

# La cromatografía iónica en el análisis de biocombustibles

---

Alfred Steinbach; Andrea Wille. Metrohm International Headquarters, Herisau (Suiza).

## Consideraciones generales

Las cuatro razones principales para el elevado uso de biocombustibles son: el incremento del consumo de petróleo en todo el mundo (80 millones de barriles por día), la incertidumbre respecto a las reservas de combustibles fósiles, el calentamiento global y el deseo de muchos países de no depender de la importación de combustibles. Además, los procesos de producción de la mayoría de los biocombustibles son relativamente sencillos, estos carburantes son fácilmente biodegradables y no tóxicos, emiten menos sustancias nocivas y pueden usarse puros o como aditivos de los combustibles convencionales. Actualmente, las principales alternativas de uso son el biodiésel y el bioetanol, cuya obtención y aplicación están reglamentadas por normativas como el Federal Biobased Products Preferred Procurement Program (FB4P) del Ministerio de Energía de EE.UU. (US Department of Energy) o la directiva 2003/30/CE de la Unión Europea.

Pero a pesar de todas las ventajas mencionadas, los biocombustibles tuvieron que luchar por su aceptación desde el principio. Numerosos informes sobre problemas en los motores ocasionados por el uso de biocombustibles de baja calidad dañaron la reputación de estos prometedores combustibles biogénos. Sólo después de que se fijaran estándares de calidad fiables mejoró la calidad de los biocombustibles y creció la confianza de los

clientes y de la industria de la automoción. Las principales normas para el biodiésel son la ASTM D 6751 y la EN 14214. Los productores de etanol se rigen por la norma ASTM D 4806 y DIN EN 15376.

Este trabajo describe diferentes métodos de cromatografía iónica (CI) precisos y eficientes para determinar cationes de metales alcalinos y alcalinotérreos, antioxidantes y diferentes aniones en biocombustibles. Una condición previa para el análisis de matrices tan difíciles es la preparación *inline* de la muestra, o bien la eliminación *inline* de la matriz. La descripción de la determinación de glicerina libre y total en biodiésel utilizando la cromatografía iónica rebasaría los límites de este artículo y será tratada en otra ocasión.

## Instrumentos

Las columnas de separación empleadas y los parámetros más importantes están indicados en los cromatogramas correspondientes. Se usaron los aparatos siguientes:

- Determinación de los metales alcalinos y alcalino térreos  
861 Advanced Compact IC  
838 Advanced IC Dilution Sample Processor  
833 Advanced IC Liquid Handling Dialysis Unit

- Determinación de los antioxidantes  
844 UV/VIS Compact IC  
838 Advanced IC Sample Processor
- Determinación de cloruro y sulfato  
850 Professional IC Anion – MCS  
858 Professional Sample Processor
- Determinación de aniones  
850 Professional IC Anion – MCS  
858 Professional Sample Processor  
800 Dosino

Resultados y discusión

(a) Metales alcalinos y alcalinotérreos en biodiésel

Después de la transesterificación y de la limpieza pueden quedar residuos de metales alcalinos y alcalinotérreos en el combustible. Mientras que los restos de sodio y potasio proceden de los hidróxidos correspondientes en la reacción de transesterificación, la contaminación con calcio y magnesio se debe al uso de agua dura para la extracción de residuos o al empleo de determinados medios de adsorción para su eliminación. La norma DIN EN 14214 permite una concentración total de 5 mg/kg tanto para los metales alcalinos sodio y potasio como para los metales alcalinotérreos magnesio y calcio. Ambos grupos de cationes se pueden determinar de forma rápida y segura en un solo paso de cromatografía iónica (Figura 1).

Información experimental

Las muestras se extraen con ácido nítrico diluido, se dializan y a continuación se inyectan directamente en el sistema CI [1]. La preparación completa de las muestras y el análisis tienen lugar de forma totalmente automática. La combinación de aparatos empleados incluye el 861 Advanced Compact IC y la extracción y diálisis inline de Metrohm.

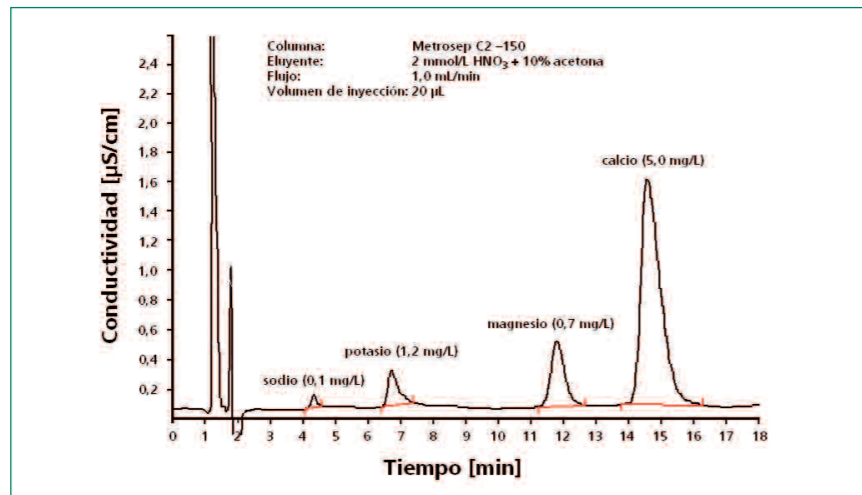


Figura 1. Separación y determinación de los metales alcalinos y alcalinotérreos.

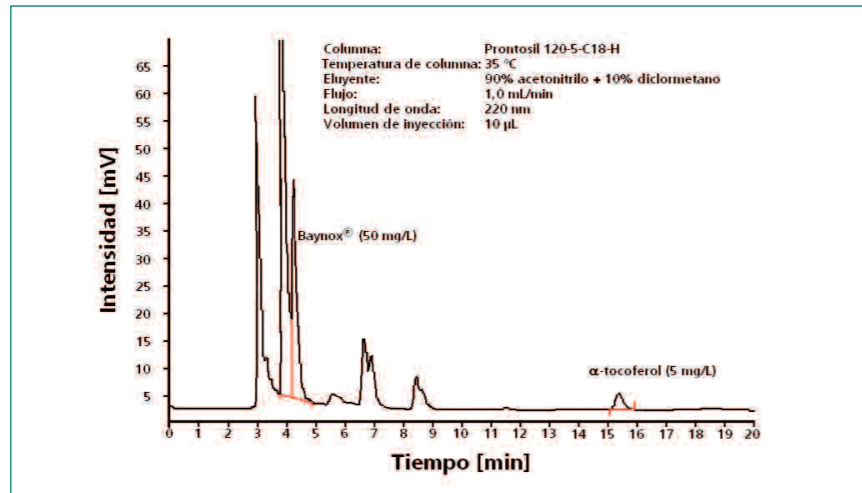


Figura 2. Cromatograma de una muestra de biodiésel con adición de 50 mg/L de Baynox® y 5 mg/L de α-tocoferol.

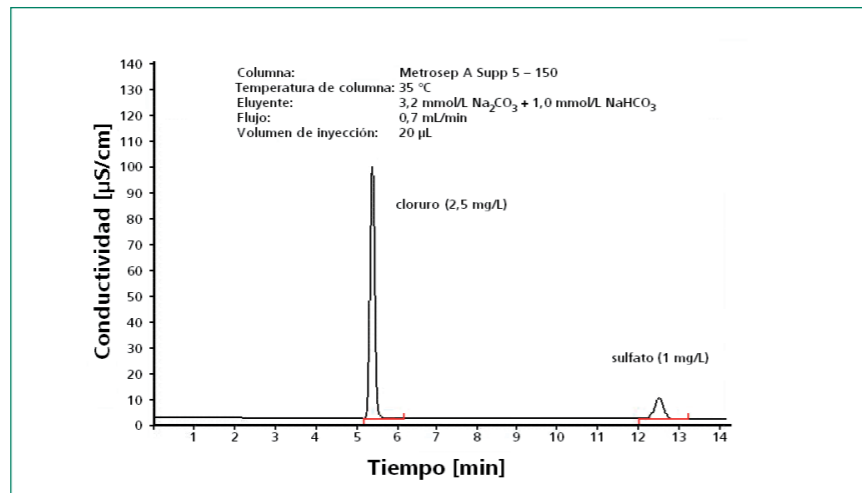


Figura 3. Cromatograma de una muestra de etanol desnaturalizado con adición de 2,5 mg/L de cloruro y 1 mg/L de sulfato.

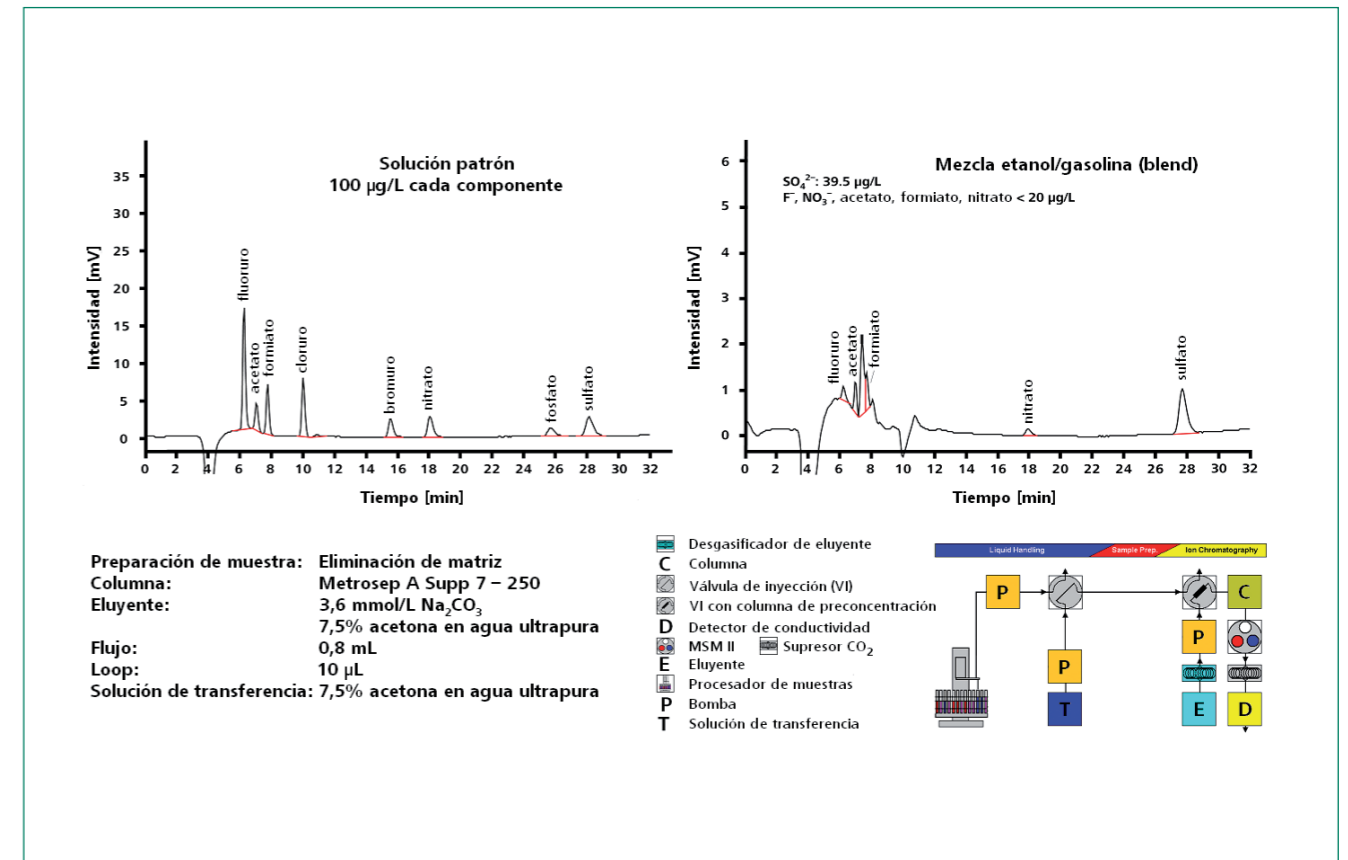


Figura 4. Cromatograma de una mezcla (blend) de etanol / gasolina E85 después de la eliminación de la matriz, con indicación esquemática de funciones y parámetros experimentales.

(b) Antioxidantes en biodiésel

La estabilidad a la oxidación del biodiésel se puede mejorar considerablemente mediante la adición de antioxidantes. La adición de Baynox® a la muestra de biodiésel frena tanto la oxidación que genera ácidos corrosivos como la formación de polímeros insolubles. Si bien no está regulado por ninguna norma, el contenido de antioxidantes se determina dentro del marco del control de calidad y para la determinación de las cantidades de aditivos que se deben agregar. (Figura 2)

Información experimental

Debido a sus estructuras similares, el α-tocoferol (vitamina E) y Baynox® se pueden determinar juntos en el mismo análisis (Figura 2). Para lograr una mejor solubilidad, se agrega diclorometano al eluyente y a las soluciones analíticas. Las muestras de biodiésel se diluyen en una proporción de 1:1.000, se separan cromatográficamente a 35 °C y se determinan cuantitativamente por detección UV. El método se puede automatizar completa-

mente en combinación con el 838 Advanced IC Sample Processor.

(c) Cloruro y sulfato en etanol

La contaminación del etanol con aniones inorgánicos tales como cloruro y sulfato puede afectar considerablemente al buen funcionamiento de los motores debido a la posibilidad de que sales cristalizadas obturen filtros e inyectores. Además, estas sales provocan corrosión en los conductos de combustible. Por estas razones, la especificación para etanol ASTM D 4806 limita el contenido de sulfato y cloruro a 4 mg/L y 40 mg/L, respectivamente (Figura 3).

Según ASTM D 7319 los dos aniones se separan en una columna de intercambio de aniones después de la inyección directa de la muestra de etanol desnaturalizado. A continuación se procede a la determinación cuantitativa mediante detección de conductividad secuencial. Los límites de detección logrados para el anión de cloruro y de sulfato son de 0,6 y 0,2 mg/L, respectivamente.

Incluso después de 1.500 inyecciones directas de muestras de etanol desnaturalizado y con peróxido de hidrógeno, los resultados determinados por medida de conductividad, tales como superficies de pico, tiempos de retención y concentraciones medidas, son constantes dentro de los límites de error [2]. Este resultado ha sido confirmado por medidas de comparación mediante espectrometría de masas realizadas al mismo tiempo que la detección de conductividad. Esto destaca la excepcional robustez durante un largo periodo de utilización de la columna y del supresor MSM II (supresor "packed Bed" con tres unidades de supresión idénticas) empleados. El sistema CI de inyección directa usado es totalmente compatible con disolventes y garantiza una determinación precisa de sulfato, cloruro y otros aniones en total conformidad con la norma ASTM D 4806.

### Información experimental

Para la determinación del contenido de sulfato potencial, se mezclaron 9,5 mL de una muestra de bioetanol desnaturalizado con 0,5 mL de una solución de 30% de peróxido de hidrógeno. El volumen de inyección fue de 20 µL. El 858 Professional Sample Processor permitió automatizar completamente los análisis.

Como alternativa existe un segundo método de cromatografía iónica que, sin embargo, es algo más complicado y sensible a errores potenciales: el ASTM D 7328. Antes de la inyección, se aplica vapor a la muestra de etanol desnaturalizado para secarla; los residuos se disuelven después en agua desionizada (sulfato total) o en una solución de 1% de peróxido de hidrógeno (el denominado sulfato potencial).

### d) Aniones en *blends* después de eliminación *inline* de la matriz

También este análisis es necesario por las razones mencionadas anteriormente (c), para el control de calidad de mezclas de combustibles (*blends*) y, con ello, para la estabilidad y potencia de los motores. La matriz constituye un problema, porque la fase orgánica se debe eliminar antes de la inyección. Esto se hace por medio de la eliminación *inline* de la matriz, inyectándose el combustible directamente en una columna de preconcentración de alta capacidad. Los aniones son retenidos y la matriz perturbadora (en este caso, el combustible), se eluye de la columna usando una solución de lavado especial. Después se procede a la inyección y al registro del cromatograma.

### Información experimental

El *liquid handling* completo (llenado del loop, transferencia de la solución de lavado) se realizó con dos Dosino controlados por el software de cromatografía iónica MagIC Net 1.1. Todos los otros datos pueden verse en la Figura 4.

## Conclusión

La cromatografía iónica es un método extraordinariamente eficaz. Esto se debe no sólo al uso de columnas CI de gran capacidad de separación, sino también a las numerosas posibilidades de uso combinado con diferentes tipos de detectores y a las numerosas oportunidades que ofrece la preparación de muestras *inline* de Metrohm. Mientras que los antioxidantes se pueden determinar a través de detección UV/VIS, para la cuantificación de cationes de metal se usa la detección de conductividad. Los aniones de cloruro y sulfato pueden determinarse por medio de detección conductimétrica después de supresión química o supresión secuencial.

## Referencias

1. Bogenschütz G. and Kolb T., *Ion chromatographic determination of anions, cations and organic acids in biofuels*, Pittcon 2008, <http://products.metrohm.com> (search for 8.000.6011).
2. Gandhi J., "Determination of sulfate in denatured ethyl alcohol by direct-injection ion chromatography and sequential suppressed conductivity", *American Laboratory* 39(7), 20-21 (2007).

---

Contacto: Dr. Alfred Steinbach  
Metrohm AG  
9101 Herisau/Schweiz  
ast@metrohm.com  
[www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)

### Metrohm en Achema 2009:

Instrumentación analítica para laboratorio:  
Pabellón 5.1 - Stand F 39 - G 43  
Instrumentación analítica para proceso:  
Pabellón 10.2 - Stand L 1