

DETERMINACIÓN DE Br Y Cl EN HIDROCARBUROS (GASOLINAS) MEDIANTE ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA Y DE Pb POR ABSORCIÓN ATÓMICA

José Luis ITURBE-GARCÍA, Jaime JIMÉNEZ-BECERRIL y Beatriz E. LÓPEZ-MUÑOZ

Departamento de Química, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Apartado Postal 18-1027, México D.F.

(Recibido noviembre 1994, aceptado agosto 1995)

Palabras clave: gasolina, bromo, cloro, plomo, ambiente, activación neutrónica

RESUMEN

Fueron analizados diferentes tipos de gasolinas (NOVA, MAGNA-SIN, DIESEL y DIESEL-SIN) mediante la técnica de activación neutrónica. Además se utilizó la espectroscopía de absorción atómica para la determinación de plomo. Entre los elementos que se encontraron en mayor cantidad en estos hidrocarburos estuvieron el bromo y el cloro, además se pudieron detectar el vanadio y el aluminio. La concentración de plomo hallada en estas muestras, especialmente en la gasolina NOVA, tuvo variaciones importantes, con valores entre 80 y 250 ppm. En el resto de las gasolinas este elemento fue menor a 1 ppm. Es necesario evaluar el impacto ambiental del bromo, puesto que su concentración fue significativa en los hidrocarburos que se continúan usando en el país en volúmenes importantes.

ABSTRACT

Several mexican gasolines (NOVA, MAGNA-SIN, DIESEL and DIESEL-SIN) were analyzed by neutron activation technique. Measurements of lead content were carried out by atomic absorption spectroscopy. Important amounts of halogens (bromine and chlorine) and metals (vanadium and aluminium) were found. The amount of lead in the NOVA gasoline varied a lot, with values between 80 and 250 ppm. The amount of lead was < 1 ppm in the MAGNA-SIN, DIESEL and DIESEL-SIN. The presence of bromine in these gasolines is important because they are highly consumed in Mexico, therefore, it is necessary to evaluate its environmental impact.

INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica es uno de los problemas ambientales al que más importancia se le ha dado en la actualidad, principalmente porque gran parte de la población vive en zonas urbanas e industriales.

El problema de la contaminación lo originan diversos factores desde la cantidad y la variedad de las fuentes emisoras, la complejidad de las reacciones químicas de los contaminantes en la atmósfera, hasta prácticas conductuales equivocadas de las personas.

La contaminación atmosférica causada por el hombre proviene de fuentes fijas y móviles. Las primeras están constituidas por las industrias, mismas que son responsables de este tipo de contaminación. Las segundas llegan a producir de 70 a 75% en volumen de la contaminación del aire en zonas urbanas y son ocasionadas principalmente por vehículos automotores (Huang *et al.* 1992).

Se ha definido como contaminante a toda materia o subs-

tancia, sus combinaciones o sus derivados químicos y biológicos tales como polvo, gases, cenizas, bacterias, residuos y cualquier otro agente que al incorporarse al ambiente, puede alterar su estado natural. Los contaminantes más frecuentes en la atmósfera son las partículas suspendidas, los óxidos de azufre, los de nitrógeno, el monóxido de carbono y el ozono, entre otros. La proporción en la que se encuentran distribuidos estos contaminantes depende de la fuente generadora y de los factores climatológicos de la zona.

Trabajos que aparecen en la literatura han descrito la presencia de halógenos en ambientes tales como agua, suelo, aire, etc. mediante diversas técnicas (Del-Carmine *et al.* 1990, Ogunsola *et al.* 1993). Por otro lado, los óxidos de nitrógeno y los de azufre contribuyen a la formación de otros compuestos químicos contaminantes a través de diversos procesos, un ejemplo es el caso del ozono.

El problema de la contaminación atmosférica urbana más importante es el esmog fotoquímico. Los hidrocarburos (Hcs), sus productos de oxidación, los óxidos de nitrógeno (NO_x)

que incluyen al NO y NO₂, acumulados a unos cientos de metros sobre las ciudades, reaccionan en presencia de la luz solar para producir compuestos fuertemente oxidantes, entre los que se encuentra el ozono (Sturges *et al.* 1991). A concentraciones suficientemente elevadas estos oxidantes perjudican la capacidad física de la gente y le causan irritación en los ojos, además provocan daño material en las construcciones, en la vegetación, etc. (Calvert *et al.* 1993).

Otros de los compuestos contaminantes son CO y CO₂, (Seifritz 1993), el primero a concentraciones bajas, altera significativamente el transporte del oxígeno a través de la sangre y el segundo contribuye al problema del efecto de invernadero con todas las consecuencias que este implica. Los motores vehiculares que utilizan los diversos tipos de combustible, como gasolina y diesel, entre otros, son la fuente urbana de inducción de CO, Hcs, NO_x, SO₂, CO₂, etc.

La gasolina es una mezcla compleja de disolventes orgánicos que contiene cientos de distintos hidrocarburos, sus propiedades físicas y químicas son difíciles de describir en unos cuantos parámetros. Además de los hidrocarburos, ciertas gasolinas tienen plomo, bromo y otros elementos, que al llevar a cabo la combustión son emitidos a la atmósfera, siendo un riesgo potencial para la salud de los seres humanos (Zweig 1992), sobre todo en las grandes ciudades donde existe un gran flujo vehicular. También los motores diesel son muy empleados y representan una fuente importante de emisión de partículas y de NO_x.

El objeto del presente trabajo fue analizar diferentes tipos de gasolinas que se usan normalmente en los automóviles, mediante la técnica de activación neutrónica para determinar las concentraciones de halógenos y la de absorción atómica para medir las cantidades de plomo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las gasolinas analizadas fueron NOVA, MAGNA-SIN, DIESEL y DIESEL-SIN. La parte experimental consistió en colocar dos mililitros de cada una de ellas en contenedores de polietileno, que tienen un volumen aproximado de 5 ml. Estos se sellaron al calor para evitar la evaporación de los hidrocarburos. Por separado se prepararon patrones de Al, V, Br, Cl y Mn de concentración conocida y se colocaron también 2 ml de cada uno en contenedores de polietileno. Las muestras se irradiaron junto con un estándar en el reactor nuclear Triga Mark III del Centro Nuclear de México. Unas se irradiaron en la posición del tubo seco durante un minuto para determinar a los elementos de vida media corta y otras en el sistema de irradiación fija durante 10 y 30 minutos para cloro y bromo, respectivamente. En las posiciones de irradiación, el flujo de neutrones es de aproximadamente de 10¹¹ a 10¹³ n/cm²s.

El equipo empleado para determinar la radioactividad de los elementos presentes en las gasolinas fue un detector de germanio hiperpuro acoplado a una tarjeta multicanal con su respectivo sistema electrónico asociado.

Para identificar Al y V, las gasolinas se contaron después de irradiadas, tan pronto como fue posible, para evitar que decaeran los isótopos de estos elementos ya que su vida media es de tan solo dos o tres minutos. Para cuantificar Br y Cl, las muestras se dejaron decaer el tiempo necesario hasta que se pudieran manipular y así obtener su concentración por comparación con los patrones respectivos.

Por otro lado, para determinar el plomo en las gasolinas, se empleó la técnica de absorción atómica, de acuerdo con el método del alíquot, tal como se describe a continuación: se preparó una solución patrón con 0.67112 g de PbCl₂, previamente puesto a la estufa a 105 °C durante 3 horas, este compuesto se pasó a un matraz volumétrico de 1000 ml. Se agregaron 100 ml de alíquot 336 (cloruro de tricapril metil amonio) al 10% (v/v) en metil isobutil cetona (solución A), esta solución sirvió para disolver el cloruro de plomo, que se mezcló muy bien y permaneció en refrigeración.

Se prepararon patrones intermedios, al colocar 20, 10, 5, 2 y 1 ml de solución A en matraces aforados de 50 ml y a cada matraz se adicionaron 5 ml de alíquot al 1% y se aforaron con metil isobutil cetona.

Cada uno de los estándares de trabajo y el blanco se prepararon en matraces de 25 ml, se pusieron 10 ml de metil isobutil cetona, 5 ml del estándar correspondiente, 5 ml de iso-octano (trimetil-pentano), 100 ml de yodo al 3% (v/v) en benceno, 5 ml de alíquot 336 al 1% y se aforaron con metil isobutil cetona. El blanco se preparó sin el estándar. Las gasolinas se trabajaron de la misma manera, substituyendo los 5 ml del estándar por la muestra y eliminando el iso-octano. El Pb se determinó por el procedimiento general de absorción atómica ($\lambda = 283$ nm, abertura 0.7 nm).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estimar la concentración de los elementos encontrados en las gasolinas mediante activación neutrónica, éstas se colocaron en un contenedor especial sobre el detector de germanio hiperpuro, con la finalidad de mantener las mismas condiciones de geometría.

La **Fig. 1** muestra el espectro gamma de la gasolina NOVA que se observa después de 10 minutos de irradiación; en él se nota una serie de picos que corresponden la mayoría al ⁸⁰Br, isótopo radiactivo con una vida media de 17.6 minutos; para determinar la concentración se toma en cuenta la energía de 620 keV, ya que es la más intensa. En este mismo espectro se puede apreciar la energía emitida por el isótopo de ³⁸Cl que también es radiactivo y cuya vida media es de 37.3 minutos.

La **Fig. 2** representa el espectro gamma correspondiente al DIESEL, después de 30 minutos de irradiación; se puede evidenciar la presencia del ⁵⁶Mn (T_{1/2} = 2.58 h), del ²⁴Na (T_{1/2} = 15 h) y del ³⁸Cl (T_{1/2} = 37.3 m), cuyas energías son 850, 1368 y 1600 keV, respectivamente.

En la **tabla I** se indican las concentraciones de los elementos encontrados en las diferentes gasolinas analizadas, asimismo

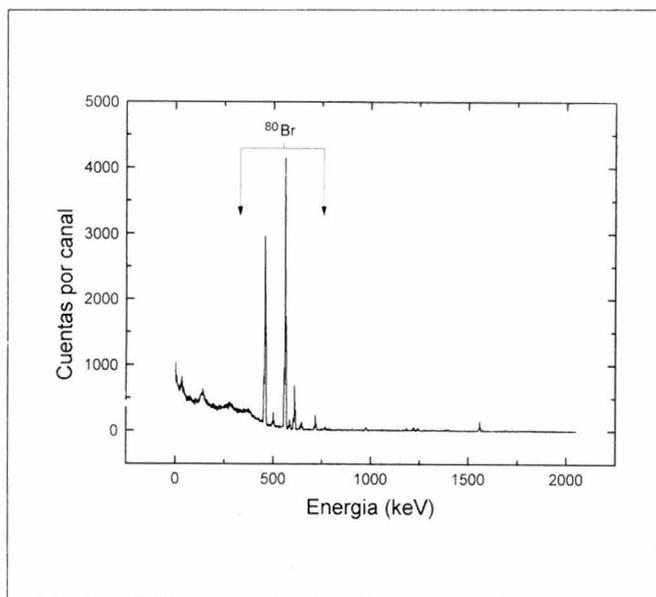


Fig. 1. Espectro de radiación gamma obtenido de la gasolina NOVA

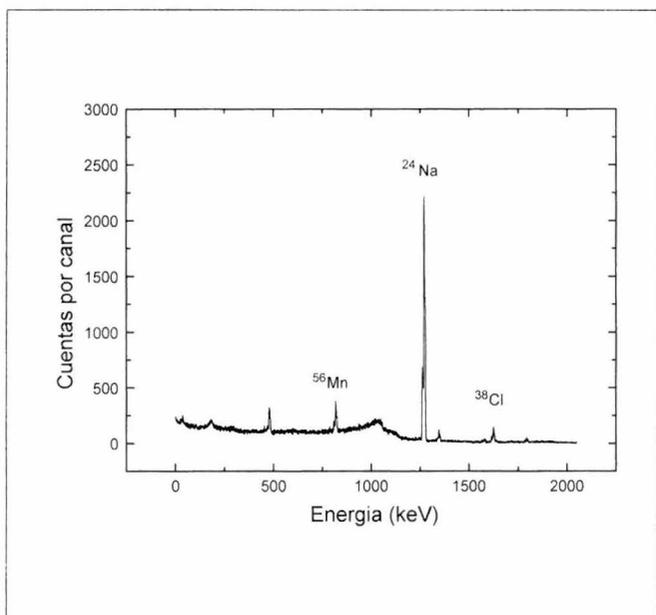


Fig. 2. Espectro de radiación gamma obtenido del Diesel

se menciona la concentración del plomo determinado por absorción atómica. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede apreciar que la gasolina que tiene mayores cantidades de bromo, cloro y plomo es la NOVA, el DIESEL normal presenta una concentración apreciable de cloro, manganeso y plomo. La MAGNA-SIN es la gasolina que muestra menos cantidad de estos elementos. El DIESEL-SIN también los contiene a concentraciones menores que el DIESEL normal. Según los datos reportados en este trabajo se puede comprobar que las diferentes gasolinas utilizadas como combustible en los automóviles, contienen una cantidad importante de halógenos los cuales son emitidos al ambiente durante el proceso de combustión y que son considerados en la literatura como contaminantes peligrosos. En el caso del bromo, según estos resultados, se encuentran concentraciones significativas sobre todo en la gasolina NOVA; mientras que en los otros hidrocarburos, el aporte de este elemento es relativamente bajo.

El cloro está presente en el DIESEL y en la NOVA en concentraciones más o menos importantes, no así para los otros dos combustibles. A pesar que se ha cambiado una parte de la gasolina NOVA por la MAGNA-SIN, aún se distribuyen cantidades elevadas de bromo, cloro y plomo a la atmósfera.

Es necesario evaluar el impacto ambiental del bromo, ya que la cantidad de este elemento en la gasolina NOVA es significativa y se utiliza en nuestro país, en volúmenes importantes. Con relación a la toxicidad para humanos, se ha descrito en la literatura para los casos particulares de bromo y de cloro, que las concentraciones máximas permisibles en atmósfera son de 0.1 y 1.0 ppm, respectivamente (Dreisvach 1980).

REFERENCIAS

- Calvert J.G., Heywood J.B., Sawyer R.F. y Seinfeld J.H. (1993). Achieve acceptable air quality: some reflection on controlling vehicle emission. *Science* 261, 37-45.
- Del-Carmine P., Lucarelli F., Mando P.A., Moscheni G. y Pecchioli A. (1990). PIXE measurements of air particulate elemental composition in the urban area of Florence, Italy. *Nucl. Inst. Meth. in Phys. Res.* 45, 341-346.
- Dreisvach R.H. (1980). *Envenenamientos, prevención, diagnóstico y tratamiento*. El Manual Moderno, México.

TABLE I. CONCENTRACION DE ELEMENTOS ENCONTRADOS EN LAS GASOLINAS POR LAS TECNICAS DE ACTIVACION NEUTRONICA Y ABSORCION ATOMICA EXPRESADOS EN ppm

| ELEMENTO | NOVA | MAGNA-SIN | DIESEL | DIESEL-SIN |
|-----------|------------|-------------|-------------|-------------|
| BROMO | 106 ± 48 | 0.89 ± 0.03 | 0.76 ± 0.1 | 0.18 ± 0.09 |
| CLORO | 45 ± 10 | 2.7 ± 0.4 | 61 ± 12 | 3.35 ± 0.5 |
| ALUMINIO | 5.76 ± 0.8 | 2.35 ± 0.6 | 3.23 ± 0.8 | 2.34 ± 0.45 |
| VANADIO | 2.2 ± 0.2 | 1.05 ± 0.2 | 1.12 ± 0.7 | 1.08 ± 0.1 |
| MANGANESO | 9.01 ± 0.9 | 12.45 ± 1.5 | 10.32 ± 2.0 | 9.37 ± 0.8 |
| PLOMO | 270 ± 60 | < 1 | 13 ± 1.5 | < 1 |

- Huang X., Keskin S.S., Olmez I. y Gordon G.E. (1992). Automobiles: possible sources of metals other than lead in the urban atmosphere. *Trans. Am. Nucl. Soc.* 65, 175.
- Manninen P.K.G. y Hänenen E. (1993). Use of neutron activation analysis in determination of total organic chlorine. *J. Radional. Nucl. Chem. Art.* 167, 353-360.
- Ogunsola O.J., Oluwole A.F., Obioh I.B., Asubiojo O.I., Akerendolu F.A., Akanle O.A. y Spyrou N.M. (1993). Analysis of suspended air particles along some motorways in Nigeria by PIXE and EDXRF. *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.* 79, 404-407.
- Seifritz W. (1993). Partial and total reduction of CO₂ emission of automobiles using CO₂ traps. *Int. J. J. Hydrogen Energy* 18, 243-251.
- Sturges W.T., Schenell R.C. y Lanndsberger S. (1991). Bromine and surface ozone atmospheric chemistry at Barrow, Alaska during Spring 1989. En: *International conference on the role of the popular regions in global change: Proceedings* (G. Weller, C.L. Wilson y B.A.B. Severing, Eds.) Vol. 2, pp. 751-755.
- Zweig R.M. (1992). Pollution solution / revisited. *Int. J. Hydrogen Energy* 17, 219-225.