

Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# Puesta en marcha de un equipo de absorción atómica con cámara de grafito para la determinación de V y Ni en productos derivados del petróleo

Autora:  
ITXASO GARCIA ARBERAS  
Directora:  
EVA EPELDE BEJERANO  
Codirector:  
MIGUEL ANGEL SINOBAS SANCHEZ

© 2018, Itxaso García Arberas

Leioa, 19 de julio de 2018

## INDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. La refinería de Petronor .....	1
1.1.1. Breve historia .....	1
1.1.2. Instalaciones .....	1
1.1.3. La refinería en cifras: materias primas y productos .....	4
1.1.4. El laboratorio de Petronor .....	6
1.2. Metales en el crudo y sus fracciones .....	7
1.2.1. Clasificación de metales y especies metálicas .....	7
1.2.2. La problemática de los metales .....	8
1.2.3. Técnicas de análisis de metales .....	9
1.3. Técnicas espectroscópicas .....	10
1.3.1. Antecedentes históricos .....	11
1.3.2. Clasificación de técnicas .....	11
1.4. Espectrometría de absorción atómica .....	12
1.4.1. Fuentes de radiación .....	13
1.4.2. Espectrofotómetros .....	15
1.4.3. Sistemas de atomización .....	16
1.4.3.1. Atomización con llama .....	17
1.4.3.2. Atomización electrotérmica con horno de grafito .....	20
1.4.4. Adecuación de las muestras para el análisis .....	21
1.5. Tecnologías derivadas: espectroscopía de emisión atómica .....	23
2. OBJETIVOS .....	26
3. EXPERIMENTAL .....	27
3.1. Instrumentación .....	27
3.2. Reactivos .....	28
3.2.1. Preparación de patrones y muestras .....	28
3.3. Procedimiento analítico .....	29
3.3.1. Adecuación del equipo .....	29
3.3.2. Creación del método base .....	30
3.3.3. Optimización del método: estudio de las variables .....	32
4. RESULTADOS Y DISCUSION .....	33
4.1. Propiedades de los patrones y de las muestras .....	33
4.2. Efecto de la temperatura de pirólisis .....	33

4.2.1. Calibrado .....	33
4.2.2. Análisis de las muestras .....	35
4.2.3. Comportamiento de las gotas .....	40
4.3. Efecto de la temperatura de atomización .....	43
4.3.1. Calibrado .....	43
4.3.2. Análisis de muestras .....	44
5. CONCLUSIONES .....	48
6. NOMENCLATURA .....	50
7. BIBLIOGRAFIA .....	52
8. ANEXOS .....	56

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. LA REFINERÍA DE PETRONOR

### 1.1.1. Breve historia

La Refinería de Petronor se encuentra ubicada en Bizkaia, en los términos municipales de Muskiz y Abanto-Zierbena y conectada por oleoducto a los atraques portuarios del Puerto de Bilbao.

La compañía Petróleos del Norte fue constituida el 30 de noviembre de 1968 con el objetivo de refinar y comercializar productos petrolíferos y sus derivados. Entre los promotores iniciales del proyecto destacaban los cuatro principales bancos y cajas de la provincia: Banco de Bilbao y Banco de Vizcaya con el 9 % cada uno; y Caja de Ahorros Vizcaína y Caja Municipal de Bilbao ambas con una contribución del 4,5 %. En 1972 se ponía en marcha la refinería de mayor capacidad de la Península y una de las más importantes de Europa. La factoría, que comenzó procesando cerca de 6 millones de toneladas de crudo, ha evolucionado a lo largo de las décadas hacia una continua renovación y optimización hasta llegar a procesarse, en el año 2017, 74 millones de barriles equivalentes a 10,9 millones de toneladas; el 94,2 % de la capacidad teórica de destilación (López, 2018).

Otra de las actuaciones iniciales de la empresa, mientras se construían las instalaciones de la Refinería de Muskiz, fue la financiación de gran parte del Superpuerto de Bilbao en la década de los años 70. Desde su puesta en marcha Petronor utilizó el único espigón existente hasta que se iniciaron las obras de ampliación en el año 1991, transportando el petróleo a la Refinería a través de un pequeño oleoducto.

En los últimos años hay que destacar la inauguración en el 2011 de la Planta URF (Unidades para la reducción de fuelóleo), que supuso una inversión de 750 millones de euros (Petronor, 2018); y la renovación tecnológica de las salas de control en el año 2017.

Aunque parte del capital social de Petronor ha continuado dentro del empresariado vasco, a lo largo del tiempo también ha pertenecido parcialmente a las empresas españolas Rio Tinto y CAMPSA, a la norteamericana Gulf Oil o a la mexicana PEMEX. Actualmente la participación social en Petronor corresponde en un 85,98 % a REPSOL y el restante 14,02 % a la caja Bilbao Bizkaia Kutxa (Petronor, 2018).

### 1.1.2. Instalaciones

La refinería de Petronor tiene un esquema de conversión (reformado, craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), viscorreducción e hidrocraqueo suave) y una capacidad de destilación de 11,5 millones de toneladas anuales al año (López, 2018). En la Figura 1 se presenta un esquema general de la refinería, donde se muestran las diferentes unidades y los principales productos de interés. Con una extensión de 220 hectáreas, su capacidad de almacenamiento es de 894.000 m<sup>3</sup> de crudo, 1.279.000 toneladas para materias primas, 922 miles de m<sup>3</sup> de productos acabados y 254.600 m<sup>3</sup> de productos intermedios.

El Centro Industrial comprende dos áreas principales (Petronor, 2018):

- Refinería 1 y 2: Consta de dos refinerías tradicionales, una planta de coquización retardada y sus correspondientes unidades de tratamiento de productos, incluyendo también dos unidades de producción de hidrógeno y una unidad de desulfuración de gasóleos de vacío.
- Conversión: Dotada con unidades de destilación a vacío, reducción de viscosidad y FCC, además de sus unidades de tratamiento de productos para alcanzar el objetivo de minimizar la cantidad de derivados petrolíferos pesados.

Las instalaciones de la terminal comprenden (Petronor, 2018):

- Espigón de 3.000 metros con tres atraques para buques de 500.000, 150.000 y 50.000 toneladas.
- Pantalán con 3 atraques, 2 de ellos para barcos de 30.000 t y uno para naves de 3.500 t.
- Tanques de almacenamiento para combustible marítimo (gasóleo, fuelóleo).
- Bombas para apoyo a la descarga de buques de crudo.
- Recepción de aguas de deslastre.

La refinería está conectada con la terminal marítima mediante un oleoducto, compuesto por las siguientes líneas (Petronor, 2018):

- Propileno (6" de Ø).
- GLP (8" de Ø).
- Productos especiales (14" de Ø).
- 2 de gasolina (2 × 12" de Ø).
- Gasóleo (14" de Ø).
- 1 de fuelóleo (1 × 20" de Ø).
- 1 de crudo (42" de Ø).

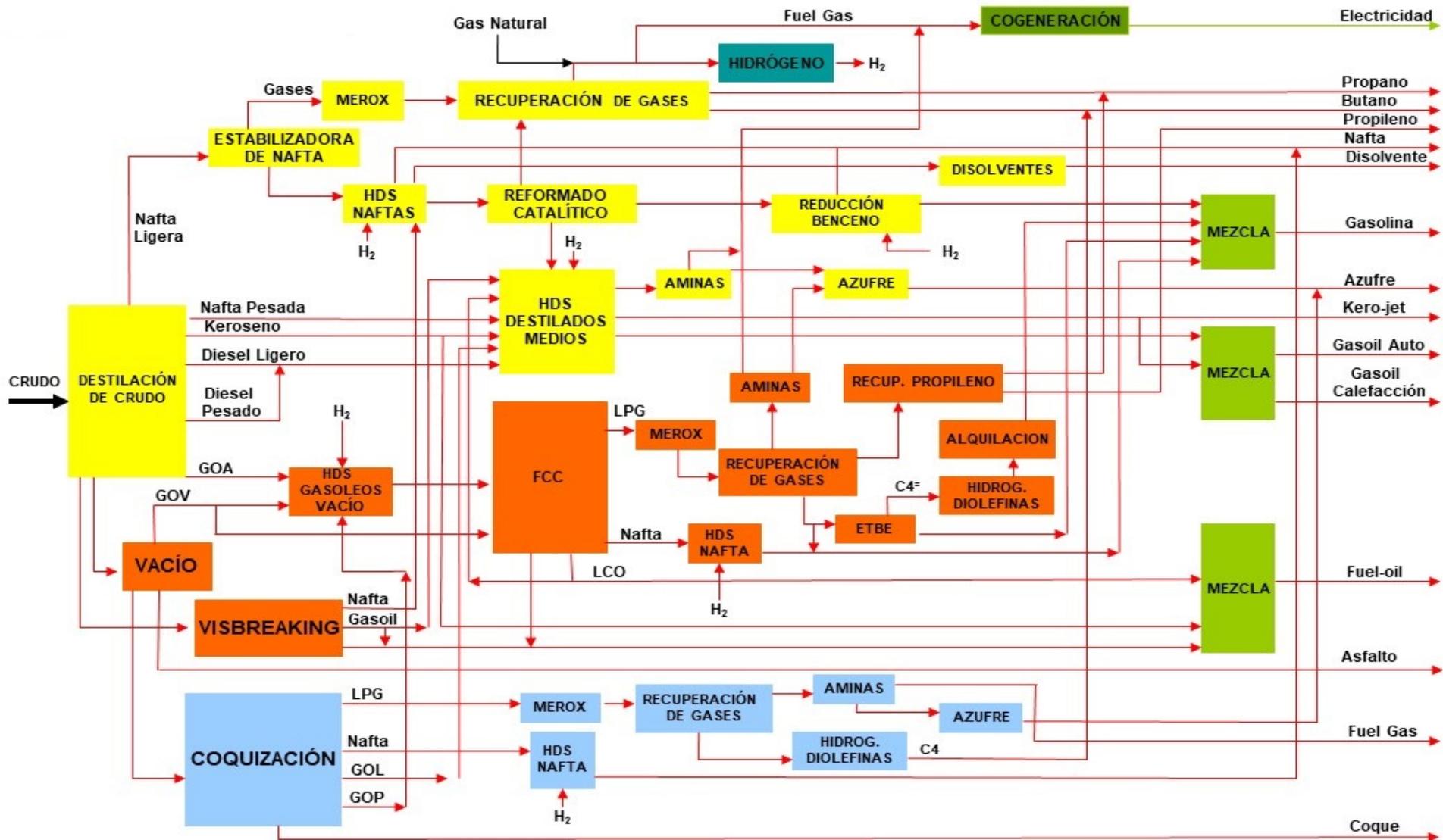


Figura 1. Diagrama de bloques de la refinería (Petronor, 2017a).

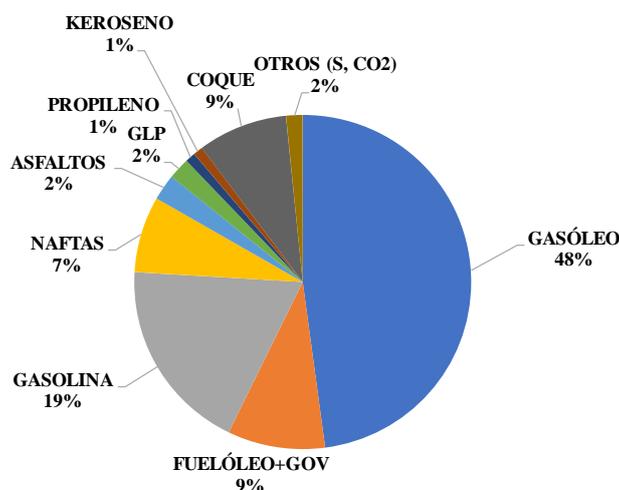
### 1.1.3. La refinera en cifras: materias primas y productos

Durante el año 2016 se procesaron 71,1 millones de barriles de petrleo, de crudo y materias intermedias; y se realizaron unas ventas de 11 millones de toneladas con unas exportaciones del 38 % (Petronor, 2017b). En la Tabla 1 se muestra la procedencia y cantidad de los crudos adquiridos en el año 2016, predominando Rusia y Mxico como principales pases exportadores. Debido a su tecnologa, la refinera de Petronor est especializada en crudos pesados por lo que es la primera caracterstica a tener en cuenta a la hora de importar un crudo. Por lo dems sigue las fluctuaciones del mercado buscando siempre la mejor calidad/precio.

**Tabla 1.** Procedencia de las materias primas de la refinera Petronor del ao 2016 (adaptado de Petronor, 2017b).

PROCEDENCIA CRUDOS	TONELADAS	%
Rusia	3.412.543	33,84
Mxico	2.356.621	23,37
Mar del Norte	1.153.257	11,44
Colombia	690.420	6,85
frica Occidental	673.338	6,68
Oriente Medio	891.436	8,84
Venezuela/Brasil	640.414	6,35
Norte de frica	172.486	1,71
Otras	94.267	0,93
<b>Subtotal crudos</b>	<b>10.084.782</b>	<b>100,00</b>

Los principales productos de la refinera se muestran en la Figura 2. El producto principal es el gasleo que consiste en casi el 50% de la produccion anual. Se debe a que es el combustible ms empleado actualmente. Petronor produce tres tipos de gasleo: gasleo A, empleado en vehculos de automocion; gasleo B, utilizado en maquinaria agrcola y embarcaciones; y gasleo C, destinado a calderas y calefacciones. En la Tabla 2 se muestran las aplicaciones principales de los productos obtenidos.



**Figura 2.** Distribución de productos de la refinera (adaptado de Petronor, 2017).

**Tabla 2.** Producción de la refinería Petronor del año 2016 (adaptado de Petronor, 2017b) y aplicaciones de los principales productos de la refinería (adaptado de Repsol, 2018)

PRODUCTO	TONELADAS	USOS
Gasóleo	4.804.002	Combustible para motores diesel y calefacción. Combustible para automóviles, camiones, autobuses, barcos, trenes y vehículos agrícolas.
Gasolina	1.879.023	Combustible para vehículos de combustión interna: motos, tractores y automóviles.
Fueloleo+GOV	940.011	Combustible para plantas de energía eléctrica, calderas y hornos a gas. Combustible para barcos. Materia prima para lubricantes y asfalto.
Coque	865.666	Combustible sólido para la industria cerámica, cementera y eléctrica. Fuente de carbono en las industrias del aluminio y el acero. Materia prima para fibra de carbono y grafito.
Naftas	740.614	Disolvente químico. Materia prima para gasolina de alto octanaje.
Asfaltos	252.178	Asfaltado de calles y carreteras. Impermeabilización de tejados. Sellado industrial.
G.L.P.	206.500	Aplicaciones energéticas para la industria y el hogar: gas butano y propano. Materia prima para la fabricación de plásticos. Carburante para automoción.
S, CO <sub>2</sub>	159.811	S para las explotaciones agrícolas como fertilizante. CO <sub>2</sub> para la neutralización de líquidos de pH alto.
Propileno	96.956	Combustible en la industria petroquímica. Materia prima de la industria química para la producción de fibras y detergentes.
Keroseno	92.644	Combustible de calefacción doméstica, motores a reacción y turbinas de gas. Combustible para aviones. Disolvente.
<b>TOTAL</b>	<b>10.037.405</b>	

GOV: Gasóleo de la unidad de Vacío

G.L.P: Gases Licuados del Petróleo

De la producción total de combustibles obtenida, en torno al 62 % se comercializa en el mercado nacional (principalmente a empresas de Repsol), mientras que el resto se exporta mayormente a Europa y Estados Unidos (Tabla 3).

**Tabla 3.** Ventas de combustibles en el año 2016 (Petronor, 2017b).

		<b>TONELADAS</b>
<b>MERCADO NACIONAL</b> <b>61,69 %</b>	REPSOL C.P.P. S.A.	2.955.703
	REPSOL PETROLEO S.A.	1.191.818
	REPSOL BUTANO S.A.	196.628
	OTROS	2.445.310
	<b>TOTAL NACIONAL</b>	<b>6.789.459</b>
<b>MERCADO EXTERIOR</b> <b>38,31 %</b>	EUROPA	2.266.669
	EE.UU.	1.335.174
	AFRICA	457.344
	ASIA	144.622
	RESTO	12.993
	<b>TOTAL EXTERIOR</b>	<b>4.216.802</b>
	<b>TOTAL</b>	<b>11.006.261</b>

#### 1.1.4. El laboratorio de Petronor

El laboratorio colabora con todos los departamentos implicados en la producción y su misión principal está relacionada con el control de la calidad de los productos de la refinería, tanto los acabados como los relacionados con la producción y el medio ambiente. Hay que destacar las siguientes actividades del laboratorio:

- Control de las materias primas. Emite certificados de calidad de todas las materias primas recibidas.
- Control de los productos acabados. Emite certificados de calidad de todos los productos vendidos.
- Control del medio ambiente. Colabora con el cumplimiento de las normativas de medio ambiente analizando la calidad de los combustibles utilizados en la refinería y la calidad del agua vertida al exterior.
- Control de los procesos de producción. El laboratorio controla el seguimiento puntual de las unidades de producción de la refinería y su evolución en el tiempo mediante el análisis de muestras programadas o la realización de “Test” (estudio detallado del funcionamiento global de una Unidad en un momento dado). Dentro de este apartado, se incluyen el contraste de analizadores en línea y los sistemas inteligentes de control (DMC).
- Control de funcionamiento del propio laboratorio. Para cumplir con las normativas de calidad, el Laboratorio calibra periódicamente sus equipos y reactivos, y participa en “Test de correlación” (análisis comparativo de una serie de muestras por varios Laboratorios).

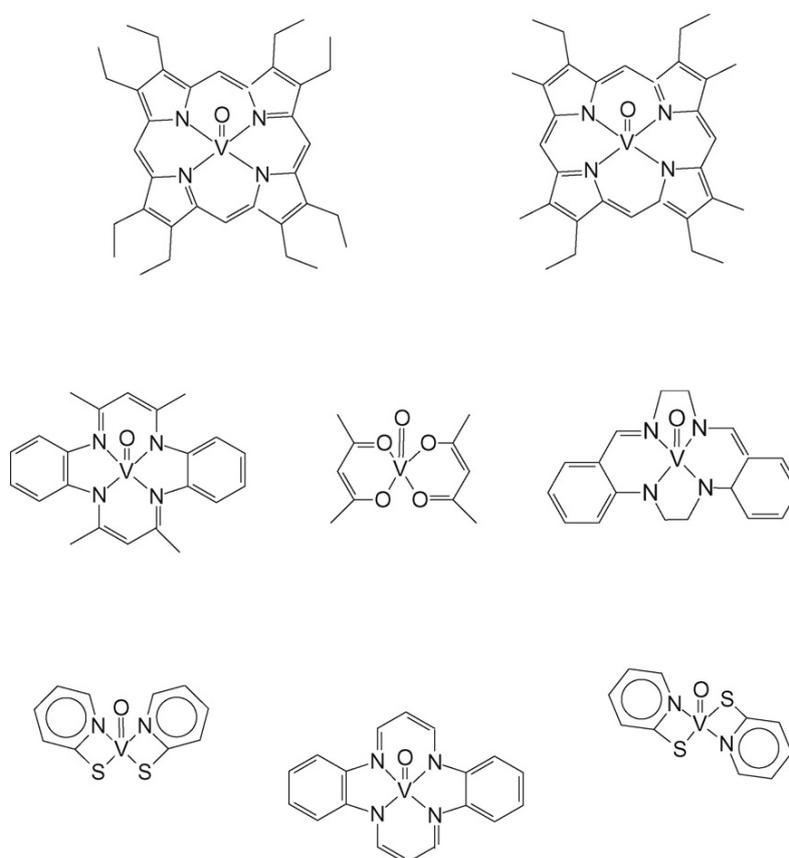
Anualmente en el laboratorio de Petronor se analizan aproximadamente 75.000 muestras, que suponen 200.000 ensayos y que dan lugar a un número de resultados en torno a 650.000. En general, se hacen diariamente análisis del índice de octano (RON y MON), densidad, viscosidad, color, punto de inflamación, punto de congelación, destilaciones simuladas, cromatografías de gases y líquidos, análisis de aguas, análisis de metales y caracterización de compuestos desconocidos que puedan aparecer en las tuberías.

## 1.2. METALES EN EL CRUDO Y SUS FRACCIONES

El petróleo crudo es la materia prima por excelencia de la industria del refino. Es de naturaleza hidrocarbonada, es decir está constituido por una mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos. En su composición predominan el carbono e hidrógeno, pero contiene pequeñas cantidades de otros elementos como azufre, nitrógeno y varios metales (Urpí, 2008).

### 1.2.1. Clasificación de metales y especies metálicas

Las principales especies metálicas en los crudos incluyen (Caumette y cols., 2009): (1) metaloporfirinas, las cuales son principalmente Ni, V, Fe o Cu; (2) especies no porfirinas, y (3) sales nafténicas ácidas que son principalmente Ca, Zn y Ti. A modo de ejemplo en la Figura 3 se puede observar la estructura química de algunos de los compuestos vanadil porfirínicos y no-porfirínicos más habituales en los crudos.



**Figura 3.** Estructura química de compuestos vanadil porfirina y no-porfirina (Amorim y cols., 2007).

Las metaloporfirinas se encuentran entre los primeros compuestos identificados de origen biológico y son de gran interés desde el punto de vista geoquímico para una mejor comprensión del origen de la fuente del petróleo. Diversos estudios han concluido que la cantidad de trazas metálicas es característica de la localización geográfica en la que el crudo se ha generado (Yen y cols., 1975). La información puede ser empleada para conocer la formación del aceite catagénico, la maduración de la materia orgánica y en estudios de deposición o de medio ambiente.

El V y el Ni en forma de compuestos metaloporfirínicos están presentes en los crudos pesados en cantidades abundantes. Concretamente, el V es el metal más abundante en las muestras petrolíferas. Se puede llegar a encontrar en concentraciones mayores a 1.500 mg/kg, aunque otros crudos pueden contener menos de 0,1 mg/kg (Amorim y cols., 2007). Mientras que el Ni normalmente se encuentra en concentraciones del rango de 2-200 mg/kg (Vale y cols., 2004).

El S también se considera uno de los heteroelementos más abundantes en los crudos. Se ha encontrado distribuido principalmente en las familias de benzotiofenos, dihidrobenzotiofenos, dibenzotiofenos y naftotiofenos (Caumette y cols., 2008).

Por otro lado, el Hg y As se han identificado como los metales con mayor concentración en el gas natural y gases condensados. El Hg se encuentra en una gran variedad de especies químicas con diferentes solubilidades, toxicidades y reactividad química. Del mismo modo, el As se ha encontrado en diferentes formas orgánicas e inorgánicas (Caumette y cols., 2008).

La forma orgánica de los compuestos metaloporfirínicos es descrita como complejos tetrapirrólicos con una estructura similar a la de la clorofila. Esto se debe a que se originan en la formación del crudo, por la sustitución del Mg de la clorofila de las plantas con la traza del metal. En los complejos porfirínicos el V está unido con cuatro Ni. La naturaleza química de los compuestos no porfirínicos, por el contrario, no está muy establecida. En estos compuestos, elementos como el oxígeno, el nitrógeno y el azufre pueden actuar como donantes de átomos en diferentes combinaciones: como  $\beta$ -dicetonas,  $\beta$ -quetoiminas, salicilaldiminas, monotio- y ditio- $\beta$ -dicetonas, mono- y ditio-carbamatos, etc. (Amorim y cols., 2007).

Por último, la sales nafténicas ácidas son una mezcla inespecífica de ciclopentanos y ciclohexanos carboxílicos ácidos con un número de átomos de carbono que varía de nueve a veinte. La composición de estos difiere dependiendo del crudo y de las condiciones en el refino y oxidación. Principalmente los componen metales como Zn, Ti, Ca y Mg (Caumette y cols., 2008).

### **1.2.2. La problemática de los metales**

Los metales pueden tener influencia negativa en los procesos de refino y degradar la calidad de los productos intermedios y finales. Además, debido a la combustión de los productos refinados, estos metales se expulsan al medio ambiente como contaminantes. Por todo ello, se ve la necesidad de caracterizar el petróleo y sus derivados en cuanto a trazas de metales se refiere.

Existe una necesidad de determinar cuantitativamente las trazas metálicas en los crudos, debido a su importancia en la caracterización geoquímica de su fuente y origen. Las trazas metálicas han sido utilizadas como herramientas para entender los ambientes deposicionales y la roca-fuente. Al igual que los iones metálicos y sus ratios, que se han empleado en el estudio de las correlaciones entre el crudo y la roca.

La determinación de los iones metálicos en crudos y sus fracciones también tiene una importancia industrial y medioambiental. Por un lado, iones metálicos como V, Ni, Cu y Fe actúan como venenos de catalizadores en los procesos de craqueo catalítico en el refino del crudo. Por otro lado, los metales son expulsados como contaminantes al medioambiente durante la explotación, producción y refino del crudo.

El polvo o aerosol inhalable que contiene Ni, que puede ser generado durante la combustión, está clasificado como peligroso y es carcinógeno (Vale y cols., 2004). El As es causante de

corrosión. Por el contrario, el Mn se considera interesante por su uso como aditivo en gasolinas para que la combustión sea más eficiente (Caumette y cols., 2008).

Para la industria petrolífera, también es importante la determinación del contenido de Hg en el crudo, ya que este metal puede depositarse en los equipos y afectar a las operaciones de mantenimiento. Del mismo modo, conocer la cantidad de azufre es importante para poder mejorar el rendimiento de la extracción, así como la eficiencia de la desulfuración catalítica.

En lo que respecta al V, es necesaria su cuantificación al tratarse de un veneno grave para el catalizador. Puede causar reacciones secundarias no deseadas en las operaciones de refinación (Amorim y cols., 2007). Los problemas más comunes son el bloqueo de poros, ensuciamiento de las zonas activas y cambios en la selectividad del catalizador (Sugiyama y Williams-Jones, 2018). Los componentes del V también pueden generar problemas de corrosión (Sama y cols., 2018).

Hace ya tiempo se observó que los ratios  $V/Ni$  o  $V/(V+Ni)$  son constantes en los crudos provenientes del mismo yacimiento, y dependen de la edad geológica de la roca (Khuhawar y cols., 2012). Por lo tanto, esta proporción ofrece conocimientos sobre la maduración y evolución de las condiciones paleoambientales.

### **1.2.3. Técnicas de análisis de metales**

Han sido empleadas una gran variedad de técnicas espectroscópicas para la determinación del V y Ni, así como de muchos otros metales, en los crudos y sus fracciones. Entre ellas destacan la espectroscopía de absorción atómica (AAS), tanto con llama (FAAS) como con horno de grafito (GFAAS); la espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICPOES); la espectroscopía de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICPMS); y la espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) (Mello y cols., 2012).

Los análisis de metales que se llevan a cabo en el laboratorio de Petronor se encuentran clasificados en la Tabla 4. Se especifica el tipo de metal analizado en cada corriente de productos y la técnica de análisis empleada para su caracterización, así como los valores aceptables de metales para dichas corrientes.

**Tabla 4.** Análisis de metales en Petronor

Fracción analizada	Metales analizados	Técnica utilizada	Valores esperados
Agua	Na	Emisión por llama	<1 ppm
Alcoholes (etanol)	Na	Emisión por llama	<0,01 ppm
	Pb	FAAS	<0,05 ppm
	Fe	FAAS	<0,05 ppm
Nafta de lavado de filtros en unidades MEROX	Na Si	Emisión por llama -	<1 ppm -
Ingrediente activo (catalizador unidad MEROX)	Co	FAAS	150-300 ppm
Aminas	Fe	FAAS	<5 ppm
Gasolina	Mn	FAAS	<0,5 ppm
Gasóleo Ligero de Vacío (GOL)	Ni V Fe Cu Na	GFAAS GFAAS GFAAS GFAAS Emisión por llama	0,05-1 ppm 0,05-3 ppm <1 ppm <1 ppm <1 ppm
Gasóleo Pesado de Vacío (GOP)			
Gasóleo de FCC			
Gasóleo de Visbreaking			
Gasóleo de torres de crudo			
Asfalto	Na	Emisión por llama	10-30 ppm
Residuo de Vacío	Ni	FAAS	130 ppm
Carga unidad de Coque	Fe	FAAS	10 ppm
	Cu	FAAS	<10ppm
	V	Rayos X	400 ppm
Fuelóleo	Na	Emisión por llama	15 ppm
	Al	FAAS	20 ppm
	Si	FAAS	20 ppm
	Ca	FAAS	10 ppm
	Zn	FAAS	10 ppm
	V	Rayos X	-
	Ni	Rayos X	-

En el Apartado 1.3 se explicarán en detalle los fundamentos de las técnicas espectroscópicas, haciendo especial hincapié en las de emisión atómica, que son objeto de estudio en este trabajo.

### 1.3. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

El término espectroscopía hace referencia a la observación y al estudio del espectro de una molécula, un ión o un átomo cuando éstos son excitados por una fuente de energía. La espectroscopía y las técnicas relacionadas con ella, son instrumentos esenciales en los laboratorios de casi todo el mundo. A continuación, se hace un repaso histórico y se describen los diferentes tipos de técnicas espectroscópicas junto con sus aplicaciones.

### 1.3.1. Antecedentes históricos

El primer registro documentado sobre una serie de luces de colores que se observaron en el suelo, y que provenían de la luz del Sol que cruzaba un vaso con agua puesto en la orilla de una ventana, fue descrito por Leonardo da Vinci en 1497.

Pero fue Isaac Newton quien hizo una observación más minuciosa en 1666, al describir la luz del Sol, mientras esta era dispersada en sus diferentes colores al atravesar un prisma. Desarrolló el primer espectroscopio, un aparato con una abertura para permitir el paso de la luz sobre una lente, un prisma y una pantalla. Posteriormente, en 1760, el matemático y científico alemán Johann Heinrich Lambert publicó su “Ley de la absorción” (Cantellano y Montaña, 2015).

En 1859 el físico alemán Gustav Robert Kirchoff y el químico Robert Wilhelm Eberhard Von Bunsen ampliaron el conocimiento de la naturaleza de este fenómeno al hacer incidir, en un espectroscopio más elaborado, la luz colorida producida por un metal en una llama. Así pudieron observar que cada metal emite radiación de diferente color y que presenta líneas que aparecen en diferentes posiciones en el campo de observación y esto únicamente depende del metal. Además, concluyeron que la intensidad de la línea está directamente relacionada a la concentración del elemento en solución (Rocha, 2000). De esta manera, consiguieron una forma inequívoca de identificar un elemento (por la posición de las líneas), así como de estimar su concentración (por la intensidad de las líneas producidas). Gracias al desarrollo de este método, se pudo verificar cada vez que se anunciaba el descubrimiento de un elemento nuevo, la veracidad del hallazgo.

Aunque las aplicaciones de la espectroscopia en el análisis cualitativo fueron casi inmediatas, su utilidad en el aspecto cuantitativo tuvo que esperar muchos años, ya que los conocimientos científicos y tecnológicos de ese momento eran insuficientes. El desarrollo del primer instrumento de espectroscopía de masas para la cuantificación de metales no se da hasta 1952 (Rocha, 2000). Esta demora en la adaptación de las técnicas espectroscópicas al análisis químico cuantitativo ha sido compensada en las últimas décadas por el alto grado de desarrollo que se ha alcanzado.

### 1.3.2. Clasificación de técnicas

En la actualidad, existen diversos tipos de tecnologías espectroscópicas clasificadas según su uso o la forma en la que se emite o se detecta la radiación incidente. Las principales técnicas son las siguientes:

- Espectrometría infrarroja. Se basa en el hecho de que los enlaces de las sustancias tienen frecuencia de vibración y rotación específicas. Por tanto, se emplea esa energía característica emitida para determinar el o los elementos contenidos en la muestra (Schrader, 1995).
- Espectroscopía Raman. Fue observada por el físico hindú C. V. Raman en 1928, que descubrió que la longitud de onda de una fracción de la radiación dispersada por ciertas moléculas, difiere de la longitud de onda de la radiación incidente y que estos desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. Es por esto, que esta espectroscopía se basa en el examen de la energía dispersada por un material, al incidir sobre él un haz de luz monocromático (Mazzei, 2014).

- Espectroscopía de rayos X. Fue el físico alemán Wilhem Conrad Rontegn quien en 1895 descubre los rayos X y experimenta para descubrir sus propiedades. Esta técnica se utiliza para determinar las estructuras electrónicas y cristalinas de los materiales bajo estudio mediante excitación por rayos X (Bermudez, 1967).
- Espectroscopía ultravioleta-visible. Está basada en la cantidad de energía que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra, se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que produce una transformación entre los niveles energéticos de la sustancia. Ésta pasa a un estado de excitación, y al regresar a su estado basal, emite una radiación de menor longitud de onda. Es la técnica más utilizada por su sencillez instrumental y sus diversas aplicaciones en distintos campos de investigación (Dennay y Sinclair, 1987).
- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear. Es una técnica que utiliza las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos, los cuales, una vez excitados por radiofrecuencias, interactúan en el seno de un campo magnético y cambian su orientación. La interpretación de las variaciones de los diminutos campos magnéticos permite determinar diferentes compuestos presentes en una muestra (Lopez, 2010).
- Espectroscopía de fluorescencia. Es un tipo de espectroscopía electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible (Sharma y Schulman, 1999).
- Espectroscopía de masas. Se obtiene convirtiendo los componentes de una muestra en iones gaseosos, que se mueven rápidamente en presencia de un campo magnético y se separan en función de su relación masa/carga. Las determinaciones requieren de la generación de especies cargadas eléctricamente, lo cual se logra por diferentes metodologías como el impacto electrónico, el bombardeo de átomos rápidos (del inglés, FAB), y la generación de iones enlazados (Hoffmann y Strooban, 2007).
- Espectroscopía atómica. Permite medir las concentraciones de un material en una mezcla, y determinar más de 70 elementos diferentes en solución, o directamente en muestras sólidas. Se puede dividir en tres clases: Espectroscopía de Emisión Atómica (AES), Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) y Espectroscopía de Fluorescencia Atómica (AFS). El tipo de muestras factibles de procesarse son sólidas o líquidas que pueden proceder de lodos, sedimentos, aguas industriales, minerales y material biológico. Principalmente, se emplea en los campos de análisis de aguas, suelos, Bioquímica, Toxicología, Medicina e industrias farmacéutica, alimenticia y petroquímica (Skoog y cols., 2001).

#### **1.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)**

La espectroscopía de absorción atómica (AAS) tiene como fundamento la absorción de la radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La ley de Beer determina que la cantidad de fotones absorbidos está relacionada con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores (Skoog y cols., 2001). A

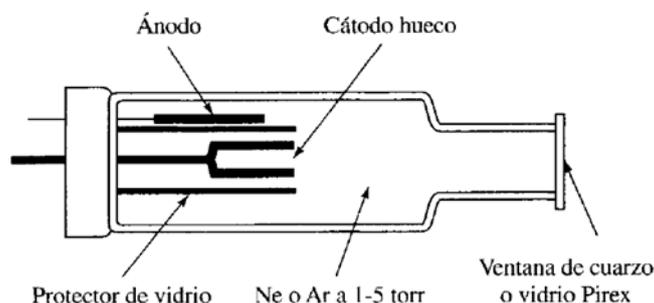
continuación, se describen los diferentes componentes de los equipos de análisis y el fundamento básico de esta técnica, incluyendo los tipos de AAS.

### 1.4.1. Fuentes de radiación

El físico Alan Walsh, pionero en el desarrollo de Espectroscopía de Absorción Atómica (Hannaford, 2000) estableció que los átomos absorben y emiten radiación con la misma frecuencia o longitud de onda. Esto se debe a que absorben radiación y pasan de un estado basal a un estado excitado y teóricamente emiten la misma frecuencia de radiación en el proceso inverso. Por lo tanto, si se tiene una fuente de excitación en donde el elemento excitado es el mismo que se va a analizar, la radiación emitida va a ser captada únicamente por el elemento que es idéntico al de la fuente luminosa. Bajo esta premisa se han desarrollado las lámparas de cátodo hueco y las lámparas de descarga sin electrodos (Sullivan y Walsh., 1965), que se describen a continuación.

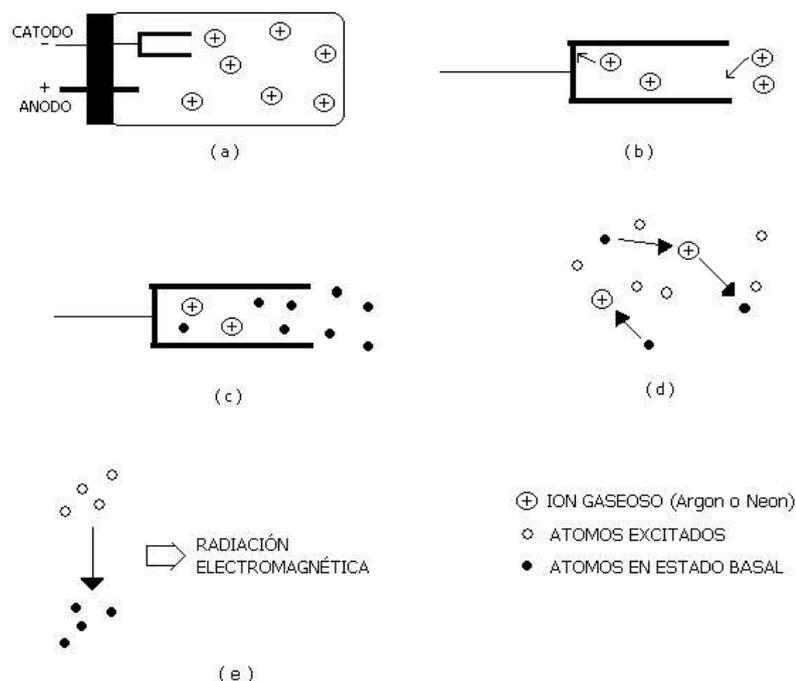
#### 1.4.1.1. Lámpara de cátodo hueco

La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco, como la que se muestra en la Figura 4. Este tipo de lámparas consiste en un cilindro de vidrio sellado al vacío (1-5 torr) y con un gas inerte en su interior, como es el caso de neón o argón. Dentro de este cilindro se encuentran dos filamentos, el cátodo y el ánodo. El ánodo generalmente es un alambre grueso hecho de wolframio y el cátodo está construido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien sirve de soporte para una capa de dicho metal. La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo metálico y también aumenta la probabilidad de que la redeposición sea en el cátodo más que sobre las paredes. A través de esta serie de procesos, ilustrados en la Figura 5, se obtiene un haz de radiación bien concentrado.



**Figura 4.** Lámpara de cátodo hueco (Skoog y cols., 2001)

Cuando se aplica una diferencia de potencial suficiente, del orden de 300 V, y si el cátodo consiste en dos electrodos paralelos o de un cilindro hueco, bajo circunstancias adecuadas, la mayor parte de la descarga ocurre dentro de cátodo. Estas descargas aumentan la energía cinética favoreciendo la ionización del gas cuyos cationes son acelerados hacia el cátodo y arrancan algunos de los átomos metálicos de la superficie produciendo así una nube atómica. Una parte de los átomos metálicos desprendidos se encuentran en estado excitado debido al choque con los iones gaseosos, y de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica. Al apagar la lámpara, los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiéndose de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes de vidrio del tubo. La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo metálico y también aumenta la probabilidad de que la redeposición sea en el cátodo más que sobre las paredes. A través de esta serie de procesos, ilustrados en la Figura 5, se obtiene un haz de radiación bien concentrado.



**Figura 5.** Etapas que ocurren en una lámpara de cátodo hueco (Rocha, 2000). (a) Configuración inicial de la lámpara; (b) Ionización del gas; (c) Extracción de átomos metálicos; (d) Nube atómica; (e) Emisión de radiación.

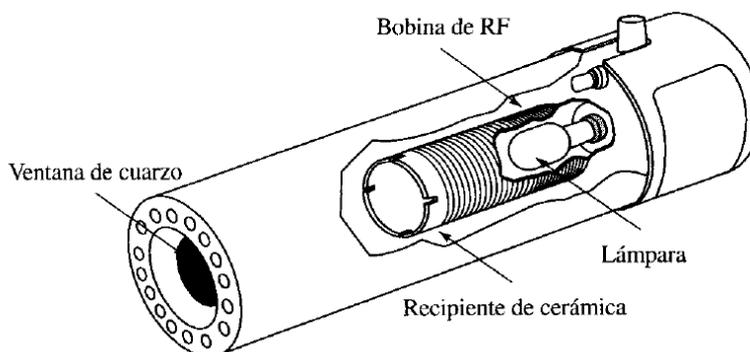
El hecho de que los diferentes elementos tengan que ser determinados individualmente hace que la absorción atómica sea una técnica de análisis cuantitativo, no siendo efectiva para la identificación de los diferentes elementos presentes en una muestra de manera simultánea. Se pueden construir cátodos con más de un elemento metálico cuando existe la seguridad de que no hay interferencias espectrales entre los elementos y cuando las propiedades metalúrgicas son adecuadas para hacer la aleación (Shrader y cols., 2010). De este modo, una lámpara puede servir para determinar uno, dos o hasta seis elementos. Aunque es más económica una lámpara multielemento que la suma de las lámparas individuales, este tipo de lámparas tienen algún inconveniente. Principalmente, que el haz de radiación producido no tiene ni la intensidad ni la pureza espectral que proporciona una lámpara individual. Además, aún y cuando se emplee la lámpara para determinar un solo elemento, los elementos concomitantes también se están consumiendo sin obtener provecho de ellos.

#### 1.4.1.2. Lámparas de descarga sin electrodos

Las fuentes de radiación de este tipo tienen la misma finalidad que las lámparas de cátodo hueco, solo que la forma de excitación de los átomos emisores de radiación es diferente. Por lo general producen intensidades de uno o dos órdenes de magnitud superiores a las mencionadas con anterioridad (Skoog y cols., 2001).

Consisten en un tubo de cuarzo herméticamente cerrado conteniendo unos pocos miligramos del elemento de interés y un gas inerte a baja presión como argón. La activación se lleva a cabo mediante un campo intenso de radiofrecuencia o radiación de microondas. De esta forma se produce la ionización del argón, originándose iones que son acelerados por la componente de radiofrecuencia del campo hasta que adquieren la suficiente energía para excitar a los átomos

del metal cuyo espectro se desea. En la Figura 6 se muestra un esquema de una lámpara comercial, que utiliza una fuente de radiofrecuencia de 27 MHz.



**Figura 6.** Lámpara de descarga sin electrodos (Skoog y cols., 2001).

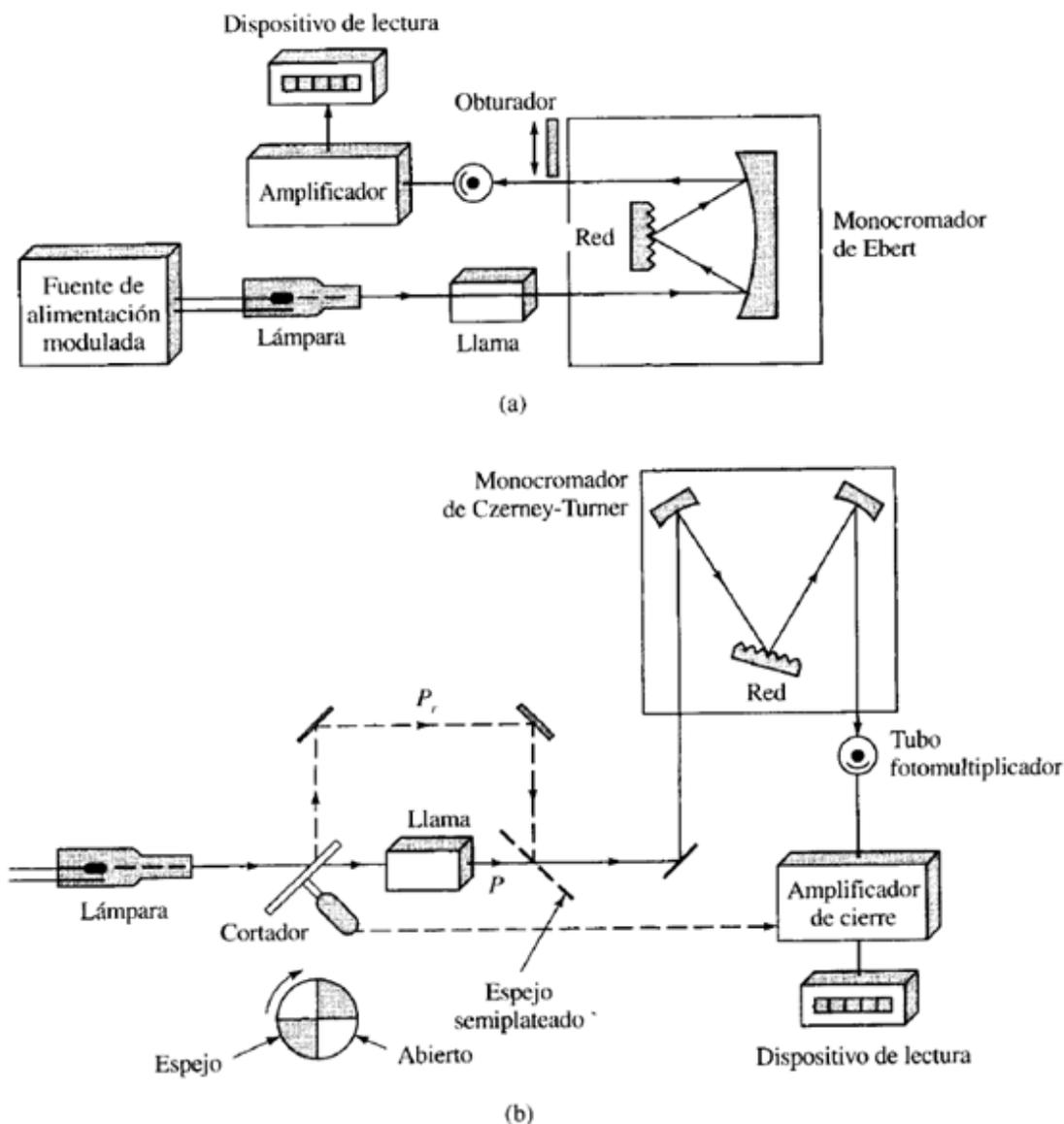
Las lámparas de descarga sin electrodos requieren de un campo intenso de radiofrecuencia para producir la ionización del argón. Este equipo adicional y el mayor coste de las lámparas es una de las grandes desventajas para utilizar esta fuente de radiación. Sin embargo, presentan una mayor durabilidad, así como una señal más intensa y más estable.

Comercialmente están disponibles solo para algunos elementos. A diferencia de las lámparas de cátodo hueco, las de descarga sin electrodos, únicamente permiten el análisis de elementos individuales. Las lámparas de cátodo hueco fueron las primeras empleadas y en la actualidad son las más utilizadas, ya que dan cierta flexibilidad en su uso (individual o multielemento).

### 1.4.2. Espectrofotómetros

En general, el instrumento debe ser capaz de proporcionar una anchura de banda lo suficientemente estrecha para que pueda aislar la línea elegida de las otras líneas que pueden interferir o disminuir la sensibilidad del análisis. Muchos fabricantes ofrecen instrumentos de absorción atómica, los cuales están disponibles con diseños de haz sencillo y de doble haz (Skoog y cols., 2001).

En los de haz sencillo se mide el cambio producido en la intensidad del haz procedente de la fuente de radiación cuando interacciona con el vapor atómico del elemento a analizar. Un esquema simplificado de un monocromador de haz sencillo se observa en la Figura 7a. En los sistemas de doble haz, el haz procedente de la fuente de radiación se divide en dos, mediante un cortador reflectante, haciendo pasar uno a través de la muestra y desviando el otro alrededor de la llama. Ambos haces se recombinan posteriormente con un espejo semiplateado y se mide la relación entre ellos. Un esquema simplificado de un monocromador de doble haz se observa en la Figura 7b.



**Figura 7.** Espectrofotómetros de llama: (a) diseño de haz sencillo; (b) diseño de doble haz (Skoog y cols., 2001).

Operando con el sistema de doble haz se compensa cualquier fluctuación de la fuente de radiación, así como del detector o del sistema electrónico. Sin embargo, el haz de referencia no pasa a través de la llama, y por lo tanto, no existe una corrección de la pérdida de potencia radiante debida a la absorción o dispersión de la radiación por la propia llama. En la práctica, muchos aparatos de absorción atómica operan con haz sencillo, ya que, para bajos valores de absorbancia, se obtienen límites de detección más favorables. De todos modos, los instrumentos de doble haz, si es necesaria una corrección de fondo, posibilitan la incorporación de sistemas para llevar a cabo esa compensación (Hernández y González, 2002).

### 1.4.3. Sistemas de atomización

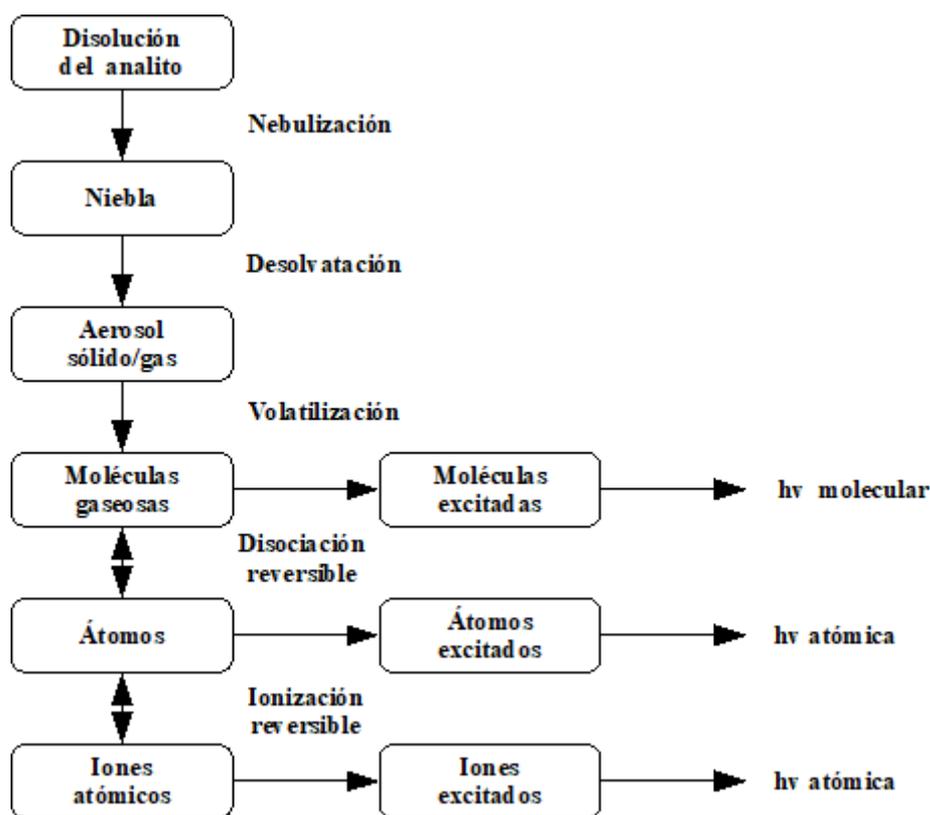
Principalmente, se encuentran dos métodos habituales para la atomización de la muestra en absorción atómica (Skoog y cols., 2001): la atomización con llama y la atomización electrotérmica con horno de grafito.

### 1.4.3.1. Atomización con llama (FAAS)

En un atomizador de llama, la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible y se transporta a una llama donde se produce la atomización.

Lo primero que ocurre cuando el aerosol se pone en contacto con la llama es la de-solvatación, etapa en la que se evapora el disolvente hasta producir pequeñas partículas de sal seca. La velocidad de evaporación depende de la velocidad de transferencia de calor desde el ambiente de la llama hasta la gota de aerosol. Por lo que son de gran importancia el tamaño de las gotas, las características del disolvente y la temperatura de la llama.

Tras la desolvatación, tiene lugar la vaporización donde las partículas de sal solidas fundidas se transforman en vapor. La mayoría de los átomos del vapor se ionizan originando cationes y electrones. Pero indudablemente, se producen también otras moléculas y átomos en la llama como resultado de las iteraciones del gas combustible con el gas oxidante y con las distintas especies de la muestra. Además de esto, una fracción de las moléculas, átomos e iones también se excitan por el calor de la llama, dando lugar a espectros de emisión moleculares, atómicos e iónicos. En la Figura 8 se pueden ver los procesos que tienen lugar durante la atomización.



**Figura 8.** Procesos que tienen lugar durante la atomización (adaptada de Scoog y cols., 2001).

Como se puede observar, en la atomización se dan muchos procesos, lo que convierte a esta etapa en la más crítica del análisis. Por tanto, es fundamental comprender las características de las llamas y las variables que afectan a dichas características.

#### 1.4.3.1.1. Tipos de llamas

Una llama es el resultado de una reacción exotérmica entre un gas combustible y un agente oxidante gaseoso. En la Tabla 5 se enumeran los combustibles y oxidantes comúnmente utilizados en la espectroscopía de llama y los intervalos aproximados de temperatura alcanzados.

**Tabla 5.** Propiedades de las llamas (adaptado de Skoog y cols., 2001).

Combustible	Oxidante	Temperatura (°C)	Velocidad máxima de combustión (cm/s)
Gas natural	Aire	1700-1900	39-43
Gas natural	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
Acetileno	Aire	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Óxido nitroso	2600-2800	285

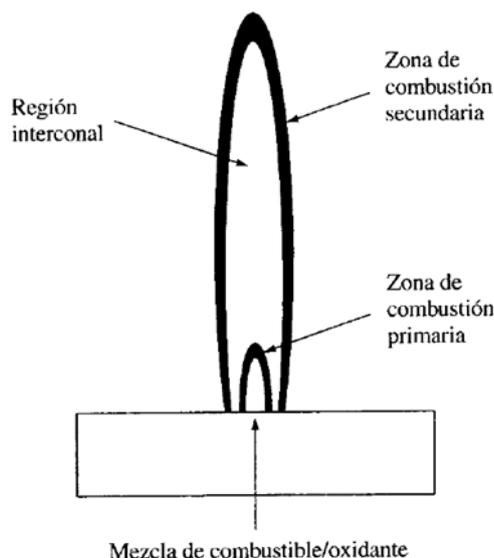
La llama formada a partir de aire y gas natural fue la primera en utilizarse, pero su temperatura es demasiado baja para originar la atomización de muchos elementos. También hay que destacar que cuando se utiliza el aire como oxidante se obtienen temperaturas de 1700 a 2400 °C con varios combustibles. A estas temperaturas solo las muestras que se descomponen fácilmente se atomizan. Para la mayoría de las muestras que contienen algún metal refractario (como el niobio, el molibdeno, el tántalo, el tungsteno o el wolframio) se debe emplear oxígeno u óxido nitroso como oxidantes (Hernández y González, 2002).

En la Tabla 5 se recogen las velocidades de combustión máximas recomendadas ya que las llamas solo son estables en ciertos intervalos de caudal. Si el caudal no sobrepasa la velocidad de combustión, la llama se propaga hacia el interior del quemador, produciendo un flogonazo (Skoog y cols., 2001).

#### 1.4.3.1.2. Estructura de la llama

Como se muestra en la Figura 9, una llama presenta tres zonas típicas, que son la zona de combustión primaria, la región intercornal y la zona de combustión secundaria (Skoog y cols., 2000).

La zona de combustión primaria suele presentar color azul, como consecuencia de la emisión producida por C<sub>2</sub>, CH y otros radicales. En general en esta zona la combustión es incompleta por lo que no se alcanza el equilibrio térmico y, por ello, casi nunca se utiliza en trabajos analíticos. La región intercornal puede alcanzar varios centímetros de altura y es frecuentemente rica en átomos. En ella, tiene lugar una combustión completa y prácticamente se alcanza el equilibrio termodinámico. Es la parte de la llama más utilizada en espectroscopía analítica. La zona de combustión secundaria es la parte en la que productos parcialmente oxidados en las regiones más internas pueden completar su combustión. Esta zona se enfría por el aire circundante y por lo tanto no se usa demasiado (Hernández y González., 2002).



**Figura 9.** Representación gráfica de la llama (Skoog y cols., 2001)

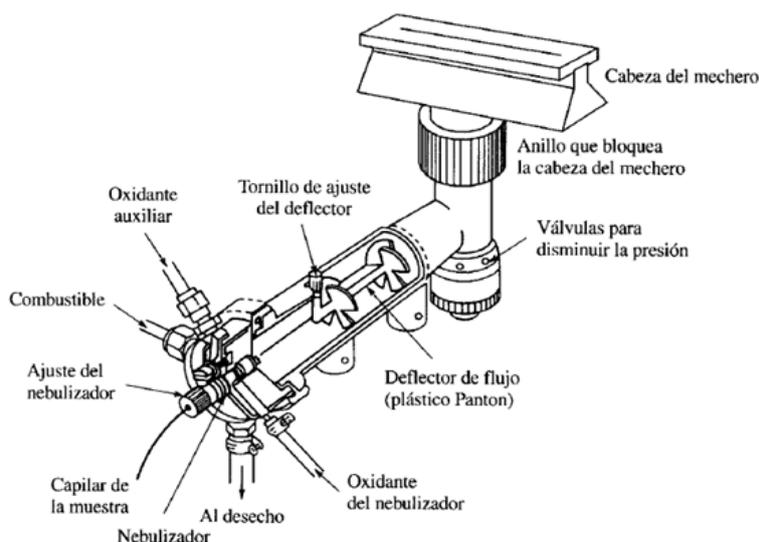
#### 1.4.3.1.3. Etapas del proceso de atomización

Las etapas que deben seguir los átomos del analito desde la disolución inicial hasta llegar a transformarse en vapor atómico son comunes para todos los métodos que utilizan llama y son los siguientes (Hernández y González., 2002).

- **Transporte de la muestra.** La muestra, que se encuentra en modo de disolución, debe ser llevada hasta la cámara de nebulización. Este proceso suele hacerse a través de un pequeño tubo de plástico donde el movimiento de la disolución se produce generalmente por aspiración debido al efecto Venturi. Este efecto se crea cuando el oxidante se introduce a través de un tubo diseñado de manera que genera un vacío lo cual produce la succión de la muestra líquida a través del tubo capilar. Aunque cabe mencionar que también pueden utilizarse bombas peristálticas, o incluso jeringas que inyecten la muestra en el nebulizador. En cualquiera de los casos se debe trabajar en condiciones de velocidades idénticas en la muestra y en los patrones.
- **Nebulización:** Consiste en generar a partir de la disolución una niebla muy fina o un aerosol. El efecto Venturi mencionado con anterioridad favorece la formación del rocío, cuando la solución que sale con gran velocidad del extremo del capilar se hace impactar sobre un cuerpo sólido de diseño y geometría adecuada. Debido a que el oxidante que se introduce a través del nebulizador para la aspiración de la muestra no es suficiente para una adecuada combustión, se introduce el resto directamente en la cámara a través de otro conducto. Este tipo de nebulizadores neumáticos produce un aerosol constituido por gotas cuyo diámetro oscila entre 1 y 25  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, únicamente resultan adecuadas para ser introducidas en la llama las de diámetro inferior a 10  $\mu\text{m}$ , lo que representa solo una pequeña fracción del volumen de muestra aspirada. Más del 90% de la solución es desechada a través de un tubo de drenaje conectado también al nebulizador. Esto se debe a que el tiempo de residencia de la gota en la parte más caliente de la llama es de únicamente milésimas de segundo, si la gota es demasiado grande, no se alcanza a formar átomos a partir de esta. La eficacia y el grado en que la solución aspirada forma pequeñas gotas de rocío es sumamente importante ya que la reproducibilidad y la sensibilidad de esta técnica depende en gran parte de este paso en la operación del nebulizador. Y es por esta razón y debido a la relativamente

baja eficacia de los nebulizadores comerciales, que se ha impulsado el desarrollo de métodos electrotrmicos para la atomizaci3n.

- Transporte del aerosol. El aerosol formado, se hace pasar a travs de una serie de deflectores que eliminan las mencionadas gotas de disoluci3n que no son adecuadas. Consiguiendo as3 que a la llama llegue finalmente una mezcla de oxidante y combustible que transporta pequeas gotas de roc3 de la muestra aspirada.
- Quema de la mezcla. El aerosol, el oxidante y el combustible se queman en un mechero provisto de una ranura que produce una llama que generalmente mide entre 5 y 10 cm de longitud. Existen dos tipos de mecheros, de premezclado o flujo laminar y de consumo total. El primero es el que m3s se utiliza. Es el tipo de quemador en el que el oxidante y el combustible se combinan en la c3mara de nebulizaci3n como se ha descrito con anterioridad. Estos mecheros proporcionan una llama relativamente estable y larga. Estas propiedades tienden a aumentar la sensibilidad y la reproducibilidad. La c3mara de mezcla en este tipo de mechero contiene una mezcla potencialmente explosiva, que como se ha mencionado, se puede prender por el retroceso de la llama, si su caudal es demasiado bajo. Por esta raz3n los mecheros suelen estar equipados con unas v3lvulas para disminuir la presi3n. La Figura 10 muestra el diagrama de un t3pico mechero de flujo laminar de fabricaci3n comercial que emplea un nebulizador de tubo conc3ntrico.



**Figura 10.** Mechero de flujo laminar (Scoog y cols., 2001)

En el mechero de consumo total o de inyecci3n directa el total de la muestra aspirada se hace llegar a la llama. Pero a pesar de la aparente ventaja de tener una se3al m3s intensa debido a que no hay p3rdida de analito, en la llama no se alcanza la secuencia de pasos necesaria para la atomizaci3n y, como se ha comentado antes, debido al tama3o relativamente grande de las gotas, estas no son volatilizadas, desestabilizando as3 el entorno de la llama.

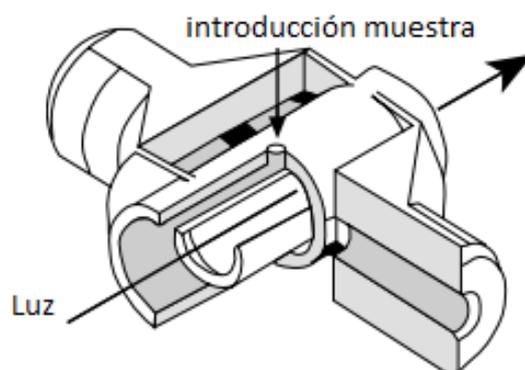
#### 1.4.3.2. Atomizaci3n electrotrmica con horno de grafito (GFAAS)

Aunque el empleo de llamas es muy 3til y conveniente en absorci3n, su baja eficacia de atomizaci3n impone ciertas limitaciones. Por ello, se desarroll3 el uso de los atomizadores

electrotérmicos, que proporcionan generalmente una mayor sensibilidad debido a que toda la muestra se atomiza en un período muy corto (Hernández y González, 2002).

En los atomizadores electrotérmicos unos pocos microlitros de muestra se evaporan primero lentamente en unos ciclos de calentamiento, y luego, se calcinan a una temperatura algo más alta en un tubo de grafito. Tras la calcinación ocurre la atomización en un periodo de tiempo de unos pocos milisegundos. La temperatura necesaria para cada etapa se consigue calentando el tubo eléctricamente mediante una corriente a varios cientos de amperios.

Actualmente se utilizan hornos de temperatura programada. En éstos, el elemento atomizador es un tubo de grafito abierto por ambos extremos y que tiene un orificio central para introducir la muestra. Este tubo es de unos 5 cm de largo y tiene un diámetro interno de algo menos de 1 cm. El tubo, que es intercambiable, se ajusta a un par de contactos eléctricos de grafito cilíndricos ubicados en los dos extremos del mismo. Estos contactos se mantienen en una caja metálica refrigerada por agua. Fluyen dos corrientes de gas inerte; la corriente externa previene la entrada de aire exterior y la consiguiente incineración del tubo. La corriente interna fluye por entre los dos extremos del tubo y sale por el orificio central del compartimento de muestra. Esta corriente elimina el aire y además desaloja los vapores generados a partir de la matriz de la muestra durante las dos primeras etapas de calentamiento. Un diseño básico de los hornos de temperatura programada se muestra en la Figura 11.



**Figura 11.** Esquema de un horno de grafito (adaptada de Royal Society of Chemistry, 2013)

#### 1.4.4. Adecuación de las muestras para el análisis

El crudo contiene una matriz compleja compuesta por varias fases (orgánica, agua y partículas) de distintas viscosidades. Esta característica convierte al petróleo y sus derivados pesados en muestras difíciles para el análisis (Timerbaev y cols., 2000), por lo que se requiere un pretratamiento de la muestra antes de introducirla en el equipo. Este es el paso donde más errores se cometen y que más tiempo consume del proceso (Silva y cols., 2007).

Existen diversas maneras de llevar a cabo el tratamiento y la elección depende de varios factores (Oliveira y cols., 2003): (1) la técnica analítica que se va a emplear, (2) la naturaleza y la cantidad de muestras que se necesitan analizar, (3) la precisión y repetitividad deseadas, (4) los equipos, materiales y reactivos disponibles y (5) el coste de los análisis, entre otros. Es preferible que el análisis se complete en el menor tiempo posible, con la mínima contaminación, empleando la menor cantidad de reactivos posible y generando la menor cantidad de muestra y residuos.

A continuación, se describen los métodos comúnmente empleados en la preparación de muestras de petróleo y sus derivados para el análisis de metales por medio de técnicas espectroscópicas.

#### 1.4.4.1. Descomposición de la muestra mediante la generación de ceniza.

Consiste en la eliminación total de la matriz orgánica. Se basa en la ignición de la materia orgánica en aire o en una corriente oxigenada seguida de la disolución del residuo en un medio ácido (Mello y cols., 2012). La ventaja de esta técnica, el coste bajo de preparación, es contrarrestada por los tiempos largos empleados, la generación de contaminantes y la pérdida de materia volátil.

El procedimiento recomendado para esta técnica sigue la norma ASTM D 5861. Cabe mencionar que, para prevenir la pérdida de materia volátil en los metales Ni y V, se pueden emplear componentes con sulfuro (Khuhawar y cols., 2012).

#### 1.4.4.2. Descomposición por digestión húmeda

La descomposición de los componentes orgánicos mediante la digestión húmeda se consigue empleando agentes oxidantes antes de la determinación del analito. Normalmente se utilizan ácidos concentrados bajo calefacción. Los aspectos importantes a tener en cuenta son la fuerza del ácido, su poder oxidante y su complejidad, su punto de ebullición, la solubilidad en la sal resultante, y su facilidad y pureza de manipulación (Amorim y cols., 2007).

La digestión húmeda para crudos puede llevarse a cabo en recipientes abiertos o cerrados empleando energía térmica o radiación con microondas. Las desventajas más claras de esta técnica son el largo tiempo necesario para la preparación y la necesidad de grandes cantidades de reactivos. El procedimiento recomendado a seguir para la digestión de los crudos se describe en la norma ASTM C 1234-11.

#### 1.4.4.3. Análisis directo

El hecho de no tener que preparar, o de tener que hacer una pequeña preparación de la muestra antes del análisis, tiene la ventaja clara del poco tiempo empleado y de la escasa pérdida y contaminación del analito. Por otra parte, llevar a cabo la calibración es una tarea complicada, ya que apenas hay reactivos estandarizados para la creación de patrones. También existe cierto riesgo en el proceso debido a la inflamabilidad de las muestras, y hay que tener en cuenta la complejidad de su manipulación a causa de la viscosidad y la incapacidad de mezclarse. Este método es empleado sobre todo en absorción atómica electrotrémica con horno de grafito (GFAAS) y en espectroscopia de fluorescencia con rayos X (XRF).

Los estudios recientes en bibliografía apuestan por esta técnica debido a las ventajas anteriormente explicadas (Silva y cols., 2007; Soares y cols., 2016; Babos y cols., 2017).

#### 1.4.4.4. Preparación de una emulsión o microemulsión

Una muestra de crudo puede ser modificada mediante la formación de una emulsión o microemulsión (sistema de tres componentes). Cuando son removidos dos compuestos que no se pueden mezclar se obtiene una emulsión, ya sea el caso del aceite en el agua como el agua en el aceite, dependiendo de la fase de dispersión. En la emulsión y microemulsión, el fuel es dispersado en una fase acuosa como microgotas que están estabilizadas por micelas o vesículas que se han generado por la adición de un detergente (Khuhawar y cols., 2012).

La microemulsión es un tipo de emulsión donde las gotas son más pequeñas, lo que permite que la luz pase sin mucha dispersión (Amorim y cols., 2007). La microemulsión, que tiene la apariencia de una disolución clara, se forma con una mezcla de agua, aceite y un codisolvente orgánico. Ambos métodos han sido muy empleados para la preparación de muestras, ya que, debido a la dispersión homogénea y a la estabilización de las microgotas de aceite en la fase acuosa, se reduce la viscosidad del aceite y la carga orgánica al sistema (Mello y cols., 2012).

#### 1.4.4.5. Extracción del analito

El objetivo es separar el analito de la matriz y transferirlo a fase acuosa, lo que puede dar como resultado una preconcentración del metal. Debido a su simplicidad, la extracción líquido-líquido se considera una buena opción. La extracción sólido-líquido también se emplea mucho en la determinación de metales en fueles (Khuhawar y cols., 2012). En todos los casos, la eficiencia de la extracción puede ser mejorada por energías auxiliares, sobre todo energía de ultrasonido o energía de microondas (Mello y cols., 2012).

#### 1.4.4.6. Disolución con disolvente orgánico

La disolución de la muestra de crudo o derivados con un disolvente orgánico es un método muy atractivo debido a su simplicidad. Los disolventes más empleados son xileno, keroseno y metil isobutil cetona (MIBK). También se suelen usar el dimetil benceno, el propanol, el heptano, o una mezcla de ellos (Amorim y cols., 2007). El procedimiento a seguir en las disoluciones para el análisis de Ni V, Fe y Na se describe en la norma ASTM D 5863-00.

A pesar de ser una técnica simple y rápida, es cierto que presenta varios inconvenientes (Khuhawar y cols., 2012): (1) el cambio en la concentración del analito en el proceso de evaporación del disolvente o por iteración en el recipiente empleado, (2) problemas con la desestabilización del plasma en el caso de técnicas de ICP, (3) la necesidad de operar con cautela debido a la toxicidad de los disolventes, (4) que puede producirse diferencias de sensibilidad de un mismo metal y (5) el coste elevado de los estándares orgánicos para la calibración.

### 1.5. TECNOLOGÍAS DERIVADAS: ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA

La espectroscopía de emisión atómica (EAS) se basa en la medida de la radiación emitida por átomos que previamente han sido excitados. Estos átomos tras la excitación se relajan a niveles de menor energía cediendo ese exceso de energía en fotones, con una longitud de onda específica y conocida para cada elemento. La energía utilizada en el proceso de excitación puede proceder de diferentes fuentes, dando lugar a distintas técnicas, pero actualmente la excitación por fuente de plasma se ha convertido en una de las más importantes y utilizadas (Skoog y cols., 2000).

En aplicaciones de espectroscopía se denomina plasma a un gas parcialmente ionizado, eléctricamente neutro en su conjunto y confinado en un campo electromagnético, existiendo un equilibrio entre partículas cargadas y neutras (Sanchez de Rojas y cols., 1986). Existen tres tipos de plasma: plasma de acoplamiento inductivo (ICP), plasma de corriente continua (DCP) y plasma inductivo por microondas (MIP). Entre estas tres fuentes de plasma, el plasma de acoplamiento inductivo es el más utilizado (Skoog y col., 2000).

Dentro de la técnica ICP se encuentran dos sistemas diferentes: Espectrometría de Emisión por Plasma de Acoplamiento inductivo (ICP-OES) y Espectrometría de Masas con Plasma de

Acoplamiento Inductivo (ICP-MS). En el primero, un detector mide la intensidad de la luz emitida por el átomo y calcula la concentración de ese elemento. En la técnica de masas, por el contrario, son los iones mismos los que son detectados, al ser separados en su relación masa-carga al pasar por el espectrómetro (Jacobsohn, 2000). En la Tabla 6 se relacionan ciertas características de las cuatro técnicas explicadas anteriormente.

Las técnicas de espectroscopía atómica han sido muy utilizadas para el análisis de metales. Las técnicas de ICP se emplean mucho en estos análisis (Souza y cols., 2006; Anjos y cols., 2018) probablemente debido a su carácter multielemento y sus adecuados límites de detección. Pero, a pesar de estas ventajas, presentan una dificultad a la hora de trabajar con sustancias orgánicas. Los líquidos con una cantidad grande de materia orgánica provocan problemas, como la extinción del plasma o deposiciones de carbón en las muestras y juntas del equipo (Brandão y cols., 2007).

Por otro lado, la absorción atómica, a pesar de su carácter elemental es una buena opción. La absorción atómica con llama es una técnica muy empleada para la determinación de ciertos elementos en crudos y derivados, debido a su bajo coste y simplicidad (Pessoa y cols., 2012; Kowalewska y cols., 2017). Además, es una técnica que posibilita el análisis directo de matrices hidrocarbonadas tan solo tras una disolución con el adecuado disolvente (Leite y cols., 2018). Sin embargo, el disolvente y los componentes empleados para la calibración pueden tener una fuerte influencia en la sensibilidad, dando lugar a problemas de precisión (Šebor y cols., 1982).

Por todo esto, cuando es necesario una mayor sensibilidad se emplea la técnica de absorción atómica con horno de grafito (Pessoa y cols., 2012). La mayor ventaja de esta técnica es su alta precisión, ya que normalmente se ve menos afectada por la materia orgánica que constituye la matriz debido a su eliminación en el programa de calentamiento (Brandão y cols., 2007).

**Tabla 6.** Comparación entre técnicas espectroscópicas (Jacobsohn, 2000).

	<b>FAAS</b>	<b>GFAAS</b>	<b>ICP-OES</b>	<b>ICP-MS</b>
<b>Límites de detección</b>	Muy buenos para ciertos elementos	Excelentes para ciertos elementos	Muy buenos para todos los elementos	Excelente para la mayoría
<b>Cantidad de muestras</b>	10/15 segundos por elemento	3-4 minutos por elemento	6-60 elementos por minuto	Todos los elementos en 2-5 minutos
<b>Rango dinámico</b>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup> - 10 <sup>6</sup>
<b>Precisión</b>				
Corto plazo	0,1 – 1%	0,5 – 5%	0,1 – 2%	0,5 – 2%
Largo plazo	Doble haz: 1-2% Simple haz: <10%	1 - 10% (vida útil del tubo)	1 – 5%	<5%
<b>Interferencias</b>				
Espectrales	Muy pocas	Muy pocas	Muchas	Pocas
Químicas (matriciales)	Muchas	Muchísimas	Muy pocas	Algunas
Físicas (matriciales)	Algunas	Muy pocas	Muy pocas	Algunas
Efectos de masas	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Muchas
Isotópicas	Ninguna	Ninguna	Ninguna	Muchas
<b>Porcentaje máximo de sólidos disueltos</b>	0,5 – 5%	>20% (barros)	1 – 20%	0,1 – 0,4%
<b>Cantidad de elementos identificables</b>	68+	50+	73	76
<b>Volumen de muestra requerido</b>	Grande	Muy pequeño	Medio	Medio
<b>Análisis semicuantitativo</b>	No	No	Si	Si
<b>Análisis isotópico</b>	No	No	No	Si
<b>Facilidad de uso</b>	Muy fácil	Moderadamente difícil	Fácil	Moderadamente difícil
<b>Desarrollo de métodos</b>	Fácil	Difícil	Moderadamente fácil	Difícil
<b>Operación automática</b>	No	Si	Si	Si
<b>Inversión de capital</b>	Baja	Media a alta	Alta	Muy alta
<b>Coste de operación</b>	Bajo a medio	Medio	Alto	Alto
<b>Coste por análisis elemental</b>	Bajo	Alto	Medio	Medio

## 2. OBJETIVOS

El análisis de metales en las corrientes de una refinería resulta indispensable para evitar el deterioro de los procesos petroquímicos y para poder cumplir las especificaciones determinadas por los clientes para el producto final. Las refinerías pueden realizar estos análisis en sus propios laboratorios o externalizar los trabajos, llevando las muestras a otros laboratorios privados.

En la actualidad, el laboratorio de Petronor solo dispone para la medición de metales de un equipo de absorción atómica, *Perkin-Elmer 1100B* (FAAS), que no permite cuantificar los niveles de Ni, V, Fe ni Cu. Para el análisis de estos metales envía las muestras a un laboratorio externo, Intertek Ibérica Spain S.L.U. La refinería de Petronor también cuenta en su laboratorio con un equipo de emisión atómica (ICP-OES), *Optima 8300* de *Perkin Elmer* y un equipo de absorción atómica, *PinAAcle 900T* de *Perkin Elmer* con módulo de llama (FAAS) y de grafito (GFAAS), que hasta el momento no se habían puesto en marcha.

El objetivo principal de este trabajo ha sido poner en marcha del equipo de GFAAS, ya que como ha quedado de manifiesto a la hora de comparar las diferentes técnicas espectroscópicas es más sensible, y por lo tanto, capaz de cuantificar concentraciones inferiores de metales. De esta manera, el análisis de los metales Ni, V, Fe y Cu se realizaría en el propio laboratorio y se evitarían los costes asociados a enviar las muestras a un laboratorio externo. En este trabajo se han optimizado los métodos para el análisis del V y Ni exclusivamente, si bien la metodología seguida sería extrapolable a otros metales analizados en la refinería.

Para cumplir con este objetivo se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- Describir la situación actual de la refinería de Petronor y de sus laboratorios.
- Identificar las diferentes especies metálicas presentes en el crudo y en sus fracciones, así como la problemática asociada a los compuestos metálicos y los límites de concentración permitidos en la refinería.
- Describir los fundamentos teóricos de las diferentes técnicas espectroscópicas haciendo una comparativa de las mismas en cuanto a ventajas y desventajas a la hora de analizar distintos metales en muestras de crudo y sus fracciones.
- Caracterizar la viscosidad y densidad de las soluciones patrón y las muestras de diferentes gasóleos de vacío suministradas por Petronor.
- Estudiar el efecto de las diferentes variables de operación en el ciclo de calentamiento (temperatura de pirólisis y atomización) sobre la absorbancia y la concentración tanto de los patrones como de las muestras de gasóleos.
- Establecer las variables óptimas de operación en los correspondientes métodos de análisis para determinar el contenido de V y de Ni.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. INSTRUMENTACIÓN

Para el análisis de los diferentes patrones y muestras se ha empleado un espectrómetro de absorción atómica *PinAAcle 900T* de *Perkin Elmer*, que se muestra en la Figura 12. Este instrumento cuenta con dos módulos independientes: un módulo de llama, como el que se ha mostrado en la Figura 10, y un módulo de horno de grafito, como el que se observa en la Figura 11. Estos módulos son extraíbles, lo que permite cambiar de técnica (llama o grafito) en cualquier momento atendiendo a las necesidades particulares del laboratorio.



**Figura 12.** Equipo de absorción atómica *PinAAcle 900T* de *Perkin Elmer* (Perkin Elmer, 2015).

Para el análisis por medio de absorción atómica con horno de grafito (GFAAS), el equipo cuenta con un tubo de grafito *THGA* y con un sistema para la corrección de fondo longitudinal *Zeeman*. Se cuenta con un automuestreador (*AS900* de *Perkin Elmer*) y el equipo dispone también de una cámara (*TubeView™* de *Perkin Elmer*) que permite que la alineación de la micropipeta que inyecta la muestra sea exacta. Por último, el equipo está conectado al software *Prove WinLab32™* que permite controlar todo el análisis y procesar los resultados. Como fuente de radiación, se han empleado lámparas de cátodo hueco (*Lumina™* de *Perkin Elmer*) como las descritas en Figura 4. Las lámparas operan a 40 mA y 10 mA para V y Ni respectivamente. La longitud de onda y ancho de banda son de 318,40 nm y 0,7 nm para el V y 232,00 nm y 0,2 nm para el Ni, respectivamente. Para la preparación de las muestras se han empleado la balanza *AG204* (*Mettler Toledo*, legibilidad de 0,0001 mg) y para la preparación de los patrones la balanza *XS204* (*Mettler Toledo*, legibilidad de 0,0001 mg) que a pesar de tener la misma precisión está colocada en una campana extractora en una mesa aislada lo que ofrece una estabilidad mayor en la lectura.

Para la caracterización de los patrones y las muestras se ha empleado un densímetro (*VIDA 80H: Density Meter (Heavy)* de *PAC*) para determinar la densidad en kg/l y un viscosímetro (*CAV®-2200 Dual-Bath Kinematic Viscometer* de *Cannon Instrument Company®*) para establecer la viscosidad cinemática en mm<sup>2</sup>/s, atendiendo a las normas ASTM D 4052 y ASTM D 445, para densidad y viscosidad respectivamente.

### 3.2. Reactivos

Se ha utilizado alcohol (2-propanol, 99,8 %, *VWR Chemicals Prolabo<sup>R</sup>*) para limpiar los contactos antes de colocar el tubo de grafito en el horno. Este mismo alcohol también se ha empleado para la limpieza de la aguja.

Para la preparación de los patrones se ha utilizado un multielemento (LGC, V-21+K en aceite hidrocarbonado @50 µg/g) que contiene una concentración de 50 ppm de varios metales (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V y Zn). Este multielemento es de base aceite, particularidad necesaria para que la viscosidad de patrones y muestras sea lo más parecida posible (Khuhawar y cols., 2012). Del mismo modo, tanto para los patrones como para la dilución de las muestras se ha utilizado xileno (98 %, *VWR Chemicals Prolabo<sup>R</sup>*) que como se ha visto con anterioridad es un disolvente muy empleado.

Todos los materiales (pipetas, matraces, etc.) utilizados a lo largo del estudio han sido limpiados debidamente con tolueno (100 %, *VWR Chemicals Prolabo<sup>R</sup>*) y acetona y tras secarlos con aire de planta se han homogeneizado con xileno para eliminar cualquier resto de agua o contaminante.

Al tener el equipo preparado para trabajar en base acuosa, que es el método por defecto, ha sido necesario cambiar todas las juntas y tubos por otros resistentes a los materiales empleados. También ha sido necesario sustituir el agua de los botellones de limpieza por xileno.

#### 3.2.1. Preparación de patrones y muestras

Tras establecer el rango de concentraciones que se debían cubrir (0-0,2 ppm), en base a los resultados reportados a lo largo de los últimos meses por el laboratorio y teniendo en cuenta los límites del equipo, se prepararon tres patrones con concentraciones conocidas para probar la linealidad del método. Se prepararon a partir del multielemento y se utilizó como disolvente xileno para que tanto los patrones como las muestras tuvieran la misma base. Las características de los patrones son las siguientes:

- Blanco (B): se ha utilizado en todo momento el xileno empleado para las diluciones.
- Patrón P1 (de 0,05 ppm): Se pesaron 0,0867 g de multielemento en un matraz de 100 ml, y se enrasó con xileno.
- Patrón P2 (de 0,1 ppm): Se pesaron 0,1717 g de multielemento en un matraz de 100 ml, y se enrasó con xileno.
- Patrón P3 (de 0,2 ppm): Se pesaron 0,3437 g de multielemento en un matraz de 100 ml, y se enrasó con xileno.

Para el estudio del efecto de las diferentes variables se han utilizado tres muestras diferentes de gasóleos pesados de la unidad de vacío de Petronor, cuyas concentraciones nominales eran conocidas. Se han diluido para que las tres tuvieran una concentración aproximada de 0,1 ppm y así poder estudiar el comportamiento de las muestras independientemente de su concentración. Para llevar a cabo la dilución se ha utilizado la siguiente expresión:

$$P_1 C_1 = P_2 C_2 \quad (1)$$

donde  $P_1$  y  $C_1$  son el peso (g) y concentración (ppm), respectivamente, de la muestra sin diluir y  $P_2$  y  $C_2$  peso (g) y concentración (ppm) de la muestra disuelta. Las características de las muestras son las siguientes:

- Muestra M1: Esta muestra contenía una concentración nominal de V de 5,5 ppm. Se pesaron 0,7884 g y se enrasó con xileno en un matraz de 50 ml, consiguiendo así una concentración nominal de 0,10084 ppm.
- Muestra M2: Esta muestra contenía una concentración nominal de V de 0,4 ppm. Se pesaron 10,7661 g y se aforó con xileno en un matraz de 50 ml, consiguiendo así una concentración nominal de 0,10015 ppm.
- Muestra M3: Esta muestra contenía una concentración nominal de V de 0,6 ppm. Se pesaron 7,2598 g y se aforó con xileno en un matraz de 50 ml, consiguiendo así una concentración nominal de 0,1013 ppm.

La preparación de todos los patrones y muestras se ha llevado a cabo siguiendo el método operativo del espectrofotómetro de absorción atómica con llama (Petronor, S.F.a) y cumpliendo siempre con la normativa ASTM D5863 y atendiendo a la seguridad tanto de laboratorio (Petronor, S.F.b) como de tratamiento de residuos (Petronor, S.F.c) establecidos por el laboratorio.

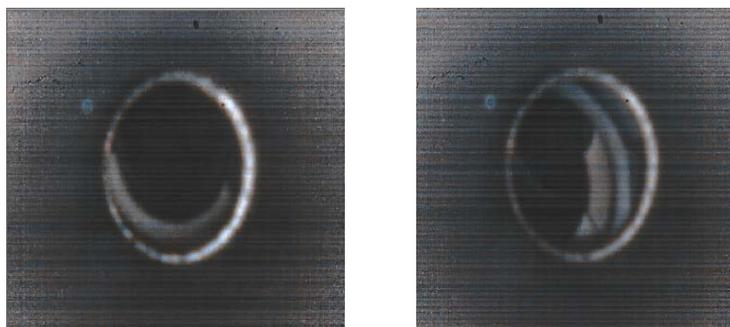
Para evaluar la exactitud de la puesta a punto del equipo y del método, la concentración nominal de las muestras diluidas ha sido determinada por espectrometría de emisión óptica (OES) con fuente de excitación ICP en los laboratorios de Intertek Ibérica Spain S.L.U.

### 3.3. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

#### 3.3.1. Adecuación del equipo

En primer lugar, se enciende el equipo de análisis y se esperan unos minutos para que todos sus componentes se pongan en marcha y se estabilicen. Este equipo se controla a través del software *Prove WinLab32<sup>TM</sup>*, y se abre en segundo lugar para evitar que haya problemas de conexión entre ambos.

Posteriormente, se introduce el tubo de grafito en el horno. Para ello, mediante unas pinzas de madera (suministradas por *Perkin Elmer*) se coloca el tubo de grafito entre los contactos del horno. Después se utiliza la cámara *TubeView<sup>TM</sup>* (de *Perkin Elmer*) para asegurarse de que el tubo se ha introducido en la posición correcta y se cierra el horno. En la Figura 17 se puede observar la correcta e incorrecta posición del tubo.



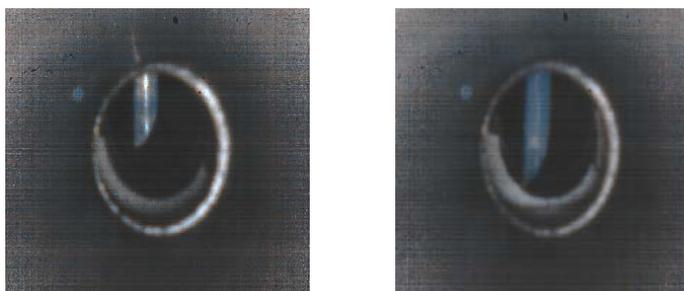
**Figura 17.** Fotografías tomadas con la cámara *TubeView<sup>TM</sup>* del tubo de grafito introducido en el horno: correctamente (izquierda) e incorrectamente (derecha).

La micropipeta que introduce la muestra en el horno, mostrada en la Figura 18, debe tener un corte angular y una largura correcta. Su introducción tiene una exactitud un poco pobre (debido a que no está establecida una largura en milímetros y que el corte se ejecuta a criterio del analista) y, por tanto, para poder obtener una repetibilidad, se ha establecido que esta etapa se lleve a cabo por la misma persona.



**Figura 18.** Micropipeta del automuestreador *AS900* de *Perkin Elmer*.

Posteriormente se alinea la aguja en el horno. Su posición es importante porque de ella depende la forma en la que la gota de 20  $\mu\text{l}$  de muestra cae sobre las paredes del tubo de grafito. En este caso también es necesario emplear la cámara para establecer su correcta posición (Figura 19).



**Figura 19.** Fotografías tomadas con la cámara *TubeView™* de la aguja introducida en el horno y alineada: correctamente (izquierda) e incorrectamente (derecha).

El equipo cuenta con una capacidad para ocho lámparas, lo que es una ventaja respecto a otros equipos ya que puedes almacenar las lámparas de los metales que más se usan y encenderlas a través del software cuando sea necesario. Antes de cualquier análisis, es necesario encender la lámpara adecuada y tras esperar 10 min, que es el tiempo aproximado que tarda en estabilizarse, darle al comando de “Set Up”. De este modo, el sistema establece los parámetros del detector en los valores óptimos para la lámpara activa.

Por último, se lleva a cabo un ciclo de calentamiento en vacío a 2400 °C para eliminar cualquier traza o restos que hayan podido quedar en el tubo y que puedan dar una señal errónea, debido a la contaminación (Method 7010, 2007).

### 3.3.2. Creación del método base

Para la creación del método, inicialmente se elige el metal (Ni o V) que va a ser analizado y de este modo el equipo establece de serie unos parámetros considerados óptimos como es el caso de la longitud de onda, ancho de banda y tipo de señal. Después se define la etapa de

calentamiento que se desea, estableciendo para ello las temperaturas de calentamiento con sus respectivas rampas y tiempos, al igual que las temperaturas de pirólisis y atomización. Por último, se asigna la temperatura y tiempo de limpieza para borrar el posible efecto de memoria en el siguiente análisis (Method 7010, 2007).

Después, se introducen los patrones que se van a utilizar para la calibración del método, así como sus concentraciones reales. Si el equipo dispone de un automuestreador, como es el caso, se debe de establecer la posición en la que van a ir cada uno y la cantidad que se va a introducir en el tubo (Perkin Elmer, 2015).

En la Tabla 7 se muestran los valores de los parámetros que se han definido por defecto para cada metal y que se han mantenido constantes en todos los métodos creados para analizar el efecto de las diferentes variables estudiadas.

**Tabla 7.** Parámetros del método para V y Ni.

Espectrofotómetro	Elemento	V	Ni
	Longitud de onda (nm)	318,4	232,0
	Ancho de banda (nm)	0,7	0,2
Señal	Tipo	AA con corrección de fondo	
	Medida	Área del pico	
Parámetro de lectura	Tiempo (seg)	7	
	CLB (seg)	2	
	Repeticiones (N)	3	
Programa horno	Etapas de lectura	4	
	T de inyección (°C)	20	
Muestra	Volumen (µL)	20	
Calibración	Ecuación	Lineal por cero	
Unidades	Calibración	ppm	
	Muestras	ppm	

CLB: Corrección de la línea base (Perkin Elmer, 2015)

El programa de temperatura del horno consiste en tres etapas (Hernández y cols., 2002): (1) Secado, donde tiene lugar la eliminación del disolvente; (2) Pirólisis o mineralización, donde se obtienen las sales deseadas y los compuestos de la matriz y se calcinan las impurezas; y (3) Atomización, donde se alcanza una temperatura lo suficientemente alta para volatilizar el residuo sólido de la etapa anterior consiguiendo así una nube de átomos en estado fundamental y gaseoso. Cabe mencionar que se sumó una última etapa al ciclo, denominada (4) Limpieza, que tiene como objetivo eliminar los restos del analito que haya podido quedar en el horno tras la atomización. Surgió la necesidad de incluir esta etapa de limpieza tras observar que al terminar el análisis de la muestra se mantenía un “efecto memoria” que provocaba que la señal de absorbancia no bajara a cero, acción que generaba una desviación positiva de la siguiente tanda analítica. Esta etapa de limpieza también es llevada a cabo en bibliografía (Brandão y cols., 2007; Seeger y cols., 2018). Las características del programa de calentamiento para V y Ni se recogen en las Tablas 8 y 9, respectivamente.

**Tabla 8.** Programa de calentamiento para el V.

Paso	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Tiempo de espera (s)	Flujo de Argon (mL/min)
1° Secado	150	1	30	250
2° Secado	170	15	30	250
Pirólisis	1200	10	20	250
Atomización	2400	0	6	0
Limpieza	2600	1	25	250

**Tabla 9.** Programa de calentamiento para el Ni.

Paso	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Tiempo de espera (s)	Flujo de Argon (mL/min)
1° Secado	150	1	35	250
2° Secado	170	15	35	250
Pirólisis	1100	10	25	250
Atomización	2300	0	5	0
1° Limpieza	2245	1	10	250
2° Limpieza	2600	1	10	0

Antes de poder investigar el efecto de las variables, ha sido necesario optimizar la etapa de secado. Si bien esta etapa es directa cuando se utilizan soluciones acuosas e incluso puede ser omitida en los análisis de muestras sólidas, requiere una atención especial en el caso de muestras de base aceite (Silva y cols., 2007). Por lo tanto, para lograr una eliminación suave y completa de todos los componentes volátiles, así como del disolvente, se ha considerado la necesidad de aplicar dos pasos de secado con una temperatura relativamente alta (150° C y 170 °C) con rampas lentas y tiempos de espera largos.

### 3.3.3. Optimización del método: estudio de las variables

La optimización del método se ha basado en la optimización del ciclo de calentamiento. Para ello se han llevado a cabo diversos análisis buscando las temperaturas idóneas de pirólisis y atomización. Cuando los analitos tienen diferentes temperaturas de volatilización (3407 °C y 2913 °C para V y Ni, respectivamente) es necesario el uso de diferentes temperaturas de atomización para un análisis selectivo (Soares y cols., 2016). El V se trata de un elemento refractario que forma carburos estables, por lo que son necesarias temperaturas más altas de atomización (Silva y cols., 2007).

La optimización llevada a cabo ha sido univariable, es decir, se han mantenido constantes los valores del resto de los parámetros, modificando únicamente la variable cuyo efecto se quiere estudiar. Para el V se han analizado el efecto de las temperaturas de pirólisis ( $T_p$ ) y atomización ( $T_a$ ) en los intervalos de 400 °C-1700 °C y 2400 °C-2550 °C, respectivamente. Mientras que para el estudio del Ni se han establecido los intervalos de  $T_p=400$  °C-1500 °C y  $T_a= 2300$  °C-2500 °C. Para analizar el efecto de la temperatura de pirólisis se ha fijado la temperatura de atomización en 2400 °C y 2300 °C para el V y Ni, respectivamente. Para analizar el efecto de la temperatura de atomización se ha fijado la temperatura de pirólisis en 1250 °C y 1200 °C para el V y el Ni, respectivamente. Tras realizar las curvas de pirólisis y atomización, se han

evaluado el comportamiento térmico y los perfiles de señal para llegar a un compromiso en las condiciones óptimas de operación para estándares y muestras. Para ello se ha creado primero una calibración a partir de los patrones P1-P3 y se han analizado después las muestras M1-M3. En todos los casos se han hecho tres mediciones (N=3) y las señales de absorción se han medido como la absorbancia integral.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. PROPIEDADES DE LOS PATRONES Y DE LAS MUESTRAS

En la Tabla 10 se muestran las concentraciones de V y Ni determinadas por ICP-OES en los laboratorios de Intertek y los valores de viscosidad a 40 °C y densidad a 15 °C, para los patrones y muestras utilizadas en el estudio. En el caso de los patrones P1, P2 y P3, como la cantidad pesada ha sido muy baja y se ha diluido en cantidades grandes de xileno, se ha considerado que la viscosidad y densidad de todos ellos no difieren de las del disolvente.

**Tabla 10.** Características del disolvente (xileno) y muestras de gasóleos de vacío de Petronor.

Muestra	V (ppm)	Ni (ppm)	Viscosidad (40 °C) (mm <sup>2</sup> /s)	Densidad (15 °C) (g/ml)
Xileno (B)	-	-	0,6634	0,8600
P1	50			
P2				
P3				
M1	5,5	2,5	0,6854	0,8717
M2	0,4	0,7	1,0950	0,8823
M3	0,6	0,2	0,9161	0,8737

Cabe mencionar que la procedencia de las muestras M1, M2 y M3 es la Unidad de Vacío (Figura 1). Sin embargo, las características de los crudos empleados en la producción de cada una se desconocen, debido a que la refinera alimenta cada dos días crudo de diferente procedencia e incluso a veces los mezcla. Esto impide comparar las diferencias encontradas en el contenido nominal metálico de las muestras. En cuanto a las diferencias en la viscosidad y densidad probablemente se deben a las diferentes diluciones hechas para conseguir la concentración deseada de 0,1 ppm en todas las muestras. Como era de esperar la muestra M1 es la que menos difiere de los patrones ya que está mucho más diluida, mientras que M2 tiene una viscosidad y densidad algo mayores.

### 4.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE PIRÓLISIS

#### 4.2.1. Calibrado

Los resultados obtenidos en las calibraciones para los ensayos llevados a cabo con diferentes temperaturas de pirólisis ( $T_p$ ) para el V y Ni se presentan en las Tablas 11 y 12, respectivamente. Se muestran los valores de absorbancia promedio, la concentración nominal del patrón y la calculada por el equipo con su correspondiente desviación estándar (N=3), así como la bondad del ajuste lineal (valores del coeficiente de determinación,  $R^2$ ).

Se han obtenido valores de  $R^2 > 0.99$  en todos los experimentos realizados a diferentes temperaturas de pirólisis. Las pequeñas diferencias obtenidas en los valores de  $R^2$  pueden depender de las condiciones del momento del análisis (empleo de otros equipos del laboratorio

que utilizan el mismo gas, tiempo que lleva el equipo en funcionamiento, cantidad de ciclos hechos con el mismo tubo (Camera y cols., 2017), etc.

Por tanto, se puede concluir que la temperatura de pirólisis no tiene efecto en la linealidad de los patrones y en su absorbancia. En vista de estos resultados de las calibraciones, se deduce la necesidad de estudiar el comportamiento de las diferentes muestras y la dependencia que tiene éste en las temperaturas.

**Tabla 11.** Resultados de las curvas de calibrado para el V a diferentes temperaturas de pirólisis.  $T_a = 2400\text{ }^\circ\text{C}$ .

$T_p$ ( $^\circ\text{C}$ )	Patrón	Absorbancia promedio	V nominal (ppm)	V calculado (ppm)	$R^2$
400	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0290$	0,9991
	P1	0,0228	0,0504	$0,0490 \pm 0,0198$	
	P2	0,0449	0,0998	$0,0960 \pm 0,0257$	
	P3	0,0942	0,1998	$0,2020 \pm 0,0234$	
800	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0420$	0,9989
	P1	0,0220	0,0504	$0,0460 \pm 0,0326$	
	P2	0,0469	0,0998	$0,0980 \pm 0,0302$	
	P3	0,0962	0,1998	$0,2020 \pm 0,0234$	
1100	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0352$	0,9999
	P1	0,0067	0,0504	$0,0500 \pm 0,0700$	
	P2	0,0134	0,0998	$0,1000 \pm 0,0319$	
	P3	0,0269	0,1998	$0,2000 \pm 0,0526$	
1200	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0280$	0,9974
	P1	0,0125	0,0504	$0,0450 \pm 0,0573$	
	P2	0,0265	0,0998	$0,0950 \pm 0,1348$	
	P3	0,0563	0,1998	$0,2030 \pm 0,0405$	
1250	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0341$	0,9971
	P1	0,0155	0,0504	$0,0450 \pm 0,0092$	
	P2	0,0328	0,0998	$0,0950 \pm 0,0459$	
	P3	0,0702	0,1998	$0,2030 \pm 0,0619$	
1300	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0213$	0,9983
	P1	0,0219	0,0504	$0,0530 \pm 0,0384$	
	P2	0,0434	0,0998	$0,1050 \pm 0,1065$	
	P3	0,0816	0,1998	$0,1970 \pm 0,0514$	
1700	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0287$	0,9975
	P1	0,0151	0,0504	$0,0430 \pm 0,0950$	
	P2	0,0350	0,0998	$0,0990 \pm 0,0191$	
	P3	0,0708	0,1998	$0,2020 \pm 0,0085$	

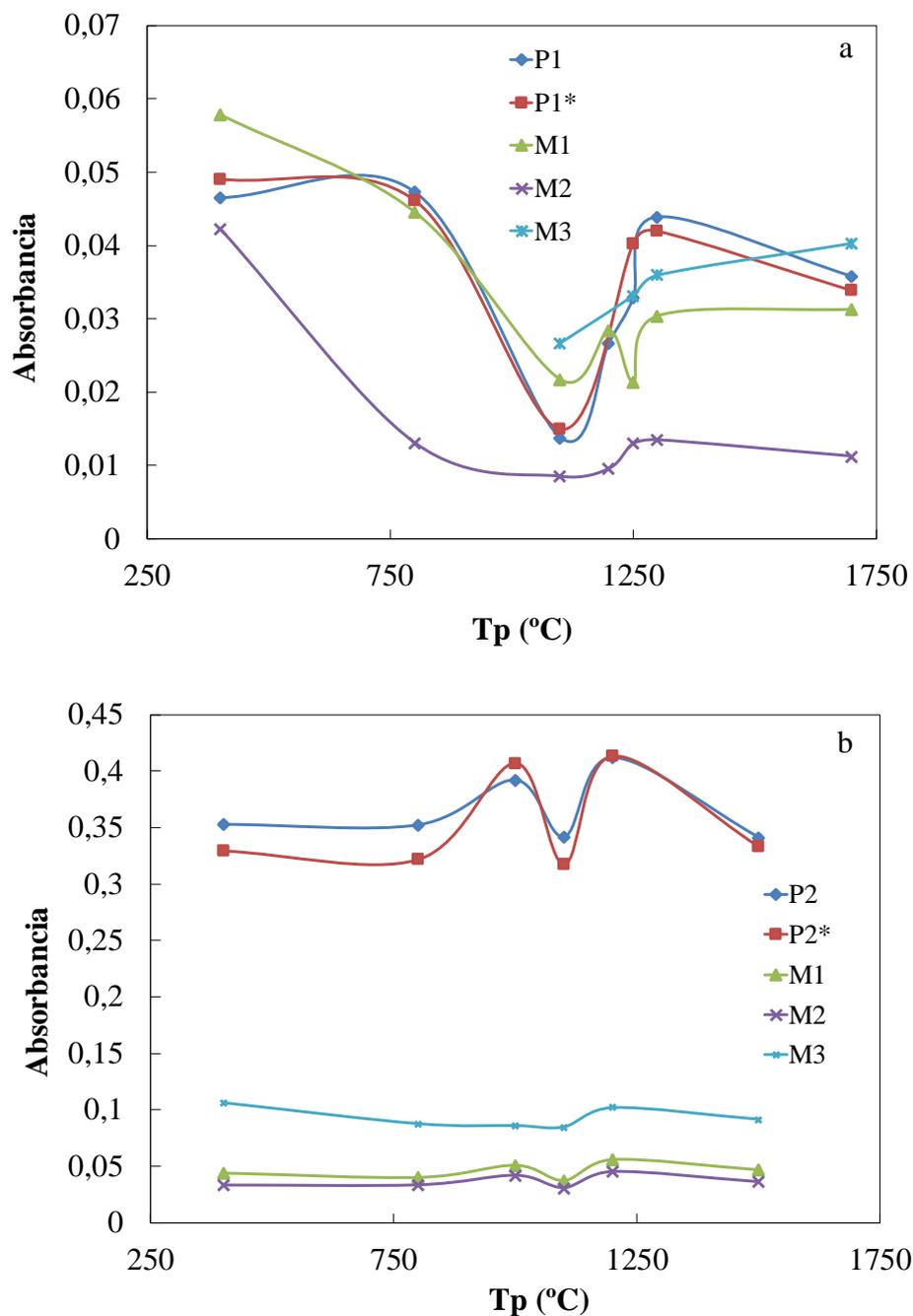
**Tabla 12.** Resultados de las curvas de calibrado para el Ni a diferentes temperaturas de pirólisis. Ta= 2300 °C.

T <sub>p</sub> (°C)	Patrón	Absorbancia promedio	Ni nominal (ppm)	Ni calculado (ppm)	R <sup>2</sup>
400	B	0,0000	0,0000	0,0000±0,0116	0,9935
	P1	0,1706	0,0504	0,0530±0,0550	
	P2	0,3516	0,0998	0,1100±0,0170	
	P3	0,6188	0,1998	0,1930±0,0092	
800	B	0,0000	0,0000	0,0000±0,0253	0,9903
	P1	0,0170	0,0504	0,0540±0,0192	
	P2	0,3521	0,0998	0,1120±0,0313	
	P3	0,6036	0,1998	0,1920±0,0491	
1000	B	0,0000	0,0000	0,0000±0,0169	0,9982
	P1	0,1927	0,0504	0,0520±0,0185	
	P2	0,3917	0,0998	0,1050±0,0146	
	P3	0,7315	0,1998	0,1970±0,0180	
1100	B	0,0000	0,0000	0,0000±0,0280	0,9941
	P1	0,1776	0,0504	0,0560±0,0573	
	P2	0,3422	0,0998	0,1080±0,1348	
	P3	0,6140	0,1998	0,1940±0,0405	
1200	B	0,0000	0,0000	0,0000±0,0164	0,9969
	P1	0,1860	0,0504	0,0480±0,0627	
	P2	0,4115	0,0998	0,1070±0,0031	
	P3	0,7538	0,1998	0,1960±0,0380	
1500	B	0,0000	0,0000	0,0000±0,0226	0,9983
	P1	0,1578	0,0504	0,0500±0,0116	
	P2	0,3415	0,0998	0,1080±0,0040	
	P3	0,6198	0,1998	0,1960±0,0046	

#### 4.2.2. Análisis de las muestras

En la Figura 20 se muestra el efecto de la temperatura de pirólisis sobre la absorbancia en la determinación del V (Figura 20a) y Ni (Figura 20b) en las diferentes muestras de gasóleo de vacío suministradas por Petronor. Cabe mencionar que, a modo de comparativa, en los análisis se ha introducido el patrón P2 como muestra (P2\*).

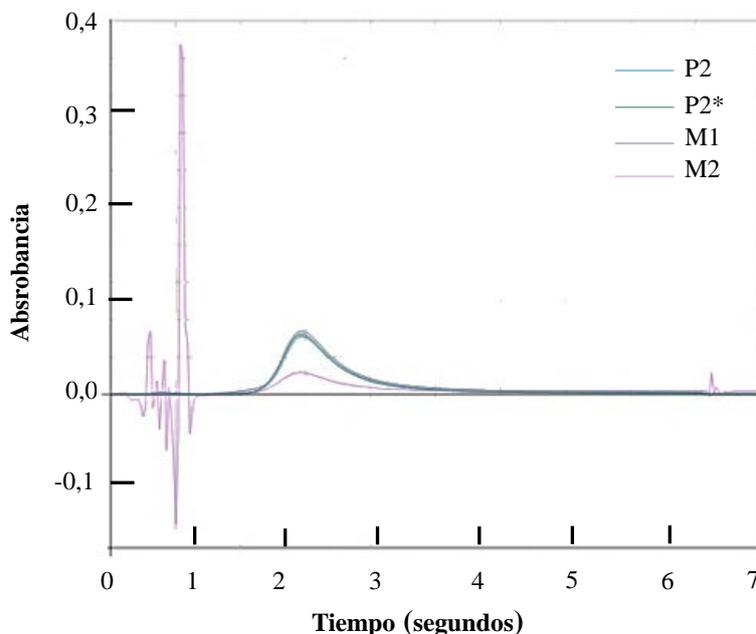
En líneas generales destaca la mayor absorbancia obtenida en los análisis de Ni en comparación con los análisis de V. Esto es debido a que la absorbancia depende de la longitud de onda que es característica de cada metal. Por esta razón las técnicas de absorción también son empleadas en el análisis cualitativo de metales o para la cuantificación simultánea de más de un metal (Babos y cols., 2017; Ferreira y col., 2018; Valdivia y cols., 2018).



**Figura 20.** Efecto de la temperatura de pirólisis en la absorbancia de los patrones y muestras analizadas: a) V ( $T_a=2400$  °C) y b) Ni ( $T_a=2300$  °C)

Es necesario mencionar que en el caso del V, y a diferencia de los análisis de Ni, a la temperatura de 400 °C aparentemente todas las muestras y patrones dan valores similares y la absorbancia es máxima, por lo que se podría deducir que sería la temperatura óptima a utilizar en el método. Pero como se puede ver en la Figura 21, la razón de que la muestra M2 esté dando un valor aceptable se debe únicamente a una coincidencia, ya que a esta temperatura no se observa el pico de absorbancia característico de estos análisis debido a que la muestra no se ha pirolizado bien y en consecuencia la gota inyectada llega a la etapa de atomización casi completa. Este suceso provoca que en la atomización la gota explote manchando los contactos

del tubo y generando un humo que provoca falsos resultados. Es por esta razón por lo que no se trabaja en temperaturas de pirólisis inferiores a 1000 °C en el caso del V (Nakamoto y cols., 2004; Silva y cols., 2007; Babos y cols., 2017). A partir de 1000 °C, se ve una tendencia ascendente hasta 1300 °C, punto tras el cual la absorbancia vuelve a disminuir. Esto último es consecuencia de una pérdida de analito debido a temperaturas demasiado altas, razón por la que no se recomienda trabajar a más de 1600 °C (Nakamoto y cols., 2004; Silva y cols., 2007; Babos y cols., 2017).



**Figura 21.** Señales de absorbancia en los análisis de V.  $T_p=400$  °C;  $T_a=2400$  °C.

En cuanto al análisis de las muestras M1, M2 y M3 destaca la menor absorbancia obtenida en comparación con los patrones en el caso particular de los análisis de Ni, mostrando además una tendencia bastante lineal. Este efecto se atribuye a una pérdida de analito debido a la presencia de diferentes especies de Ni en las muestras de gasóleo de vacío. En la literatura está bien documentado que el Ni existe en diferentes compuestos organometálicos en el crudo, particularmente en forma de especies porfirínicas apolares y no-porfirínicas polares (Amorim y cols., 2007). Márquez y cols. (1999), demostraron la existencia de Ni porfirínicos de bajo peso molecular y señalaron que el 30 % puede ser volatilizado a 90-120 °C; y que más de un 50 % puede volatilizarse a temperaturas superiores a 240 °C. Por su parte, Vale y cols. (2004) utilizando también la técnica GFAAS observaron que, una parte significativa de Ni del crudo se perdía a temperaturas menores de 400 °C, mientras que el resto, se mantenía térmicamente estable hasta al menos 1300 °C. Concluyeron que estos resultados solo podían ser consecuencia de la existencia de dos componentes organometálicos de Ni de distinta naturaleza. Obviamente este fenómeno no era visible en los estándares de calibración ya que éstos solo contenían un único componente de Ni, y por tanto, presumiblemente, el comportamiento observado por estos autores es extrapolable a los resultados obtenidos en este estudio donde las muestras analizadas contienen diferentes componentes de Ni con distinta estabilidad térmica. Y que estas especies son transportadas del crudo a sus fracciones más pesadas.

En el caso del V, la muestra M1 es la que menos difiere de los patrones, probablemente debido a que su densidad y viscosidad es similar (Tabla 10). En cuanto a la muestra M2 presenta una menor señal de absorbancia para cualquiera de las temperaturas de pirólisis estudiadas y en el análisis de ambos tipos de metales. No se ha conseguido especificar cuál es la razón por la que se están obteniendo unos resultados que difieren tanto de la realidad, pero sin duda la heterogeneidad de esta muestra y su mayor viscosidad pueden afectar a la señal de absorbancia. Diversos estudios han demostrado que concentraciones altas de azufre (no especificado) pueden generar falsas lecturas (Nakamoto y cols., 2004). Por otro lado, se conoce que una de las interferencias de esta técnica se debe a la superposición de las líneas espectrales (Skoog y cols., 2001). A pesar de ser una interferencia poco común gracias a que las líneas de emisión de las fuentes son muy estrechas, sí es posible que ocurra en muestras que contengan Al y V, y que se esté analizando la concentración de uno de los dos metales. Esto se debe a que la línea de V a 3.082,11 Å interfiere en los análisis en que está involucrada la línea de absorción del aluminio a 3.092,7 Å.

Los resultados de los análisis de las muestras para determinar el contenido de V y Ni se presentan en las Tabla 13 y 14, respectivamente. En vista de los resultados anteriormente comentados, los valores de concentración calculados se asemejan más a los nominales, especialmente para los patrones y la muestra M1, para la temperatura de pirólisis de 1250 °C para el V y 1200°C para el Ni.

**Tabla 13.** Determinación del contenido de V en las muestras de gasóleos de vacío a diferentes temperaturas de pirólisis. Ta= 2400 °C.

<b>T<sub>p</sub> (°C)</b>	<b>Muestra</b>	<b>Absorbancia promedio</b>	<b>V nominal (ppm)</b>	<b>V calculado (ppm)</b>
400	P2*	0,0491	0,0998	0,1020±0,0254
	M1	0,0579	0,1008	0,1200±0,0034
	M2	0,0423	0,1001	0,1100±0,2631
	M3	-	0,1013	-
800	P2*	0,0491	0,0998	0,0960±0,0291
	M1	0,0446	0,1008	0,0930±0,0390
	M2	0,0131	0,1001	0,0260±0,0076
	M3	-	0,1013	-
1100	P2*	0,0150	0,0998	0,1090±0,0927
	M1	0,0217	0,1008	0,1590±0,0529
	M2	0,0085	0,1001	0,0600±0,0267
	M3	0,0267	0,1013	0,1950±0,4335
1200	P2*	-	0,0998	-
	M1	0,0284	0,1008	0,1020±0,0992
	M2	0,0096	0,1001	0,0340±0,0263
	M3	-	0,1013	-
1250	P2*	0,0403	0,0998	0,1160±0,0764
	M1	0,0214	0,1008	0,0910±0,0616
	M2	0,0130	0,1001	0,0370±0,0156
	M3	0,0332	0,1013	0,0960±0,1257
1300	P2*	0,0420	0,0998	0,1000±0,0839
	M1	0,0304	0,1008	0,0720±0,1012
	M2	0,0135	0,1001	0,0310±0,0835
	M3	0,0360	0,1013	0,0870±0,1693
1700	P2*	0,0339	0,0998	0,0940±0,0866
	M1	0,0313	0,1008	0,0870±0,0851
	M2	0,0113	0,1001	0,0300±0,0290
	M3	0,0404	0,1013	0,1130±0,0530

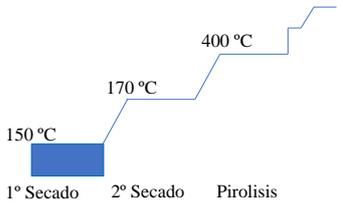
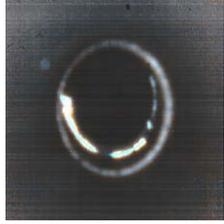
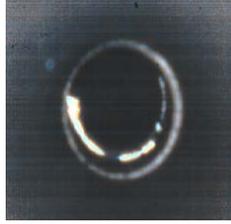
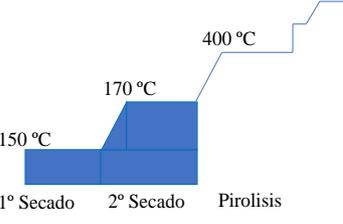
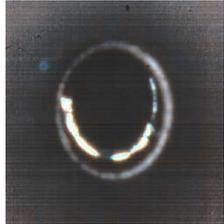
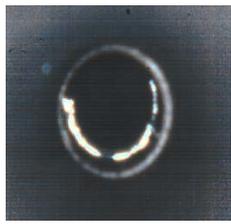
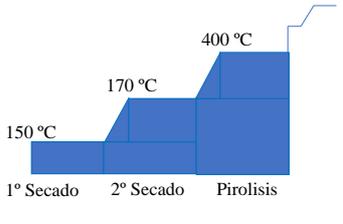
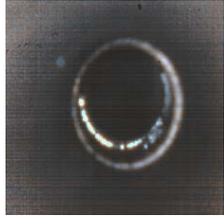
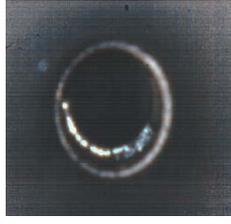
**Tabla 14.** Determinación del contenido de Ni en las muestras de gasóleos de vacío a diferentes temperaturas de pirólisis. Ta= 2300 °C.

T <sub>p</sub> (°C)	Muestra	Absorbancia promedio	Ni nominal ppm	Ni calculado ppm
400	P2*	0,3295	0,0998	0,1030±0,0084
	M1	0,0433	0,1003	0,1300±0,0559
	M2	0,0333	0,1017	0,0100±0,0257
	M3	0,1067	0,1001	0,0330±0,0474
800	P2*	0,0491	0,0998	0,1020±0,0113
	M1	0,0446	0,1003	0,0120±0,0473
	M2	0,0131	0,1017	0,0100±0,0353
	M3	-	0,1001	0,0280±0,3566
1000	P2*	0,0150	0,0998	0,1090±0,0116
	M1	0,0217	0,1003	0,0140±0,0269
	M2	0,0085	0,1017	0,0110±0,0199
	M3	0,0267	0,1001	0,0230±0,0120
1100	P2*	-	0,0998	0,1010±0,0151
	M1	0,0284	0,1003	0,0120±0,0663
	M2	0,0096	0,1017	0,0100±0,0469
	M3	-	0,1001	0,0270±0,0008
1200	P2*	0,0403	0,0998	0,1080±0,0070
	M1	0,0214	0,1003	0,0150±0,0193
	M2	0,0130	0,1017	0,0120±0,0334
	M3	0,0332	0,1001	0,0270±0,0106
1500	P2*	0,0420	0,0998	0,1000±0,0839
	M1	0,0304	0,1003	0,0720±0,1012
	M2	0,0135	0,1017	0,0310±0,0835
	M3	0,0360	0,1001	0,0870±0,1693

#### 4.2.3. Comportamiento de las gotas

Anteriormente se ha mencionado la necesidad de llevar a cabo en las etapas de secado una eliminación suave, pero a la vez total, de los componentes volátiles y del disolvente empleado. Además, se ha concluido necesario que la pirólisis sea adecuada para que la gota de muestra no llegue en su totalidad a la etapa de atomización. Al no trabajar en base acuosa, se ha querido observar el comportamiento de los patrones y de las muestras en el tubo de grafito. Por ello, utilizando la cámara *TubeView™* se ha estudiado el efecto de la temperatura de pirólisis en los 20 µl de muestra. Los resultados más significativos se presentan en las Tablas 15 y 16 para el V a baja y alta temperatura de pirólisis. Al ser análogo el comportamiento, los análisis de Ni se resumen en las Tablas A.1 y A.2 del Anexo A. Se muestra la evolución de las gotas en las diferentes etapas de calentamiento y pirólisis.

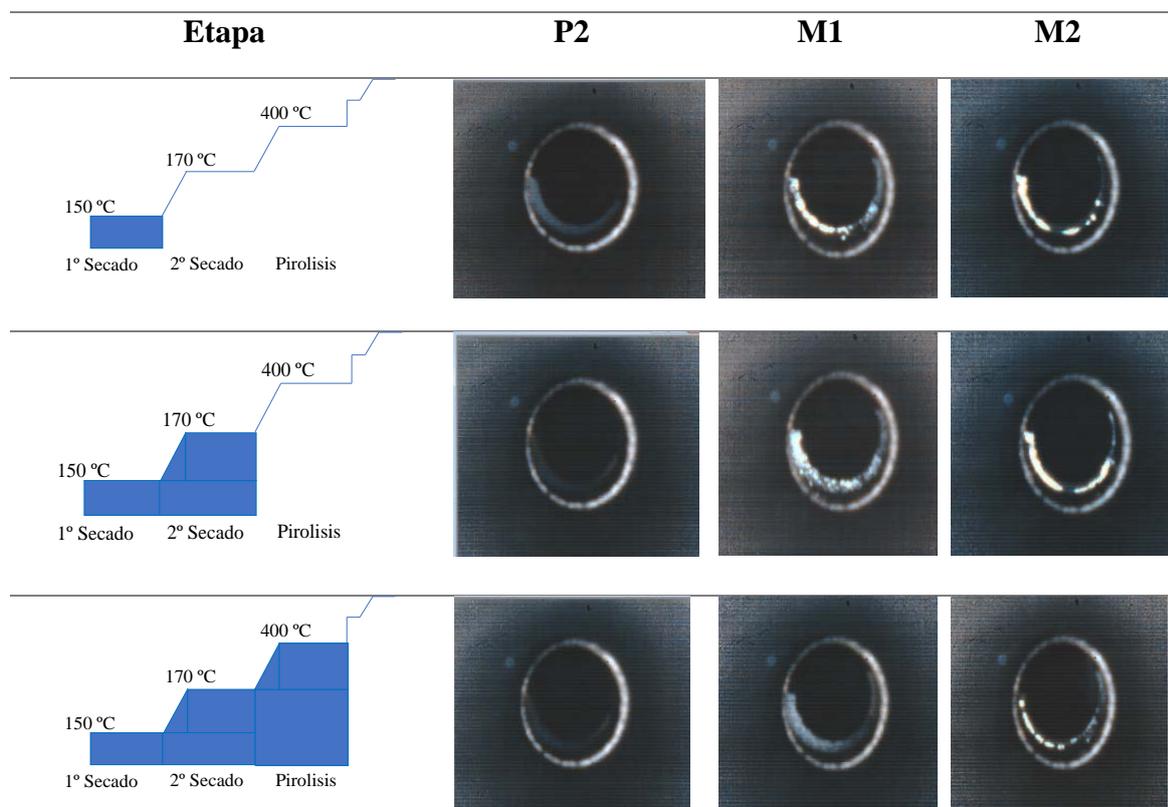
**Tabla 15.** Evolución de las gotas en las diferentes etapas de secado y pirólisis en los análisis de V.  $T_p=400\text{ °C}$ ,  $T_a=2400\text{ °C}$ .

Etapa	P2	M1	M2
 <p>150 °C 170 °C 400 °C 1° Secado 2° Secado Pirolisis</p>			
 <p>150 °C 170 °C 400 °C 1° Secado 2° Secado Pirolisis</p>			
 <p>150 °C 170 °C 400 °C 1° Secado 2° Secado Pirolisis</p>			

A la temperatura de pirólisis de  $400\text{ °C}$  (Tabla 15), no se están dando correctamente los procesos de secado y de pirólisis en las muestras. En el caso del patrón no se ven indicios de materia volátil ni de disolvente apenas terminar la primera etapa (1ª etapa de secado). En el caso de la muestra M1, por el contrario, se ven indicios de materia en las dos etapas de secado aunque en la etapa de pirólisis desaparezcan. Por último, la muestra M2 presenta restos de materia hasta instantes antes de empezar la atomización (etapa en la que la cámara automáticamente se desconecta para no estropearse por las altas temperaturas); lo que respalda la teoría de que la gota de muestra llega casi en su totalidad, obteniendo así resultados erróneos (Figura 21).

A mayor temperatura de pirólisis, a  $1250\text{ °C}$  (Tabla 16), a pesar de que las muestras y los patrones no tengan el mismo comportamiento, en todos los casos se está dando unas adecuadas etapas de secado y de pirólisis. Se llega a la misma conclusión para las muestras de Ni (Tabla A.1 y A.2 del Anexo A), siendo  $1200\text{ °C}$  una adecuada temperatura de pirólisis en lo que a comportamiento de muestra se refiere.

**Tabla 16.** Evolución de las gotas en las diferentes etapas de secado y pirolisis en los análisis de V.  $T_p=1250\text{ °C}$ ,  $T_a=2400\text{ °C}$



Tras los diferentes ensayos y sus resultados, se llega a la conclusión de que es necesario alcanzar un compromiso entre una absorbancia aceptable, una linealidad en el calibrado y un comportamiento adecuado de las muestras más pesadas. De todo esto, se deduce que la temperatura óptima de pirólisis para el análisis de V se debe establecer en  $1250\text{ °C}$ . Por el contrario, de los análisis del Ni no se obtiene ninguna temperatura óptima para llegar al compromiso mencionado. Para poder observar el efecto de la temperatura de atomización, y ver si se pueden obtener resultados concluyentes, es necesario establecer una temperatura de pirólisis. Por lo tanto, se ha obviado el resultado obtenido en las muestras y se ha analizado la Figura 20b desde el punto de vista de los patrones. Así, se establece que la temperatura de pirólisis adecuada es la de  $1200\text{ °C}$ , donde se tiene una máxima absorbancia con unos resultados de P2 y P2\* casi idénticos.

### 4.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE ATOMIZACIÓN

#### 4.3.1. Calibrado

Los resultados obtenidos en las calibraciones para los ensayos llevados a cabo con diferentes temperaturas de atomización ( $T_a$ ) para el V y Ni se presentan en las Tablas 17 y 18, respectivamente. Se muestran los valores de absorbancia promedio, la concentración nominal del patrón y la calculada por el equipo con su correspondiente desviación estándar ( $N=3$ ), así como la bondad del ajuste lineal (valores del coeficiente de determinación,  $R^2$ ).

**Tabla 17.** Resultados de las curvas de calibrado para el V a diferentes temperaturas de atomización.  $T_p= 1250$  °C.

$T_a$ (°C)	Patrón	Absorbancia Promedio	V nominal (ppm)	V calculado (ppm)	$R^2$
2400	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0114$	0,9982
	P1	0,0155	0,0504	$0,0450 \pm 0,0092$	
	P2	0,0328	0,0998	$0,0950 \pm 0,0459$	
	P3	0,0702	0,1998	$0,2030 \pm 0,0619$	
2500	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0548$	0,9999
	P1	0,0315	0,0504	$0,0500 \pm 0,0137$	
	P2	0,0644	0,0998	$0,1010 \pm 0,0611$	
	P3	0,1269	0,1998	$0,1990 \pm 0,0231$	
2550	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0245$	0,9992
	P1	0,0354	0,0504	$0,0460 \pm 0,0688$	
	P2	0,0768	0,0998	$0,1130 \pm 0,1532$	
	P3	0,1491	0,1998	$0,1930 \pm 0,0310$	

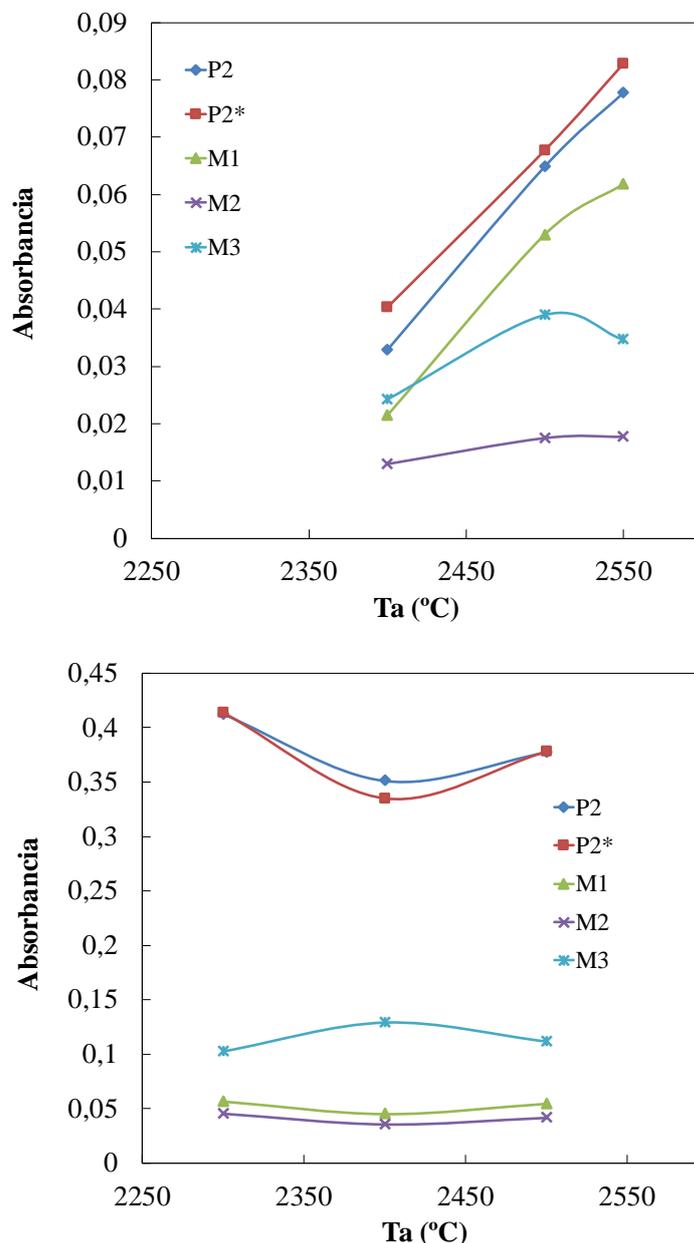
**Tabla 18.** Resultados de las curvas de calibrado para el Ni a diferentes temperaturas de atomización.  $T_p= 1200$  °C.

$T_a$ (°C)	Patrón	Absorbancia Promedio	Ni nominal (ppm)	Ni calculado (ppm)	$R^2$
2300	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0164$	0,9969
	P1	0,1860	0,0504	$0,0480 \pm 0,0267$	
	P2	0,4115	0,0998	$0,1070 \pm 0,0031$	
	P3	0,7538	0,1998	$0,1960 \pm 0,0038$	
2400	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0150$	0,9999
	P1	0,1646	0,0504	$0,0520 \pm 0,0158$	
	P2	0,3498	0,0998	$0,1100 \pm 0,0087$	
	P3	0,6144	0,1998	$0,1940 \pm 0,0090$	
2500	B	0,0000	0,0000	$0,0000 \pm 0,0147$	0,9992
	P1	0,1673	0,0504	$0,0490 \pm 0,0055$	
	P2	0,3708	0,0998	$0,1080 \pm 0,0218$	
	P3	0,6725	0,1998	$0,1960 \pm 0,0262$	

Se observa que en todas las calibraciones se ha obtenido un coeficiente de correlación aceptable, por lo que nuevamente se ve la necesidad de analizar el comportamiento de las muestras para elegir una temperatura de atomización adecuada.

#### 4.3.2. Análisis de muestras

En la Figura 22 se muestra el efecto de la temperatura de atomización sobre la absorbancia en los patrones y las muestras analizadas para el V (gráfica a) y el Ni (gráfica b).



**Figura 22.** Efecto de las diferentes temperaturas de atomización en la absorbancia de los patrones y muestras: a) V ( $T_p = 1250$  °C) y b) Ni ( $T_p = 1200$  °C).

En el caso del V (Figura 22a), en términos generales, la absorbancia aumenta linealmente al aumentar la temperatura de atomización, siendo este efecto más visible en el caso de los patrones, ya sea utilizados en la calibración o como muestra, como también se ha apreciado en

otros estudios (López-García y cols., 2018). Sin embargo, en el caso de las muestras M1, M2 y M3, se alcanza un máximo en la absorbancia a 2500 °C tras el cual desciende, siendo este efecto más notable para la muestra M3. En vista a los resultados obtenidos se concluye que la temperatura más acertada para la atomización es de 2500 °C. A pesar de que en diversos estudios se ha establecido una temperatura óptima de atomización mayor para el V (Nakamoto y cols., 2004; Babos y cols., 2017), en este caso no se ha querido definir más alta. De esta manera, se consigue un método optimizado para patrones y muestras, y también se alarga la vida útil del tubo de grafito que se estropea a temperaturas demasiado altas (Pessoa y cols., 2012).

En el caso del Ni (Figura 22b), esta tendencia no es lineal, y se observa un mínimo de absorbancia a 2400 °C en el caso de los patrones y las muestras M1 y M2. Nuevamente la absorbancia de las muestras es notablemente inferior a la obtenida con los patrones. Esto respalda los planteamientos anteriores, ya que al estar perdiéndose los componentes más volátiles en la etapa de pirólisis solo se atomizan los componentes térmicamente estables que al ser menos del 50 % dan una señal inferior. De este modo se llega a la conclusión de que para los análisis de Ni es necesario el empleo de modificadores químicos que consigan estabilizar los componentes más volátiles, evitando así la pérdida del analito. El empleo de modificadores químicos y sus pesos óptimos para el análisis de diversos metales ha sido muy estudiado estos últimos años por Silva y cols. (2007), Soares y cols. (2016) y Babos y cols. (2017), entre otros.

Por tanto, centrándonos exclusivamente en el comportamiento de los patrones, se podría decir que una buena temperatura de atomización para los análisis de Ni es la de 2300 °C. De este modo, si se empleara algún modificador químico que pudiera mantener todo el contenido de Ni, un buen ciclo de calentamiento podría ser una temperatura de pirólisis de 1200°C y una temperatura de atomización de 2300 °C. Estos valores óptimos concuerdan con los obtenidos por diversos autores en bibliografía (Vale y cols., 2004; Soares y cols., 2016). Pero sin ninguna duda habría que analizar diversos modificadores, así como sus cantidades y su comportamiento con las diferentes temperaturas, para poder establecer un ciclo de calentamiento óptimo.

Los resultados de los análisis de las muestras para determinar el contenido de V y Ni se presentan en la Tabla 19. En vista de los resultados anteriormente comentados, los valores de concentración calculados se asemejan más a los nominales, especialmente para los patrones y la muestra M1, para la temperatura de atomización de 2550 °C para el V y 2300 °C para el Ni.

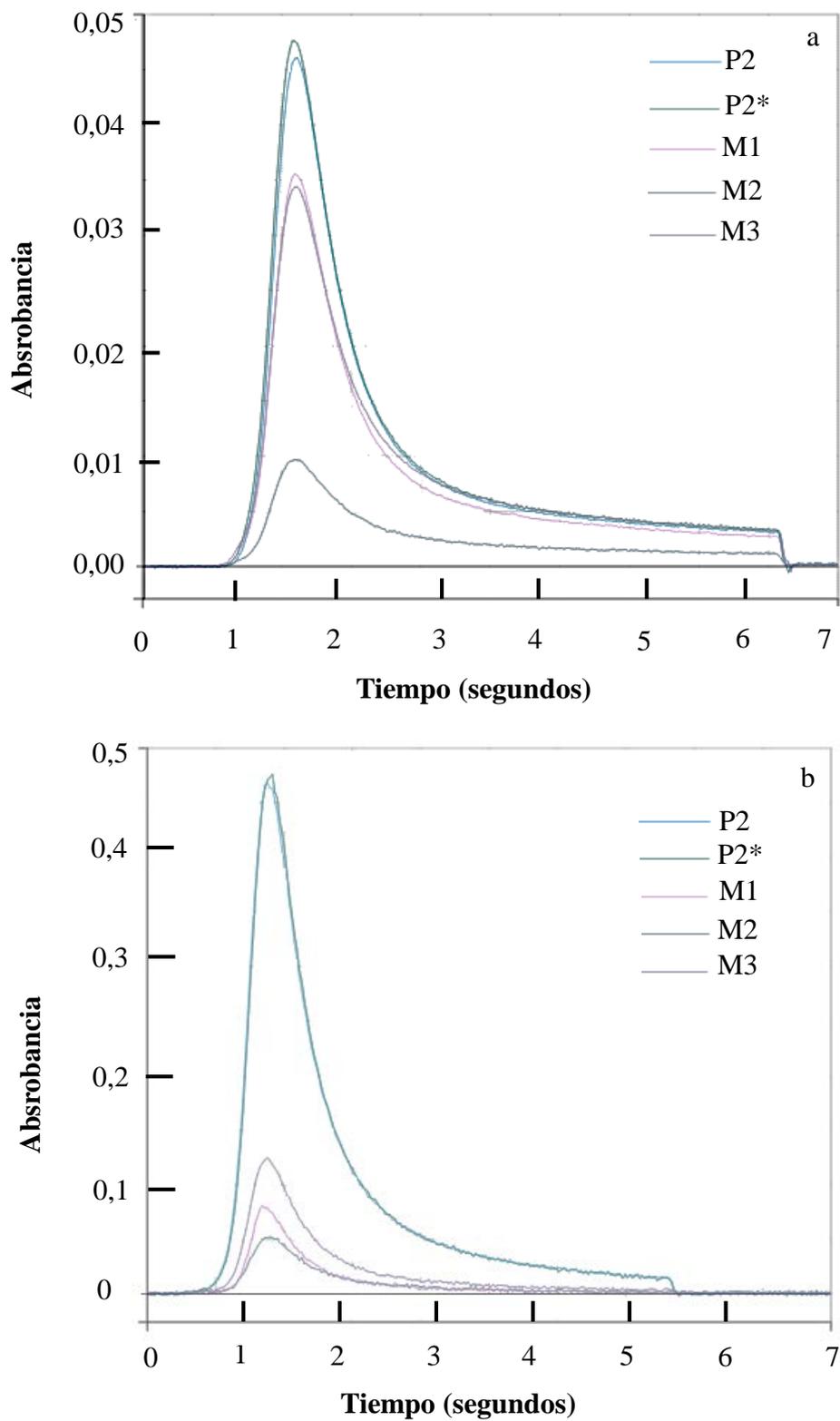
**Tabla 19.** Determinación del contenido de V en las muestras de gasóleos de vacío a diferentes temperaturas de atomización.  $T_p= 1250\text{ }^\circ\text{C}$ .

$T_a$ ( $^\circ\text{C}$ )	Muestra	Absorbancia promedio	V nominal (ppm)	V calculado (pmm)
2400	P2*	0,0403	0,0998	0,1160 $\pm$ 0,0764
	M1	0,0214	0,1008	0,0910 $\pm$ 0,0616
	M2	0,0013	0,1001	0,0370 $\pm$ 0,0156
	M3	0,0332	0,1013	0,0960 $\pm$ 0,1257
2500	P2*	0,0677	0,0000	0,1060 $\pm$ 0,0355
	M1	0,0529	0,1008	0,0820 $\pm$ 0,0450
	M2	0,0175	0,1001	0,0270 $\pm$ 0,0180
	M3	0,0569	0,1013	0,0890 $\pm$ 0,0466
2550	P2*	0,0828	0,0000	0,1090 $\pm$ 0,1638
	M1	0,0618	0,1008	0,0810 $\pm$ 0,0099
	M2	0,0177	0,1001	0,0220 $\pm$ 0,0157
	M3	0,0469	0,1013	0,0610 $\pm$ 0,1177

**Tabla 20.** Determinación del contenido de Ni en las muestras de gasóleos de vacío a diferentes temperaturas de atomización.  $T_p= 1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

$T_a$ ( $^\circ\text{C}$ )	Muestra	Absorbancia promedio	Ni Nominal Ppm	Ni calculado pmm
2300	P1*	0,4134	0,0998	0,1080 $\pm$ 0,0700
	M1	0,0214	0,1008	0,0910 $\pm$ 0,0616
	M2	0,0562	0,1001	0,0150 $\pm$ 0,0193
	M3	0,1023	0,1013	0,0270 $\pm$ 0,1061
2400	P1*	0,3346	0,0000	0,1050 $\pm$ 0,0060
	M1	0,0451	0,1008	0,0140 $\pm$ 0,0153
	M2	0,0351	0,1001	0,0110 $\pm$ 0,0369
	M3	0,1290	0,1013	0,0400 $\pm$ 0,2246
2500	P1*	0,3779	0,0000	0,1100 $\pm$ 0,0149
	M1	0,0542	0,1008	0,0160 $\pm$ 0,0318
	M2	0,0415	0,1001	0,0120 $\pm$ 0,0184
	M3	0,1114	0,1013	0,0320 $\pm$ 0,1604

En la Figura 23a se muestran los perfiles de absorbancia de los patrones y de las muestras obtenidos con el ciclo de calentamiento optimizado para el V ( $T_p= 1250\text{ }^\circ\text{C}$  y  $T_a= 2500\text{ }^\circ\text{C}$ ) y en la Figura 23b para el Ni ( $T_p= 1200\text{ }^\circ\text{C}$  y  $T_a= 2300\text{ }^\circ\text{C}$ ). En ellos no se observa ningún efecto de la matriz y todas las señales regresan a la línea base en el tiempo de integración (7 segundos). Además, muestran picos bastante definidos y estrechos sin alteraciones que puedan deberse a interferencias por ruido o a malas lecturas. Cabe destacar que en el caso particular del Ni la absorbancia de ninguna muestra llega a aproximarse a los picos del patrón.



**Figura 23.** Señales de absorbancia obtenidos en el ciclo de calentamiento optimizado para los análisis de: a) V ( $T_p=1250\text{ }^\circ\text{C}$  y  $T_a=2500\text{ }^\circ\text{C}$ ) y b) Ni ( $T_p=1200\text{ }^\circ\text{C}$  y  $T_a=2300\text{ }^\circ\text{C}$ ).

## 5. CONCLUSIONES

En vista de los resultados obtenidos se han establecido las siguientes conclusiones:

- El comportamiento de los metales durante los procesos geoquímicos y de refino es fuertemente dependiente de la forma química en la que están presentes. De ahí, que para una mejor comprensión de los mecanismos dañinos que provocan los metales en los catalizadores y debido a su uso más eficaz para fechar y rastrear el origen del petróleo, se requiera el conocimiento de su especiación. Además, iones metálicos como el V y el Ni actúan como venenos de catalizadores en el refino del crudo, provocando que su cuantificación sea indispensable.
- En cuanto a los ensayos de calibrado, se ha observado que la temperatura de pirólisis ( $T_p$ ) y la temperatura de atomización ( $T_a$ ) no han tenido ningún efecto remarcable en la linealidad de las curvas de calibrado. En todos los casos se han obtenido valores de  $R^2$  aceptables ( $>0,99$ ) y es por esto que se ha visto la necesidad de estudiar el comportamiento de las muestras en las diferentes temperaturas para la optimización del ciclo de calentamiento.
- Se concluye que el aumento de la temperatura de pirólisis ( $T_p$ ) en los análisis de V genera un aumento en la absorbancia en el intervalo de 1000 °C-1300 °C pero a temperaturas mayores generan una pérdida de analito. En el caso del Ni sin embargo, no se percibe ningún tendencia clara, si bien a temperaturas elevadas también se observa una pérdida de analito. En ambos casos se concluye que temperaturas bajas de pirólisis no provocan una adecuada evaporación de las muestras, generando señales de absorbancia menores y por tanto, concentraciones más bajas.
- El aumento de la temperatura de atomización ( $T_a$ ) genera un aumento en la absorbancia bastante lineal en el caso de los patrones, pero provoca una pérdida de analito en el caso de las muestras para el V. En los análisis del Ni por el contrario, el aumento de la temperatura genera una disminución en la absorbancia de los patrones mientras que no tiene gran efecto en las muestras.
- De todos los ensayos llevados a cabo, se concluye que las temperaturas de pirólisis y atomización óptimas para V son 1250 °C y 2500 °C, respectivamente. Mientras que para Ni las temperaturas óptimas se establecen en 1200 °C y 2300 °C para pirólisis y atomización, respectivamente. En general, se ha obtenido una rampa de calentamiento adecuada para los análisis de V con la que se consigue un compromiso entre una absorbancia aceptable, una linealidad en el calibrado y un comportamiento adecuado de las muestras más pesadas. Para el Ni por el contrario, no se consigue una rampa de calentamiento adecuada, sin embargo, se concluye la necesidad de emplear modificadores químicos que puedan mantener los componentes más volátiles del analito.

Teniendo en cuenta las conclusiones obtenidas, se proponen los siguientes trabajos futuros con objeto de mejorar y verificar el método de calentamiento propuesto:

- No se ha podido determinar una relación directa de la diferencia de viscosidad y densidad de los patrones y muestras sobre la absorbancia en los diferentes análisis, si bien sería interesante analizar muestras de diferentes unidades de la refinería para poder analizar este efecto en mayor profundidad.

- Obtenidos los ciclos de calentamientos óptimos para V y Ni, sería interesante utilizar los datos obtenidos como punto de partida para la optimización de los ciclos de calentamiento para otros metales como el Fe y Cu.
- En vista de la necesidad del empleo de modificadores químicos para los análisis de Ni, se propone ampliar el estudio, mediante el análisis de diferentes modificadores y sus pesos óptimos.
- En vista de las conclusiones obtenidas para el Ni, se propone esta técnica como posible para la cuantificación de los diferentes componentes de Ni en el crudo y sus fracciones. De este modo, si se puede garantizar la pérdida total del Ni en forma de componente más volátil, se obtendría la concentración de los compuestos térmicamente estables y por diferencia con la concentración inicial, el resto.
- En lo que a preparación de muestras se refiere, muchos estudios han concluido que existen métodos más eficaces para conseguir unos resultados mejores y un analito más estable; como es el caso de la digestión que permite operar en base acuosa obteniendo una mejor respuesta del equipo. No obstante, se trata de ensayos rutinarios, por lo que es fundamental que el analista pueda llevar a cabo la preparación de las muestras rápido, de una manera medianamente sencilla y reproducible. Es por esto, que a día de hoy se siguen investigando nuevos métodos de introducción de muestras, como por ejemplo, el análisis directo para horno de grafito. A pesar de esto, se sigue apostando por la disolución con disolvente orgánico, aunque sí que es cierto que se han encontrado opciones mejores al xileno.

## 6. NOMENCLATURA

### Variables

$C_1$	Concentración de la muestra sin diluir, ppm
$C_2$	Concentración de la muestra disuelta, ppm
$N$	Número de repeticiones
$P_1$	Peso de la muestra sin diluir, g
$P_2$	Peso de la muestra disuelta, g
$R^2$	Coefficiente de correlación
$T$	Temperatura, °C
$T_a$	Temperatura de atomización, °C
$T_b$	Temperatura de pirólisis, °C

### Abreviaturas y acrónimos

AA	Absorción atómica
AAS	Espectroscopía de absorción atómica
AES	Espectroscopía de emisión atómica
AFS	Espectroscopía de fluorescencia atómica
ASTM	American Society for Testing and Materials
DCP	Plasma de corriente continua
DMC	Controlador multivariable
FAAS	Espectroscopía de absorción atómica con llama
FCC	Craqueo catalítico
GFAAS	Espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito
GLP	Gases licuados del petróleo
GOA	Gasoil de la destilación atmosférica
GOL	Gasoil ligero de vacío
GOP	Gasoil pesado de vacío
GOV	Gasoil de la unidad de vacío
HDS	Hidrodesulfuración
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
ICP-MS	Espectroscopía de masas con plasma de acoplamiento inductivo
ICP-OES	Espectroscopía de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo
LCO	Corte de destilado ligero

LPG	Gases licuados del petroleo
MIBK	Disolvente metil- isobutil-cetona
MIP	Plasma inductivo por microondas
M1	Muestra de gasóleo de vacío N° 1
M2	Muestra de gasóleo de vacío N° 2
M3	Muestra de gasóleo de vacío N° 3
MON	Índice de octanaje del motor estático
P1	Patrón de 0,05 ppm
P2	Patrón de 0,1 ppm
P2*	Patrón de 0,1 ppm introducido como muestra
P3	Patrón de 0,2 ppm
RF	Radiofrecuencia
RON	Índice de octano en laboratorio
URF	Unidades para la reducción de fuelóleo
XRF	Espectroscopía de fluorescencia de rayos X

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Amorim, F., Welz, B., Costa, A., Lepri, F., Vale, M., Ferreira, S., 2007. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. *Talanta* 72, 349-359.
- Anjos, S., Alves, J., Soares, S., Rennan, S., Araujo, R., Oliveira, O., Queiroz, A., Ferreira, S., 2018. Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES. *Talanta* 178, 842-846.
- ASTM, 2016. Standard Test Methods for determination of nickel, vanadium, iron and sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic.
- Babos, D. Barros, A., Ferreira, E., Anchieta, J., 2017. Evaluation of solid sampling for determination of Mo, Ni, Co and V in soil by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta P. B* 130, 39- 44.
- Bermudez, J., 1967. Teoría y práctica de la espectroscopia de Rayos X. Alhambra Ed., Madrid.
- Brandão, G., Campos, R., Ribeiro, E., Jesus, H., 2007. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta P. B* 62, 962-969.
- Branthaver, J. 1987. Influence of Metal Complexes in Fossil Fuels on Industrial Operations, en: Filby, R., Branthaver, J., (Eds.). Metal Complexes in Fossil Fuels, ACS Symposium Series 344, American Chemical Society, Washington, pp. 188-204.
- Camera, A., Arcenio, P., Filho, W., Maranhao, T., Santos de Oliveira, F., Azzolin, V. 2017. Method development and validation for sulfur determination via CS molecule in petroleum Green coke by high resolution continuum source molecular absorption spectrometry. *Microchemical Journal* 134, 301-308.
- Cantellano, M., Montaña, L., 2015. La espectroscopia y su tecnología: Un repaso histórico y su importancia para el siglo XXI. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, México.
- Caumette, G., Lienemann, C., Merdrignac, I., Baouyssiére, B., Lobinski, R., 2009. Element speciation analysis of petroleum and related materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, 263-276.
- Dennay, R.C., Sinclair, R., 1987. Visible and ultraviolet spectroscopy. John Wiley & Sons eds., Chichester.
- Ferreira, S., Bezerra, M., Santos, A., Santos, W., Novaes, C., Oliveira, O., Oliveira, M., Garcia, R. 2018. Atomic absorption spectrometry - A multi element technique. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 100, 1-6.
- Hannaford, P., 2000. Alan Walsh 1916-1998, en Historical Records of Australian Science 13, N° 2, Csiro Publish, Canberra, pp. 179-206.
- Hernández, L., González, C., 2002. Introducción al análisis instrumental. Ariel Ciencia, Barcelona.

- Hoffmann, E., Strooban, V., 2007. Mass spectroscopy, principles and applications. Third Ed., John Wiley & Sons eds., Chichester.
- Khuhawar, M., Mirza, M., Jahangir, T., 2012. Determination of metal ions in crude oils, en: Oil emulsions- Composition stability and characterization, Prof. Manar El-Sayed Abdul-Raouf (Ed.), InTech. Recuperado de: <https://www.intechopen.com/books/crude-oil-emulsionscomposition-stability-and-characterization/determination-of-metal-ions-in-crude-oils> (accedido el 16-07-18).
- Kowalewska, Z., Laskowska, H., Gzylewski, M. 2017. Application of high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry to reveal, evaluate and overcome certain spectral effects in Pb determination of unleaded gasoline. *Spectrochimica Acta P. B* 32, 26-36.
- Leite, C., Jesus, A., Koalling, L., Ferrao, M., Samios, D., Silva, M., 2018. Extraction method based on emulsion breaking for determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta P. B* 142, 62-67.
- Lopez Achurra, E., 2018. Datos sobre el balance de Petronor en 2017. Rueda de prensa del 21 de marzo de 2018. Recuperado de: <http://petronor.eus/es/2018/03/resultados-de-petronor-2017/> (accedido el 29-06-18).
- Lopez, F.J., 2010. Espectroscopía de resonancia magnética. Facultad de Ciencias, UAM, Madrid.
- López-García, I., Marín-Hernández, J., Hernández-Córdoba, M. 2018. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of vanadium after cloud point extraction in the presence of graphene oxide. *Spectrochimica Acta P. B* 143, 42-47.
- Marquez, N., Ysambertt, F., Cruz, C., 1999. Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil. *Analytica Chimica Acta* 395, 343-349.
- Mazzei, L., 2014. Lab Manual: Raman spectroscopy. Chalmers University of Technology, Göteborg.
- Mello, P., Pereira, J., Mesko, M., Barin, J., Flores E., 2012. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil. A review. *Analytica Chimica Acta* 746, 15-36.
- Method 7010, 2007. Graphite furnace atomic absorption spectrophotometry.
- Nakamoto, Y., Ishimaru, T., Endo, N., Matsusaki, K., 2004. Determination of vanadium in heavy oils by atomic absorption spectrometry using a graphite furnace coated with tungsten. *Analytical Sciences* 20, 739-741.
- Oliveira, E., 2003. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14, 1-17.

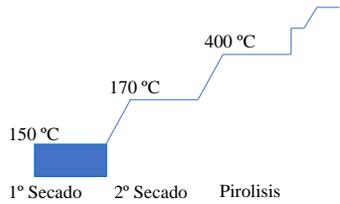
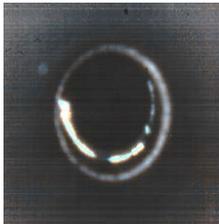
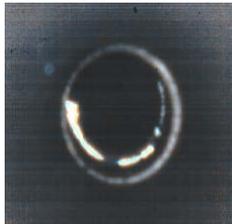
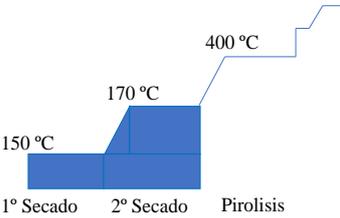
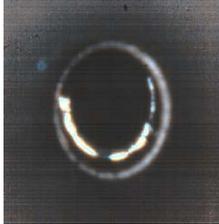
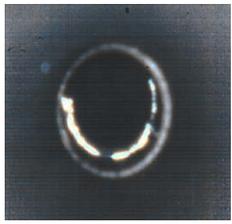
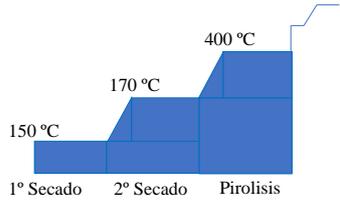
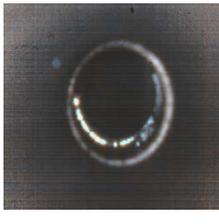
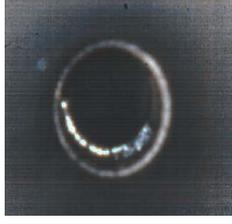
- Perkin Elmer, 2003. Preparing your laboratory for Perkin Elmer atomic absorption spectrometers. Recuperado de: [http://www.perkinelmer.com/Content/relatedmaterials / /productnotes/pyl\\_atomicabsorptionspectrometr.pdf](http://www.perkinelmer.com/Content/relatedmaterials / /productnotes/pyl_atomicabsorptionspectrometr.pdf) (accedido 20-06-18).
- Perkin Elmer, 2015. Atomic absorption. Baseline offset correction (BOC). Recuperado de: <https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/AABaselineOffsetCorrection TechNote.pdf> (accedido 23-06-18).
- Pessoa, H., Hauser, R., Campos, R., Ribeiro, E., Weitzel, M., Brandão, G., 2012. Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27, 1568-1573.
- Petronor, 2017a. Diagrama de bloques de la refinería. Documentación interna de la empresa.
- Petronor, 2017b. Informe anual 2016. Una nueva estrategia: nace Petronor innovación. Petroleos del Norte, S.A, Muskiz.
- Petronor, 2018. Características técnicas de las instalaciones de la Refinería. Recuperado de: <http://petronor.eus/es/refineria/instalaciones/> (accedido el 14-06-18).
- Petronor, S.F.a. Método operativo del espectrofotómetro de absorción atómica con llama. Documentación interna de la empresa.
- Petronor, S.F.b. Seguridad en el trabajo del Laboratorio. Documentación interna de la empresa.
- Petronor, S.F.c. Tratamiento de residuos del Laboratorio. Documentación interna de la empresa.
- Repsol, 2018. Productos y Servicios de Repsol. Recuperado de: <https://www.repsol.es/productos-y-servicios/index.cshtml> (accedido el 03-07-18).
- Rocha, E., 2000. Principios básicos de espectroscopía. Editorial UACH, México.
- Royal Society of Chemistry, 2013. Atomic absorption spectrometry. Recuperado de: [http://www.kau.edu.sa/Files/130002/Files/6785\\_AAs.pdf](http://www.kau.edu.sa/Files/130002/Files/6785_AAs.pdf) (accedido el 25-5-2018).
- Sama, S., Barrère-Mangote, C., Bouyssièrè, B., Giusti, P., Lobinski, R. 2018. Recent trends in element speciation analysis of crude oils and heavy petroleum fractions. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 104, 69-76.
- Sánchez de Rojas, I., Luxan, P. Frias, M., 1986. La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. *Materiales de Construcción* 36, N° 202.
- Schrader, B., 1995. Infrared and Raman spectroscopy, methods and application. VCH, Weinheim.
- Šebor, I., Long, I. Kolišova, D., Weissner, O. 1982. Effect of the type of organometallic iron and copper-compounds on the determination of both metals in petroleum sample by flame atomic-absorption spectroscopy. *Analyst* 107, 1350-1355.
- Seeger, T., Machado, E., Flores, E., Mello, P., Duarte, F., 2018. Direct sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry-feasibility of Na and K determination in desalted crude oil. *Spectrochimica Acta P. B* 141, 28-33.

- Sharma, A., Schulman, S.G., 1999. An introduction to fluorescence spectroscopy. John Wiley & Sons eds., Chichester.
- Shrader, D., Moffett, J., Plant G., Sturman, B., Sullivan, J. Hammer, L., 2010. Practical multi-element hollow cathode lamps for atomic absorption spectrometry. Agilent Technologies. Recuperado de: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/a-aa09.pdf> (accedido el 16-07-18).
- Silva, M., Damin, I., Vale, M., Welz, B., 2007. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil. *Talanta* 71, 1877-1885.
- Skoog, D., Holler, F, Nieman, T., 2001. Principios de análisis instrumental. 5ª ed., McGraw Hill, Madrid.
- Soares, B., Santos, R., Bolzan, R., Muller, E., Primel, E., 2016. Simultaneous determination of iron and nickel in flouropolymers by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta* 160, 454-460.
- Souza, R., Meliande, A., Silveira, C., Aurelio, R., 2006. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. *Microchemical Journal* 82, 137-141.
- Sugiyama, I., Williams-Jones, A. 2018. An approach to determining nickel, vanadium and other metal concentrations in crude oil. *Analytica Chimica Acta* 1002, 18-25.
- Sullivan, J., Walsh, A., 1965. High intensity hollow-cathode lamps. *Spectrochimica Acta B* 21, 721-726.
- Timerbaev, A., Petrukhin, O., 2000. Complex samples: how well do we understand their complexity? *Talanta* 52, 1171-1173.
- Urpi, J. L., 2008. Tecnología y margen de refino del petróleo. Díaz de Santos Ed., Madrid.
- Valdivia, A., Alonso, E., Guerrero, M. Gonzalez-Rodriguez, J., Pavon, J., Torres, A. 2018. Simultaneous determination of V, Ni and Fe in fuel fly ash using solid sampling high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 179, 1-8.
- Vale, M., Damin, I., Klassen, A., Silva, M., Welz, B., Silva, A., Lepri, F., Borges, D., Heimann, U., 2004. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* 77, 131-140.
- Yen, T., 1975. The role of trace metals in petroleum. Ann Arbor Science Publishers, Michigan.

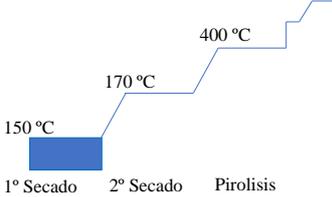
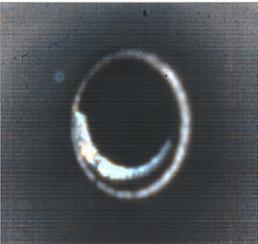
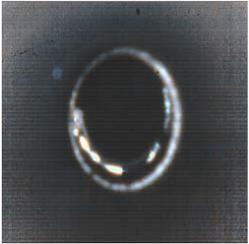
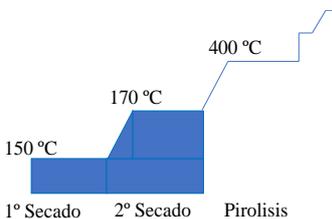
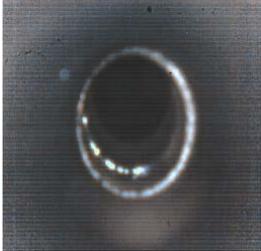
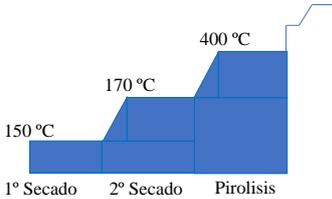
## 8. ANEXOS

### ANEXO A

**Tabla A.1.** Evolución de las gotas en las diferentes etapas de secado y pirólisis en los análisis de Ni.  $T_p=400\text{ °C}$ ,  $T_a=2300\text{ °C}$

Etapa	P2	M1	M2
 <p>150 °C 170 °C 400 °C 1° Secado 2° Secado Pirolisis</p>			
 <p>150 °C 170 °C 400 °C 1° Secado 2° Secado Pirolisis</p>			
 <p>150 °C 170 °C 400 °C 1° Secado 2° Secado Pirolisis</p>			

**Tabla A.2.** Evolución de las gotas en las diferentes etapas de secado y pirolisis en los análisis de Ni.  $T_p=1200\text{ °C}$ ,  $T_a=2300\text{ °C}$

Etapa	Patrón	V3	317
 <p>150 °C 1° Secado    2° Secado    Pirolisis 170 °C 400 °C</p>			
 <p>150 °C 1° Secado    2° Secado    Pirolisis 170 °C 400 °C</p>			
 <p>150 °C 1° Secado    2° Secado    Pirolisis 170 °C 400 °C</p>	