

# Determinación de vanadio por espectrometría de absorción atómica en *fuel oils*

Jorge L. Gómez Pascual, Jorge Ross Hechavarría,\* Mirtha Otero de Zayas,\* Olga Tumbarell Ferrer, Ernesto Linchenat Dennes y Odalys Quevedo Álvarez.

Centro de Investigaciones del Petróleo, Washington 169, Cerro, Código Postal 12000. \*Refinería "Nico López" Laboratorio de Absorción Atómica, Vía Blanca, Habana del Este, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 22 de marzo de 2004. Aceptado: 2 de noviembre de 2004.

Palabras clave: espectrometría de absorción atómica, vanadio, fuel.  
Key words: atomic absorption spectrometry, vanadium, fuel oils.

**RESUMEN.** El vanadio, uno de los contaminantes fundamentales presente en los crudos, causa serios problemas en los procesos de refinación del petróleo, ya que envenena el catalizador utilizado en el craqueo. En este trabajo se comparan dos métodos alternativos de procesamiento de muestras de *fuel oils* de elevado y bajo contenido en vanadio, para determinar la concentración de este elemento en ellos por espectrometría de absorción atómica. Las determinaciones se realizaron en los laboratorios de Absorción Atómica del Centro de Investigaciones del Petróleo y la Refinería "Nico López" con el objetivo de comparar los resultados interlaboratorios. De los equipos, fueron optimizados los parámetros de trabajo siguientes: corriente de la lámpara, ancho de banda espectral, altura del quemador y flujos de acetileno y óxido nítrico. La optimización de los parámetros se realizó por el método de estudio univariante. La mineralización de los *fuel oils* se realizó por dos vías: 1) con el empleo de un disolvente orgánico (turbocombustible) y 2) la utilización de un proceso mixto de digestión (con ácido sulfúrico) e incineración en la mufla, con la posterior disolución de las cenizas empleando ácido nítrico (1:1). Al aplicar el análisis estadístico a los resultados, se comprobó que ambos métodos de disolución son equivalentes, no obstante, se recomienda el empleo del método directo, al no estar implicado en él, el procesamiento de muestras que conduce a efectos de contaminación o pérdida del analito y al incremento del tiempo de análisis.

**ABSTRACT.** Vanadium, one of the main pollutants in crude oil, causes major problems in the oil refining process as it poisons the catalyst used in craking. In this paper two alternative processing – methods for samples of fuel oils with high and low content of vanadium from the "Nico López" Refinery to determine the concentration of this element by means of atomic absorption spectrometry were compared. The test were carried out in the Atomic Absorption Labs of Centro de Investigaciones del Petróleo and the "Nico López" Refinery so as to match both results. In the equipment were enhanced the followings work parameters: lamp current, band pass, height of burner and flows of acetylene and nitrous oxide. The optimization of parameters was achieved by means of univariate study. Two methods were used for the mineralization: 1) by using an organic solvent (Yet fuel) and 2) by using a mixed digestion process (with sulfuric acid) followed incineration in the oven with the following dissolution of ashes by using nitric acid (1:1). By comparing both statistic figures the authors concluded that both methods are equivalent. However, it is recommended the direct method as it does not involve the sample processing that leads to pollution or the losing of the analyte.

## INTRODUCCION

En la Industria Petroquímica el *fuel oil* es el producto que se destina a la producción de energía en calderas y se comercializa con diferentes grados de calidad. Los crudos contienen impurezas metálicas, incluyendo entre ellas, al vanadio. La concentración de este elemento en esta matriz varía grandemente, dependiendo de su origen. En los crudos la concentración de vanadio oscila entre 3 y 260  $\mu\text{g/g}$ , mientras que en el *fuel oil* residual se encuentra en cantidades que van desde 0,2 hasta 160  $\mu\text{g/g}$ .<sup>1-2</sup>

El vanadio en los crudos se encuentra en forma de complejos organometálicos, los cuales envenenan el catalizador durante el craqueo catalítico del proceso de refinación del petróleo. De ahí, que resulte necesario implementar métodos rápidos y precisos para el análisis de dicho elemento en matrices de esa naturaleza.<sup>3-4</sup>

Diferentes técnicas espectrométricas (fluorescencia de rayos X, espectrometría de emisión con plasma acoplado inductivamente, espectrometría de absorción atómica con llama y con cámara de grafito, entre otras) se emplean para determinar la composición elemental y el contenido molecular de esas matrices, cada una de las cuales ofrece sus ventajas e inconvenientes. Lo importante es evaluar de modo acentuado, los objetivos y recursos a la hora de elegir una u otra técnica.<sup>4-6</sup>

La espectrometría de absorción atómica (EAA), constituye una de

las técnicas que más se emplea en la determinación cuantitativa de la mayoría de los elementos presentes en muestras procedentes de la industria petrolera.<sup>5-8</sup>

Los procedimientos de mineralización de los referidos productos para la determinación de vanadio son variados y se clasifican en dos categorías: disoluciones mediante disolventes orgánicos (vía directa) y procesos mixtos de digestión ácida seguida de incineración (vía indirecta).<sup>9</sup>

En los procesos de incineración la materia orgánica se oxida por calentamiento y el residuo resultante se digiere como cualquier otra muestra mineral. En comparación con los métodos químicos de disolución, al inicio generalmente se emplean grandes cantidades de muestra, lo que constituye una ventaja con respecto a la homogeneidad, sin embargo, por esta vía se consume más tiempo y puede ocurrir la volatilización de algunos metales traza, así como la contaminación de la muestra, lo que origina errores en la determinación.<sup>5,10</sup>

Los objetivos de este trabajo consistieron en establecer métodos alternativos de procesamiento de *fuel oils* para la determinación de vanadio por EAA y realizar un estudio comparativo de los resultados de los análisis desarrollados con este fin en los laboratorios de Absorción Atómica del Centro de Investigaciones del Petróleo y de la Refinería "Nico López".

## MATERIALES Y METODOS

### Equipos y reactivos

Toda la cristalería empleada fue tratada durante 72 h con HNO<sub>3</sub> al 10 % (v/v) y después se enjuagó bien con agua destilada.

Se utilizó una disolución acuosa patrón de vanadio de 1 000 µg/mL (Scharlau) y un patrón organometálico de 5 000 µg/g de este elemento (CONOSTAN). El resto de los reactivos empleados fueron de pureza analítica (Scharlau).

Se emplearon los espectrómetros de absorción atómica GBC, modelos: Avanta Σ y 933. Se utilizó la línea principal del vanadio (318,5 nm) y un paso de banda espectral de 0,2 nm, con el cual, se logró una precisión apropiada de las mediciones. La intensidad de la corriente fue de 18 mA, lo que representa el 70 % de la máxima establecida por el fabricante. Se empleó una llama oxidante de óxido nitroso-acetileno con flujos de acetileno de 6,2 y 5,5 L/min y

de óxido nitroso de 10 y 10,6 L/min para el método indirecto y directo, respectivamente. Se utilizaron alturas de observación de 12,5 y 17,0 mm para la vía orgánica e inorgánica, respectivamente. Los parámetros seleccionados como óptimos fueron con los que se logró la mayor señal analítica en ambos métodos. La medición de las señales fue realizada por integración en el espectrómetro.

Se desarrollaron 9 réplicas en cada uno de los laboratorios (Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET) y Refinería "Nico López"), con el objetivo de poder realizar el cálculo de los parámetros estadísticos (media, desviación estándar e intervalo de confianza) para lo que fue utilizado el paquete de programas de computación *Statistic for Windows*, Release 6.0, 2003.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Procedimientos de preparación de la muestra.

#### Método indirecto (vía acuosa)

Pesar entre 20 y 30 g de muestra (con una precisión de 0,1 mg), en dependencia del contenido de vanadio en ella. Adicionar 1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (c) por cada gramo de muestra y homogenizar. Realizar un calentamiento gradual hasta (150 ± 10) °C en placa calefactora (Selecta), el cual se mantiene hasta que desaparezcan todo el material líquido y el combustible. Incinerar con un mechero y posteriormente con una mufla (Snol), incrementando la temperatura gradualmente hasta

(525 ± 25) °C (mantener hasta que se elimina de forma íntegra la materia orgánica). Disolver las cenizas con 10 mL HNO<sub>3</sub> 1:1 y enrazar en 100 mL con agua destilada.<sup>9</sup>

Para estimar las concentraciones del analito en las muestras se utilizó una curva de calibración acuosa entre 10 y 60 µg/mL.

#### Método directo (vía orgánica)

Pesar entre 5 y 20 g de muestra (con una precisión de 0,1 mg), esta cantidad depende del contenido de vanadio en ella y disolver con el disolvente orgánico (turbocombustible). Enrazar en 100 mL con el disolvente.<sup>9</sup>

Las concentraciones de vanadio en las muestras se determinaron empleando una curva de calibración orgánica entre 5 y 20 µg/mL, elaborada a partir del patrón organometálico.

## RESULTADOS Y DISCUSION

Se observó una concordancia adecuada entre los resultados obtenidos por el CEINPET, con ambos métodos de disolución y los correspondientes a la disolución por vía orgánica llevada a cabo en la Refinería "Nico López" (Tabla 1). Sin embargo, los resultados correspondientes al análisis por vía acuosa de la refinería fueron mayores y presentaron una elevada variabilidad, diferenciándose significativamente su dispersión de la del resto, lo que pudiera haber estar motivado por pérdidas del analito precisamente vinculado con el procesamiento de la muestra, debido a las múltiples etapas del método.

**Tabla 1.** Concentraciones elevadas de vanadio en *fuel oils*.

CEINPET		Refinería "Nico López"	
Vía			
Acuosa	Orgánica	Acuosa	Orgánica
Concentración (µg/g)			
307 ± 14	318 ± 20	432 ± 32	300 ± 8

n = 9. Los resultados se expresan como  $\bar{X} \pm IC$ .

**Tabla 2.** Concentraciones bajas de vanadio en *fuel oils*.

CEINPET		Refinería "Nico López"	
Vía			
Acuosa	Orgánica	Acuosa	Orgánica
Concentración (µg/g)			
113 ± 8	122 ± 5	109 ± 11	115 ± 2

n = 9. Los resultados se expresan como  $\bar{X} \pm IC$ .

Los resultados permitieron afirmar que no existen diferencias significativas entre las dispersiones de los cuatro procedimientos (Tabla 2), por lo que se recomienda el empleo de ambos métodos para el análisis de muestras de *fuel oil* de bajo contenido de vanadio. Se considera como contenido de vanadio bajo a moderado el intervalo entre 0 y 200  $\mu\text{g/g}$  y entre 200 y 300  $\mu\text{g/g}$ , como elevado.<sup>1</sup>

Aunque ambos procedimientos de disolución son adecuados para la determinación de vanadio en muestras de elevado y bajo contenido de este elemento, se sugiere el empleo de la disolución orgánica, ya que como se conoce, en la metodología indirecta se requieren muchos pasos en la preparación de la muestra y en la evaluación de las fuentes de contaminación (reactivos y limpieza de materiales que se utilizan) y pérdidas de los analitos, etcétera.

## CONCLUSIONES

Se comprobó que los tratamientos de muestra empleados son válidos para determinar el contenido de vanadio en *fuel oil* y que ambos procedimientos constituyen técnicas alternativas equivalentes.

## BIBLIOGRAFIA

1. CASTROL. Fuel oils. Analysis and Testing. Información, 1990.
2. Dirección Técnica, CUPET, Ministerio de la Industria Básica. Manual de calidad de especificaciones de productos del petróleo, 2002.
3. Costigan M. Vanadial pentoxide and other inorganic vanadium compounds. <http://www.inchem.org/pages/cicads.html> (CICADS 29, 2001).
4. Pouzar M., Cernohorsky T. and Krejčova A. Determination of metals in lubricating oils by X-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*, **54**, 829, 2001.
5. Nakamoto Y., Ishimaru T., Endo N. and Matsusaki K. Determination of vanadium in heavy oils by Atomic Absorption Spectrometry using a graphite

furnace coated with tungsten. *Analytical Sciences*, **20**, 739, 2004.

6. Sebor G., Lang I., Vavrečka P., Sychra V. and Weisser O. The determination of metals in petroleum samples by atomic absorption spectrometry. Part I. Determination of vanadium. *Analytica Chimica Acta*, **78**, 99, 1975.
7. Thomaidis N.S. and Piperaki E.A. Comparison of chemical modifiers for the determination of vanadium in water and oil samples by ETAAS. *Analyst*, **121**, 111, 1996.
8. Skujins S. The analysis of lubricating oil additives. <http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?applications/aamatrix&cid=10QKIQJIFI>, 1999.
9. ASTM 5863/00: Determination of Vanadium, Nickel, Iron and Sodium in Crude Oils and Residuals Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry. November, 2000.
10. Quevedo O. Determinación de arsénico en muestras ambientales por GHAAS. Tesis en opción al grado de Maestro en Química Analítica, Facultad de Química de la Universidad de la Habana, Ciudad de La Habana, 2002.



## RESULTADOS CIENTIFICOS DESTACADOS MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR DE CUBA

### HACES GAUSSIANOS POLICROMATICOS: PROPAGACION A TRAVES DE SISTEMAS OPTICOS SIMPLES

Laboratorio de Tecnología Láser,  
Universidad de la Habana.

Los haces de luz emitidos por los láseres no siempre tienen una elevada monocromaticidad. Sin embargo, la aproximación cuasi monocromática, según la cual la longitud de onda media de la radiación láser se supone mucho mayor que su ancho de banda espectral, se emplea usualmente en el estudio de la propagación y caracterización de haces láser. En particular, se supone válida en el modelo físico de Haces Gaussianos Monocromáticos (HGM), ampliamente utilizado en el cálculo de parámetros de haces láser y en el diseño de sistemas ópticos para guiarlos o transformarlos.

Se realizó una generalización del modelo de HGM al caso de haces láser con anchos espectrales grandes (no satisfacen la aproximación, cuasi monocromática). Estos haces son denominados Haces Gaussianos Policromáticos (HGP). El modelo propuesto supone que un HGP está formado por componentes monocromáticos que satisfacen la ecuación de onda paraxial. Se parte de la norma ISO/DIS 11146 para definir el radio cuadrado de una componente monocromática, teniendo en cuenta la densidad espectral de potencia del HGP.

El trabajo aporta un modelo físico de haces láser policromáticos que permite estudiar: sumas incoherentes de HGP TEM<sub>00</sub> coaxiales y de diferentes modos de oscilación transversal, no coaxiales; expresiones analíticas para la corrección de aberraciones cromáticas en haces láser policromáticos y además, parámetros para caracterizar las ondulaciones y la uniformidad de perfiles de irradiación láser.

Los resultados respectivos se aplican en el diseño de sistemas ópticos con láseres para aplicaciones industriales y médico-quirúrgicas, así como en la metrología y las modelaciones teóricas de los haces láser.