conseguir estándares de porcentaje de azufre conocido para la calibración del aparato y con esto poder calcular el factor "f" de estandarización el cual se incluye en los cálculos para la determinación cuantitativa de azufre. En el proceso de ajuste y buen manejo del aparato se determinaron las condiciones adecuadas para tener una mayor eficiencia y resultados reproducibles.

Se obtuvieron algunas muestras de colorantes y aceites de los cuales se conocía el porcentaje de azufre de cada una de ellas. Se analizaron por el Horno de Inducción con titulador

automático y fue posible inferir que el Horno estaba trabajando correctamente ya que se encontró congruencia entre los valores de porcentajes de azufre reportados y los obtenidos. -- Una vez confirmado ésto se procedió a analizar materiales diversos: Compuestos inorgánicos químicamente puros, Xantatos, grasas y aceites, vidrios, minerales, etc.

Los resultados de los análisis cuantitativos de azufre obtenidos utilizando el Horno de Inducción "Leco" han sido bastante satisfactorios ya que en la mayoría de las determinaciones hechas, el porcentaje de azufre convertido a dióxido de azufre superó a los requeridos por la An American National Standard ASTM .

Se seleccionaron diversos materiales analizados por el Horno de Inducción para estudiarlos por otros métodos, Gravimetría y Bomba Calorimétrica (Bomba Parr) con la finalidad de comparar la eficiencia de los mismos.

Se analizaron dos compuestos inorgánicos para determinar cuantitativamente el azufre por Gravimetría. Los porcentajes calculados fueron similares a los obtenidos por el Horno de Inducción con la desventaja del tiempo que llevó el análisis, - aproximadamente lleva de 2 a 6 horas mientras que por el método del Horno de Inducción lleva de 7 a 10 minutos.

Se estudiaron cuatro lubricantes nacionales del tipo Mobil Heavy Duty SAE40 y 30, Diesel FF CC y Lubrizol para determinar el contenido porcentual de azufre mediante una Bomba Calorimétrica (Bomba Parr) y compararlos con los anteriormente calculados por el Horno de Inducción. Los resultados fueron congruentes con los obtenidos por éste.

Una de las desventajas del Método del Horno de Inducción es la interferencia de haluros (cloruros y bromuros) cuando éstos se hallan presentes en proporciones mayores al 1%. Se pudo comprobar la interferencia de los haluros en las muestras analizadas por el Horno de Inducción, agregando cloruros ó bromuros en reactivos químicamente puros que contenían azufre, Na_2SO_4 y K_2SO_4 y se encontró incongruencia en el porcentaje de azufre determinado. Los haluros presentes actúan como si se estuviera agregando KIO_3 al vaso de titulación.

Se realizó una variación al Método del Horno de Inducción. Se le adaptó una trampa de antimonio a la salida del horno para atrapar a los haluros presentes en la muestra. Con los análisis hechos posteriores a la adaptación de esta trampa, se obtuvieron resultados satisfactorios en cuanto al contenido de azufre.

La presencia de nitrógeno arriba de 0.1% en los materiales que contienen azufre y si se analizan por el Horno de Inducción producen interferencia en las determinaciones de azufre. Esto se pudo observar, agregando a compuestos químicamente puros que contenían-

azufre, compuestos de nitrógeno del tipo nitritos, nitratos y --
ión amonio. Los valores porcentuales obtenidos de azufre no son -
congruentes cuando estuvieron presentes nitritos y nitratos; no-
siendo el caso en la presencia de iones amonio. Esto mismo se --
estudió para compuestos que contenían fosfatos y vanadio. En el-
caso de los fosfatos se encontró que no interfería en las determinaciones
de azufre, sin embargo el vanadio sí las afecta.

Se utilizaron otras técnicas para determinar todas las interfe--
rencias anteriormente mencionadas. A los lubricantes estudiados,
además de determinarles el contenido de azufre, se les analizó -
el contenido de cloruros, nitrógeno y vanadio.

Para el análisis de cloruros se utilizó una técnica volumétrica -
argentométrica (Método de Mohr), para el análisis de vanadio se -
utilizó Absorción Atómica, y los análisis de nitrógeno se apoya-
ron en la técnica de Kjeldahl Modificado.

Finalmente es importante señalar, que se empleó la técnica de --
Difracción de Rayos X en polvos para la determinación de las fa-
ses presentes en la mayoría de los compuestos inorgánicos crista
linos que se estudiaron en las determinaciones cuantitativas de -
azufre.

CAPITULO I:

INTRODUCCION.

CAPITULO I.

INTRODUCCION.

AZUFRE EN LA NATURALEZA Y COMO CONTAMINANTE:

El azufre existe en la corteza terrestre en forma de sulfuro, sulfatos y en pequeño porcentaje en estado libre. Algunos de los minerales que los contienen son: Galena (PbS), argentita (Ag₂S), -- pirita (FeS₂), blenda de zinc (ZnS), barita (BaSO₄), anhidrita, - (CaSO₄), {1}.

El azufre puede existir en forma sólida, líquida ó gaseosa. En el estado sólido además de las formas cristalinas rómbicas y monoclínicas existen otras formas metaestables y por lo menos dos formas amorfas (azufre plástico y azufre amorfo).

El azufre tiene una gran capacidad para combinarse con otros elementos, inclusive, en el estado sólido. Se combina fácilmente con el hidrógeno, arde con el oxígeno por debajo de 260°C formando -- SO₂.

Los únicos elementos que no se combinan directamente con el azu-- fre son el yodo, nitrógeno, telurio, oro, platino e iridio {2}.

De los contaminantes más comunes en la atmósfera se encuentran de sus compuestos derivados del azufre, {3,4} . De sus óxidos prin-

--cipalmente, se ha demostrado que alrededor de 96-98% es dióxido de azufre y el resto es trióxido de azufre ó aerosoles de ácido sulfúrico, esas cantidades son iniciales y varían debido a oxidaciones del dióxido de azufre en presencia de agentes oxidantes como el oxígeno en presencia de fierro (III), zinc (II), manganeso (II) y cobre (II) que es común encontrarlos en el aire.

Estos contaminantes ocasionan problemas toxicológicos (irritación en el sistema respiratorio que produce congestión), en don de estudios realizados [5] concluyen que el índice de mortalidad en personas con padecimientos pulmonares aumenta en presencia de estos contaminantes. Otro problema es que el ácido sulfúrico atmosférico ataca a los carbonatos insolubles de las construcciones causando fuertes deterioros; también el usar aceites y aditivos en los automóviles con un fuerte contenido de azufre, porque durante la combustión producirá SO_2 que se oxidará con el oxígeno atmosférico a H_2SO_4 el cual atacará las partes metálicas del motor.

Es por eso que se ha visto la necesidad de llevar a cabo un estudio sobre el contenido de azufre que contienen los aceites que utilizamos diariamente en nuestros automóviles, optimizar una técnica de análisis rápida y sencilla que pueda ser utilizada en control de calidad, determinación de la pureza de compuestos, etc.

El azufre en sus diferentes formas puede ser analizado por una -- gran cantidad de métodos volumétricos, gravimétricos y otros con resultados satisfactorios en la mayoría de los casos, pero algunos se llevan mucho tiempo que esto se traduce en más horas hombre para llevarlos a cabo, es pues uno de los objetivos que se presentan en este escrito el demostrar la utilidad de realizar un análisis de azufre utilizando un Horno de Inducción con titulador automático, {6} en donde la exactitud es comparable con cualquier otro método que se emplee actualmente a nivel industrial, sin embargo una determinación en el Horno de Inducción se lleva a partir de la pesada de la muestra hasta el final del análisis entre 7 y 10 minutos, mientras que por algunos métodos se lleva de 1 a 2 horas y -- hasta 7 a 10 horas en otros, es pues importante hacer resaltar el tiempo que se ahorra realizando el análisis por el Horno de Inducción. También es conveniente mencionar que no es necesario preparación de la muestra para el análisis y los reactivos utilizados son pocos y fáciles de manejar, así como la versatilidad de muestras que pueden ser analizadas tales como:

Azufre de piedra caliza

Azufre en aceite

Azufre en tierras

Azufre en minerales de aluminio

Azufre en arcilla

Azufre en vidrio

Azufre total en fluorita

Azufre en leña

Azufre en naftaleno y estireño y sulfuro en productos del petróleo

Azufre en compuestos orgánicos

Azufre en compuestos orgánicos conteniendo cloruro, nitrógeno y un alto contenido de azufre

Azufre de cemento

Azufre en lodos del petróleo

Azufre abajo de 0.10% en metales

Azufre en sulfonatos

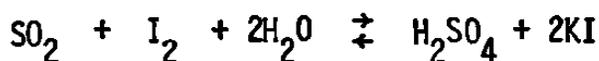
Además, existen otros métodos para determinaciones de azufre tales como: El Método de la Bomba Parr, Gravimétrico, Evolución, Volumétrico, etc. Los primeros dos fueron utilizados también en el presente trabajo.

El Método Gravimétrico: {7} . Se disuelve la muestra en HNO_3 y todo el sulfuro a la forma de sulfato se precipita con bario como sulfato de bario, la desventaja del método es el tiempo ya que para obtener un tamaño de partícula grande hay que digerir y luego calcinar, lo cual puede tardar hasta 5 horas.

El Método de Evolución: { 8,9 }. También depende de la disolución de la muestra, el sulfuro es convertido a H_2S gas el cual es absorbido en una solución alcalina desde donde es liberado más tarde y titulado. Las limitaciones del método son bien conocidas para estos usos. Por ejemplo cabe mencionar: Que la disolución de aceros en ácidos es muy lenta. Algunos compuestos son insolubles como los de Molibdeno.

El desarrollo ó formación del H_2S es impedido por la presencia de carburo en fierro, en las fundiciones y debe ser primero fundido; un alto contenido de carbono como es el caso de las fundiciones de hierro, alguno de los sulfuros forman compuestos orgánicos de azufre mejor que el H_2S . El promedio del análisis varía de 15 a 45 minutos.

Debido a las dificultades presentadas de los métodos anteriores - el Método de Combustión (Horno de Inducción con titulador automático) es el más usado. La muestra es quemada bajo una corriente de oxígeno y el azufre pasa principalmente a SO_2 y es titulado con una solución de IO_3^- . Las reacciones involucradas son:



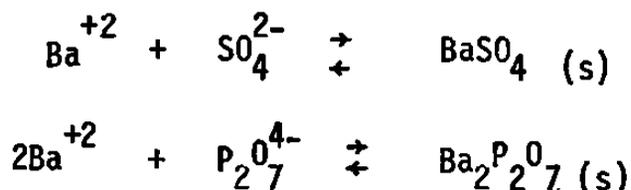
El Horno de Inducción funciona aplicando un voltaje de corriente alterna que se transforma en corriente directa, el aparato tiene un bulbo que transforma esa corriente directa en alterna pero de mayor potencia antes de pasar a la bobina del horno. Ahí se genera un campo magnético que es recibido por los materiales ferromagnéticos (Fe y Sn) que se le agregan a la muestra en el crisol de arcilla como aceleradores de la combustión, donde se hacen las determinaciones. El campo magnético se transforma en voltaje generando calor y calentando todo lo que está adentro del crisol y así se logra la combustión de la muestra {10}.

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS:

a) Método Fotométrico {11} :

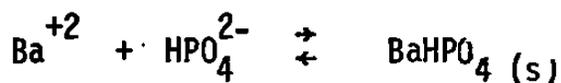
Consiste en la determinación de sulfato por titulación con K_2CrO_4 en donde el sulfato es precipitado en un exceso de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. El azufre de una solución se precipita en forma de sulfato en un exceso medido de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ y el remanente de plomo es valorado con K_2CrO_4 , utilizando como indicador siloxano. Es una valoración fotométrica.

b) Otro método es precipitar al sulfato con BaCl_2 estándar en exceso y el remanente valorarlo con $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ {12}.



se utiliza fenolftaleína como indicador.

También se puede usar en lugar de Na^+ y $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, Na_2HPO_4 que es alcalino.



se utiliza rojo de metilo como indicador.

La muestra analizada es neutralizada y valorada directamente con solución estándar de BaCl_2 hasta aparición de un compuesto rojo de la sal de bario de la tetrahydroquinona.

La muestra que contiene sulfato es neutralizada hasta el vire de la fenolftaleína con HCl, se agrega alcohol etílico y una mezcla de NaCl y tetrahidroquinona y se valora con solución de BaCl_2 estándar hasta aparición del compuesto rojo.

c) Método de la alizarina red S { 13 }.

La muestra en alcohol al 30 ó 40% es titulada con BaCl_2 ó $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ usando como indicador de adsorción (ácido-base) alizarina red S, se observa un cambio de amarillo a rosa en el punto final. El Ba^{2+} se acompleja con la alizarina red S observándose un precipitado de color rojo.

CAPITULO II:

EXPERIMENTAL.

CAPITULO II.

EXPERIMENTAL.

REACTIVOS Y MATERIALES:

Los reactivos y materiales usados fueron:

MgO	(grado analítico, Prod. Químicos Monterrey)
$Mg(ClO_4)_2$	(grado analítico, LECO)
Fe	(grado analítico, LECO)
Sn	(grado analítico, LECO)
HCl	(grado analítico, Prod. Químicos Monterrey)
KIO ₃	(grado analítico, Prod. Químicos Monterrey)
KI	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
$NH_4S_2O_8$	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
K_2SO_4	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
Na_2SO_4	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
KCl	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
Na_2SO_3	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
NH_2CS	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
Sb	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
$BaCl_2$	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
NaCl	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
H_3BO_3	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)

H_2SO_4	(98% analítico, Prod. Químicos Monterrey)
NaOH	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
HOOC (C ₆ H ₄) COOK	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
Na ₂ S	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
HgO	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
CuSO ₄	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
AgNO ₃	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
NaNO ₂	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
NaBr	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
NH ₄ NO ₃	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
Na ₃ PO ₄	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
(NH ₄) ₂ SO ₄ ·2H ₂ O	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
NaSCN	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
Ascarita	(analítico, Prod. Químicos Monterrey)
Almidón	

DIFERENTES TIPOS DE ACEITES:

Esso Super Racing Oil	SAE 40
Esso Motor Oil	SAE 30
Mobil Special	20W-40
Esso Super Racing Oil	SAE-30
Quaker State	SAE-40
Esso Motor Oil	SAE-40
Mobil Heavy Duty	SAE-30
Diesel FFCC	
Lubrizol	40
Aceite Parafina LECO	

DIVERSOS MATERIALES:

Hules

Colorantes

Vidrios

Xantatos

INTRODUCCION:

Se hicieron determinaciones de contenido de azufre en una gran variedad de muestras tales como: Reactivos (grado analítico), colorantes, hules e hidrocarburos. Para llevar a cabo estos análisis se utilizaron varias técnicas: De Combustión, usándose un Horno de Inducción con Titulador Automático LECO 532-000; Bomba Parr y Gravimetría. También se utilizó Difracción de Rayos X en polvos, como técnica de apoyo.

Además se analizaron algunas de las muestras anteriormente mencionadas para determinar la presencia de haluros, nitrógeno y vanadio. Esta parte de la investigación se auxilió con técnicas tales como: Absorción Atómica (para vanadio), Volumetría argentométrica (Método de Mohr para cloruros) y Kjeldahl Modificado (para nitrógeno).

El tratamiento dado a las muestras para cada análisis fue el correspondiente de acuerdo a la técnica empleada.

PREPARACIONES:

Los materiales estudiados por el Método de Combustión, usando el Horno de Inducción LECO no se les dio tratamiento previo sin importar el estado físico en que se hallaban los mismos. Se utilizaron aproximadamente 60 mg de muestra que se colocaban en crisoles de arcilla. Las soluciones utilizadas para la titulación fueron yodato de potasio (0.44 g/L), HCl (1.5% P/V), Almidón (1% P/V en KI al 3% P/V).

Las muestras analizadas por el Método de la "Bomba Parr" tampoco fueron tratadas previamente. Se colocaba en una cápsula de metal -- un peso exacto conocido de la muestra de aproximadamente un gramo.

Los compuestos estudiados por Gravimetría se disolvían en agua y -- se acidificaban con ácido clorhídrico (4%) y ácido nítrico concen-- trado.

En los métodos de Kjeldahl Modificado y de Mohr para determinar ni-- trógeno y cloruros respectivamente, los lubricantes fueron llevados a cenizas y disueltos en agua regia. El H_2SO_4 utilizado para las -- titulaciones en el Método de Kjeldahl se preparó en concentraciones 0.1 N y 0.01 N, previamente estandarizadas con una solución de NaOH- 0.01 N usando fenoftaleína como indicador. El NaOH fué previamen- te estandarizado con un estándar primario, biftalato de potasio. Se preparó Na_2S a una concentración de 40 g/l para precipitar el mercurio residual en el matraz Kjeldahl. El H_3BO_3 utilizado se preparó en una concentración de 40 g/l La solución estándar de $AgNO_3$ usado - en el Método de Mohr se preparó en una concentración de 0.1 F.

TECNICAS Y METODOLOGIA:

La totalidad de las muestras estudiadas en esta investigación fueron analizadas utilizando un Horno de Inducción con Titulador Automático-LECO 532-000 {14}. El uso de esta técnica permite hacer los análi-- sis de las muestras sin tratamiento previo. Las muestras analizadas -

por este método (Apéndice I) son las siguientes: Tiosulfato de so dio pentahidratado, sulfato de potasio, sulfato de sodio, sulfito de sodio, sulfato de hierro II y amonio hexahidratado, tiourea, -- sulfato de amonio dihidratado, tiocianato de sodio, ácido sulfosa lícilico dihidratado, hules, hidrocarburos, lubricantes nacionales y otras diversas muestras como colorantes, vidrio y xantatos.

Para el análisis de cada una de estas muestras se colocó en un cri sol de arcilla aproximadamente 1 g de MgO, se agregó la muestra y se pesó, enseguida se colocaron aproximadamente 0.5 g de MgO, 1 g de Fe (libre de azufre) y 1 g de Sn. El crisol cubierto con una ta pa porosa, se colocó en el Horno de Inducción realizándose la combustión en unos cuantos minutos. El SO₂ desprendido reacciona con el I₂ presente en el vaso de titulación y automáticamente descien- de el KIO₃ de la bureta del titulador hasta aparición del I₂ nueva- mente. En ese momento se toma la lectura del KIO₃ consumido. El in dicador usado en la titulación fué el almidón.

Algunas de las muestras analizadas previamente en el Horno de In-- ducción, fueron seleccionadas para analizarlas por gravimetría. Las muestras se disolvieron en agua, se acidificaron con HCl al 4% y un poco de HNO₃. A éstas se les agregó BaCl₂ precipitando al azufre -- como BaSO₄. Después de llevar a cabo una digestión por espacio de -- dos horas aproximadamente, las muestras fueron calcinadas en la mu- fla en un crisol previamente tarado. Se determinó el contenido de -- azufre como BaSO₄ y posteriormente se calculó el porcentaje de azu- fre de la muestra.

El método de la Bomba Parr {15} y (Apéndice II) es otra de las técnicas utilizada en este estudio para el análisis de azufre en diversas muestras de lubricantes. Se colocaron las muestras en una cápsula de metal y se pesaron. Se les hizo pasar una corriente de oxígeno hasta su combustión dentro de la bomba. Todo el azufre contenido en la muestra es convertido así en H_2SO_4 y/o H_2SO_3 . Para la oxidación del H_2SO_3 a H_2SO_4 se agrega agua de bromo, para posteriormente precipitar el ión sulfato como $BaSO_4$, utilizando $BaCl_2$, se digiere se filtra y se pasa a un crisol previamente tarado, se calcina en una mufla y así se determina el azufre como iones $SO_4^{=}$. Y utilizando el factor gravimétrico correspondiente se obtiene el porcentaje de azufre.

Para cada reactivo, un patrón de Rayos X en polvos fué obtenido usando una cámara Expectran AB, Hagg Guinier DC 700, con radiación CuK . Las muestras fueron molidas en un mortero de Agata y se expusieron -- a Rayos X por media hora. Los patrones de Rayos X obtenidos fueron molidos utilizando un medidor de distancias "STOE". Las intensidades de las reflexiones observadas solo fueron estimadas en función del grado de ennegrecimiento de estas películas {16}. Los valores de las distancias interesaciales obtenidas fueron comparados con los reportados por el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) -- así como las intensidades estimadas visualmente. Así se pudo confirmar la pureza de las muestras estudiadas.

Por otro lado, una adaptación se hizo al Horno de Inducción LECO, colocando una trampa de Antimonio con el fin de eliminar la interferencia de haluros (cloruro y bromuro) cuando ellos estuvieran presentes en -

materiales que se analizaron por este método, para la determinación -- del contenido de azufre. La trampa fué colocada a la salida de los ga ses en el Horno de Inducción. La metodología para el análisis de azu fre es similar a la anteriormente mencionada en esa técnica.

Se empleó el Método de Kjeldahl Modificado [17] para determinar el -- nitrógeno presente en los lubricantes. La técnica consiste en digerir 1 g de muestra en una mezcla de 20 ml de H_2SO_4 concentrado y cataliza dores (Oxido de Mercurio II, Sulfato de Sodio y Sulfato de Cobre II) - en un matraz Kjeldahl. Se calentó el contenido del matraz y se digi-- rió por espacio de dos horas. (debe simultáneamente correrse en blanco). Posteriormente se dejó enfriar. En un matraz receptor de 300 ml se co- locaron 25 ml de H_3BO_3 (40 g/l.) y 5 gotas de indicador metil púrpu-- ra. Se midieron aproximadamente 275 ml de H_2O y se añadió una porción- al matraz Kjeldahl hasta que la sal aglutinada se disolvió, añadiendo- el resto del H_2O y enfriando completamente el matraz. Una vez frío éste, se añaden con agitación 25 ml de Na_2S para precipitar el mercurio (utili zado como catalizador). El matraz Kjeldahl se coloca en una suspensión - de hielo y agua enfriándolo a $4.5^\circ C$, se añadieron 75 ml de una solución- de NaOH (1000 g/l) por el cuello inclinado del matraz sin agitación pa- ra formar dos capas. Se removió el matraz sin agitación para formar -- dos capas. Se removió el matraz del hielo evitando el mezclado de las dos capas, colocando el matraz Kjeldahl sobre el soporte de desti- lación y conectando inmediatamente éste al sistema de destilación mezclando el contenido del Kjeldahl con agitación. Inmediatamente se calentó hasta antes de ebullición manteniéndolo así por cinco - minutos, incrementando el calor a una rápida ebullición hasta que --

el volumen en el matraz receptor alcanzó 130 ml aproximadamente. El contenido del matraz receptor se tituló con H_2SO_4 0.1 N hasta desaparición del color gris de la solución y solo quedó el púrpura del indicador. Una vez terminada esta titulación, se midieron los volúmenes en el de H_2SO_4 y sus concentraciones consumidas en ella (blanco y muestra) y se calcula el porcentaje de nitrógeno en peso.

En algunos lubricantes se les trató de determinar cloruros utilizando una titulación argentométrica por el Método de Mohr el cual requiere de solución estandar de Nitrato de Plata y Cromato de Potasio. Las muestras tratadas por estar constituidas de materia orgánica fue necesario llevarlas a cenizas en una cápsula de porcelana-- primero a cenizas oscuras en un mechero y después a cenizas blancas en una mufla de 900°C.

Las cenizas se disolvieron en la menor cantidad de agua regia y utilizando diluciones de esta disolución se procede al análisis de cloruros por el método mencionado. El Método de Mohr consiste en colocar la muestra en una matraz al cual se le añade 1 g de Bicarbonato de Sodio y 1 ml de solución de Cromato de Potasio (el PH debe ser entre 6.5 y 10.00). Esta se tituló con solución estandar de Nitrato de Plata, al agregar esta solución apareció un precipitado blanco que se debe al Cloruro de Plata formado si hay iones cloruros presentes. En el caso particular de los lubricantes no apareció ese precipitado sino que apareció el de Cromato de Plata (reacción indicadora) de color rojizo. La titulación se efectuó a temperatura ambiente.

Otra técnica utilizada fué la de Absorción Atómica para el análisis de Vanadio de algunos de los lubricantes. Las muestras también deben ser llevadas a cenizas {19} y se disolvieron en la mínima cantidad de agua regia. Posteriormente se diluyeron a 50 ó 100 ml y se analizaron por Absorción Atómica IL 500 utilizando una lámpara de Vanadio.

CAPITULO III:

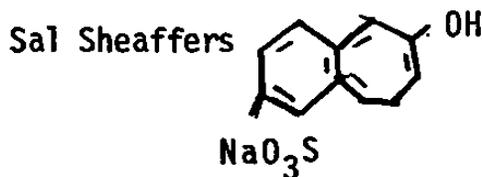
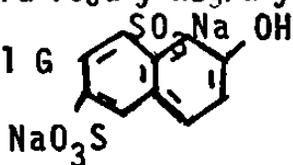
DETERMINACIONES DE AZUFRE POR EL HORNO
DE INDUCCION.

CAPITULO III:

DETERMINACION DE AZUFRE POR EL HORNO DE INDUCCION.

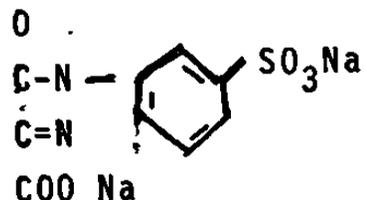
INTRODUCCION:

El objetivo inicial de este proyecto fue el de hacer funcionar un equipo que no estaba en uso, el Horno de Inducción "Leco" 526-000 con titulador automático, una vez logrado esto se orientó a optimizar la técnica de determinación de azufre obteniéndose resultados bastante satisfactorios. Inicialmente se trabajó en la adaptación de las piezas del Horno de Inducción para luego realizar múltiples pruebas de ensayo hasta confirmar el buen funcionamiento del equipo. Una vez logrado lo anterior se iniciaron los análisis de azufre en muy diversas muestras: a) Reactivos químicamente puros, como son Na_2SO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , NaHSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NaSCN , Na_2SO_4 , b) Lubricantes del tipo Esso Super Racing Oil SAE-40, Esso Motor Oil SAE-30, Mobil Special 20W-40, Esso Super Racing Oil SAE-30, Mobil Heavy Duty SAE-40, Esso Motor Oil SAE-40, Mobil Heavy Duty SAE-30, c) Hules como del tipo de manguera roja y negra y borradores rojos, d) Colorantes del tipo sal G



amarillo alimentos Núm. 5.

y otros.



DISCUSION Y RESULTADOS:

Para la determinación del porcentaje de azufre en cada una de las muestras mencionadas anteriormente se calculó un factor de estandarización "f" utilizando un estandar de parafina "Leco" (proporcionado por la empresa Lubrisol, S.A. de la Ciudad de Monterrey) con un contenido de azufre exactamente conocido, de 2.05%. El valor del factor calculado es de 1.24. Los cálculos realizados para la obtención de este factor se encuentran en la Tabla III.1

Antes de analizar las muestras, se llevó a cabo la calibración del Horno de Inducción, utilizando un blanco. El blanco contiene óxido de manganeso y los aceleradores fierro y estaño. Esta calibración es necesario realizarla debido a que los aceleradores (que ayudan a la combustión de la muestra, Apéndice I) pueden contener azufre residual y se deben hacer ajustes en los cálculos, restándole la proporción del blanco a las lecturas del estandar y de las muestras.

La determinación del porcentaje de azufre residual (posiblemente presente en los aceleradores) que contiene el blanco se realiza de manera semejante que para las determinaciones del porcentaje de azufre del estandar y las muestras. La combustión del blanco se lleva a cabo en un crisol de arcilla en presencia de una corriente de oxígeno, dentro del Horno de Inducción. De esta manera, el azufre presente se transforma principalmente en dióxido de azufre el cual es burbujeado en un vaso de titulación (del titulador automático ---

adaptado al Horno de Inducción] que contiene una solución de ácido clorhídrico al 1.5% y almidón como indicador. El dióxido de azufre es titulado automáticamente con una solución de KIO_3 (0.444 g/l) - presente en la bureta del titulador automático. La lectura de la bureta representa una proporción directa del porcentaje de azufre presente en el blanco. Esta lectura deberá restarse de las mediciones realizadas, tanto para calcular el factor de estandarización como para el cálculo del porcentaje de azufre de las muestras analizadas.

Las mediciones de azufre en el blanco y muestras, así como aquellas hechas para el cálculo del factor de estandarización se hicieron -- repetidas veces para una misma muestra encontrándose reproducibilidad en las lecturas. Las lecturas hechas, pesos y cálculos del contenido de azufre de cada una de las muestras se encuentran reportadas en la Tabla III.2

Para el cálculo del contenido de azufre en las muestras blanco y en el estandar son suficiente dos mediciones si la primera es reproducible.

Sin embargo se realizaron 5 ó 6 mediciones con la finalidad de darles un tratamiento estadístico. La estadística de los datos se realizó utilizando el programa Daisy, llevado a cabo en una computadora Apple. Los resultados se pueden observar en la Tabla III.3

La técnica del Horno de Inducción con Titulador Automático para el-

análisis de azufre ofrece algunas ventajas. El tiempo que lleva cada análisis es relativamente corto, de 7 a 10 minutos. La muestra no necesita preparación previa. Además es importante hacer notar que fueron obtenidos resultados muy satisfactorios ya que el porcentaje de azufre convertido a Dióxido de Azufre superó en la mayoría de los casos a los requeridos por la An American National Standard ASTM { 6 }. El requerimiento de la ASTM para el grado de conversión de azufre es de 97% y se obtuvieron porcentajes mayores de 98% en algunos casos. Esto se pudo observar en algunos compuestos sintetizados del tipo xantatos que se les determinó su grado de pureza en base al contenido porcentual de azufre. Los resultados los muestra la Tabla III.4 se incluye en ella los resultados del grado de pureza obtenidos por el Método Iodimétrico { 20 }.

Una variación del método del Horno de Inducción se puede realizar cuando los materiales que se van analizar para determinarles el contenido de azufre, contienen además haluros (cloruros ó bromuros) los cuales son una interferencia cuando están presentes en más de 1% {14}. La variación consiste en adaptar una trampa de Antimonio en el Horno de Inducción a la salida de los gases para atrapar a los haluros y evitar su interferencia.

Se seleccionaron dos compuestos, Na_2SO_4 y K_2SO_4 y se les agregó primero NaCl a cada uno de ellos y posteriormente a otras porciones de las mismas NaBr en cantidades superiores al 1%. Eso se realizó

para comprobar el buen funcionamiento de la trampa de antimonio. - En los resultados mostrados en la Tabla III.5 se puede observar que cuando se coloca la trampa de antimonio, se obtienen resultados congruentes en cuanto al porcentaje de azufre presente, puesto que la trampa elimina las interferencias de los iones cloruros y bromuros. Estos actúan como si se estuviera agregando KIO_3 al vaso de titulación cuando no son atrapados, produciendo errores en el cálculo del azufre presente.

Una vez comprobado el buen funcionamiento de la trampa de antimonio para eliminar la interferencia de cloruros y bromuros se procedió a estudiar diversos lubricantes previamente estudiados por el Horno de Inducción Tabla III.2 Sin la trampa de antimonio. Esto se hizo para confirmar la ausencia de estos haluros. Los resultados se muestran en la Tabla III.6.

TABLA III. 1:

CALCULO DEL FACTOR DE ESTANDARIZACION "f" UTILIZANDO UN ESTANDAR DE

AZUFRE (PARAFINA)

% S 2.05

Lectura de Blanco	Lectura de la muestra	Peso en g std.	Cálculo de Factor f
			$f = \frac{\% S \text{ std. Peso g}}{L_{\text{Std}} - L_{\text{Bco}}}$
0.002	0.144	0.085	$f = \frac{(2.05)(0.085)}{0.144 - 0.002}$ 1.24
0.002	0.13	0.0679	$\frac{(2.05)(0.0679)}{0.13 - 0.002}$

El factor "f" debe calcularse cada vez que se cambie la solución de KIO₃ puesto que este varía si la concentración de KIO₃ cambia.

RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES CUANTITATIVAS DE AZUFRE POR EL

HORNO DE INDUCCION LECO

COMPUESTO:	LECTURA DEL BLANCO	LECTURA DE LA MUESTRA (L)	PESO EN g MUESTRA (g)	CALCULO * DEL % S	% S *	% S *
Na ₂ SO ₄	0.004	0.062	0.0036	22.320	21.40	
		0.066	0.0040	20.088		
		0.061	0.0034	21.72		
		0.049	0.0032	21.46		
		0.054	0.0035	21.47		
Na ₂ SO ₃	0.002	0.063	0.00244	31	31.14	
		0.187	0.0072	31.86		
		0.115	0.00445	31.4876		
		0.095	0.0037	31.16		
		0.121	0.0047	31.395		
(NH ₂) ₂ CS	0.002	0.172	0.00698	30.20	45.57	
		0.064	0.001789	42.97		
		0.145	0.00399	44.44		
		0.086	0.00219	47.56		
		0.080	0.00220	43.96		
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	0.002	0.083	0.01218	46.07	25.16	
		0.134	0.00362	45.22		
		0.086	0.00433	25.02		
		0.063	0.00306	24.71		
		0.072	0.00343	25.30		
	0.057	0.00265	25.73			
	0.117	0.00557	25.60			
	0.0040	0.0040	0.00191	24.6		

CONTINUA TABLA III. 2:

COMPUESTO:	LECT. DEL BLANCO	LECT. MUESTRA (L)	PESO EN g DE LA MUESTRA (g)	CALCULO* DEL % S	% S *	% S *
$(NH_4)_2SO_4$	0.002	0.036	0.00201		22.21	25.53
	0.002	0.084	0.00290		38.055	
	0.002	0.034	0.00138		30.55	
	0.002	0.050	0.00300		20.66	
	0.002	0.031	0.00204		18.84	
	0.002	0.090	0.00488		22.869	
	0.002	0.175	0.01654		13.12	12.373
$C_{7.6}H_{16}O_{6.2}S.H_2O$		0.112	0.01065		13.04	
		0.170	0.01632		12.94	
		0.109	0.09874		8.25	
		0.174	0.01632		13.17	
		0.178	0.016 99		13.72	
		0.086	0.00290		35.917	37.93
		0.034	0.00138		28.753	
NaSCN		0.029	0.00121		29.719	
		0.073	0.00175		50.308	
		0.034	0.00141		28.142	
		0.085	0.00188		54.744	
<u>Muestra:</u>						
Esso Super Racing						
011 SAE-40	0.002	0.036	0.05495		0.832	0.767
		0.043	0.06231			0.855
		0.044	0.06184			0.842
		0.030	0.05010			0.693

CONTINUA TABLA III. 2:

COMPUESTO:	LECT. DEL BLANCO	LECT. DE LA MUESTRA (L)	PESO EN g DE MUESTRA (g)	CALCULO* DEL % S	% S *	% S *
Lubrizerol 40	0.001	0.015	0.0153	1.184	1.1724	
		0.019	0.0214	1.086		
		0.025	0.0266	1.169		
		0.018	0.0187	1.177		
		0.025	0.0253	1.246		
Quaker State SAE-40	0.001	0.019	0.0355	0.6536	0.6715	
		0.021	0.0358	0.7223		
		0.019	0.0362	0.6429		
		0.020	0.0347	0.6707		
		0.018	0.0330	0.666		
Manguera Roja	0.002	0.020	0.01298	1.746	1.61	
		0.021	0.01425	1.5646		
		0.022	0.01585	2.35		
		0.031	0.01529	1.54		
		0.027	0.02010	1.55		
		0.022	0.01600	1.65		
Borrador Rojo	0.002	0.042	0.01844	2.689	2.13	
		0.028	0.01412	2.283		
		0.027	0.01491	2.079		
		0.023	0.01317	1.97		
		0.027	0.01710	2.021		
		1.047	0.03231	2.68		
Manguera Negra	0.002	0.005	0.03564	0.104	0.138	

CONTINUA TABLA III. 2:

COMPUESTO:	LECT. DEL BLANCO	LECT. DE LA MUESTRA (L)	PESO EN g DE LA MUEST. (g)	CALCULO* DEL % S	% S*	% S*
$(NH_4)_2SO_4 \cdot 5H_2O$	0.002	0.095	0.00619	18.63	32.6508	
		0.157	0.00595	32.30		
		0.107	0.00418	31.148		
		0.070	0.00250	33.728		
		0.127	0.00479	32.359		
		0.126	0.00456	33.719		
		0.022	0.00185	13.405	11.752	
		0.048	0.00494	11.547		
		0.057	0.00659	10.35		
		0.037	0.00445	10.46		
		0.037	0.00346	12.54		
		0.075	0.00756	11.97		
	Am A1 #5	0.002	0.028	0.00320	10.75	9.55
		0.040	0.005	9.424		
		0.028	0.00323	9.98		
		0.044	0.00546	9.64		
		0.028	0.00387	8.33		
		0.047	0.00566	9.86		
AmA1 #6	0.002	0.020	0.00127	17.575	13.76	
		0.026	0.00205	14.52		
		0.074	0.00724	12.23		
		0.028	0.00263	12.25		
		0.050	0.00481	12.374		
		0.031	0.00266	13.519		

CONTINUA TABLA III. 2:

LECTURA

COMUESTO: LECT. DEL BLANCO: LECT. DE LA MUESTRA DE LA MUESTRA (Sb) Mg Mg (E) % S* % S*

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.002	0.115	0.00433	30.691	32.6508
	0.002	0.073	0.00306	29.582	
	0.002	0.089	0.00343	32.175	
	0.002	0.063	0.00265	29.48	
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.002	0.134	0.00557	29.83	
	0.002	0.046	0.00272	20.97	19.486
	0.002	0.082	0.00564	18.028	
	0.002	0.034	0.00202	20.87	
K_2SO_4	0.002	0.034	0.00846	19.64	
	0.002	0.063	0.00423	18.468	
	0.002	0.033	0.00216	18.944	
	0.002	0.163	0.0156	22.32	21.340
NaHSO_3	0.002	0.072	0.00463	12.95	
	0.002	0.078	0.00465	20.62	
	0.002	0.183	0.01028	20.8	
	0.002	0.110	0.00653	22.0739	
NaHSO_3	0.002	0.074	0.10411	20.888	
	0.002	0.034	0.00143	29.483	29.97
	0.002	0.096	0.00388	30.62	
	0.002	0.040	0.00166	29.879	
NaHSO_3	0.002	0.125	0.00514	30.156	
	0.002	0.040	0.00164	30.24	
	0.002	0.128	0.00539	29.45	

CONTINUA TABLA III. 2:

COMPUESTO:	LECT. DEL BLANCO:	LECT. DE LA MUESTRA:	LECTURA DE LA MUESTRA (Sb)	Mg	Mg (E)	% S	% S
	0.002		0.077	0.57163	0.163		
	0.002		0.026	0.2550	0.117		
	0.002		0.050	0.2627	0.226		
	0.002		0.073	0.5714	0.154		
	0.002		0.071	0.5613	0.152		
Sal G	0.002		0.034	0.002	19.84	19.35	
	0.002		0.039	0.00247	15.447		
	0.002		0.061	0.00373	19.28		
	0.002		0.052	0.00302	16.6219		
	0.002		0.041	0.00242	19.983		
	0.002		0.042	0.00271	18.302		
Acido It.	0.002		0.031	0.10206	17.46	19.615	
	0.002		0.047	0.00242	23.05		
	0.002		0.079	0.00525	78.19		
	0.002		0.062	0.00283	26.29		
	0.002		0.082	0.00538	18.44		
	0.002		0.041	0.00231	20.935		
Aminotiazbole	0.002		0.032	0.00193	19.27	25.194	
	0.002		0.084	0.00295	34.467		
	0.002		0.060	0.002	35.96		
	0.002		0.105	0.00368	34.7		
	0.002		0.075	0.00297	30.48		
	0.002		0.067	0.00226	35.66		

CONTINUA TABLA III. 2:

COMPUESTO: LECT. DEL BLANCO LECT. DE LA MUESTRA LECT. DE LA MUESTRA (Sb) Mg Mg (E) % S* % S*

COMPUESTO:	LECT. DEL BLANCO	LECT. DE LA MUESTRA	LECT. DE LA MUESTRA (Sb)	Mg	Mg (E)	% S*	% S*
Esso Motor Oil SAE-30	0.0346	0.0586	0.683	0.552	0.545		
	0.041	0.06613	0.862	0.526			
	0.025	0.05164	0.552	0.539			
	0.024	0.05185	0.526	0.563			
	0.023	0.04827	0.539	0.707			
	0.028	0.05728	0.563	0.707			
	0.028	0.04560	0.707	0.604			
	0.025	0.04721	0.604				
	0.039	0.04946	0.728	0.68			
	0.040	0.06907	0.682				
Mobil Special 2 DW-40	0.040	0.06678	0.706	0.634			
	0.039	0.00704	0.634	0.671			
	0.037	0.06468	0.671	0.055			
	0.033	0.05870	0.055				
	0.043	0.05418	0.938	0.925			
	0.046	0.06057	0.9				
	0.051	0.06152	0.99				
	0.043	0.05715	0.89				
	0.045	0.05870	0.908				
	0.045						
Esso Super Racing Oil SAE-30	0.002						

CONTINUA TABLA III. 2:

COMPUESTO:	LECT. DEL BLANCO	LECT. DE LA MUESTRA	LECT. MUESTRA (Sb)	Mg	Mg (E)	% S*	% S*
Mobil Heavy Duty							
SAE-40	0.002	0.057	0.06297	1.083	1.12		
		0.058	0.06089	1.14			
		0.064	0.06551	1.17			
		0.067	0.0691	1.17			
		0.060	0.0652	1.103			
		0.055	0.0631	1.04			
Esso Motor Oil							
SAE-40	0.002	0.048	0.06340	0.899	0.865		
		0.048	0.06585	0.866			
		0.045	0.06120	0.871			
		0.050	0.0667	0.892			
		0.041	0.0596	0.811			
		0.047	0.0656	0.851			
Mobil Heavy Duty							
SAE-30	0.002	0.044	0.06232	0.836	0.796		
		0.035	0.05648	0.725			
		0.042	0.06130	0.809			
		0.034	0.05641	0.709			
		0.050	0.0679	0.877			
		0.043	0.06135	0.828			
Diesel FFCC	0.001	0.040	0.0284	1.775	1.779		1.2936
		0.045	0.0319	1.780			
		0.043	0.0306	1.780			
		0.039	0.0276	1.782			
		0.041	0.0295	1.781			

CONTINUA TABLA III.2:

* % S = $\frac{P(L)}{P}$

% S = Porcentaje de Azufre promedio

LB = Lectura del blanco

LM = Lectura de la muestra

Mg = Peso en gramo de la muestra

TABLA III. 3:

ESTADISTICA DE LOS RESULTADOS DEL CONTENIDO PORCENTUAL DE AZUFRE
OBTENIDOS POR EL HORNO DE INDUCCION LECO.

COMPUESTO:	% S	S ²	S	E
Na ₂ SO ₃	31.142	0.3857	0.621	0.2775
Na ₂ SO ₄	21.416	0.6694	0.818	0.3659
(NH ₂) ₂ CS	45.47	4.12	2.03	0.8289
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	32.6508	1.192	1.091	0.488
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	25.16	0.2183	0.467	0.1907
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·5H ₂ O	19.486	1.519	1.23	0.503
K ₂ SO ₄	21.34	0.627	0.792	0.354
NaHSO ₃	29.97	0.209	0.4573	0.186
C ₇ H ₆ O ₆ ·S·2H ₂ O	13.198	0.0927	0.3044	0.136
K ₂ S ₂ O ₈	19.64	0.5799	0.761	0.3405
NaSCN	37.93	137.48	11.72	4.786
Manguera Roja	1.61	7.66	0.875	0.0391
Borrador Rojo	2.285	0.1067	0.3267	0.1334
SaI G	19.26	0.496	0.704	0.3522
Acido H	20.727	11.745	3.427	1.399

CONTINUA TABLA III.3:

MUESTRA:	% S	S ²	S	E
Aminotiazole	34.25	4.84	2.20	0.984
Sal Shaeffers	11.37	0.907	0.9524	0.425
Am A1 # 5	9.55	0.4137	0.643	0.262
Am A1 # 6	12.9986	0.995	0.9978	0.446
Manguera Negra	0.1526	1.825	0.0427	0.0174
Esso Super Racing				
Oil SAE-40	0.7836	6.65	0.0815	0.03329
Esso Motor Oil				
SAE-30	0.5568	8.886	0.0298	0.1333
Mobil Special 2				
DM-40	0.6486	3.711	0.0609	0.0272
Esso Super Racing				
SAE-30	0.9252	1.632	0.0404	0.01807
Mobil Heavy Duty				
SAE-40	1.1176	2.685	0.0518	0.02115
Esso Motor Oil SAE-40	0.865	1.0068	0.0317	0.0129
Mobil Heavy Duty				
SAE-30	0.797	4.39	0.066	0.02705
Diesel FF CC	1.7796	7.3014	2.702	1.2084

CONTINUA TABLA III. 3:

MUESTRA:	% S	S ²	S	E
Lubrizol 40	1.1724	3.262	0.057	0.02554
Quaker State SAE 40	0.6715	9.2057	0.0303	0.0135

% S = % de azufre promedio

S² = Varianza

S = Desviación estandar

E = Error estándar

TABLA III. 4:

GRADO DE CONVERSION DE AZUFRE EN XANTATOS POR EL HORNO DE INDUCCION LECO.

Xantato Eftílico de	Pureza	% S Método. Iodimétrico.	% S Horno de Inducción	% S de acuerdo-
Potasio $C_3H_5OS_2K$	99.7	19.367	19.423	19.50
Xantato n-butílico de Potasio C_5HgOS_2K	99.89	17.932	18.00	18.05

TABLA III. 5:

DETERMINACIONES CUANTITATIVAS DE AZUFRE POR EL HORNO DE INDUCCION LECO Y LA ADAPTACION
DE UNA TRAMPA DE ANTIMONIO.

MUESTRA	LECTURA DEL BLANCO	LECTURA DE LA MUESTRA	LECTURA DE LA MUESTRA (Sb)	Mg	Mg(E)	% S *	% S
Na ₂ SO ₄	0.004	0.062		0.0036		22.320	21.40
		0.066		0.0040		20.088	
		0.061		0.0034		21.72	
		0.049		0.0032		21.46	
		0.054		0.0035		21.47	
Na ₂ SO ₄ + NaCl	0.004	0.0705		0.0055	0.0013	18.733	18.879
		0.098		0.0062	0.0011	20.480	
		0.088		0.0061	0.0012	18.102	
		0.0735		0.0051	0.0014	18.677	
		0.085		0.0060	0.0014	18.367	
Na ₂ SO ₄ + NaBr	0.004	0.048		0.0031	0.0004	18.813	15.124
		0.038		0.0034	0.0012	14.175	
		0.039		0.0032	0.0007	14.138	
		0.04		0.0035	0.0010	13.701	

CONTINUA TABLA III. 5:

MUESTRA:	LECTURA DEL BLANCO:	LECT. DE LA MUESTRA:	LECT. MUESTRA (Sb)	Mg	Mg(E)	% S*	% S
	0.004	0.05		0.0042	0.0012	14.503	
		0.047		0.0037	0.0013	15.412	
Na_2SO_4	0.004		0.0555	0.0031		21.948	21.26
			0.081	0.005		20.21	
			0.087	0.005		21.773	
			0.065	0.0038		21.14	
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	0.004		0.113	0.0067	0.0009	21.080	21.34
			0.064	0.0036	0.0008	21.600	
			0.080	0.0036	0.0010	21.41	
			0.051	0.0033	0.0011	21.6	
			0.069	0.0045	0.0008	21.024	
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaBr}$	0.004		0.077	0.0045	0.0011	21.024	21.24
			0.093	0.0052	0.0007	22.18	
			0.099	0.0061	0.0012	20.18	
			0.080	0.0046	0.0016	21.14	
			0.085	0.0049	0.0012	21.423	

TABLA III. 5:

MUESTRA:	LECT. DEL BLANCO	LECT. DE LA MUESTRA	LECT. MUESTRA (Sb)	Mg	Mg(E)	% S*	% S
K ₂ SO ₄	0.002	0.163		0.00143		22.32	21.340
		0.072		0.00388		12.95	
		0.078		0.00166		20.62	
		0.183		0.00314		20.8	
		0.110		0.00164		22.0739	
K ₂ SO ₄ + NaCl		0.074		0.00539		20.888	
	0.004	0.068		0.0050	0.0018	16.58	18.416
		0.052		0.0035	0.0016	17.775	
		0.062		0.0040	0.0015	18.792	
		0.065		0.0041	0.0013	18.385	
K ₂ SO ₄ + NaBr		0.073		0.0051	0.0010	18.55	
	0.004	0.022		0.0030	0.0013	9.504	13.0936
		0.032		0.0039	0.0009	10.634	
		0.040		0.0033	0.0005	16.2	
		0.039		0.0031	0.0009	14.63	
K ₂ SO ₄		0.051		0.0042	0.0011	14.50	
	0.004		0.079	0.046		21.412	21.29
			0.06	0.0035		21.10	
			0.059	0.0033		21.99	
		0.069	0.0042		20.67		

CONTINUA TABLA III. 5:

MUESTRA:	LECT. DEL BLANCO	LECT. DE LA MUESTRA	LECT. DE MUESTRA (Sb)	Mg	Mg(E)	% S*	% S
K ₂ SO ₄ + NaCl	0.004	0.061	0.0035	0.0012	21.10		
		0.055	0.0025	0.0018	21.106		
		0.058	0.0031	0.0010	21.32		
		0.071	0.0039	0.0007	22.26		
		0.068	0.0040	0.0013	20.736		
K ₂ SO ₄ + NaBr		0.057	0.0033	0.001	21.107		21.2694
		0.056	0.0032	0.0011	21.01		
		0.105	0.0070	0.0020	21.1125		
		0.061	0.0036	0.0008	21.96		
		0.065	0.0040	0.0014	21.06		

$$* \% S = \frac{f(L)}{g}$$

% \bar{S} = Porcentaje Azufre promedio

LB = Lectura del blanco

LM = Lectura de la muestra

mg = Peso de la muestra en gramos

LM (Sb) = Lectura de la muestra en presencia de la trampa de Antimonio

Mg (E) = Peso en gramos del compuesto agregado

TABLA III. 6:

ANALISIS DE AZUFRE EN ACEITES LUBRICANTES POR EL HORNO DE INDUCCION
CON LA TRAMPA DE ANTIMONIO

MUESTRA:	LECTURA EN BLANCO	LECTURA DE LA MUESTRA	LECTURA DE LA MUESTRA (Sb)	Mg	% S	% S
Esso Super Racing						
011 SAE-40	0.002	0.036		0.05495	0.767	0.832
		0.043		0.06184	0.855	
		0.044		0.06184	0.842	
		0.030		0.05010	0.693	
		0.034		0.05806	0.683	
		0.041		0.06613	0.0862	
			0.039	0.05213	0.8801	0.8032
			0.043	0.065	0.782	
			0.033	0.05065	0.758	
			0.041	0.061	0.792	
Esso Motor						
011 SAE-30	0.002	0.025		0.05164	0.552	0.545
		0.024		0.05185	0.526	
		0.023		0.04827	0.539	

CONTINUA TABLA III. 6:

MUESTRA:	LECT. EN BLANCO:	LECT. DE LA MUESTRA:	LECT. DE LA MUESTRA (Sb)	Mg	% S	% S
	0.008			0.05728	0.563	
	0.028			0.04560	0.707	
	0.025			0.04721	0.604	
		0.028		0.0436	0.739	0.5653
		0.026		0.052	0.572	
		0.031		0.065	0.572	
		0.023		0.049	0.5314	
		0.045		0.091	0.5859	
Esso Motor Oil						
SAE-40	0.02	0.048		0.06340	0.899	0.865
		0.048		0.06585	0.866	
		0.045		0.06120	0.871	
		0.050		0.0667	0.892	
		0.041		0.0596	0.811	
		0.047		0.0656	0.851	
			0.047	0.0615	0.9073	
			0.048	0.064	0.89	
			0.047	0.063	0.885	
			0.040	0.058	0.812	

CONTINUA TABLA III. 6:

MUESTRA:	LECT. EN BLANCO	LECT. DE LA MUESTRA	LECT. DE LA MUESTRA (Sb)	Mg	% S	% S
Mobil Heavy Duty SAE-30	0.002	0.044		0.06232	0.836	0.796
		0.035		0.05648	0.725	
		0.042		0.06130	0.809	
		0.034		0.05641	0.709	
		0.050		0.0679	0.877	
		0.043		0.06135	0.828	
			0.047	0.069	0.8086	
			0.045	0.067	0.7958	
			0.051	0.075	0.810	
			0.047	0.071	0.7859	
Diesel FF CC	0.001	0.040		0.0284	1.775	1.779
		0.045		0.0319	1.780	
		0.043		0.0306	1.780	
		0.039		0.0176	1.782	
		0.041		0.0295	1.781	
			0.046	0.034	1.712	1.753
			0.044	0.032	1.738	
			0.054	0.038	1.804	
			0.050	0.036	1.76	

CONTINUA TABLA III. 6:

MUESTRA:	LECT. EN BLANCO	LECT. DE LA MUESTRA	LECT. MUESTRA (Sb)	Mg	% S	% S
Mobil Special						
2 DW-40	0.002	0.039		0.04946	0.928	0.68
		0.040		0.06907	0.682	
		0.040		0.06678	0.706	
		0.039		0.06704	0.634	
		0.037		0.06468	0.671	
		0.033		0.05870	0.055	
			0.045	0.07	0.7617	0.6593
			0.037	0.071	0.6112	
			0.040	0.072	0.65	
			0.034	0.060	0.6613	
			0.043	0.083	0.6125	
Mobil Heavy Duty						
Oil SAE-40	0.002	0.057		0.06297	1.083	1.12
		0.058		0.06089	1.14	
		0.064		0.06551	1.17	
		0.067		0.0691	1.17	
		0.060		0.0652	1.103	
		0.055		0.0631	1.04	

CONTINUA TABLA III. 6:

MUESTRA:	LECT. EN BLANCO	LECT. DE LA MUESTRA	LECT. DE LA MUESTRA (Sb)	Mg	% S	% S
			0.061	0.061	1.19	1.15
			0.067	0.068	1.18	
			0.062	0.065	1.14	
			0.057	0.062	1.10	
Esso Super Racing						
Oil SAE-30	0.002	U.043		0.05418	0.938	0.925
		0.046		0.06057	0.9	
		0.051		0.06152	0.99	
		0.043		0.05715	0.89	
		0.045		0.05870	0.908	
			0.053	0.0605	0.992	0.9497
			0.057	0.072	0.947	
			0.049	0.063	0.925	
			0.048	0.061	0.935	
Lubrizol 40	0.001	0.015		0.0153	1.184	1.1724
		0.019		0.0214	1.086	
		0.025		0.0266	1.169	
		0.018		0.0187	1.177	
		0.025		0.0253	1.246	
	0.002		0.016	0.0158	1.252	1.18

CONTINUA TABLA III. 6:

MUESTRA:	LECTURA EN BLANCO:	LECT. DE LA MUESTRA	LECT. MUESTRA (Sb)	Mg	% S	% S
	0.001		0.029	0.031	1.16	
			0.018	0.0178	1.23	
			0.019	0.0216	1.078	
Quaker State						
SAE-40	0.001	0.019		0.0355	0.6556	0.6715
		0.021		0.0358	0.7223	
		0.019		0.0362	0.6429	
		0.020		0.0347	0.6707	
		0.018		0.330	0.666	
	0.001		0.026	0.046	0.703	0.6784
			0.032	0.061	0.6574	
			0.029	0.055	0.6585	
			0.037	0.067	0.695	

' % S = Porcentaje de Azufre promedio

LB = Lectura del blanco

LM = Lectura de la muestra

LM = Lectura de la muestra en presencia de Antimonio

Mg = Peso en gramos de la muestra

C A P I T U L O I V :

**ANALISIS DE AZUFRE, HALUROS, NITROGENO Y FASES
CRISTALINAS PRESENTES EN DIVERSOS MATERIALES,
REALIZADOS POR VARIOS METODOS**

CAPITULO IV.

ANALISIS DE AZUFRE, HALUROS, NITROGENO Y FASES CRISTALINAS PRESENTES EN DIVERSOS MATERIALES REALIZADOS POR VARIOS METODOS.

INTRODUCCION:

Con el objeto de comparar la eficiencia de la técnica del Horno de Inducción con Titulador Automático Leco, en las determinaciones cuantitativas de azufre se probaron otras técnicas analíticas. Las técnicas utilizadas fueron Gravimetría y una Bomba Calorimétrica, la Bomba Parr.

Cuando los materiales analizados por el Horno de Inducción Leco contienen además de azufre, cloruros, vanadio y/o nitrógeno, los resultados de los análisis de azufre no son confiables puesto que estos elementos químicos interfieren en los análisis. Se utilizó la técnica volumétrica argentométrica (Método de Mohr), para el análisis de cloruros, para el análisis de vanadio se apoyó en la técnica de Absorción Atómica y para determinar la presencia de nitrógeno se utilizó la técnica de Kjeldahl Modificado.

Para la confirmación de las fases cristalinas presentes en los reactivos y materiales cristalinos utilizados en la mayoría de los análisis se obtuvieron los patrones de difracción de Rayos X en polvos.

DICUSION Y RESULTADOS:

Los compuestos químicamente puros Na_2SO_4 y K_2SO_4 fueron analizados por

2

Gravimetría para determinar cuantitativamente el contenido de azufre. Se colocó una cantidad exactamente pesada, 0.5 g, de cada uno de los compuestos, en forma separada se disolvieron en agua destilada y se les agregó una cantidad en exceso de cloruro de bario al 1% libre de carbonatos, con esto se logró precipitar cuantitativamente a los sulfatos como sulfato de bario con un tamaño de partícula pequeño. Para lograr un precipitado de tamaño de partícula mayor se realiza una digestión en caliente por espacio de dos horas. Una vez hecho esto, se filtra y se lava el precipitado de sulfato de bario para posteriormente colocarlos en crisoles de porcelana previamente tarados, se llevó a cenizas el papel filtro con un mechero y se calcina en una mufla a 500°C por quince minutos, se pesa y se calcula el porcentaje del azufre como sulfato y al relacionarlo con el factor gravimétrico adecuado se obtiene el porcentaje de azufre como sulfuro. Los resultados obtenidos por este método se encuentran en la Tabla IV.1. En ella también se incluyen los resultados obtenidos para estos compuestos por el método del Horno de Inducción Leco. Como se puede observar hay una gran congruencia en los porcentajes de azufre determinados, sin embargo mediante el Método Gravimétrico lleva bastante tiempo, aproximadamente de 2 a 6 horas y necesitan los materiales a analizar un tratamiento previo mientras que por el Horno de Inducción solo lleva de 7 a 10 minutos y no necesita la muestra ningún tratamiento previo.

Se utilizó una bomba calorimétrica, Bomba Parr también para el análisis cuantitativo de azufre en varios lubricantes, Mobil Heavy Duty SAE-40, Mobil Heavy Duty SAE-30, Diesel FF CC y Lubrizol 40.

Se colocó una cantidad exactamente pesada, 1 g, de cada tipo de lubricante en una cápsula de metal. En ella se lleva a cabo la combustión de la muestra en presencia de oxígeno el cual es inyectado a alta presión, en la cápsula se encuentran insertados un par de electrodos de cobre utilizados para iniciar la combustión. La bomba es sumergida en una cubeta que contiene agua y que se utiliza para absorber el calor emitido por la combustión de la muestra. Una vez listo el sistema de la bomba se procedió a la combustión de cada una de las muestras -- aplicando corriente eléctrica. El azufre contenido en la muestra es -- convertido a ácido sulfúrico y/o ácido sulfuroso; el ácido sulfuroso se oxida a sulfúrico agregándole agua de bromo. Los iones sulfato presentes en el ácido sulfúrico son precipitados con cloruro de bario a sulfato de bario, se calcinaron en una mufla a 500°C y se les determinó el contenido de azufre como sulfatos, posteriormente se les relaciona con el factor gravimétrico adecuado para obtener el porcentaje de azufre como sulfuro. Los resultados obtenidos por este método se encuentran en la Tabla IV.2 y se comparan con los obtenidos por el método del Horno de Inducción. De nuevo se puede observar una gran congruencia entre ellos. Sin embargo, de nuevo el factor tiempo, es la gran diferencia entre los dos métodos. Por el Método de la Bomba Parr toma entre 3 y 6 horas y por el Horno de Inducción como anteriormente se menciona de 7 a 10 minutos.

La presencia de cloro, nitrógeno y vanadio son interferencia en las determinaciones de azufre. Se estudiaron algunos lubricantes, Lubrizol 40, Diesel FF CC y Quaker State SAE-40, a los que se les cuantifico el contenido de azufre por el método del Horno de Inducción; con -

la finalidad de determinar cual y cuantitativamente cloro, nitrógeno y vanadio. Para determinar las impurezas de cloro y vanadio se llevó a cenizas las muestras y posteriormente se les calcinó en una mufla a 900°C. Estas cenizas se disolvieron en agua regia. El vanadio se analizó por Absorción Atómica pero no se detectó su presencia. La sensibilidad del aparato es de 0,03 ppm por lo que se concluyó que si está presente es en menos de esa cantidad lo cual no es una interferencia. Por otro lado, las cenizas disueltas en agua regia se analizaron por el Método de Mohr para determinar el contenido de iones cloruro, Se valoró con una solución estandar de nitrato de plata, usando cromato de potasio para la reacción indicadora y bicarbonato de sodio para tener el pH adecuado, entre 6 y 10. No se obtuvieron resultados positivos de la presencia de cloruros.

El Método de Kjeldahl Modificado {12} se emplea para determinar el nitrógeno presente en lubricantes, entre 0.03 a 0.10% en peso y en aceites comestibles entre 0.015 y 2.0% en peso. Este método se utilizó para analizar nitrógeno en varios lubricantes, Lubrizol 40, Diesel FF CC y Quaker State SAE-40. Las muestras se digirieron en una mezcla de ácido sulfúrico, sulfato de potasio, óxido de mercurio (II) y sulfato de cobre (II). Después de la digestión y eliminado el mercurio como sulfuro, se alcalinizó la solución en hidróxido de sodio al 25%. Se llevó a cabo una destilación de la solución produciéndose amoníaco el cual es recogido en una solución de ácido bórico (40 g/L) y el ión amonio producido es titulado con un estándar de ácido sulfúrico 0.1 N usando metil púrpura como indicador. Se encontró que el contenido de nitrógeno fue menor de 0.1% como lo muestra la Tabla IV.3

Finalmente, mencionaré que a la mayoría de los compuestos cristalinos a los que se les determinó el contenido de azufre, así como a los reactivos (cristalinos) utilizados durante el desarrollo de este trabajo se les corrió un patrón de Rayos X en polvos para observar las fases cristalinas presentes y determinar si solo contenían en la fase sólida la fase que se requería.

Para correr los patrones de polvos, se utilizó una cámara Hagg Guinier con radiación CuK. Para medir las distancias interesaciales de las reflexiones observadas se auxilió con un medidor de distancias cristalográficas Stoe. Las intensidades solo son estimaciones visuales, relacionadas con el grado de ennegrecimiento de las películas. Algunos patrones de estos compuestos son reportados en las Tablas IV 4 a IV 10. En ellas se puede observar también los valores de las distancias reportadas en el JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [21] para la comparación correspondiente. Se concluyó a partir de la congruencia entre los valores "d" e intensidades, compuestos cristalinos y reactivos utilizados en este estudio eran puros, es decir, no se observó ninguna otra fase en el estado sólido. Cabe mencionar que solo se presentan algunos de los patrones, sin embargo se obtuvieron en la mayoría de los compuestos usados; y todos los resultados fueron similares, es decir eran fases puras.

TABLA IV. 1:

COMPARACION DE LAS DETERMINACIONES CUANTITATIVAS DE AZUFRE
POR LOS METODOS: GRAVIMETRICO Y HORNO DE INDUCCION LECO.

Muestra	Gravimétricamente % S	Horno de Inducción % S
Na_2SO_4	21.43	21.40
K_2SO_4	21.51	21.311

TABLA IV. 2:

COMPARACION DE LAS DETERMINACIONES CUANTITATIVAS DE AZUFRE POR LOS METODOS:
BOMBA PARR Y HORNO DE INDUCCION LECO.

Muestra	% S Bomba Parr	% S Horno de Inducción Leco
Movil Heavy Duty SAE-40	1.124	1.12
Movil Heavy Duty SAE-30	0.748	0.796
Diesel- FF CC	1.779	1.779
Lubrizol 40	1.1598	1.172

TABLA IV. 3:

ANALISIS DE NITROGENO POR EL METODO KJELDAHL MODIFICADO.

MUESTRA:	% N
Diesel FF CC	0.0679
Lubrizol	0.0562
Quaker State SAE-40	0.0492

TABLA IV. 4:

DATOS DE RAYOS X PARA Na_2SO_4

V_{obs}	I_{obs}	V_{rep}	I_{rep}
4.629	media fuerte	4.66	73
3.852	débil	3.84	18
3.191	media	3.178	51
3.092	media	3.025	42
2.294	muy fuerte	2.783	100
2.656	media	2.646	48
2.352	muy débil		
2.665	débil		
1.925	muy débil		
1.901	muy débil	1.914	4
1.872	fuerte	1.864	31
1.849	débil	1.841	6
1.808	débil		
1.687	débil	1.682	12
1.669	débil	1.662	8
1.611	débil	1.605	5
1.560	media	1.553	10
1.502	media	1.512	2
1.434	muy débil	1.429	5
1.327	muy débil	1.324	3
1.299	débil	1.297	6
1.285	débil	1.279	5

TABLA IV. 5:

DATOS DE RAYOS X PARA $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

V_{obs}	I_{obs}	d_{rep}	I_{rep}
5.354	media	5.341	16
5.263	media-fuerte	5.22	30
4.428	fuerte	4.39	65
4.366	muy fuerte	4.33	100
3.919	fuerte	3.90	35
3.166	media	3.14	30
3.147	media	3.12	25
3.074	fuerte	3.06	55
3.021	media	2.998	25
2.733	muy débil		
2.682	débil		
2.626	muy débil	2.611	8
2.539	débil	2.521	10
2.338	media	3.322	19
2.212	débil		
2.185	débil	2.196	10
2.110	muy débil		
1.987	muy débil	1.973	6
1.952	muy débil	1.945	6
1.791	muy débil		

TABLA IV. 6:

DATOS DE RAYOS X PARA K_2SO_4

d_{obs}	I_{obs}	d_{rep}	I_{rep}
4.156	media	4.160	23
3.769	débil	3.743	18
3.016	fuerte	3.001	77
2.917	muy fuerte	2.903	100
2.901	media-fuerte	2.886	53
2.432	débil	2.422	25
2.386	muy débil	2.386	13
2.242	muy débil		
2.218	muy débil		
2.091	débil	2.089	25
1.674	muy débil	1.679	5

TABLA IV. 7:

DATOS DE RAYOS X PARA K_2SO_4

d_{obs}	I_{obs}	d_{rep}	I_{rep}
4.915	débil	5.09	18
4.854	media		
3.716	fuerte	3.74	25
3.455	fuerte	2.43	35
3.277	fuerte	3.25	30
3.243	muy fuerte	3.22	100
3.044	débil	3.02	6
2.747	débil	2.746	6
2.643	muy débil	2.644	4
2.559	muy débil	2.559	4
2.477	débil	2.477	10
2.429	muy débil	2.428	4
2.107	muy débil	2.102	1
1.982	muy débil	1.980	4
1.930	muy débil		
1.884	muy débil	1.885	4
1.806	muy débil	1.807	4
1.620	muy débil	1.618	4

TABLA IV. 8:

DATOS DE RAYOS X PARA Na_2SO_3

d_{obs}	I_{obs}	d_{rep}	I_{rep}
4.758	muy débil	4.73	5
3.769	fuerte	3.75	60
3.092	media	3.078	55
3.742	fuerte	2.728	78
2.511	débil		
2.376	muy débil	2.364	4
2.248	débil		
1.884	media-fuerte	1.876	34
1.795	muy débil	1.788	3
1.581	débil	1.576	12
1.553	media	1.546	16
1.471	débil	1.465	15
1.370	media	1.365	6
1.297	muy débil	1.291	8
1.288	muy débil	1.283	2
2.213	débil	1.207	11

TABLA IV. 9:

DATOS DE RAYOS X PARA NH_4NO_3

d_{obs}	i_{obs}	d_{rep}	I_{rep}
4.946	media	4.95	15
3.890	media		
3.093	fuerte	3.08	100
2.880	débil	2.879	10
2.733	media	2.722	75
2.488	débil	2.485	10
2.393	débil	2.38	8
2.267	media	2.26	45
2.251	media		
2.397	muy débil		
1.98	muy débil	1.978	4
1.791	muy débil	1.786	4
1.736	muy débil	1.73	4
1.638	muy débil	1.631	6
1.585	muy débil	1.578	6
1.575	muy débil		
1.516	muy débil	1.513	2
1.497	muy débil	1.492	2
1.470	muy débil	1.464	2
1.371	débil	1.38	2
1.342	muy débil		
1.326	muy débil		

TABLA IV. 9:

DATOS DE RAYOS X PARA NaNO_2

d_{obs}	I_{obs}	d_{rep}	I_{rep}
3.004	media	3.006	30
2.976	muy fuerte	2.976	100
2.740	fuerte	2.789	55
2.695	débil	2.695	6
2.033	fuerte	2.035	35
2.008	fuerte	2.007	30
1.938	media	1.938	14
1.787	débil	1.784	14
1.758	muy débil	1.757	4
1.711	débil	1.710	8
1.652	muy débil	1.650	4
1.506	débil	1.504	8
1.409	débil	1.406	6
1.394	débil	1.391	6
1.351	muy débil	1.348	2
1.316	muy débil	1.313	6
1.296	muy débil	1.292	2
1.266	muy débil	1.263	2
1.241	muy débil	1.238	6
1.237	muy débil	1.236	4
1.216	muy débil	1.213	2

CAPITULO V:

CONCLUSIONES:

CONCLUSIONES:

Es una satisfacción para el autor de esta tésis haber trabajado en este proyecto, ya que de un aparato que se encontraba abandonado, un Horno de Inducción Leco con Titulador Automático 532-000, y haberlo comparado con otras técnicas y/o métodos de análisis cuantitativo de azufre se puede finalmente concluir que este Horno de Inducción con Titulador Automático resultó ser la mejor técnica, entre las estudiadas, para las determinaciones cuantitativas de azufre, aún cuando en todas las técnicas se obtuvieron resultados precisos y reproducibles. A continuación mencionaremos algunas de las ventajas en usar este Horno para el análisis de azufre: a) La muestra no necesita tratamiento previo al análisis, solo se pesa directamente con óxido de magnesio y se agregan aceleradores de la combustión Fe y Sn y se procede al análisis. b) Es posible -- analizar una cantidad muy diversa de compuestos y materiales como por ejemplo: Lubricantes, grasas, colorantes, vidrio, minerales, leña, cemento, plásticos, etc. c) Se puede comprobar la pureza de algunos compuestos en base al contenido de azufre d) Los resultados obtenidos cumplen con los requisitos de la ASTM { 6 } y en algunos casos hasta los supera, e) Una de las ventajas de mayor peso es que el tiempo que se lleva el realizar un análisis cuantitativo de azufre es bastante corto, de 7 a 10 minutos comparado con las otras técnicas estudiadas Gravimetría y Bomba Parr a las cuales les toma más de 4 horas cada análisis, d) El mante-

--nimiento del equipo ha resultado no ser costoso, así como también el gasto en los reactivos utilizados ha sido bajo.

Por otro lado el Horno de Inducción Leco también tiene ciertas limitantes que también mencionaremos: a) Cuando la muestra a analizar contiene cloruros ó bromuros en un porcentaje superior al 1% representa una interferencia en las mediciones puesto que ellos actúan de la misma forma que el KIO_3 que se agrega en el vaso de titulación. Sin embargo, se encontró en el presente trabajo que era posible atraparlos en una trampa de antimonio que se colocó en la salida de los gases en el Horno de Inducción, b) Los compuestos de nitrógeno, del tipo nitrato y nitrito presentes arriba de 0.1% también son interferencia, así como los compuestos de vanadio arriba de 1%. Para el análisis de estos elementos se utilizaron otras técnicas: Absorción Atómica (para el vanadio), Kjeldahl Modificado (para el nitrógeno). El nitrógeno cuando está presente como ión antimonio no es interferencia. Por otro lado, en la literatura se reporta que es posible atrapar los compuestos de nitrógeno con una trampa de cobre [14]. No se intentó esto pues no se cuenta con esta trampa en nuestra Institución.

Se estudió además la posible interferencia de los compuestos que contenían fósforo, siendo el resultado negativo.

Finalmente es importante señalar que gracias a el trabajo realizado para esta tésis, actualmente en la Facultad de Ciencias Químicas en el departamento de Servicios Profesionales se utiliza el Horno-

de Inducción con Titulador Automático Leco para realizar análisis de azufre en hidrocarburos y ciertos minerales. En tiempos pasados, cuando no se tenía funcionando el Horno de Inducción, estos análisis se enviaban fuera de la Institución y se llevaban a cabo por combustión con la Bomba Parr ó por métodos tradicionales. Como se mencionó anteriormente, estos métodos tienen la gran desventaja de que llevan varias horas el análisis de cada muestra. Mientras que por el Horno de Inducción toma solo unos minutos cada análisis, ahorrándose varias -- horas-hombre en ellos.

APENDICE I:

DETERMINACION DE AZUFRE POR EL HORNO DE INDUCCION LECO.

APENDICE I:

DETERMINACION DE AZUFRE POR EL HORNO DE INDUCCION LECO.

En el Horno de Inducción pueden ser analizados carbono y azufre que estén presentes en: Productos de petróleo incluyendo aceites lubricantes y aditivos concentrados, vidrio, hules, gomas, pigmentos, -- etc. El método es aplicable a muestras con punto de ebullición arriba de 350°F (177°C) y que contenga una cantidad de azufre no menor al 0.02%. Este método se basa en la combustión de la muestra y se determina el contenido de azufre en base al método volumétrico con un titulador automático.

Los principales componentes del Horno Leco se pueden apreciar en las Figuras 1-3.

MONTAJE DEL HORNO "LECO" 521 CON TITULADOR AUTOMATICO

Los tituladores, Figura 1(c) normalmente ya vienen armados pero los frascos de las soluciones deben ensamblarse como también la tubería que va al drenaje y toda la unidad conectarse al Horno de Inducción, Figura 2 y a la toma de la corriente eléctrica. Primero deberá colocarse el titulador en el laboratorio en una posición que deberá usarse siempre.

Se coloca una solución de yodato de potasio (0.44 g/L) y ácido clorhídrico en frascos separados. Se ensambla un frasco para el almidón ; Figura 3 (b). El almidón es preparado previamente al 1% P/V

en KI al 3%. Los frascos de las soluciones de $KIO_3 + HCl$ son conectadas por medio de tubería de plástico al titulador automático. Se adapta una manguera de plástico al vaso de titulación para un drenaje adecuado. Para las conexiones del Horno de Inducción se usa tubería de vidrio y se engrasa todas las uniones libres haciendo las conexiones con tubería de plástico, Figura 1.

Las soluciones de HCl y KIO_3 son agregadas de sus respectivos recipientes por un botón de mando de operación múltiple y por una perilla de hule de aspiración y bombeo. El botón de mando tiene dos posiciones, una hacia arriba y otra hacia abajo oprimiendo el botón, la de arriba es para introducir la solución de HCl al vaso de titulación y la de presión hacia abajo para agregar el KIO_3 a la bureta hasta el cero en ambos casos utilizando la perilla.

La solución de almidón se agrega por separado al frasco de titulación, cada vez se agrega una cantidad igual y medida en el recipiente de vidrio graduado que trae adaptado el frasco de polietileno que contiene la solución de almidón. Esto se hará cada vez que se vaya a titular.

En el Horno de Inducción "Leco", fácilmente se alcanzan temperaturas de $3000^{\circ}F$ con una adecuada combinación de factores. Entre ellos el control de la cantidad de muestra, tipo y cantidades de aceleradores y una buena selección de los crisoles.

Para la combustión se utiliza un tubo de cuarzo, Figura 4, que va unido a un codo, en la parte superior, Figura 2. Es conveniente --

colocar un tapón de fibra de vidrio en la union del codo como filtro. La conexión de aquí al vaso de titulación deberá ser de tubería de vidrio, cubierta con tubería de hule.

Todos los crisoles Leco deben estar libres de carbón y azufre y - pueden ser usados en todo tipo de combustiones excepto en ciertas circunstancias especiales o críticas. Los crisoles de arcilla con tapas porosas son los más recomendados. La selección del tamaño -- del crisol deberá ser a elección del químico. Los crisoles solo se usan una vez y éstos arriba de los 3000°F pueden agrietarse. Si se usan más de una vez puede fundirse la escoria ó los restos que quedan en ocasiones anteriores y fluir hacia el tubo de combustión. - Para tiempos prolongados de combustión se utilizan otro tipo de -- crisoles.

La concentración de KIO_3 es 0.44 g/L.. El contenido de éste en la bureta se lee directamente para muestras de aproximadamente un gramo y conteniendo alrededor de 0.200% de azufre. Para muestras con mayor contenido de azufre se reduce la cantidad de muestra a analizar. Para medir el flujo de oxígeno (1 litro por minuto) se utiliza un rotámetro con purificador, Figura 5, el cual elimina CO_2 , - álcalis, ácidos, materia orgánica y humedad que pudiera estar presente en el flujo de oxígeno.

Para ayudar a la combustión de la muestra se le agregan aceleradores utilizando una cucharilla especial para su medición (capacidad 0.3 ml). Los correspondientes para las determinaciones de azufre-- son Fe y Sn, el acelerador de fierro contiene una pequeña cantidad

de azufre que debe ser deducida en los cálculos corriendo un blanco. Si hay salpicaduras al ocurrir la fusión se ~~deben utilizar anillos~~ aceleradores de cobre. Se utiliza un ignitor para evitar que los gases se enfríen y haya pérdidas antes de llegar al vaso de titulación y la conversión de azufre a SO_2 no sea cuantitativa.

PROCEDIMIENTO DE OPERACION DEL HORNO DE INDUCCION

LECO 532-000:

Se enciende el horno y el control del ignitor por espacio de 10 minutos. Con el flujo de oxígeno a 1 litro/minuto, se agrega la solución de almidón. (Siempre se llenará a la misma altura). Se gira el control de sensibilidad a la izquierda y no deberá moverse durante el transcurso de los análisis al hacer esto, el control de doble disparo deberá estar en posición central; para posteriormente colocarlo en posición de punto final en donde al hacer ésto el KIO_3 de la bureta bajará algunas unidades hasta que aparezca de color azul constante la solución del vaso de titulación, en este momento la fotocelda interna (del titulador automático) que se manifiesta con un foco rojo detecta la intensidad del color azul, para igualarlo en el punto final de la reacción.

En el momento que el foco rojo ya no parpadea se regresa el control de doble disparo a la posición original central y se vuelve a llenar la bureta hasta cero. Alrededor de 3 unidades es lo que habrá bajado del KIO_3 si es que la solución de almidón está preparada de manera adecuada.

Enseguida se da un precalentamiento de alrededor de 45 segundos, ---

(previamente se taró el crisol, se pesó la muestra, se añadieron los aceleradores y se tapó) y enseguida se coloca el crisol con tapa en el pedestal y se cierra el circuito sin dejar de burbujear el oxígeno. El crisol quedará dentro del tubo de combustión al que se le colocó previamente el ignitor. Todo el tubo de combustión quedará dentro de la resistencia (bobina de inducción). Se enciende el control de voltaje que se puede adaptar a un reloj para controlar el tiempo de la reacción.

Se coloca el control de doble disparo del titulador automático en posición de titulación y la combustión comienza en el momento en que el azufre se convierte en SO_2 el cual pasará el vaso de titulación y reaccionará con el I_2 y la titulación empezará automáticamente hasta que se agote el SO_2 y la fotocelda iguale las intensidades de color azul en el vaso de titulación. Cuando ya no haya más KIO_3 que baje de la bureta se dará por terminada la titulación y pasaremos el control de doble disparo a la posición central y se tomará la lectura de la bureta.

Una determinación de azufre normalmente se lleva de 5 a 7 minutos y se sugiere que se realice repetidas veces hasta obtener resultados reproducibles.

ANALISIS Y CALCULOS DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN LA MUESTRA.

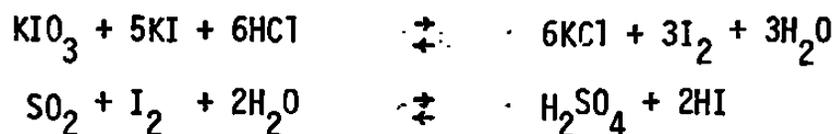
Según los requerimientos de la A.S.T.M. An American National Standard {6}, en un horno de combustión, alrededor del 93% de azufre que se ha llevado a combustión debe ser convertido a SO_2 . Las buretas "Leco" están ajustadas de tal manera que se lea directamente --

la cantidad de KIO_3 gastado y para calcular el % de S es necesario aplicar un factor de corrección, que es calculado en base a un estándar de S (de concentración exactamente conocida).

La temperatura que alcanza el Horno de Inducción en un tiempo de operación constante es de $3000^\circ F$ ($1500^\circ C$) cumpliendo con los requerimientos de la A.S.T.M.

Un flujo de oxígeno de 1 litro/minuto es lo usual y se utiliza un rotámetro con purificador para medirlo, además elimina CO_2 , ácidos, álcalis, materia orgánica y humedad que pudiera haber a través del flujo de oxígeno Figura 5.

El análisis se lleva a cabo en base a las siguientes ecuaciones:



La combustión de la muestra puede producir SO_2 y/o SO_3 según las condiciones en que sea llevada a cabo, pero solo el SO_2 es titulado por el método iodométrico. El SO_2 formado es transportado al vaso de titulación donde reacciona con el I_2 libre (automáticamente baja el KIO_3 por la bureta para llegar al vaso de titulación) y mientras haya reacción el color será menos intenso. Al agotarse el SO_2 liberado de la combustión, el I_2 formado no reaccionará más y será adsorbido por el almidón y en ese momento la intensidad del color azul será igual al original (esto es mostrado por la fotocelda) y se dará por terminada la titulación.

La cantidad de KIO_3 que se utilizó se lee en la bureta directamente. Antes de calcular el porcentaje de azufre en la muestra, se debe calcular el porcentaje del blanco y el factor "F" utilizando un estándar de azufre. Para correr el blanco se colocan todos los reactivos pero no la muestra. La lectura dada por el blanco se le resta a la lectura dada por la muestra ó estándar en la bureta.

FACTOR "F"

$$F = \frac{(\% S \text{ del Std}) (\text{Peso del Std})}{\% S \text{ como lectura en la bureta} - \% S \text{ del blanco}}$$

$$\% S \text{ muestra} = \frac{(F) (\% S \text{ como lectura en la bureta} - \% \text{ blanco})}{\text{Peso muestra en gramos}}$$

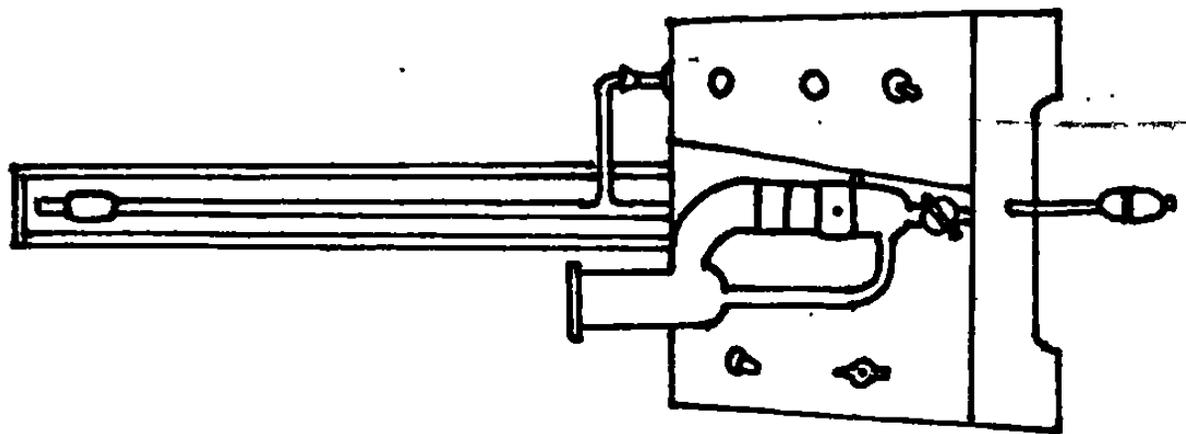
LIMITACIONES DEL METODO:

El método de titulación yodométrico tiene ciertas limitaciones cuando la muestra:

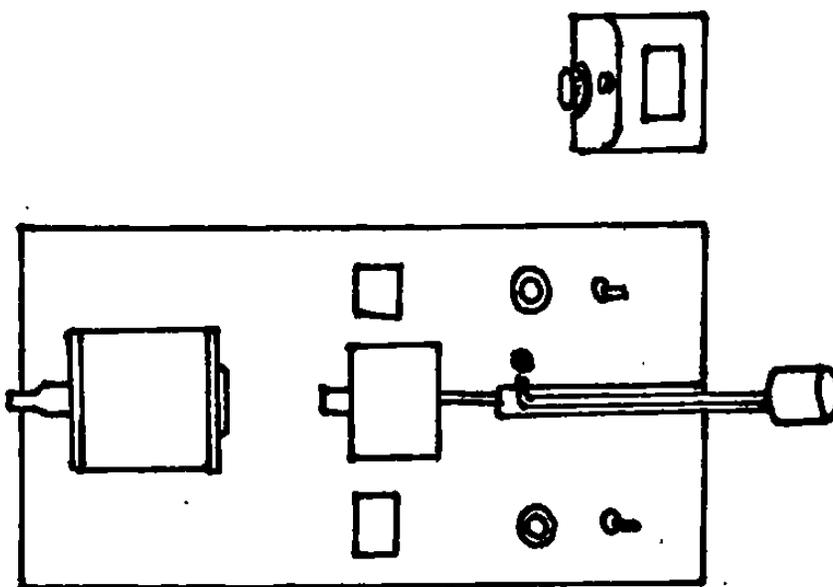
- a) Contiene cloruro 1%
- b) Contiene nitrógeno 0.1%
- c) y/o un alto contenido de azufre

En el caso de la presencia de cloruro y nitrógeno hacen el mismo efecto que el yodato por lo que el porcentaje de azufre calculado es menor que el valor real. Si el contenido del cloro es mayor al 1% se le adapta una trampa de antimonio a la salida del Horno. En el caso de que el contenido de nitrógeno sea mayor a 0.1%, la trampa será de cobre [14] En el caso de un alto contenido de azufre, al combus-

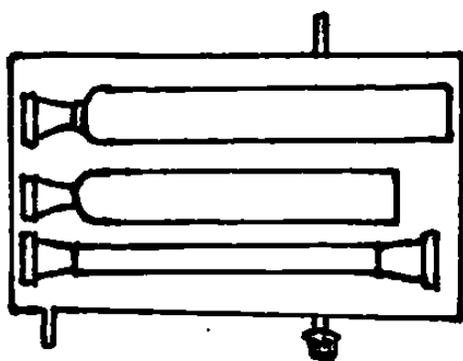
--tionar la muestra la mayor de azufre se convierte a SO_2 pero una pequeña cantidad a SO_3 , por lo que entre más azufre y cantidad de muestra haya presente esa cantidad de SO_3 es mayor. En este caso se debe utilizar una cantidad menor de muestra.



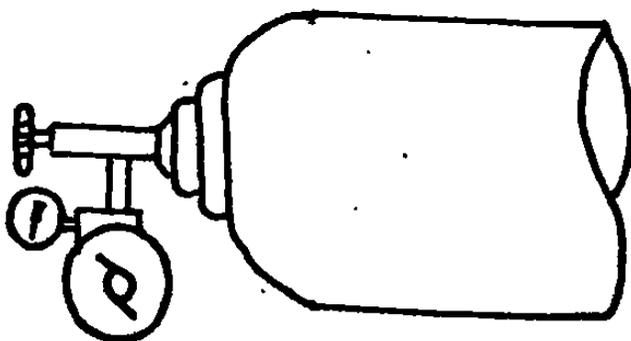
e) TITULADOR AUTOMATICO



c) HORNO DE INDUCCION



b) ROTAMETRO CON PURIFICADOR.



a) TANQUE DE OXIGENO

FIGURA 1 : HORNO DE INDUCCION "LECO" CON TITULADOR AUTOMATICO

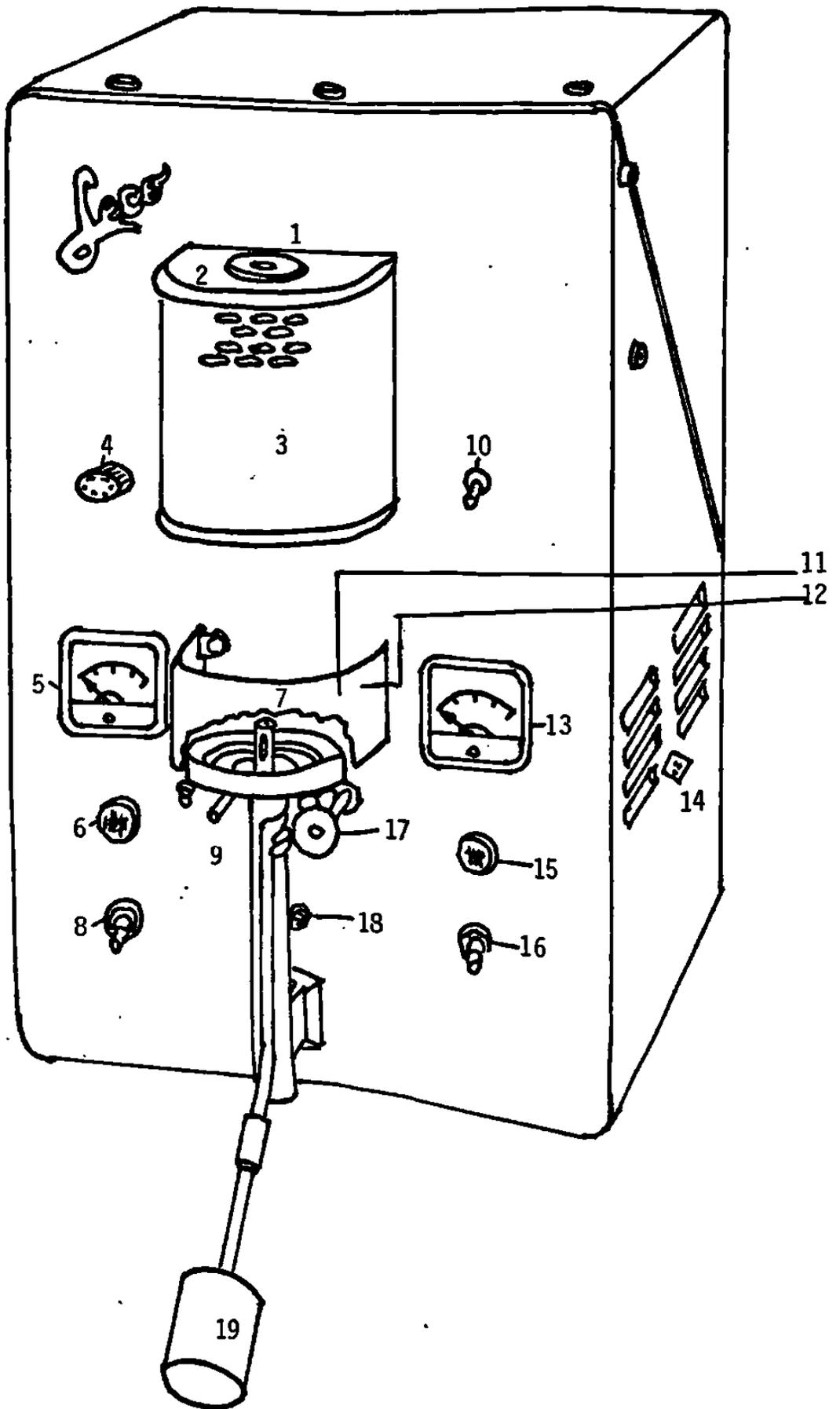
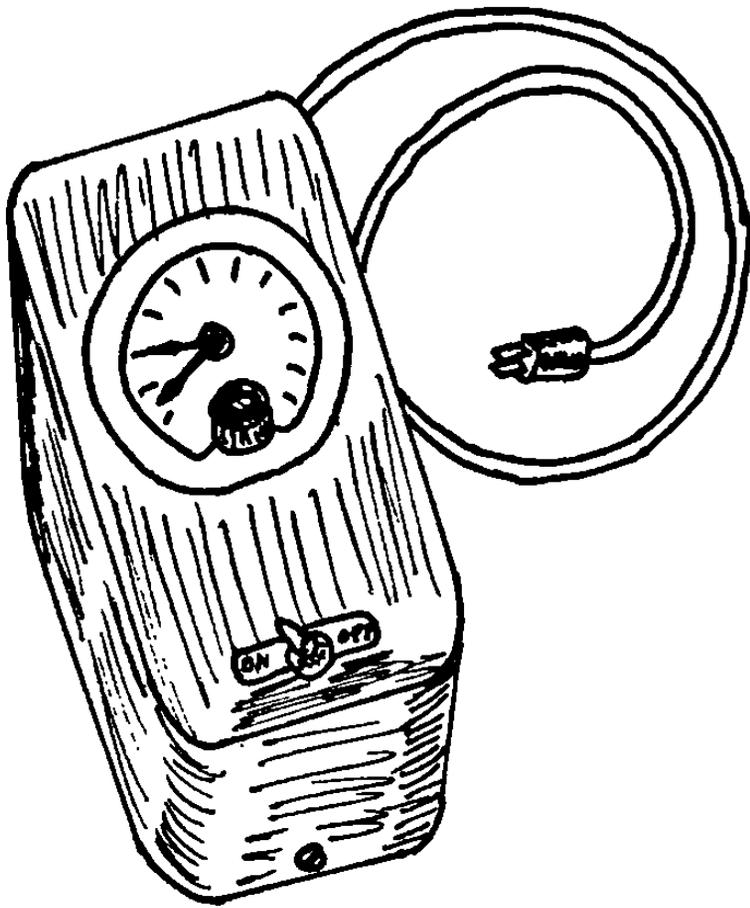


Figura 2.

PARTES DEL HORNO DE INDUCCION LECO Figura 2:

- 1.- Anillo de silición (adaptador superior)
- 2.- Pieza vaciada
- 3.- Coraza protectora
- 4.- Ajuste de corriente de rejilla por etapas
- 5.- Amperímetro de corriente de rejilla
- 6.- Piloto de alto voltaje
- 7.- Fusible
- 8.- Interruptor de alto voltaje
- 9.- Entrada de gas al horno
- 10.- Interruptor de encendido
- 11.- Trampa de asiento
- 12.- Coraza protectora
- 13.- Amperímetro de corriente de placa
- 14.- Receptáculo para control variable de temperatura
- 15.- Luz piloto de corriente de filamento
- 16.- Interruptor de corriente de filamento
- 17.- Interruptor de poder
- 18.- Interruptor térmico de sobre carga
- 19.- Mecanismo manual de cerradura



a)



b)

Figura 3: a) Reloj automático, b) Frasco para el almidón

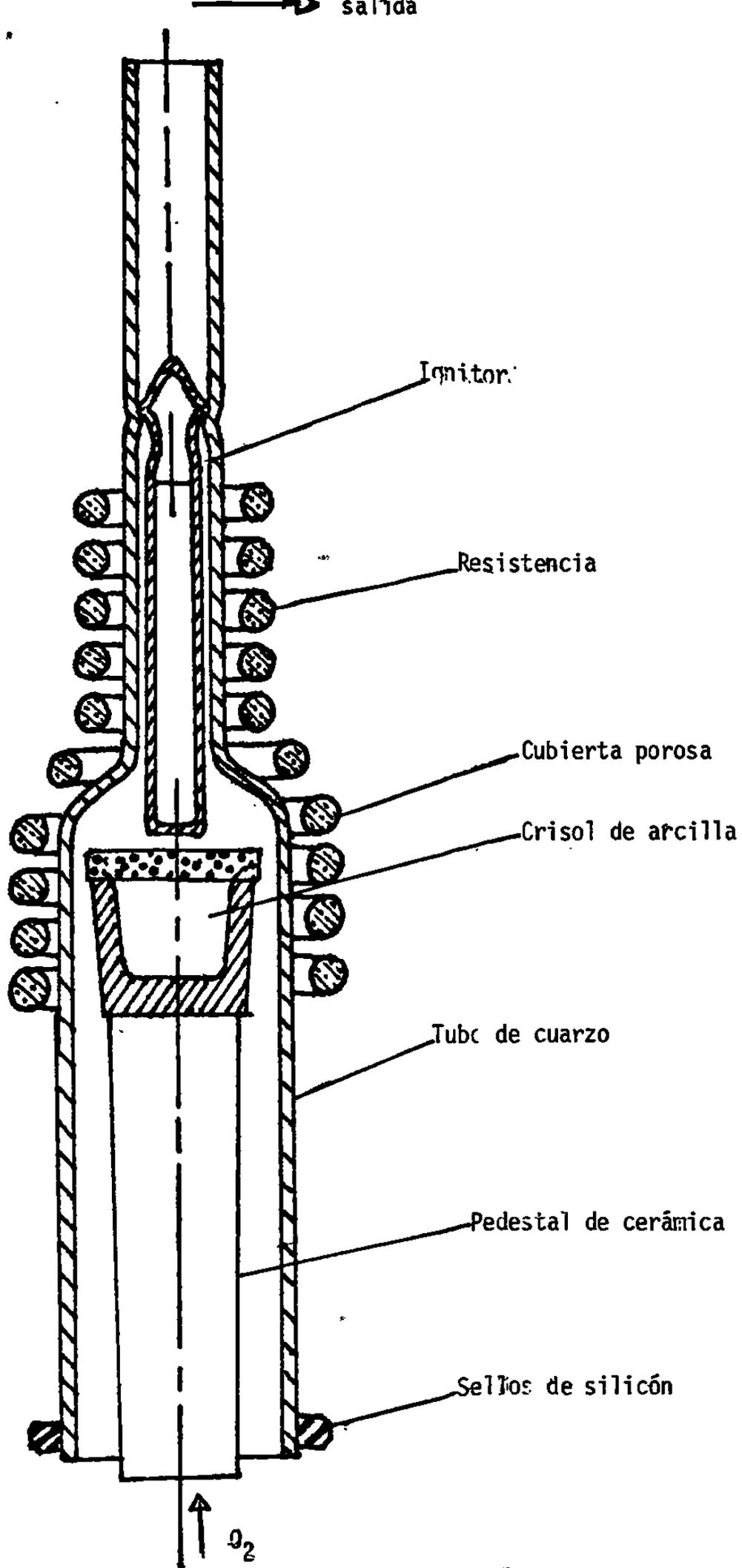


Figura 4. TUBO DE COMBUSTION

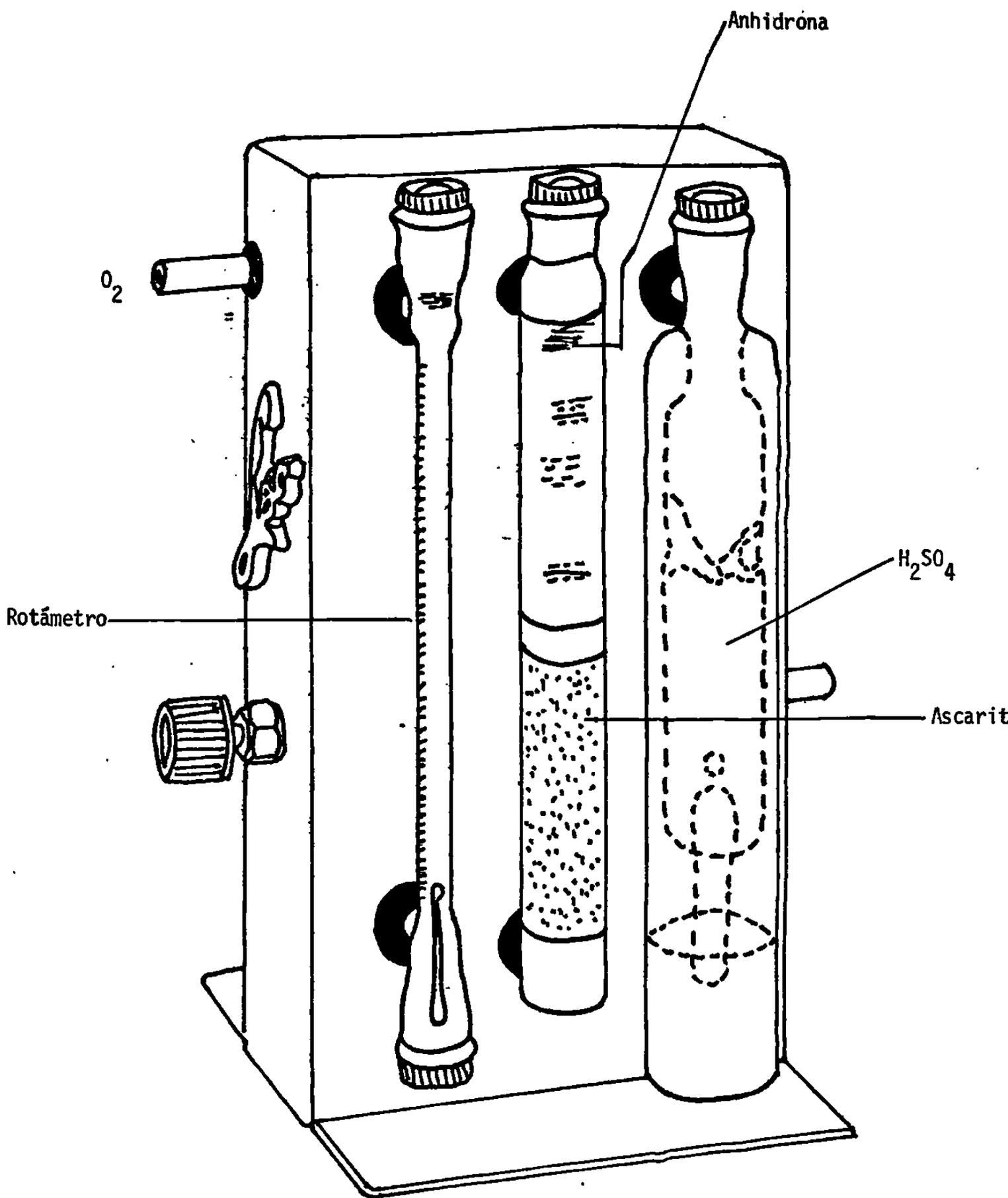


Figura 5. ROTAMETRO CON PURIFICADOR "LECO"

APENDICE II:

ANALISIS DE AZUFRE POR LA

BOMBA PARR.

APENDICE II:

ANALISIS DE AZUFRE POR LA BOMBA PARR.

La bomba Parr, Figura 2.1 es un equipo utilizado para determinar el contenido de azufre y otros elementos (Fe, Mn, Al, etc) presentes en una muestra. Otro de sus usos es determinar la capacidad calorífica de líquidos y sólidos. La bomba Parr consiste de tres partes esenciales:

- a) La bomba es un vaso de metal en el cual se carga la muestra a analizar y el combustible, Figura 2.2 (d). El vaso posee una gruesa pared con una cubierta sellada mecánicamente la cual puede fácilmente lavarse y colocarse la muestra. La muestra se coloca en una cápsula de metal, Figura 2.2 (b) inyectando oxígeno a alta presión Figura 2.3 y además se insertan un par de electrodos de cobre 2.2 (a) para iniciar la combustión. La resistencia de la bomba y del mecanismo son tales que pueden trabajar con presiones entre 100 y 200 atmósferas. Los materiales de las paredes del vaso son resistentes a la corrosión (aleación níquel-cromo).
- b) Cubeta, Figura 2.2 (c) en donde se coloca una cantidad de agua para sumergir la bomba, termómetro, Figura 2.2 (g) y agitador, Figura 2.2 (h). La cubeta debe de ser altamente pulida para evitar -- absorción ó emisión de energía radiante caliente.
- c) La Chaqueta, Figura 2.2 (f) que protege a la bomba y cubeta de los efectos de variación de temperatura ambiente.

Este método de análisis de azufre se basa en la combustión de la mezcla dentro de la bomba en presencia de oxígeno, el azufre es --

convertido en H_2SO_4 y/o H_2SO_3 , se le agrega agua de bromo para oxidar todo el H_2SO_3 a H_2SO_4 , posteriormente se precipita todo el ión $SO_4^{=}$ como $BaSO_4$, utilizando $BaCl_2$; se digiere, se filtra y se pasa a un crisol previamente tarado, se calcina en una mufla, determinándose-- posteriormente el azufre como $SO_4^{=}$ y utilizando el factor gravimétrico correspondiente se obtiene el % de azufre.

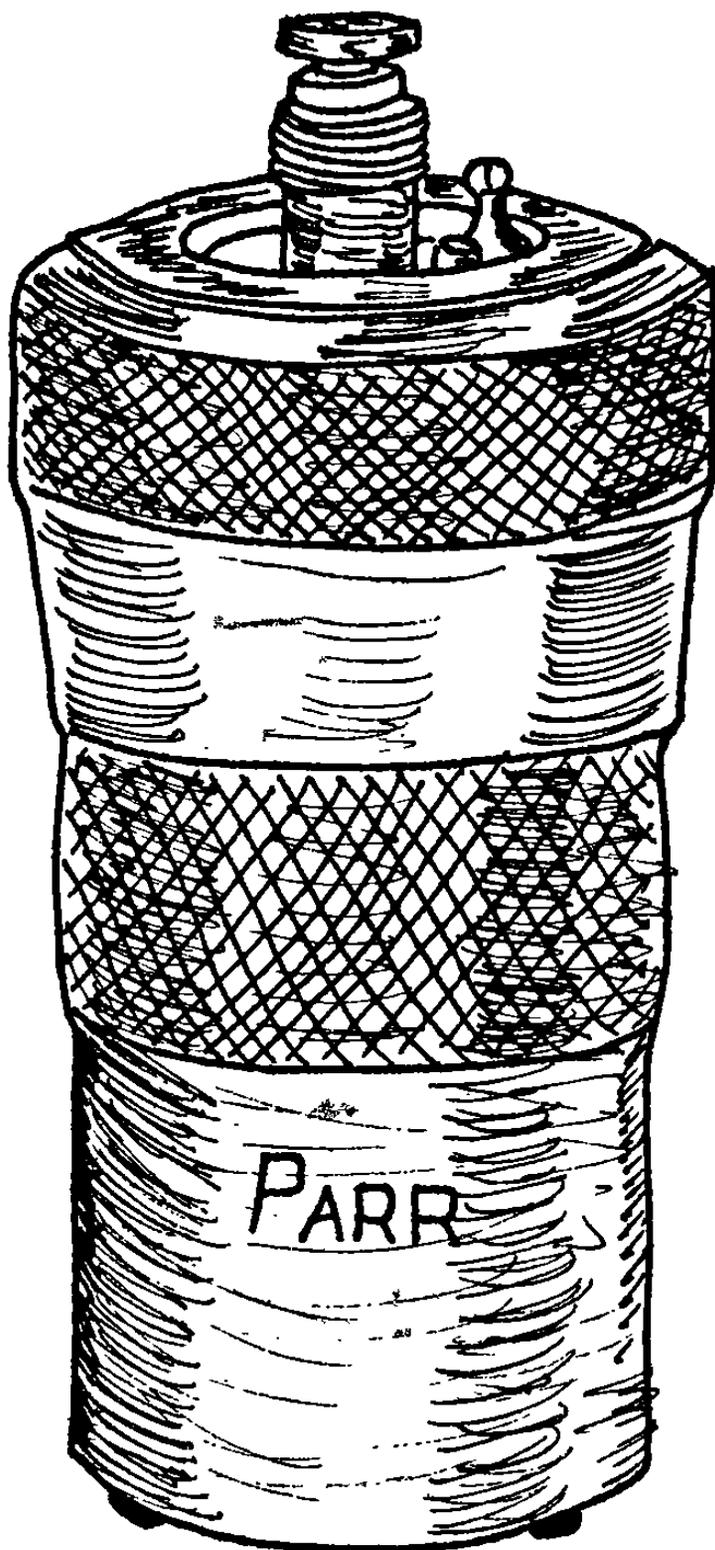


Figura 2.1: BOMBA PARR

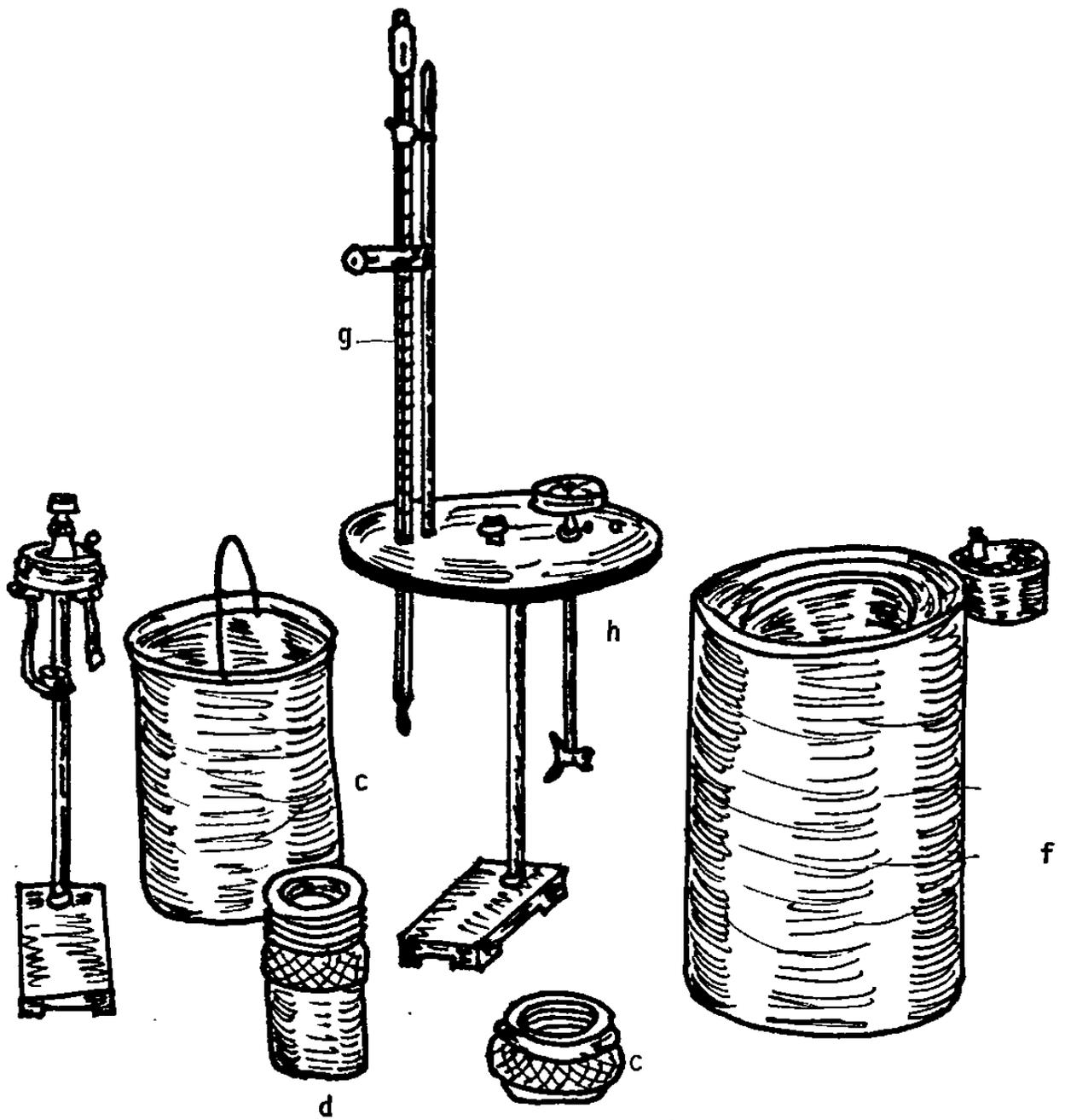


Figura 2.2: COMPONENTES DE LA BOMBA PARR:

- | | |
|---------------|-------------|
| a) Electrodos | b) Cápsula |
| c) Vaso | d) Bomba |
| e) Tapa | f) Chaqueta |
| g) Termómetro | h) Agitador |

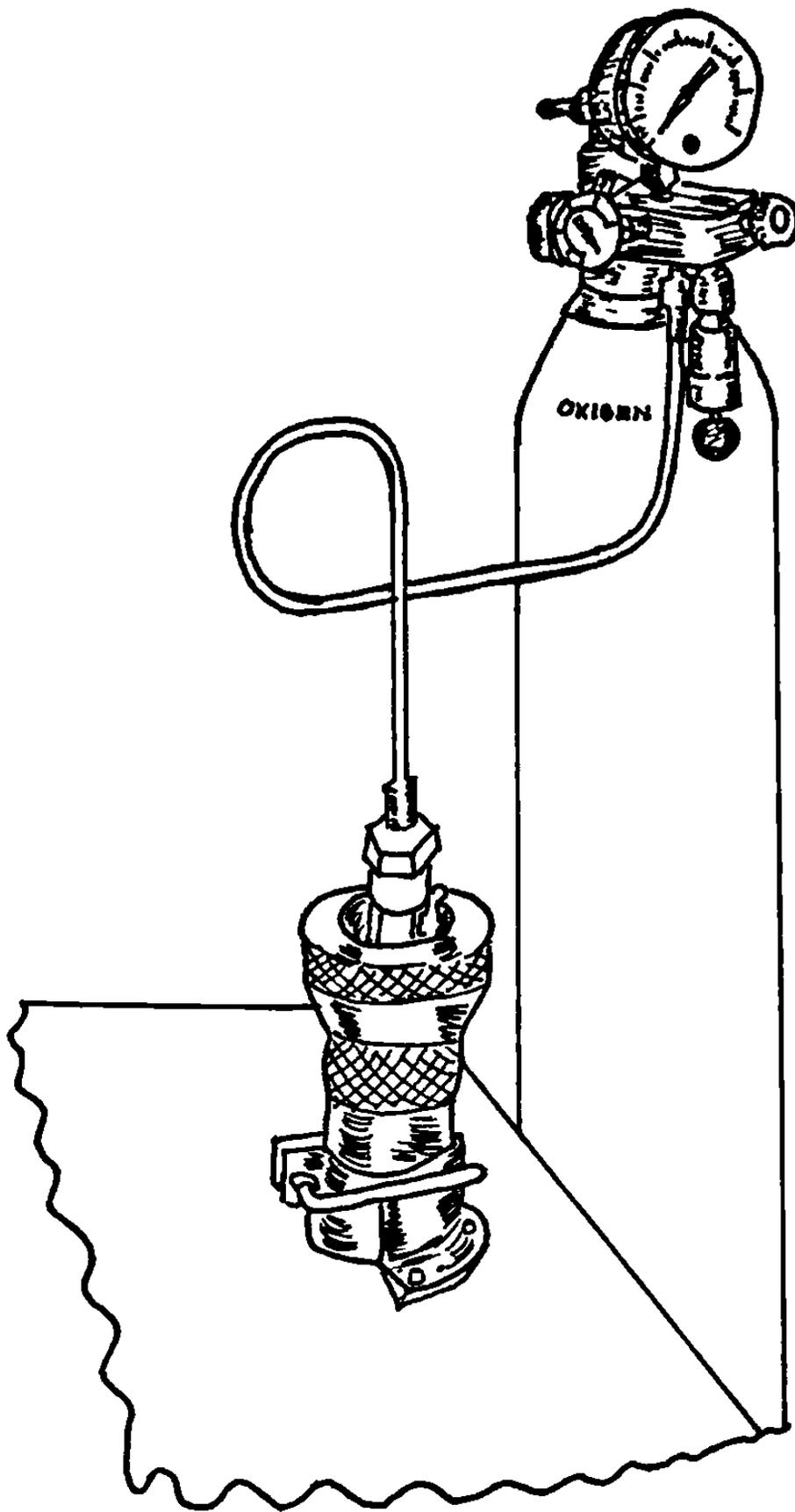


Figura 2.3: BOMBA PARR CONECTADA AL TANQUE DE OXIGENO.

LISTA DE ABREVIATURAS:

g	gramos
% P/V	Por ciento Peso-Volumen
V	Volumen
ml	Mililitros
Q.P.	Químicamente puro
g/l	Gramos por litro
% V	Por ciento volumen
%	Por ciento
°F	Grados Farenheit
A.S.T.M.	American Society For Testing Materials
mg	Miligramo
Sb	Antimonio
% \bar{S}	Porcentaje de Azufre promedio
S	Desviación estándar
S^2	Varianza
E	Error
d_{obs}	Distancia interespacial observada
d_{rep}	Distancia interespacial reportada
I_{obs}	Intensidad observada
I_{rep}	Intensidad reportada
Std	Estandar
Bco	Blanco

BIBLIOGRAFIA:

- 1.- Hurlbut, Cornelius. S, Danas Manual of Mineralogy eighteenth edition Wiley International Edition.
- 2.- Sidwik, N. Nevil, Los Elementos Químicos y sus compuestos. Madrid, AGUILAR, 1956 Vol. II, - Pág. 20.
- 3.- Wadden, R.A. Scheff, P.A. Contaminación del aire, Editorial LIMUSA, 1986.
- 4.- Dickson T.R, Química Enfoque Ecológico, Editorial LIMUSA, 1985.
- 5.- Mader P. Hamming W.J. Bellin. A. Analytical Chemistry 22,9, (1950)
- 6.- American Society For Testing Materials, D 1552-79
- 7.- Skoog and West, Química Analítica Cuantitativa, Editorial REVERTE
- 8.- Close. P, Rayón. F.C. and Smith W.E. J. Am Geramics Soc. 33, 345 (1950)
- 9.- Insley. H. and Frecheterr. D. Microscopy of ceramics and Cement Academic Press Inc, New Furle, - 1955 pp 31-34.
- 10.- Escobedo J.J. Horno de Inducción. Facultad de Ingeniería Mecánica.

- 11.- Kenny. F, Kurtz R.B, Beck I and Lv Koservicius.
I, Analytical Chemistry, 29,4 (1957)
- 12.- Randall. M and Stevenson. H.O, Industrial and Engi
neering Chemistry 14, 8, 620 (1942)
- 13.- Fritz. J.S, Freeland. M.Q, Analytical Chemistry,
26, 10, 1593 (1954)
- 14.- Leco Corporation, 3000 Lekevien Ave. St Joseph --
Michigan 49085.
- 15.- American Society For Testing Materials D 129-58 (1958)
- 16.- West.A.R. Solids Tate Chemistry and its applications
Jhon Wiley and sons (1980)
- 17.- American Society for Testing Materials D 3228-79
- 18.- Flashka H.A. Bernard. A.J. Sturrock, P.E. Química Ana
lítica Cuantitativa. CECSA, 1976.
- 19.- American Society for Testing Materials D 3683-78
- 20.- Kolthoft. I.M. and Bekher. R. Volumetric Analysis, Vol
3 N y, 1957 Pág. 440.
- 21.- Powder Diffraction File Published by the Joint Committee
on Powder Diffraction Standards, 1601 Lane, Swarthmore,
Pennsylvania 19081 U.S.A.

ENCUADERNACIONES
"GAMA"
TAPIA No. 861 OTE. (ESQ. CON ARIJUA)
TEL. 72-58-82

