

# Aplicación de la extracción inducida por ruptura de microemulsión en la determinación de Cu, Ni Y Pb en muestras de diesel por GF AAS

Priscila de Oliveira Vicentino<sup>1,2</sup>, Ricardo Jorgensen Cassella<sup>2</sup>, Martín Resano Ezcaray<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Métodos de Análisis Rápidos con Técnicas Espectroscópicas (MARTE)  
Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A), Universidad de Zaragoza, España

<sup>2</sup> Laboratorio de Espectroanalítica Aplicada (LESPA)  
Instituto de Química (IQ), Universidad Federal Fluminense, Brasil.

## Resumen

Debido a la matriz compleja de las muestras orgánicas oleosas, los procedimientos tradicionales para la determinación directa de metales empleando técnicas espectroscópicas se vuelven prácticamente inviables, siendo necesaria la introducción de una etapa de preparación de esas muestras. La preparación de muestras con alto contenido de materia orgánica no es una tarea simple, ya que la muestra debe ser convertida a una forma compatible con el instrumento que se utilizará y que posibilite el empleo de una calibración simple y eficiente. Este trabajo propone y aplica un nuevo método de preparación de muestras orgánicas aceitosas, la extracción inducida por ruptura de microemulsión.

## Introducción

El diesel es un combustible constituido por una mezcla de compuestos derivados del petróleo, y es formado principalmente por moléculas que contienen átomos de carbono e hidrógeno, y en bajas concentraciones por metales, azufre, nitrógeno y oxígeno. A pesar de la composición del diesel variar de acuerdo con el petróleo que lo originó, todos producen análisis elementales similares, conteniendo hasta 0,3% en masa de metales. [1]

El control de la presencia de metales en combustibles es un paso muy importante para las industrias petroquímicas, teniendo en cuenta que el contenido de metales presente en esos combustibles influye en su calidad. Varios problemas pueden ser observados debido a la presencia de metales traza en combustibles líquidos. El primero de ellos está relacionado con la capacidad que los metales tienen de catalizar reacciones de oxidación (degradación) del combustible, lo que afecta negativamente el rendimiento, la durabilidad y la eficiencia de los motores y del combustible. También, se debe considerar que a pesar de que algunos metales están presentes en concentraciones traza, la quema de estos combustibles puede llevar a la emisión de cantidades significativas de metales a la atmósfera, contribuyendo decisivamente a la disminución de la

calidad del aire, convirtiéndose en un grave problema ambiental. En este escenario, queda evidente la importancia del desarrollo de nuevas metodologías analíticas para la determinación de metales en ese tipo de muestras, a fin de posibilitar el control de calidad de esos combustibles. [1]

Varios problemas están asociados con las análisis de muestras de diesel, debido a la alta complejidad y la naturaleza orgánica de la matriz. De este modo, muchos procedimientos vienen siendo empleados para la preparación de este tipo de muestras, antes de su utilización para fines de medición analítica. Los métodos más comúnmente utilizados son: la dilución con disolventes adecuados, la disolución/digestión, la extracción del analito, la conversión de las muestras en emulsiones o microemulsiones y la extracción inducida por ruptura de emulsión.

## Metodología

Este trabajo propone un nuevo método para la extracción de Cu, Ni y Pb a partir de muestras de diesel: la extracción inducida por ruptura de microemulsión, que es una técnica basada en la extracción líquido-líquido en el que la muestra orgánica es microemulsificada con una solución extractora que contiene HNO<sub>3</sub> y n-propanol, después de una homogeneización suave. Después de la formación de la microemulsión se lleva a cabo un proceso de ruptura mediante la adición de un cierto volumen de agua, que promueve la desestabilización de la microemulsión y después se somete esta a una centrifugación por 3 min a 4000 rpm, llevando así a la formación de dos fases distintas: (i) la fase superior, conteniendo el diesel residual y (ii) la fase inferior, conteniendo los metales extraídos, agua, n-propanol y el ácido agregado. La fase inferior es entonces recogida y los metales son medidos por espectrometría de absorción atómica con horno de grafito (GF AAS).

Para todos los metales determinados, un volumen de 20 µL del extracto fue inyectado en el tubo de grafito. Para el Pb, 10 µL de una solución de

$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$   $500 \text{ mg L}^{-1}$  fue usada como modificador químico. Las temperaturas de pirólisis y atomización fueron optimizadas para alcanzar la mayor magnitud de señal para los metales, y el programa de calentamiento optimizado presentó temperaturas de  $1100$  y  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  para el Cu,  $1400$  y  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$  para el Ni y  $1000$  y  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  para el Pb.

## Resultados y Conclusiones

Con el fin de alcanzar la máxima sensibilidad para el sistema se estudiaron las influencias de los siguientes parámetros sobre la extracción: la proporción entre los volúmenes de muestra y n-propanol, la concentración del  $\text{HNO}_3$ , el tiempo de agitación horizontal de la microemulsión y el volumen de agua necesario para la ruptura de la microemulsión. En las condiciones óptimas de extracción, la microemulsión fue preparada por la mezcla de  $5,9 \text{ mL}$  de diesel con  $4,0 \text{ mL}$  de n-propanol y  $0,1 \text{ mL}$  de una solución de  $\text{HNO}_3$   $50\%$  v/v. Posteriormente, esta fue sometida a una agitación horizontal a  $110 \text{ rpm}$  por  $15 \text{ min}$  y la ruptura de la microemulsión fue inducida por la adición de  $0,2 \text{ mL}$  de agua desionizada. El extracto (fase inferior) fue recogido para la medición de Cu, Ni y Pb, que fue realizada por GF AAS.

Después de establecer las condiciones óptimas de extracción, una prueba fue realizada a fin de verificar si el procedimiento propuesto fue eficiente en la extracción de los metales para la fase ácida a partir de las muestras, y como podemos observar (Figura 1), la señal de absorbancia verificada en la medida del extracto obtenido fue elevada, evidenciando que los metales fueron eficientemente

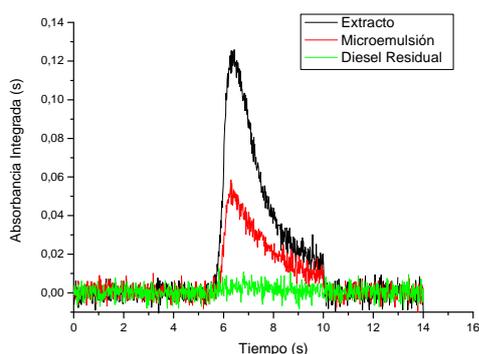


Figura 1. Perfiles de las señales de Cu obtenidas en las inyecciones del extracto, de la microemulsión y del diesel residual re-microemulsionado después de la aplicación de la extracción inducida por ruptura de microemulsión.

transferidos del diesel a la solución extractora después de la ruptura de la microemulsión.

La calibración del método fue realizada empleando curvas preparadas en el medio de la solución extractora. Respectivamente para Cu, Ni y Pb, los límites de cuantificación del método fueron de  $2,4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $1,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  y  $1,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  y la precisión ( $n = 10$ ) fue de  $2,1\%$ ,  $4,7\%$  y  $8,8\%$  (a  $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ). El método optimizado se aplicó en cuatro muestras de diesel, y se determinaron las concentraciones de los metales en estas muestras, los resultados se muestran en la Tabla 1.

A fin de evaluar la aplicabilidad de la metodología propuesta en determinaciones cuantitativas de los metales en muestras de diesel y la exactitud del método, se realizaron pruebas de recuperación de los metales en las muestras. Se observaron recuperaciones de  $82 - 109\%$  (Cu),  $91 - 111\%$  (Ni) y  $90 - 110\%$  (Pb), indicando la capacidad del método propuesto para extraer cuantitativamente los metales de las muestras de diesel.

## REFERENCIAS

[1] VICENTINO, P.O.; BRUM, D.M.; CASSELLA, R.J. Development of a method for total Hg determination in oil samples by cold vapor atomic absorption spectrometry after its extraction induced by emulsion breaking. *Talanta*, 2015, 132, 733 – 738.

## AGRADECIMIENTO

CAPES, CNPq, PPGQ-UFF

Tabla 1. Resultado de la aplicación del método optimizado y calibrado en las muestras de diesel.

Metales	Muestra	Concentración en el Extracto ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentración en el Diesel ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Cu	D1	$2,6 \pm 0,05$	$3,4 \pm 0,07$
	D2	$13,4 \pm 0,28$	$17,5 \pm 0,37$
	D3	$117,9 \pm 5,19$	$99,9 \pm 4,39$
	D4	$5,5 \pm 0,25$	$4,2 \pm 0,19$
Ni	D1	<LQ	
	D2	$5,6 \pm 0,57$	$7,3 \pm 0,88$
	D3	$2,7 \pm 0,41$	$2,3 \pm 0,35$
	D4	$3,9 \pm 0,26$	$3,0 \pm 0,19$
Pb	D1	<LQ	
	D2	$11,0 \pm 0,23$	$14,3 \pm 0,30$
	D3	$9,8 \pm 1,3$	$8,3 \pm 1,10$
	D4	$2,6 \pm 0,22$	$2,0 \pm 0,17$