

ANÁLISIS DE RESINAS DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO MEDIANTE
ESPECTROMETRÍA DE MASAS

SILVIA JULIANA VESGA MARTÍNEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FALCULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA

2015

ANÁLISIS DE RESINAS DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO MEDIANTE
ESPECTROMETRÍA DE MASAS

SILVIA JULIANA VESGA MARTÍNEZ

Trabajo de grado para optar por el título de:
Química

DIRECTORA

Marianny Yajaira Combariza Montañez

Química PhD

CODIRECTORA

Martha Liliana Chacón Patiño

Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FALCULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA, COLOMBIA

2015

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	12
1. OBJETIVOS.....	13
1.1. OBJETIVO GENERAL	13
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
2. MARCO DE REFERENCIA.....	14
2.1. PETRÓLEO CRUDO	14
2.2. ASFALTENOS	14
2.3. RESINAS.....	15
2.4. ROL DE LAS RESINAS EN LA ESTABILIZACIÓN DE LOS ASFALTENOS.....	17
2.5. ESTUDIO DE LAS RESINAS.....	20
2.6. CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA.....	22
2.7. ESPECTROMETRÍA DE MASAS	23
2.8. ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RESONANCIA CICLOTRÓNICA DE IONES CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-ICR)	25
2.9. FOTOIONIZACIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA (APPI).....	27
2.10. IONIZACIÓN POR ELECTROSPRAY (ESI).....	29
2.11. IONIZACIÓN-DESORCIÓN POR LÁSER ASISTIDA CON MATRIZ (MALDI).....	31
2.12. ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	33
2.13. ESPECTROSCOPIA IR	34
2.14. ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA.....	35
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS	37

3.2. METODOLOGÍA	37
3.2.1. Etapa I: extracción de las resinas tipo I a partir de los asfaltenos de un crudo pesado colombiano.....	38
3.2.2. Etapa II: Fraccionamiento de las resinas extraídas.	39
3.2.3. Etapa III: análisis y caracterización de las resinas.	40
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
4.1. FRACCIONAMIENTO POR CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA.....	44
4.2. ESPECTROSCOPIA UV-VIS.....	48
4.3. ESPECTROSCOPIA IR	50
4.4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS MALDI-TOF	52
4.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS FT-ICR.....	59
4.5.1. Análisis de las resinas I5 y las resinas I20 mediante APPI FT-ICR MS.....	61
4.5.2. Análisis de las resinas tipo I mediante ESI FT-ICR.	64
4.5.3. Análisis de las fracciones cromatográficas mediante LDI FT-ICR MS.....	67
CONCLUSIONES.....	73
BIBLIOGRAFÍA.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelos estructurales hipotéticos de asfaltenos y resinas.	16
Figura 2. Efecto de las resinas en los asfaltenos: a) Estabilidad; b) inestabilidad.	19
Figura 3. Principio de las separaciones cromatográficas.	23
Figura 4. Esquema general de un espectrómetro de masas	25
Figura 5. Esquema del principio de FT-ICR MS.	26
Figura 6. Esquema de la fuente APPI.	29
Figura 7. Esquema del proceso electroquímico de una fuente de ESI.	30
Figura 8. Diagrama del principio de MALDI.....	32
Figura 9. Esquema del principio fundamental del tubo de tiempo de vuelo lineal.....	33
Figura 10. Esquema de la metodología seguida en el desarrollo del proyecto.....	37
Figura 11 Esquema de obtención de resinas solidas tipo I.	38
Figura 12. Esquema del fraccionamiento de las resinas tipo I.....	39
Figura 13. Esquema de la preparación de la solución de la matriz para MALDI.....	41
Figura 14. Esquema de la preparación de la solución de las resinas.	41
Figura 15. Esquema de la preparación y siembra de la mezcla analito-matriz.	42
Figura 16. Preparación de la muestra a analizar por APPI FT-ICR MS.	42
Figura 17. Preparación de la muestra a analizar por ESI FT-ICR MS (positivo).....	43
Figura 18. Preparación de la muestra a analizar por ESI FT-ICR MS (negativo).	43

Figura 19. Imagen de la placa TLC: Separación de las resinas tipo I.....	44
Figura 20. Separación por cromatografía en columna de las resinas I20.	47
Figura 21. Espectros UV-Vis de las fracciones de las resinas I20.....	49
Figura 22. Espectros infrarrojos de las fracciones de las resinas I20.....	51
Figura 23. Matriz Fenilenvinileno-ciano.....	53
Figura 24. Espectros MALDI-TOF para las resinas I5 y las resinas I20.	55
Figura 25. a) Espectro LDI de las resinas I5; b) Espectro LDI de las resinas I20.	56
Figura 26. Espectros MALDI y LDI de las fracciones de las resinas I20.....	57
Figura 27. Diagrama van Krevelen tridimensional.....	60
Figura 28. Diagramas para las resinas I5 y las resinas I20 por APPI FT-ICR MS.	61
Figura 29. Diagramas DBE de las resinas I5 y resinas I20 (APPI FT-ICR MS).	62
Figura 30. Diagramas van Krevelen de resinas I5 y resinas I20 (APPI FT-ICR MS).	63
Figura 31. Diagrama para las resinas I5 mediante ESI FT-ICR MS.	65
Figura 32. Diagramas DBE para las clases N_1 , N_2 , N_1S_1 y O_2 de las resinas I5.	65
Figura 33. Biomarcadores de carácter ácido.....	66
Figura 34. Diagramas para las fracciones de las resinas I20 (LDI FT-ICR MS).	67
Figura 35. Diagramas DBE de las fracciones cromatográficas de las resinas I20.	69
Figura 36. Diagramas DBE para las fracciones cromatográficas de las resinas I20.	70
Figura 37. <i>Diagramas van Krevelen de fracciones de resinas I20 (LDI FT-ICR MS)</i>	72

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fracciones obtenidas por cromatografía en columna.	46
--	----

RESUMEN

TITLE: ANÁLISIS DE RESINAS DE UN CRUDO PESADO COLOMBIANO MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE MASAS*

Autor: SILVIA JULIANA VESGA MARTÍNEZ**

Palabras claves: Resinas, Extracción Soxhlet, Cromatografía, UV-Vis, IR, MALDI-TOF, FT-ICR.

El fenómeno de precipitación de asfaltenos constituye una problemática que afecta todas las etapas de producción del petróleo. El entendimiento de las condiciones químicas que promueven la estabilidad de las dispersiones de asfaltenos es un campo importante de aplicación actual de la Petroléomica. Como consecuencia de las investigaciones contemporáneas, surge el uso de aditivos sintéticos, que al ser aplicados al petróleo crudo, previenen la agregación y subsecuente precipitación de los asfaltenos. En la mayoría de los casos, la formulación y aplicación de dichos aditivos no sigue un patrón lógico; haciendo que en este tipo de operaciones los procesos de prueba y error sean recurrentes.

La literatura reporta de forma extensa, que las resinas del petróleo actúan como surfactantes naturales, adsorbiéndose sobre la superficie de los nanoagregados de asfaltenos, y previniendo así la formación de agregados de mayor tamaño y su posterior precipitación. En este proyecto de investigación, se plantea el estudio de las resinas tipo I provenientes de un crudo pesado colombiano, con el propósito de entender la composición molecular de las especies con mayor potencial para prevenir la deposición de asfaltenos. Se hace uso de la espectrometría de masas de media y alta resolución, y se aplica una metodología de fraccionamiento selectivo, para lograr una caracterización profunda y detallada del material resinoso.

Se propone que el entendimiento detallado de las resinas tipo I ayudará a largo plazo, en la formulación racional de aditivos que prevengan la formación de depósitos asfálticos.

* Trabajo de grado

**Facultad de ciencias. Escuela de Química. Directora: Marianny Yajaira Combariza Montañez.
Codirectora: Martha Liliana Chacón Patiño.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF COLOMBIAN HEAVY CRUDE RESINS BY MASS SPECTROMETRY*

Authors: SILVIA JULIANA VESGA MARTÍNEZ**

Keywords: Resins, Soxhlet Extraction, Chromatography, UV-Vis, IR, MALDI-TOF, FT-ICR MS.

The phenomenon of asphaltene precipitation is a problem that affects all stages of oil production. Understanding the chemical conditions that promote the stability of the dispersions of asphaltenes is an important area of current implementation at petroleomics. As a result of contemporary research, arises the use of synthetic additives, which are applied to crude oil, preventing the aggregation and subsequent precipitation of asphaltenes. In most cases, the formulation and implementation of such additives does not follow a logical pattern; making in such operations that processes of trial and error being repetitive.

The literature reports that petroleum resins act as natural surfactants, being adsorbed on the surface of the asphaltene nanoclusters, and thereby preventing the formation of larger aggregates and its precipitation. In this research project, it's proposed the study of resins I from a Colombian heavy oil, in order to understand the molecular composition of the species with the greatest potential to prevent asphaltene deposition. The use of medium and high resolution mass spectrometry and a methodology of selective fractionation are applied, to achieve a deep and detailed characterization of the resinous material.

It is proposed that the detailed understanding of the resins I help in a long term, in a rational formulation of additives that prevent the formation of asphalt deposits.

*Work degree

**Faculty of sciences. School of Chemistry. Director: Marianny Yajaira Combariza Montañez.
Codirector: Martha Liliana Chacón Patiño.

INTRODUCCION

Gran parte de las dificultades encontradas en las diferentes etapas en el procesamiento del crudo en la industria del petróleo, están relacionadas con la precipitación de macromoléculas como los asfaltenos. La presencia de estos compuestos a lo largo de la cadena de producción desde el yacimiento hasta la refinería, genera depósitos que obstruyen los canales de transporte del fluido. Estos fenómenos físico-químicos surgen debido a inestabilidad generada en la mezcla de hidrocarburos al realizar cambios en las condiciones propias del pozo. La importancia de encontrar una solución a la agregación de los asfaltenos y mejorar la estabilidad del crudo, fomenta el estudio de compuestos que actúen como agentes estabilizantes. Durante esta búsqueda, la identificación de sustancias naturales provenientes del mismo crudo, como lo son las resinas, conduce la investigación sobre la comprensión de la complejidad de su estructura y su papel en la estabilización de los asfaltenos en la matriz petroquímica.

Con el propósito de entender la estructura molecular de las resinas, y aportar al estudio de la estabilización de las dispersiones de asfaltenos, se ha realizado el análisis de esta fracción de petróleo mediante espectrometría de masas. La suma de conocimientos acerca de la compleja estructura de la fracción de resinas favorece la comprensión de su influencia en el crudo y proporciona orientación respecto a su empleo en la solución del fenómeno de precipitación de los asfaltenos.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Obtener información molecular de las Resinas Tipo I, extraídas de un crudo pesado colombiano, por medio de espectrometría de masas de media y alta resolución.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar una metodología para la extracción de las Resinas Tipo I de un crudo pesado colombiano.
- Desarrollar una metodología de fraccionamiento de resinas con base en su polaridad.
- Determinar la distribución de pesos moleculares de las resinas extraídas por medio de espectrometría de masas MALDI-TOF, LDI-TOF, APPI FT-ICR y ESI FT-ICR.
- Determinar características moleculares generales de las resinas extraídas por medio de espectrometría de masas MALDI/LDI-TOF y el análisis gráfico de los datos de espectrometría de masas de alta resolución.

2. MARCO DE REFERENCIA

Actualmente, a nivel mundial los procesos de refinación se enfocan en la conversión de crudos pesados en fracciones más livianas. Esta tendencia se debe a la creciente demanda de gasolina y destilados medios, además de la disminución a nivel global en la producción de crudos ligeros. De acuerdo con Merdrignac y Espinat,¹ los asfaltenos y las resinas hacen parte de las fracciones pesadas del petróleo, definidas como aquellas moléculas que tienen más de 25 átomos de carbono, además de puntos de ebullición altos (>550°C).²

2.1. PETRÓLEO CRUDO

El crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos.³ Debido a la diversidad de su constitución, la mayoría de las muestras requieren fraccionamiento previo para simplificar los análisis fisicoquímicos y espectroscópicos. Uno de los métodos de fraccionamiento más comunes es el análisis SARA que se usa para la separación de compuestos en cuatro clases: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

Los crudos pesados tienen apariencia viscosa, no fluyen con facilidad y su origen se atribuye a degradaciones de los crudos livianos por su exposición al aire, agua y microorganismos, estos procesos causan la pérdida de fracciones ligeras dejando como remanente las fracciones más pesadas.

2.2. ASFALTENOS

Los asfaltenos son hidrocarburos complejos constituidos por núcleos aromáticos condensados con cadenas de alquilo de hasta 30 carbonos. Poseen grupos funcionales con heteroátomos: azufre en anillos de benzotiofeno, nitrógeno en anillos de pirrol y piridina y en grupos amina y amida, oxígeno presente en cetonas, fenoles, ácidos carboxílicos o anillos de furano y metales (níquel y vanadio) formando parte de petroporfirinas.⁴ La definición más común y

ampliamente utilizada de los asfaltenos se hace en términos de sus propiedades de solubilidad: son insolubles en alcanos, tales como *n*-heptano, pero solubles en disolventes aromáticos, como benceno y tolueno. Suelen tener coloración marrón oscuro a negro, son semisólidos y no presentan punto de fusión definido.⁵

2.3. RESINAS

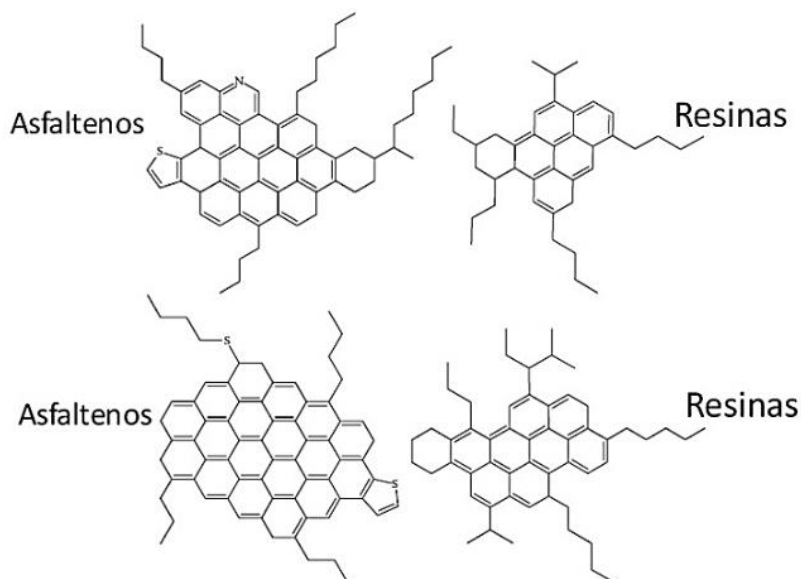
De acuerdo con criterios de solubilidad, las resinas se definen como la fracción de maltenos que es insoluble en propano, o la fracción de maltenos recuperados por cromatografía de adsorción después de la elución de petróleo por disolventes no polares. Esta fracción es de color marrón oscuro y presenta propiedades intermedias entre los asfaltenos y los compuestos saturados y aromáticos.⁶ Es importante destacar que la información disponible en la literatura científica respecto a la caracterización de las resinas es escasa, en comparación, por ejemplo, con el estudio de los asfaltenos.⁷

Acerca de la composición de las resinas, Speight *et al.*² reportaron resultados de análisis elemental; las muestras contenían carbono ($85 \pm 3\%$), hidrógeno ($10,5 \pm 1\%$), oxígeno ($1,0 \pm 0,2\%$), y nitrógeno ($0,5 \pm 0,15\%$), también se observa la presencia de azufre con porcentajes variables ($0,4\% - 5\%$ en peso). Mediante espectroscopia infrarroja se ha establecido que los heteroátomos en las resinas se hallan haciendo parte de diferentes grupos funcionales como los ácidos carboxílicos, sulfóxidos, éteres, ésteres, pirroles e indoles.⁸

Con respecto a su estructura molecular, Rogel *et al.*² señalan que el núcleo aromático de las resinas está compuesto por nueve anillos de benceno, mientras que en los asfaltenos el número de anillos de benceno condensados es cercano a veinte. Los autores sugieren que en los asfaltenos y las resinas de crudos inestables (con mayor cantidad de compuestos saturados) hay más anillos aromáticos en comparación con los crudos relativamente más estables (los cuales poseen mayor cantidad de compuestos en la fracción aromática). Estudios por

resonancia magnética nuclear (RMN) realizados por Zhang *et al.*² establecen un valor medio de 5.6 anillos aromáticos en la estructura de las resinas, estas observaciones confirman los resultados de Rogel en cuanto al número medio de anillos aromáticos. Partiendo de estas ideas, los autores desarrollaron representaciones estructurales especulativas de asfaltenos y resinas (figura 1).²

Figura 1. Modelos estructurales hipotéticos de asfaltenos y resinas.



Fuente: ANCHEYTA, Jorge.; TREJO, Fernando.; RANA, Mohan. *Asphaltenes*; 2010; Vol. 20101657, pp 1–86.

Estudiando la distribución de anillos aromáticos en fracciones pesadas de crudos, Guan y Zhu² usaron FT-IR, UV-Vis y espectroscopia de fluorescencia sincrónica. Mediante estas técnicas fue posible concluir que la principal diferencia entre los asfaltenos y las resinas es la cantidad de anillos aromáticos conjugados. Así, se ha llegado al consenso general de que las resinas poseen un núcleo aromático compuesto por menos de 5 anillos fusionados.²

Es importante destacar que diversas publicaciones reportan la existencia de un tipo especial de resinas, denominadas Resinas Tipo I. Estas sustancias tienen la particularidad de interactuar fuertemente con los nano-agregados de asfaltenos presentes en la matriz petroquímica, contribuyendo sustancialmente a la estabilización de los crudos.^{6,7,9,10} En el momento en que se precipitan los asfaltenos por la adición de parafinas, las resinas quedan ocluidas entre los agregados.¹¹ El entendimiento de las características moleculares de esta fracción puede ser una de las claves para la formulación racional de aditivos que permitan estabilizar asfaltenos en la matriz petroquímica original.

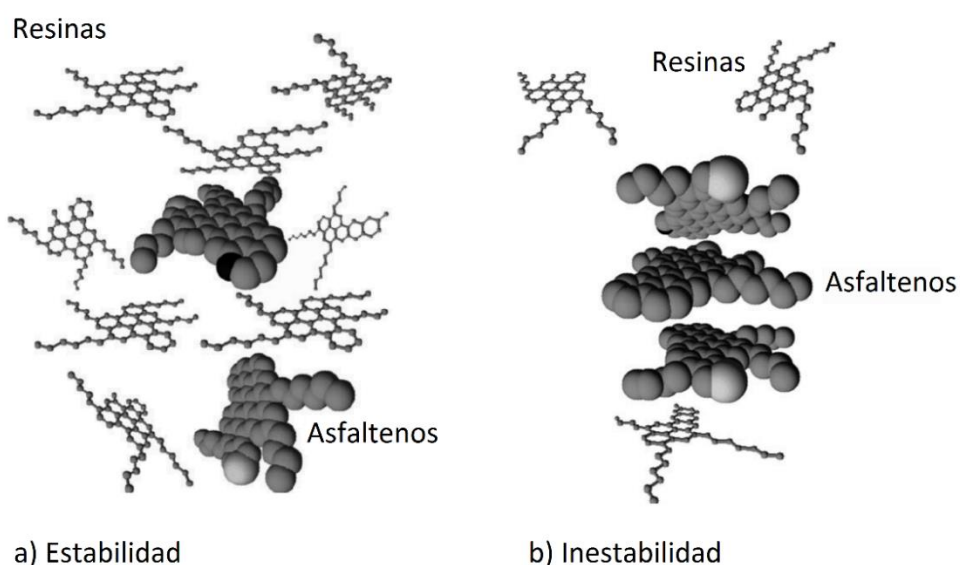
2.4. ROL DE LAS RESINAS EN LA ESTABILIZACIÓN DE LOS ASFALTENOS

El papel de las resinas en la estabilización de los asfaltenos es tema de discusión. Es bien conocido que en ausencia de resinas, los asfaltenos se separan fácilmente del crudo y se precipitan, esta es la razón por la cual las resinas se consideran como estabilizadores naturales de los asfaltenos. Sin embargo, la estabilidad de crudo no solo depende de las resinas, también es vital considerar la composición de la matriz del crudo, es decir, los compuestos saturados y aromáticos presentes en altas concentraciones.

Andersen y Speight² explicaron que las resinas son necesarias para la formación de micelas asfálticas (agregados de moléculas de asfaltenos) que contribuyen a mantener la estabilidad coloidal de crudo. Las resinas rodean las micelas y ejercen atracciones por medio de puentes de hidrógeno a través de heteroátomos e interacciones dipolo-dipolo entre los grupos polares presentes. La parte más polar de las resinas se orienta hacia el núcleo de los asfaltenos y la parte alifática está en contacto con el crudo. Hammami *et al.*² propone que más importante que la cantidad de asfaltenos en el crudo, es la relación resinas/asfaltenos, que sin duda tiene que ver con la estabilidad del producto en bruto.

Es importante destacar que Murgich y Strausz¹² han afirmado que el petróleo crudo no se puede describir simplemente como un sistema micelar sencillo entre moléculas de asfaltenos y resinas, debido a que la existencia de distintas formas físicas de los agregados moleculares es probable. En otras palabras, las partículas sólidas formadas tienen tiempos de vida cortos y pueden coexistir diferentes agregados dentro del petróleo crudo. Por otra parte, Buenrostro-González *et al.*¹³ declararon que debido a que la estabilidad del crudo también depende del contenido de saturados, grandes cantidades de estos compuestos se convierten en un medio adverso, y a pesar de una alta proporción de resinas/asfaltenos, la probabilidad de precipitación es alta. Adicionalmente, también ha sido establecido que la polaridad de las resinas es intermedia entre los asfaltenos y el petróleo crudo, implicando que se pueden adsorber sobre la superficie de las partículas coloidales de asfaltenos, actuando como dispersantes estéricos.¹³ Mediante el siguiente gráfico se explica la estabilidad/inestabilidad de los asfaltenos. En la figura 2a las resinas dispersan adecuadamente los asfaltenos evitando su agregación, lo que no sucede en la figura 2b, donde debido a la baja cantidad de resinas no se previene la asociación de los asfaltenos y como consecuencia se produce su precipitación.²

Figura 2. Efecto de las resinas en los asfaltenos: a) Estabilidad; b) inestabilidad.



Fuente: ANCHEYTA, Jorge.; TREJO, Fernando.; RANA, Mohan. *Asphaltenes*; 2010; Vol. 20101657, pp 1–86.

Cabe resaltar que Speight propuso que cuando las resinas y los asfaltenos están juntos, es posible que las interacciones resina-asfaltenos predominen con respecto a las interacciones asfaltenos-asfaltenos o resina-resina.¹⁴

Por otra parte, mediante microscopía de efecto túnel (STM) y espectroscopia de emisión de fluorescencia (FES), Zajac y Ralston *et al.*² demostraron que los asfaltenos poseen estructuras más grandes en comparación con las resinas. Estos autores concluyeron que para la estabilización de asfaltenos con un contenido elevado de anillos aromáticos, es necesario tener resinas con estructuras más grandes (más anillos aromáticos y nafténicos). Otros estudios demuestran que las resinas provenientes de crudos estables muestran una actividad de estabilización superior en los asfaltenos en comparación con las resinas procedentes de los crudos inestables.¹⁵ Adicionalmente, Murgich *et al.*¹⁶ realizaron estudios con los cuales lograron determinar las fuerzas implicadas en los agregados moleculares

de las resinas y los asfaltenos. Partiendo de que los mismos grupos atómicos existentes en otras moléculas orgánicas están presentes en las fracciones del crudo, concluyeron que las interacciones entre los asfaltenos y las resinas son principalmente debidas a la contribución de fuerzas de van der Waals, interacciones de Coulomb y fuerzas de intercambio repulsivo.

2.5. ESTUDIO DE LAS RESINAS

Debido a la complejidad de las fracciones pesadas del crudo, es preciso conocer a profundidad la naturaleza de estos compuestos. Partiendo de esta idea, es necesario contar con técnicas instrumentales de vanguardia para analizar, caracterizar y proponer modelos que describan estas mezclas complejas.

La información obtenida a partir de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) y osmometría de presión de vapor (VPO) demuestra que las resinas poseen pesos moleculares menores que los asfaltenos pero tienen polaridad equivalente.¹⁷ Por otra parte, investigaciones relacionadas con el papel estabilizador de las resinas sobre los asfaltenos, a temperatura y presión de yacimiento utilizando una celda de alta presión, demuestran que el aumento de la cantidad de resinas reduce el tamaño de los agregados de asfaltenos.⁷

La forma de las moléculas de los asfaltenos permite la agregación de las resinas sobre los mismos, las cuales se adaptan a sus regiones aromáticas, produciendo interferencia estérica por medio de sus grupos alquilo. Este tipo de reconocimiento molecular puede explicar por qué sólo algunas resinas son capaces de solubilizar tipos específicos de asfaltenos a través de la formación de agregados estables.¹⁸

Estudios por medio de FT-ICR MS de la distribución de número de carbonos y DBE demuestran que las resinas son ricas en nitrógeno y compuestos oxigenados con cadenas de carbono cortas. Se encuentra que la fracción de resinas contiene tanto moléculas ricas en hidrógeno como moléculas deficientes de hidrógeno;

sugiriendo que la fracción de resinas es una mezcla de compuestos saturados y aromáticos. Esta fracción exhibe distribuciones únicas, dominando la distribución de clases con heteroátomos (presencia de numerosos compuestos de la clase NO_x y SO_x).¹⁹

Mediciones para la predicción de propiedades del petróleo crudo mediante TSFS (*total synchronous fluorescence scan*) demuestran que las resinas absorben fuertemente a longitudes de onda menores de 650 nm y que a pesar de su fuerte absorción en la región visible del espectro, exhiben un máximo de emisión débil a longitudes de onda corta de excitación (<350 nm). Esta información es comparada con la obtenida para las otras fracciones del crudo y se establece que existe una relación directa entre los grados API y la intensidad de emisión de fluorescencia de la muestra. En este reporte, se demuestra que el espectro de fluorescencia del petróleo crudo es dominado por la emisión a partir de los compuestos conocidos como resinas y aromáticos, y se pone en manifiesto que la técnica TSFS puede ser utilizada para clasificación de petróleo crudo según sus grados APPI y contenido de compuestos aromáticos y resinas.²⁰

Un análisis de resinas de un petróleo crudo, combustibles y diésel mediante ESI-MS mostró la presencia de compuestos de quinolina, junto heterociclos con oxígeno o azufre y carbazoles con grupos alquilo.²¹ Adicionalmente, investigaciones en donde se usó fraccionamiento de resinas y caracterización por RMN, hicieron posible especificar la cantidad relativa de heteroátomos, y la distribución de los anillos aromáticos y saturados en estas moléculas. En este estudio se encontraron estructuras aromáticas con ramificaciones, grupos funcionales éster, carbonilo, amida, sulfóxido, cadenas de metileno y azufre en anillos de tiofeno y puentes de sulfuro. Adicionalmente, se determinó por cada dos moléculas las resinas poseen en promedio un átomo de azufre, uno de nitrógeno y cinco de oxígeno.²²

Con base en estos reportes bibliográficos, surge el interés de extraer las resinas tipo I de un crudo pesado colombiano, que según la literatura, son las más afines a los asfaltenos y por lo tanto contribuyen a su mayor estabilización.⁹ Una vez obtenidas las resinas tipo I, se realiza su fraccionamiento por medio de métodos cromatográficos, para finalmente establecer su composición por medio de espectrometría de masas.

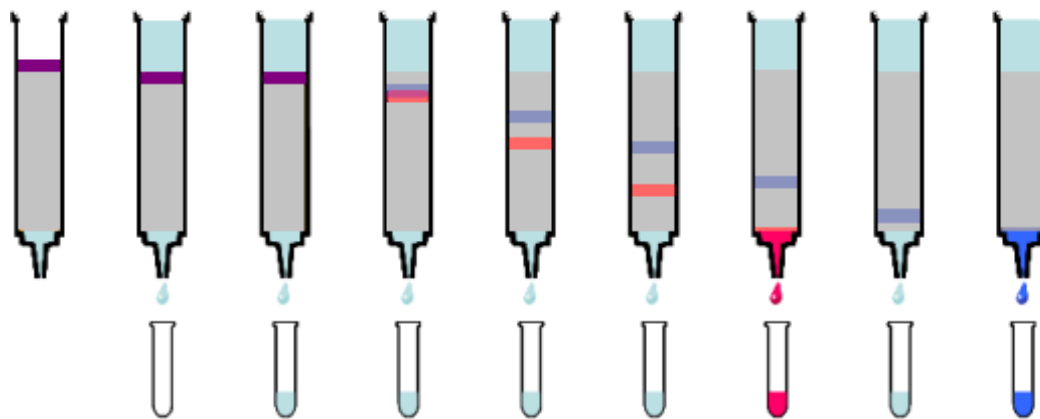
2.6. CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA.

La cromatografía en columna es un método físico en el que se realiza la separación de los componentes de una muestra al distribuirse entre dos fases: una fase estacionaria y otra fase móvil, que por lo regular se encuentran dispuestas en una columna (figura 3). Los procesos cromatográficos se pueden clasificar de acuerdo con el proceso de equilibrio que se maneje, el cual está gobernado por la fase estacionaria. Por lo general, la cromatografía de adsorción se caracteriza por que la fase estacionaria es un sólido sobre el que se adsorben los componentes y la fase móvil, que en este caso, es un líquido. La separación se da debido a que los componentes de la muestra se distribuyen entre las dos fases por la combinación de procesos de adsorción y desorción.²³

Para el caso de la separación cromatográfica de las resinas tipo I, se ha implementado el uso de una serie de solventes (fase móvil – serie elutrópica) que va desde *n*-hexano, pasando por tolueno y finalizando con diclorometano-metanol. La literatura reporta que esta serie de eluyentes separa selectivamente los compuestos alifáticos, alquil-aromáticos y compuestos con heterociclos respectivamente, en mezclas petroquímicas a nivel general.²⁴

En el trabajo de grado descrito en este documento, se propone el uso de la cromatografía en columna como herramienta de fraccionamiento de muestras complejas, con el propósito de lograr una caracterización molecular más completa y detallada de las resinas tipo I presentes en un crudo pesado colombiano.

Figura 3. Principio de las separaciones cromatográficas.



2.7. ESPECTROMETRÍA DE MASAS

Uno de los grandes retos analíticos que se plantea en la actualidad está relacionado con la caracterización a nivel molecular de los constituyentes del petróleo. Para este fin se han empleado diferentes técnicas de análisis químico. Sin embargo, debido a la complejidad composicional de las fracciones pesadas del petróleo crudo, la espectrometría de masas, de media y alta resolución, se está convirtiendo en una herramienta indispensable para su caracterización.

El actual desarrollo de la espectrometría de masas se evidencia en la aparición de numerosas y versátiles fuentes de ionización y analizadores que permiten aplicar la técnica a diversas áreas. Algunos campos de aplicación en la química incluyen: caracterización de proteínas (proteómica), análisis de drogas (química farmacéutica) y análisis de muestras ambientales (química ambiental - paleoclima).²⁵ De todas las posibles configuraciones instrumentales en espectrometría de masas, algunas se utilizan rutinariamente para el análisis de las fracciones provenientes del petróleo crudo. Por ejemplo, la espectrometría de masas con fuente de ionización por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) es utilizada para la determinación de múltiples elementos en muestras de petróleo.

El tratamiento de las muestras frecuentemente se realiza por dilución con solventes orgánicos o digestiones acidas, que disminuyen la carga orgánica de la muestra haciéndola adecuada para el estudio por ICP-MS.²⁶ Recientemente, la fotoionización a presión atmosférica (APPI) acoplada a la espectrometría de masas de resonancia de ion ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR MS) ha permitido concluir que el petróleo crudo contiene componentes orgánicos con heteroátomos que presentan más de 50000 composiciones elementales distintas, lo cual ha permitido la caracterización de los componentes químicos del petróleo, incluyendo sus interacciones y reactividad (petroleómica).^{27,28} Adicionalmente, el análisis mediante espectrometría de masas FT-ICR acoplada a ionización por Electro spray ha permitido la identificación de especies polares presentes en el crudo sin aislamiento cromatográfico previo. Aunque ESI ioniza selectivamente los compuestos básicos o ácidos en muestras petroquímicas, presenta inconvenientes debido a interferencias de la matriz.²⁹ Por otra parte, las técnicas basadas en desorción-ionización por láser (MALDI, LDI) favorecen el estudio de las distribuciones de pesos moleculares de fracciones de crudos con alto grado de aromaticidad.³⁰

Cabe resaltar que un espectrómetro de masas cuenta básicamente con una fuente de iones, un analizador de masas y un detector que se opera bajo condiciones de alto vacío (figura 4). En este trabajo de grado, como fuentes de ionización se utilizaron las metodologías APPI (*Atmospheric Pressure Photo Ionization*), ESI (*Electrospray Ionization*), LDI (*Laser Desorption Ionization*) y MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization*), y como analizadores de masas, un tubo de tiempo de vuelo (TOF) y una celda de resonancia ciclotrónica de iones por transformada de Fourier (FT-ICR).

Figura 4. Esquema general de un espectrómetro de masas

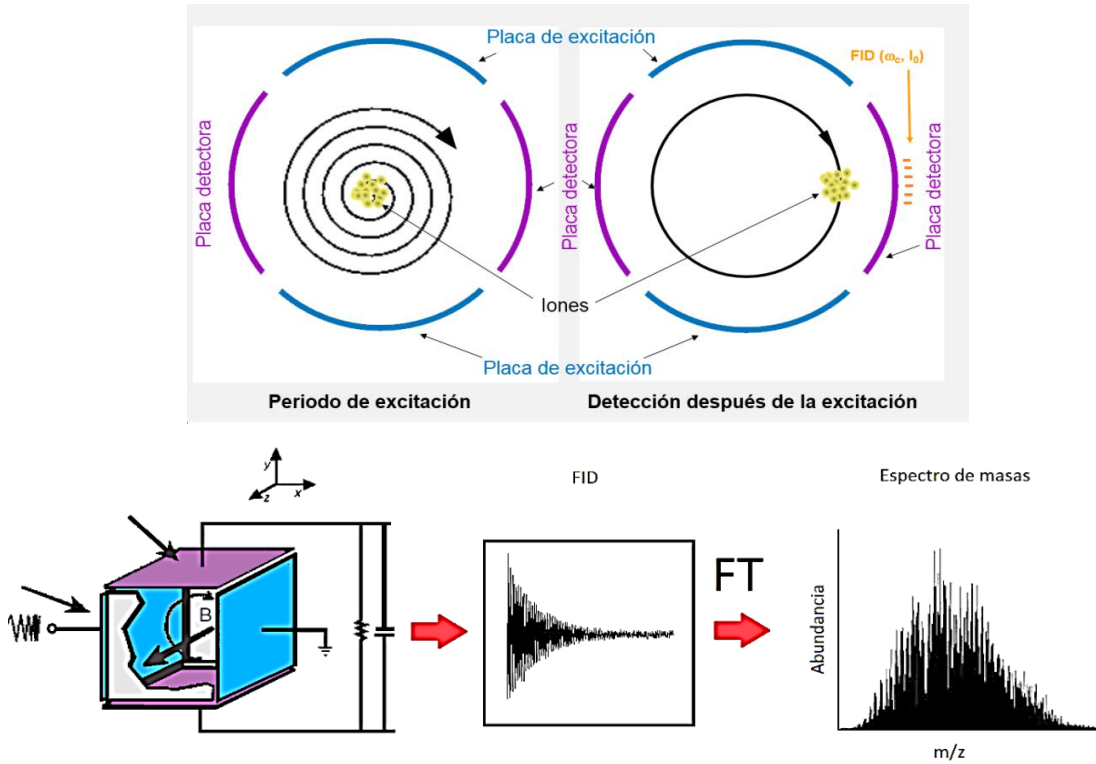


2.8. ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE RESONANCIA CICLOTRÓNICA DE IONES CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-ICR)

En la caracterización de mezclas complejas de origen orgánico, la espectrometría de masas FT-ICR, permite distinguir miles de especies iónicas simultáneamente. El analizador FT-ICR es un dispositivo para el almacenamiento de partículas cargadas (Trampa de Penning). En este analizador, los iones son introducidos a lo largo del eje z (figura 5)³¹, en donde se confinan por la acción de un campo eléctrico (captura axial) combinado por un campo magnético uniforme (captura radial). La función del campo magnético es forzar a los iones a adquirir una trayectoria circular con una frecuencia de giro (frecuencia ciclotrónica) que depende de la relación masa/carga de los iones y del valor del campo. Los iones atrapados son excitados mediante aplicación de radiofrecuencias con frecuencia idéntica a la frecuencia ciclotrónica (excitación resonante), lo cual aumenta el radio de giro de los iones desplazándolos cerca de las placas detectoras. Cuando los iones pasan cerca del electrodo detector se induce una corriente, con lo cual se produce una señal conocida como decaimiento de inducción libre (FID) dependiente del tiempo. La aplicación de la transformada de Fourier (FT) permite la obtención de un espectro en función de frecuencias, el cual, con la respectiva calibración de la celda de resonancia ciclotrónica, se transforma en un espectro de masas. Es indispensable aclarar que para que los iones puedan ser detectados, se requiere que circulen en una misma órbita en forma de paquetes compactos.

En otras palabras, los iones de la misma relación m/z deben ser excitados con la misma energía, y deben circular agrupados en una misma órbita (en fase).^{31,32}

Figura 5. Esquema del principio de FT-ICR MS.



Fuente: HOFFMANN, Edmond de. STROOBANT, Vincent. Mass spectrometry : principles and applications., 3rd ed.; 2007; p 502.

La espectrometría de masas de alta resolución FT-ICR ha permitido incrementar de forma dramática la comprensión de la composición molecular del petróleo. Ryan P. Rodgers y Alan G. Marshall³³ reportan que el elevado poder de resolución y exactitud de FT-ICR MS permite realizar la identificación y asignación de especies moleculares que son virtualmente inaccesibles mediante otras técnicas utilizadas para análisis petroquímico.

Yunju Cho *et al.*¹⁹ compararon las distribuciones de compuestos de un crudo pesado y sus fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos)

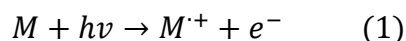
mediante APPI FT-ICR MS. Encontraron que cada fracción presenta una distribución particular, cuyo análisis por separado permite detectar compuestos que no se pueden observar en el análisis de la muestra original sin fraccionamiento. En el caso de las resinas observaron que es una fracción rica en compuestos altamente oxigenados y nitrogenados, con cadenas cortas de carbono; siendo las clases N_1 , N_1S_1 y N_1O_1 dominantes en la distribución de clases de heteroátomos. Este reporte permite concluir que las resinas están principalmente compuestas por moléculas con alto contenido de grupos polares.

En el proyecto de investigación descrito en este documento, se usan las técnicas de ionización de MALDI, LDI, ESI y APPI, en el análisis por espectrometría de masas de las resinas tipo I extraídas de un crudo pesado colombiano.

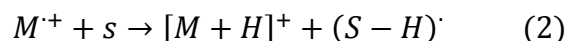
2.9. FOTOIONIZACIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA (APPI)

En la fuente de ionización APPI se utilizan fotones para ionizar moléculas en fase gaseosa. Para esto, la muestra (analito en solución líquida) se vaporiza mediante un nebulizador caliente. Posteriormente, el analito en fase gaseosa interactúa con los fotones emitidos por una lámpara de descarga que inducen una serie de reacciones que culminan con la ionización de las moléculas de la muestra (figura 6). Esta fuente posee el potencial para ionizar compuestos que no son ionizables mediante ionización química a presión atmosférica (APCI) y ESI, especialmente moléculas no polares.³² En algunas ocasiones la eficiencia de ionización del analito es baja debido a la posibilidad de absorción de fotones por el disolvente (fotoexcitación), lo cual reduce el número de fotones disponibles para la ionización de la muestra. Para minimizar este inconveniente se utiliza un agente dopante, que en la mayoría de los casos es un disolvente fotoionizable. Los dopantes más utilizados en APPI son el tolueno y la acetona; incluso en modo negativo el uso de dopantes aumenta la sensibilidad del método.³¹

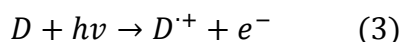
Para APPI en modo positivo sin presencia de dopante, la reacción de fotoionización implica la formación de un catión radical a partir de moléculas neutras del analito (M^+):



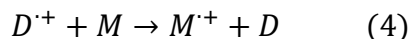
Esta reacción es afectada por la existencia de interacciones adicionales en fase gaseosa que pueden reducir la eficiencia en la formación de cationes radicales. Por ejemplo, si el solvente (S) cuenta con la posibilidad de absorber fotones, el ion molecular abstrae un hidrogeno de la molécula del solvente generando una especie protonada ($[M + H]^+$):



Por otro lado el proceso de ionización con dopante en modo positivo inicia con la producción de un ion radical de la molécula dopante (D^+) por fotoionización directa:

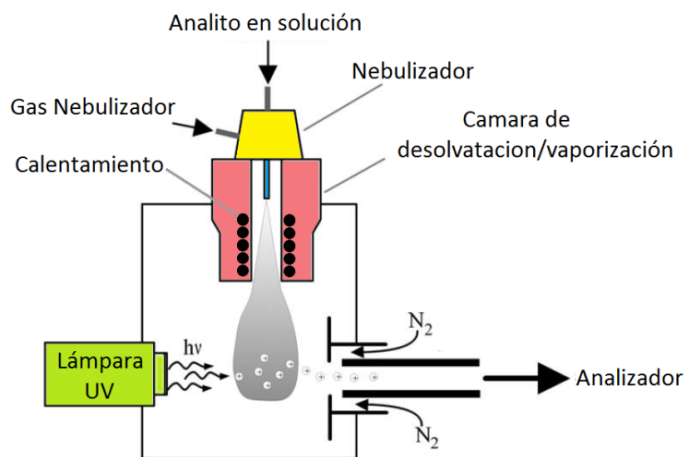


El catión radical del dopante ioniza una molécula del analito por intercambio de carga generando el catión radical molecular del analito:



La técnica APPI es ideal para el análisis de compuestos aromáticos no polares debido a que la energía de los fotones de la fuente (típicamente 10 eV) es suficiente como ionizar estos compuestos, pero no disolventes no aromáticos. Sin embargo, la fotoionización directa por lo general no es eficiente y la adición de un dopante mejora la eficiencia de ionización a través de reacciones de transferencia de protones y las reacciones de intercambio de carga.^{31,34}

Figura 6. Esquema de la fuente APPI.



Fuente: HOFFMANN, Edmond de. STROOBANT, Vincent. *Mass spectrometry: principles and applications.*, 3rd ed.; 2007; p 502.

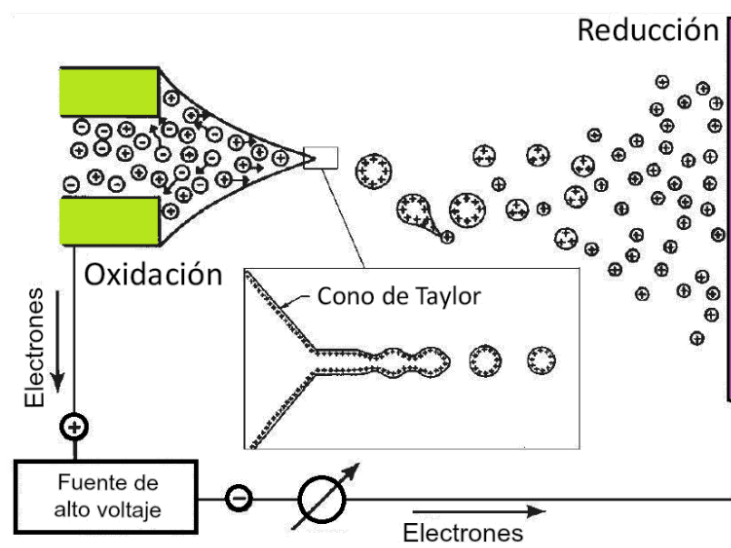
APPI FT-ICR MS se ha utilizado para determinar composiciones elementales de muestras de petróleo, estudiar la formación de agregados de asfaltenos y defender teorías estructurales sobre la composición de fracciones del crudo.³⁴⁻³⁶ Cabe resaltar que a pesar de su frecuente aplicación y de ser considerada una técnica de ionización suave, APPI produce más fragmentación de algunos analitos comparada con ESI, ya que la ionización se lleva a cabo a temperaturas más elevadas.³⁴

2.10. IONIZACIÓN POR ELECTROSPRAY (ESI)

ESI es catalogado como un método suave capaz de ionizar compuestos polares sin fragmentación, lo que lo hace adecuado para el análisis de derivados del petróleo.³⁷ Esta técnica posibilita la ionización selectiva de las especies más polares presentes en un crudo, como lo son los compuestos que contienen N y O en su estructura.³⁸

En ESI la muestra en solución atraviesa un capilar sometido a un alto potencial eléctrico. A la salida del capilar, la solución se dispersa en un *spray* formado por gotas cargadas. Estas gotas, mediante procesos de desorción por campo eléctrico o evaporación del solvente, se vaporizan velozmente liberando las moléculas de analito cargadas a la fase gaseosa a presión atmosférica (figura 7)³². Una reducida parte de las moléculas cargadas en fase gaseosa entran al espectrómetro de masas mediante un capilar acoplado a la primera etapa de vacío del equipo.³⁹

Figura 7. Esquema del proceso electroquímico de una fuente de ESI.



Fuente: GROSS., Jürgen H. *Electrospray Ionization, Mass Spectrometry*, 2nd ed.; Springer, 2004, p 754, Berlin, Heidelberg.

Los compuestos con heteroátomos en muestras complejas como el petróleo, pueden ser ionizados mediante ESI. Esta fuente permite estudiar la composición de mezclas que cuentan con especies muy polares. En modo positivo revela las distribuciones de compuestos básicos, los cuales en muchos casos contienen nitrógenos piridínicos; mientras que en modo negativo se identifican las especies más ácidas que incluyen nitrógenos pirrólicos y ácidos nafténicos. El análisis mediante ESI FT-ICR MS ha identificado miles de especies con diferentes clases

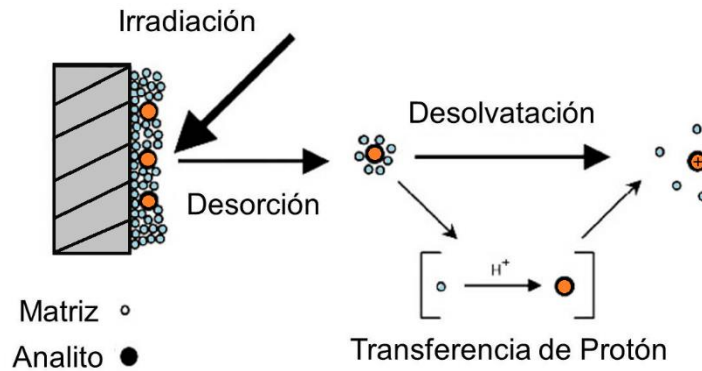
de compuestos en muestras petroquímicas, ofreciendo especiación de clases de compuestos sin separación cromatográfica previa.³³

2.11. IONIZACIÓN-DESORCIÓN POR LÁSER ASISTIDA CON MATRIZ (MALDI)

MALDI es una técnica que se caracteriza por una escasa fragmentación de las moléculas analizadas, en donde se protege el analito con moléculas denominadas matriz. En esta técnica, los posibles mecanismos de ionización de iones pueden ser divididos en dos categorías: ionización primaria y secundaria. La ionización primaria se refiere a la generación de los primeros iones a partir de moléculas neutras en la muestra, especies comúnmente derivadas de la matriz; la ionización secundaria es la que conduce a la formación de iones procedentes del analito.⁴⁰

MALDI se logra en dos etapas. En la primera etapa de la técnica, la muestra se mezcla con un solvente que contiene las moléculas de la matriz. La matriz posee una fuerte absorptividad molar a la longitud de onda del láser del equipo. La segunda etapa se produce en condiciones de vacío, ésta implica la absorción del láser por la muestra sólida en la cual las moléculas del analito están completamente aisladas entre sí, provocándose la sublimación e ionización de la muestra (figura 8). La ionización en MALDI aún no se comprende del todo, contemplándose vías como la fotoionización gaseosa, la transferencia de protones desde un estado excitado de la matriz al analito, reacciones ion-molécula, desorción de iones preformados, entre otros mecanismos. Sin embargo, el mecanismo más ampliamente aceptado involucra la transferencia de protón en fase sólida, antes de la desorción; o la transferencia de protón desde las moléculas foto-ionizadas de la matriz hacia el analito.³¹

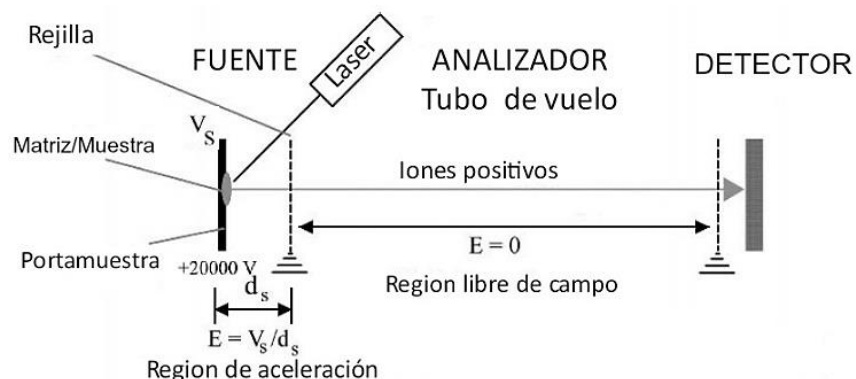
Figura 8. Diagrama del principio de MALDI



Fuente: HOFFMANN, Edmond de. STROOBANT, Vincent. Mass spectrometry : principles and applications., 3rd ed.; 2007; p 502.

La aplicación de MALDI en el estudio del petróleo se visualiza principalmente en la investigación de las distribuciones de pesos moleculares de fracciones SARA. Las técnicas de ionización pulsadas, como MALDI y LDI, se acoplan por lo regular a un analizador de tiempo de vuelo (TOF), en el cual los iones emitidos por la fuente son sometidos a un campo eléctrico que les imprime una aceleración inicial para posteriormente ser separados de acuerdo con sus velocidades en una región libre de campo (figura 9). Todos los iones adquieren la misma energía cinética inicial, pero la distribución de sus masas determina el tiempo que tardan los iones en llegar al detector, llegando los más ligeros antes que los más pesados.

Figura 9. Esquema del principio fundamental del tubo de tiempo de vuelo lineal.



Fuente: HOFFMANN, Edmond de. STROOBANT, Vincent. Mass spectrometry : principles and applications., 3rd ed.; 2007; p 502.

Cabe resaltar que adicional al análisis por espectrometría de masas, se emplearon técnicas espectroscópicas auxiliares (UV-Vis/IR) para ampliar el conocimiento analítico sobre las resinas tipo I extraídas y estudiadas. A continuación se describen dichas técnicas instrumentales y su aplicación en análisis petroquímico.

2.12. ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

Las aplicaciones analíticas de la absorción de radiación por los compuestos pueden ser de carácter cualitativo o cuantitativo. Las aplicaciones cualitativas de la espectroscopia de absorción dependen del hecho de que una especie molecular absorbe radiación solo en regiones específicas del espectro, en donde la radiación tiene la energía requerida para llevar las moléculas a un estado excitado. Estas medidas de la radiación ultravioleta y visible ayudan en la determinación de los grupos funcionales de una gran variedad de especies tanto inorgánicas como orgánicas.

Esta espectroscopia se basa en la medición de una fracción de luz emitida por una fuente de radiación a una longitud de onda dada, que atraviesa una muestra con un paso óptico determinado. La concentración del analito absorbente es

linealmente proporcional a la absorbancia que presente, como lo representa la siguiente ecuación: ⁴¹

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (5)$$

ϵ = absortividad molar, b = camino óptico, c = Concentración

En el análisis de muestras petroquímicas, la espectroscopia UV-Vis ha sido utilizada para realizar identificación de petroporfirinas y revelar la presencia de componentes aromáticos en las muestras.⁴²⁻⁴⁴ Así, es posible concluir, sin la necesidad de utilizar técnicas instrumentales sofisticadas (como por ejemplo ICP-MS), que en las fracciones del petróleo crudo se encuentran compuestos que contienen vanadio y níquel, y que la estructura química de este tipo de muestras complejas generalmente consiste en compuestos orgánicos con un grado de instauración que aporta un sistema de electrones π altamente conjugado.

2.13. ESPECTROSCOPIA IR

En la interacción con la radiación infrarroja, una fracción de la radiación incidente es absorbida a longitudes de onda determinadas por parte de grupos funcionales específicos de la muestra. La multiplicidad de vibraciones que ocurren simultáneamente produce un espectro de absorción muy complejo que es característico de los grupos funcionales que están presentes en cada molécula. Las vibraciones detectadas por esta técnica se asocian a los cambios energéticos que producen transiciones en niveles vibracionales.

La superposición de bandas de absorción de grupos funcionales específicos, incluyendo las interacciones débiles con otros átomos de la molécula, le confieren un sello de individualidad al espectro de cada compuesto. De esta manera, se puede observar la existencia de bandas debidas a agrupaciones atómicas que le confieren a la espectroscopia IR un uso para la determinación estructural.⁴¹

La espectroscopia infrarroja aplicada al análisis de muestras petroquímicas ha permitido concluir que tanto las resinas como los asfaltenos presentan estructuras químicas similares. Sin embargo, las resinas poseen grupos polares terminales, gran cantidad de heteroátomos y cadenas parafínicas no polares extensas. Estas características hacen de las resinas compuestos menos aromáticos, menos polares y con pesos moleculares más bajos que los asfaltenos. Adicionalmente se evidencia un alto contenido de nitrógenos pirrólicos, los cuales juegan un papel importante en la estabilización de las moléculas de asfaltenos.^{45,46}

2.14. ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA

La necesidad de suplir los requerimientos energéticos diarios de las sociedades tecnificadas requiere de un alto consumo de combustibles. Los combustibles tradicionales derivados de fuentes fósiles presentan en la actualidad problemáticas, asociadas con su comportamiento durante los procesos de obtención y transformación, relacionadas con su estructura química y su composición.

Muchos de los problemas operacionales relacionados con el procesamiento del petróleo crudo, se atribuyen a la presencia de asfaltenos. Los asfaltenos son compuestos orgánicos complejos que debido a cambios en la presión, temperatura o composición del crudo tienden a agregarse y precipitarse, obstruyendo tuberías, líneas de flujo, bombas, válvulas, entre otros equipamientos.⁴⁷ Para el tratamiento de estos problemas se usan procedimientos mecánicos (raspadores) y químicos (solventes y aditivos -detergentes, surfactantes-) para remover o disolver los asfaltenos y evitar su re-precipitación. Típicamente, la investigación sobre aditivos que prevengan la agregación de los asfaltenos está enfocada en el uso de compuestos ajenos al crudo. Debido a la naturaleza de estas sustancias, el pozo se debe someter a inyección continua de estos aditivos durante periodos extensos después de la formación de clústeres de agregados. Por otra parte, es importante mencionar que los componentes asociados a los asfaltenos, como las resinas, se

han catalogado como residuos sin tener en cuenta que pueden potencialmente ser usados como aditivos para estabilizar asfaltenos en solución. De esta manera, se propone que la comprensión molecular de las resinas tipo I del petróleo ayudaría al diseño y aplicación racional de aditivos efectivos y compatibles con diversos crudos, que actúen como dispersantes de asfaltenos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

La extracción de las resinas tipo I se realizó a partir de una muestra de asfaltenos, extraída de un crudo pesado colombiano por medio de la norma ASTM D6560. El *n*-heptano, *n*-hexano (*n*-C₆), tolueno (Tol), diclorometano (CH₂Cl₂), metanol (CH₃OH), Sílica Gel (0,063-0,200 mm), se adquirieron de Merck (Darmstadt, Germany). Todos los reactivos se utilizaron sin purificación adicional.

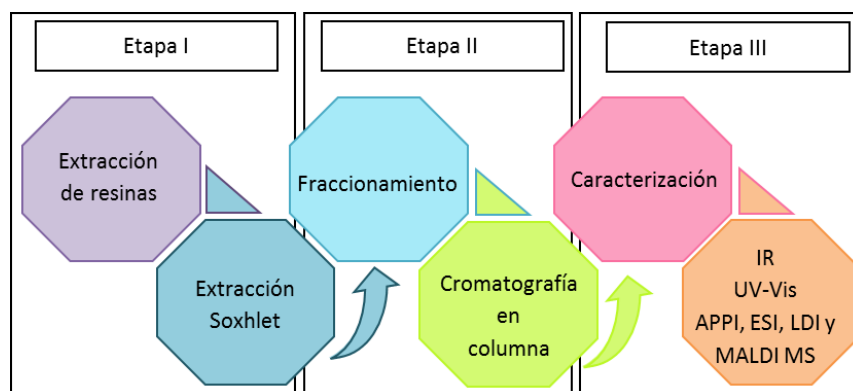
3.2. METODOLOGÍA

El proyecto de investigación se llevó a cabo en tres etapas principales (figura 10):

- A). Extracción de las resinas tipo I,
- B). Fraccionamiento,
- C). Caracterización.

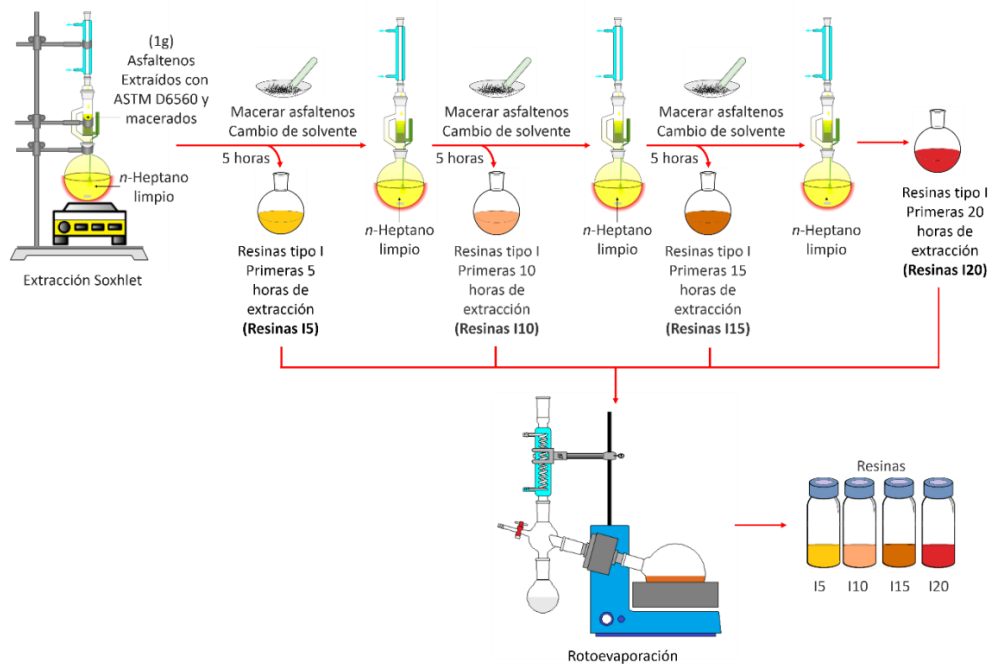
Para la obtención de la fracción de resinas tipo I a partir de los asfaltenos de un crudo pesado colombiano se realizó una extracción continua utilizando un sistema Soxhlet.⁴⁸ El fraccionamiento posterior de la muestra de resinas se hizo mediante cromatografía en columna y la caracterización de las fracciones se realizó por espectrometría de masas, y espectroscopias UV-Vis e infrarroja.

Figura 10. Esquema de la metodología seguida en el desarrollo del proyecto



3.2.1. Etapa I: extracción de las resinas tipo I a partir de los asfaltenos de un crudo pesado colombiano. Con el fin de extraer las resinas tipo I a partir de la muestra de asfaltenos (previamente extraídos del crudo con la norma ASTM D6560), se colocó una porción de asfaltenos macerada en un mortero de Ágata, en un dedal de celulosa y se realizó lavado durante 20 horas mediante extracción Soxhlet. Se utilizó como solvente de limpieza el hidrocarburo *n*-heptano. Durante el lavado se realizaron controles cada cinco horas en los cuales se retiraron los asfaltenos del dedal y se maceraron nuevamente para extraer las resinas ocluidas entre los nano-agregados. Las resinas recolectadas se rotoevaporaron hasta obtener el extracto completamente sólido. Los compuestos recolectados se denominan resinas tipo I, y son estrechamente afines a los asfaltenos permaneciendo ocluidos en esta fracción incluso cuando se realiza la separación SARA.⁹ La figura 11 representa el esquema de obtención de las resinas tipo I por medio de extracción Soxhlet.

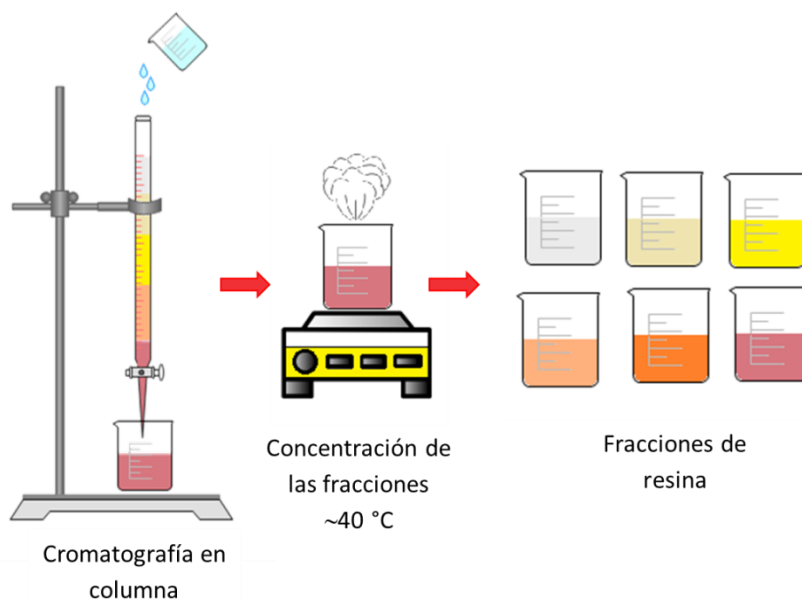
Figura 11 Esquema de obtención de resinas solidas tipo I.



3.2.2. Etapa II: Fraccionamiento de las resinas extraídas. La cromatografía en columna permitió la obtención de fracciones con una composición más simple que la composición de la mezcla de partida, que facilitaron el análisis posterior mediante espectrometría de masas y a su vez, permitiendo el acceso a un mayor número de componentes detectables por este tipo de técnica.⁴⁹ Para efectuar la separación cromatográfica de las resinas tipo I se escogió una serie elutrópica que permitió el acceso a fracciones de diferente polaridad. La serie elutrópica se probó inicialmente en placas de TLC para apreciar una aproximación del comportamiento de la muestra en una corrida cromatográfica en columna.

La columna se empaquetó con sílica húmeda en *n*-hexano (fase normal), el solvente utilizado para empaquetar fue escogido debido a que éste sería el primer eluyente. La serie elutrópica consistió en un tren de tres solventes: *n*-hexano, tolueno, diclorometano-metanol (9:1). Para evitar la ruptura de la columna se varió paulatinamente la proporción de los solventes durante la corrida. La figura 12 representa el esquema de fraccionamiento de las resinas tipo I realizado mediante cromatografía en columna.

Figura 12. Esquema del fraccionamiento de las resinas tipo I.



3.2.3. Etapa III: análisis y caracterización de las resinas.

3.2.3.1. Espectroscopia UV-Vis. Los análisis UV-Vis de las resinas tipo I y las fracciones cromatográficas se realizaron en un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu modelo 2401 PC, equipado con lámparas de deuterio y tungsteno halógeno. Los parámetros programados para el equipo fueron: velocidad de escaneo media y barrido de 200 a 800 nm, el blanco utilizado fue el solvente propio de cada fracción a analizar.

3.2.3.2. Espectroscopia IR. El análisis se realizó en un espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier Bruker-Tensor 27. Los parámetros establecidos fueron: Rango de número de onda de análisis de 400 a 4000 cm^{-1} , la resolución se estableció en 4, el número de escaneos por medida fueron 16. Para la toma de los espectros se disolvió la muestra en el solvente utilizado en su separación cromatográfica.

3.2.3.3. Espectrometría de masas MALDI TOF. La toma de espectros MALDI y LDI se realizó con un espectrómetro MALDI TOF-TOF UltrafleXtreme Bruker Daltonics. La detección se realizó desde m/z 180 a m/z 3000, utilizando un voltaje de extracción de 220 voltios y operando el equipo en modo reflectron positivo. Se utilizó una potencia del láser de 20%, en la escala del equipo. El modo de toma de espectros fue aleatorio y el número de espectros acumulados fue 2000.

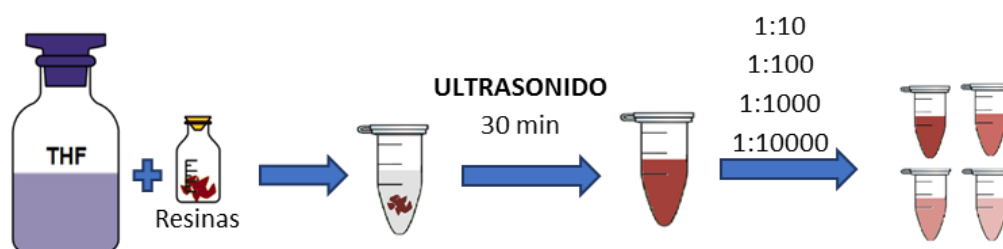
La preparación de la muestra se llevó a cabo de la siguiente manera: Primero se preparó la solución de una matriz de transferencia electrónica (FV-CN, Fenilenvileno-Ciano) en Tetrahidrofurano (THF) a una concentración de 5 mmol. Esta mezcla fue colocada en ultrasonido durante 30 minutos para garantizar la completa disolución del sólido (figura 13).

Figura 13. Esquema de la preparación de la solución de la matriz para MALDI.



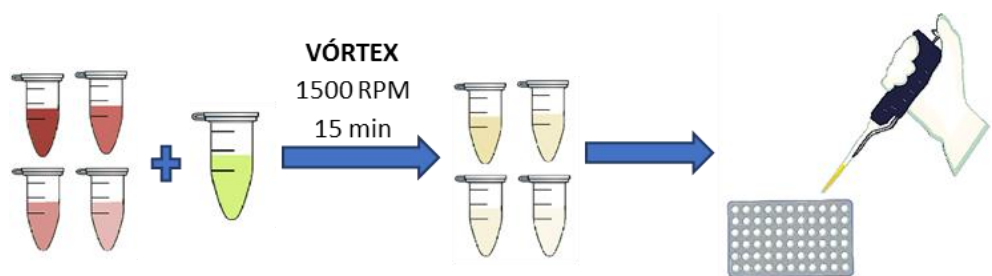
La solución de la muestra se preparó pesando 0.5 mg de resinas que se diluyeron con 200 μL de tetrahidrofurano (THF). La mezcla obtenida se colocó en ultrasonido durante 30 minutos y seguidamente se prepararon las relaciones molares analito:matriz: 1:10, 1:100, 1:1000 y 1:10000 en THF (figura 14).

Figura 14. Esquema de la preparación de la solución de las resinas.



La mezcla analito-matriz se obtuvo al mezclar 10 μL del analito con 10 μL de la matriz. La solución resultante se sometió a agitación en el vórtex durante 15 minutos a 1500 rpm. Finalmente se procedió a realizar la siembra de las soluciones matriz-analito en el target. La cantidad de muestra depositada fue de 1 μL por pozo (figura 15).

Figura 15. Esquema de la preparación y siembra de la mezcla analito-matriz.

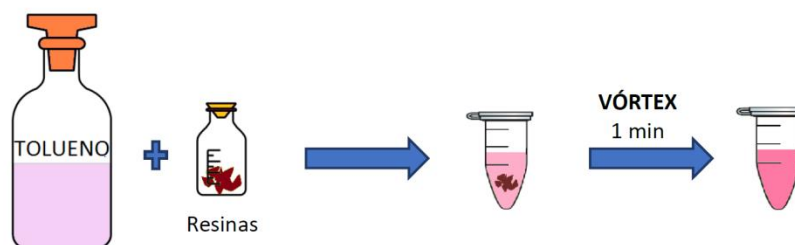


Con la metodología de preparación de muestra descrita, se obtuvieron relaciones molares analito:matriz de 1:10, 1:100, 1:1000 y 1:10000.

Adicionalmente los ensayos LDI MS también se llevaron a cabo utilizando el analizador de masas de ion ciclotrón.

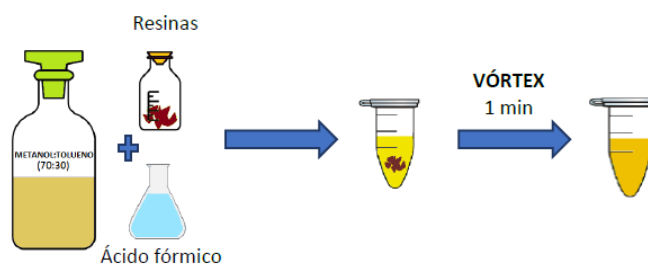
3.2.3.4. Espectrometría de masas APPI FT-ICR. El análisis de las resinas tipo I por medio de espectrometría de masas APPI FT-ICR asistida por dopante se realizó preparando una solución de la muestra a una concentración de 0.2 mg/mL en tolueno (figura 16). La toma de espectros se realizó en un espectrómetro de masas FT-ICR de 15T marca Solarix - Bruker Daltonics. El equipo se operó en modo de ionización positivo. Los espectros full scan fueron adquiridos haciendo un barrido desde m/z 180 a 1200, con un flujo de muestra de 300 $\mu\text{L}/\text{hora}$, una temperatura de vaporización de 250 $^{\circ}\text{C}$ y una temperatura de desolvatación 220 $^{\circ}\text{C}$.

Figura 16. Preparación de la muestra a analizar por APPI FT-ICR MS.



3.2.3.5. Espectrometría de masas ESI FT-ICR. Para el análisis en ESI positivo, la muestra se diluyó a 0.2 mg/mL en una mezcla de metanol-tolueno (70:30) y se agregó 5% de ácido fórmico (figura 17). Estas condiciones aseguran la protonación de las especies que puedan recibir H^+ (por ejemplo nitrógenos básicos). La muestra se inyectó con un flujo de 300 $\mu\text{L}/\text{hora}$; se utilizó un voltaje capilar de 5.0 kV y una temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$. El escaneo se realizó desde m/z 180 a 1200.

Figura 17. Preparación de la muestra a analizar por ESI FT-ICR MS (positivo).



Para el análisis en modo ESI negativo la muestra se diluyó a 0.2 mg/mL en una mezcla de metanol-tolueno (70:30) y se agregó 5% de hidróxido de amonio (figura 18). Estas condiciones aseguran la deprotonación de las especies ácidas. La muestra se inyectó con un flujo de 300 $\mu\text{L}/\text{hora}$; se utilizó un voltaje capilar de 5.0 kV y una temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$. El escaneo se realizó desde m/z 180 a 1200.

Figura 18. Preparación de la muestra a analizar por ESI FT-ICR MS (negativo).



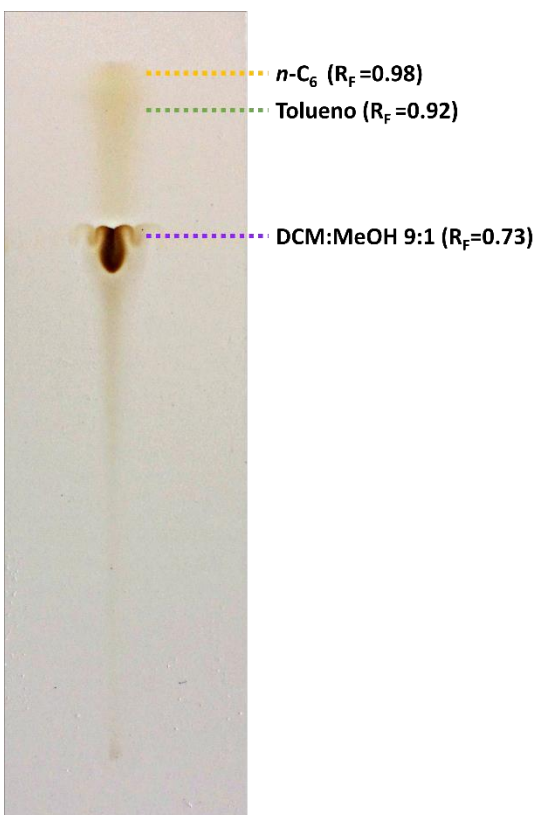
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. FRACCIONAMIENTO POR CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA

Para fraccionar las resinas, considerando la naturaleza continua del petróleo, se decidió utilizar una serie elutrópica estándar ampliamente utilizada para el fraccionamiento de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.^{19,48}

Para determinar el patrón de fraccionamiento, los primeros ensayos de separación se realizaron en placas de TLC fase normal. Como se mencionó en el capítulo anterior, la serie elutrópica inició con *n*-hexano (*n*-C₆), seguido por tolueno (Tol) y finalizando con una mezcla de diclorometano-metanol (9:1) (DCM:MeOH 9:1).

Figura 19. Imagen de la placa TLC: Separación de las resinas tipo I.



El primer solvente utilizado fue *n*-hexano (*n*-C₆), que debido a su carácter apolar, supone la elución de los compuestos que no tienen la capacidad de formar puentes de hidrogeno con los sitios activos de la sílica, como los hidrocarburos saturados de cadena larga y peso molecular elevado. De esta manera, las sustancias apolares de este tipo, presentes en las resinas fueron arrastradas junto con el frente del eluyente (*n*-hexano). De forma similar el tolueno fracciona la muestra, generando una banda que avanzó casi con el frente de elución ubicándose muy próxima a los compuestos afines al *n*-C₆. De acuerdo con reportes previos, este eluyente promueve la separación de compuestos tipo alquil-aromáticos. La tercera corrida de elución, realizada con diclorometano-metanol (DCM:MeOH 9:1) generó una banda particular de color marrón oscuro que constituye la fracción más polar de la muestra.

La separación TLC indica que las resinas tipo I están compuestas por especies moleculares de diversas características, debido a que se obtuvieron bandas con determinados factores de retención (R_f). La imagen de la placa TLC (figura 19), permite distinguir tres fracciones con R_f de 0.73, 0.92 y 0.98 obtenidos por la elución con *n*-C₆, Tol y DCM:MeOH (9:1) respectivamente. Los valores de R_f altos indican que los compuestos no interactúan fuertemente con la superficie de la sílica y que por el contrario son altamente afines a los disolventes utilizados. Los compuestos menos desplazados sobre la placa de TLC deben contener grupos funcionales con presencia de heteroátomos, dispuestos de tal manera que sea posible su interacción con los grupos silanol de la fase estacionaria. Moléculas con nitrógeno básico, grupos carbonilo y anillos aromáticos fusionados, pueden hacer parte de la fracción con polaridad alta (DCM:MeOH 9:1). Debe tenerse en cuenta que los índices de polaridad (ϵ^0) para *n*-C₆, tolueno y DCM:MeOH (9:1) son 0, 0.29 y 0.47, respectivamente.

Una vez establecido el orden de elución, se procedió a realizar el fraccionamiento por cromatografía en columna de las resinas tipo I obtenidas de la extracción

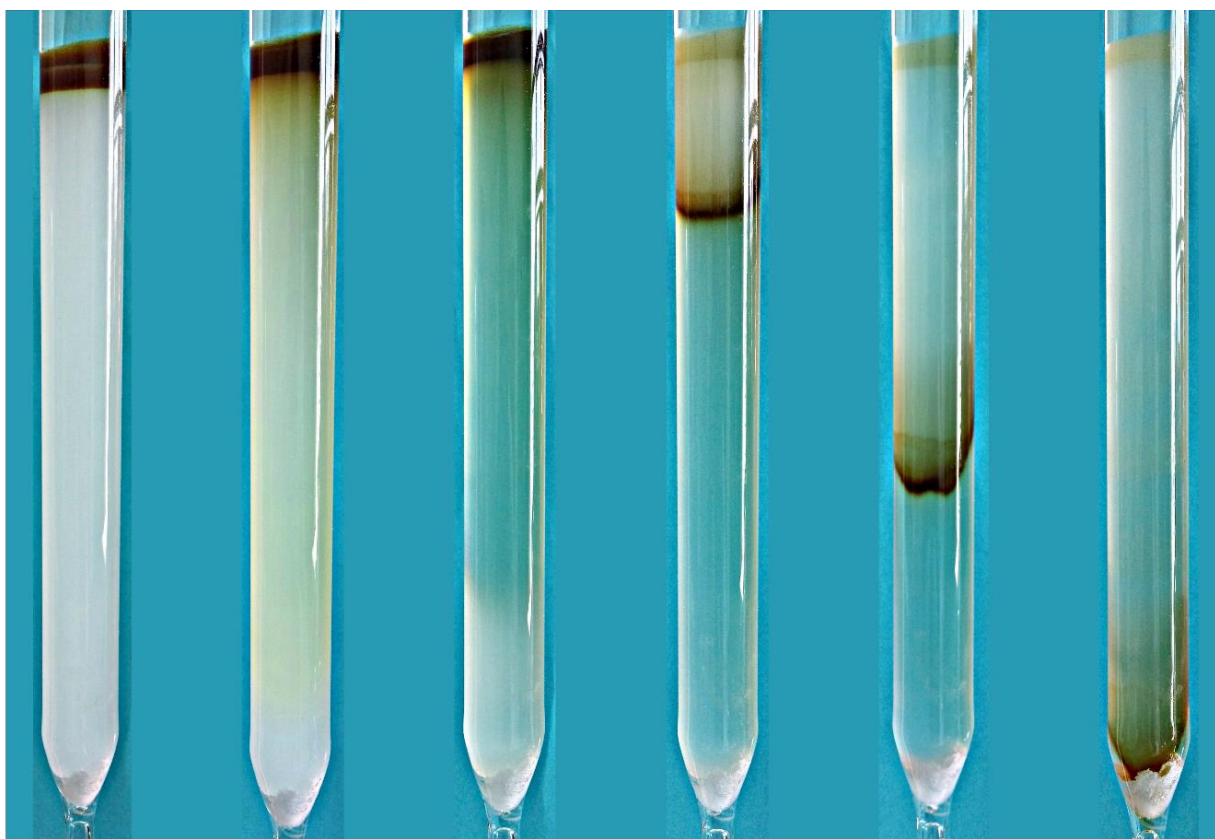
Soxhlet en el periodo de 15-20 horas (Resinas I20). Es importante mencionar que nuestra atención se enfoca en dichas resinas debido a que deben ser las más afines a los asfaltenos. Cabe resaltar que después de 20 horas de extracción Soxhlet, en ensayos preliminares, se comprobó que la extracción de componentes a partir de los asfaltenos era nula. Así, se llegó a la conclusión de que la extracción por separado de componentes, en un periodo entre 15-20 horas, debe producir una fracción enriquecida en las resinas más afines a los asfaltenos.

La separación cromatográfica de las resinas más afines a los asfaltenos (Resinas I20) produjo seis fracciones bien diferenciadas por polaridad, como se muestra en la siguiente tabla y se evidencia en la figura 20.

Tabla 1. Fracciones obtenidas por cromatografía en columna.

Fracción	Eluyente	Índice de polaridad	Posibles compuestos
1	Hexano	0.00	Resinas tipo I con cadenas alquílicas largas y grupos polares estéricamente impedidos.
2	Hexano:Tolueno (1:1)	0.15	Alquil aromáticos de cadena larga con grupos polares estéricamente impedidos.
3	Tolueno	0.29	Alquil aromáticos con grupos polares estéricamente impedidos.
4	Tolueno:DCM:MeOH (30:9:1)	0.34	Alquil aromáticos con leve tendencia a interactuar a través de puentes de hidrógeno con grupos silanol.
5	Tolueno:DCM:MeOH (10:9:1)	0.38	Alquil aromáticos de alta polaridad, con fuerte tendencia a interactuar a través de puentes de hidrógeno.
6	Diclorometano:Metanol (9:1)	0.47	Moléculas muy polares con fuerte tendencia a interactuar a través de puentes de hidrógeno.

Figura 20. Separación por cromatografía en columna de las resinas I20.



Fracción 1
 $n\text{-C}_6$

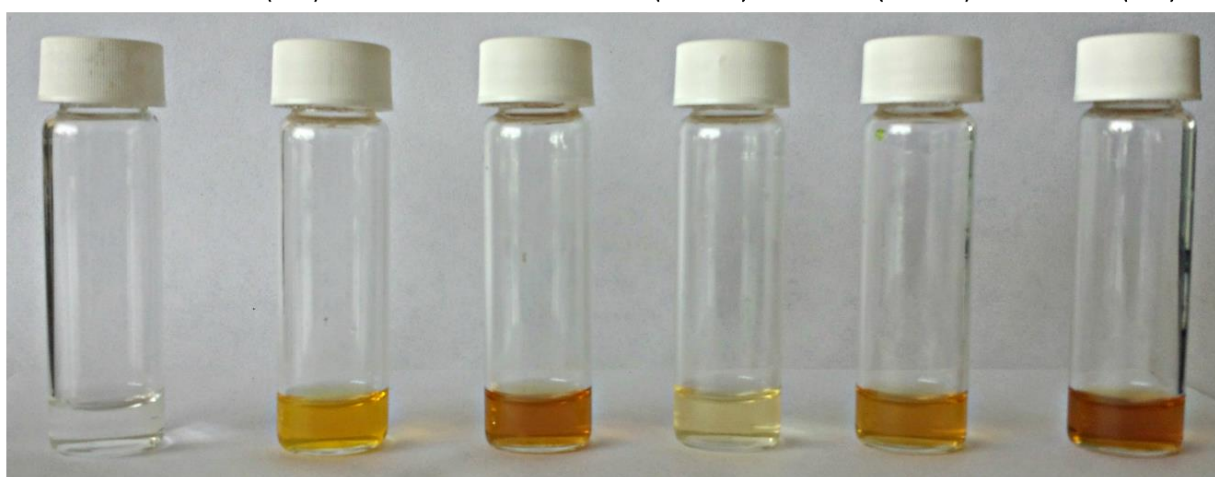
Fracción 2
 $n\text{-C}_6$:Tol
(1:1)

Fracción 3
Tol

Fracción 4
Tol:DCM:MeOH
(30:9:1)

Fracción 5
Tol:DCM:MeOH
(10:9:1)

Fracción 6
DCM:MeOH
(9:1)



La elución con el alcano *n*-hexano promueve el arrastre de los compuestos más apolares presentes en las resinas (resinas con cadenas alquílicas largas). A medida que se agrega tolueno se espera la elución de los compuestos semejantes a él, como lo son los hidrocarburos alquil aromáticos y posible arrastre de hidrocarburos policíclicos aromáticos con presencia de heteroátomos en anillos (por ejemplo grupos piridínicos, pirrólicos, tiofenos, furanos). Finalmente, la elución con el eluyente más polar (DCM:MeOH 9:1), promueve la separación de los compuestos que posean una fuerte tendencia a establecer puentes de hidrogeno intermoleculares, ya que la mezcla DCM:MeOH constituye el único eluyente prótico con la capacidad de establecer enlaces de hidrogeno con el analito.

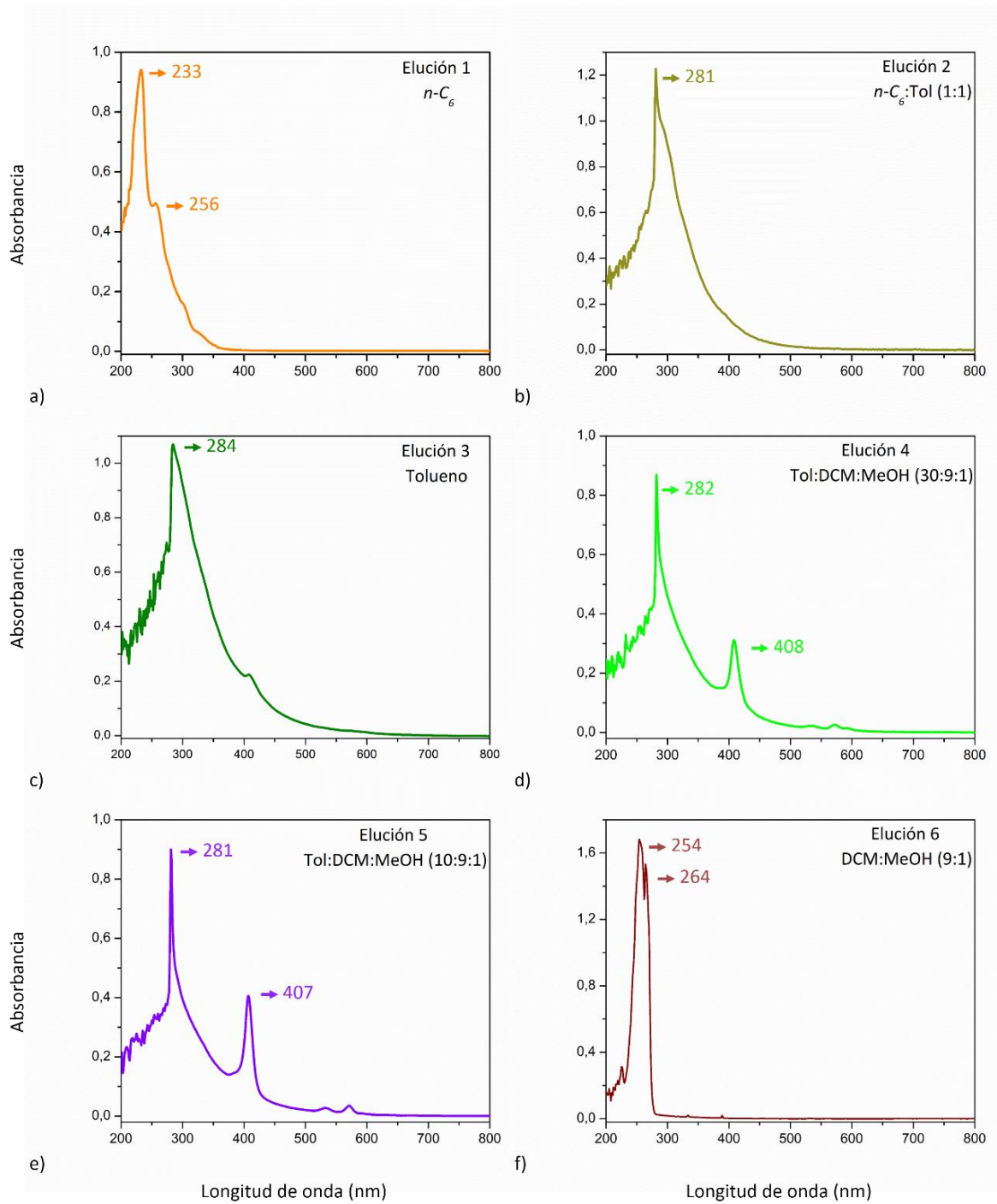
Una vez fraccionada, la muestra de resinas se caracterizó inicialmente por espectroscopia UV-Vis. El objetivo de esta aproximación consistió en obtener información de las posibles especies químicas presentes en cada fracción.

4.2. ESPECTROSCOPIA UV-VIS.

La imagen 21 condensa los espectros UV-Vis de las fracciones de las resinas I20 obtenidas por cromatografía en columna. El espectro 21a corresponde a la elución realizada con *n*-hexano, en el cual se evidencia una banda entre 215 y 243 nm. Esta zona corresponde a transiciones realizadas por hidrocarburos con heteroátomos y funciones tiol y tioéter. La banda aproximadamente en 256 nm se puede atribuir a compuestos con dobles enlaces conjugados y presencia de grupos disulfuro.⁵⁰

Los espectros 21b – 21e corresponden a las eluciones obtenidas con hexano:tolueno (1:1), tolueno, tolueno:diclorometano:metanol (30:9:1) y tolueno:diclorometano:metanol (10:9:1), respectivamente. En estos espectros se evidencia una banda con un máximo cercano a 280 nm, la cual se ubica en la región de compuestos con presencia de doble enlaces conjugados.

Figura 21. Espectros UV-Vis de las fracciones de las resinas I20.



Adicionalmente en los espectros 21d y 21e, existe una banda con un máximo de absorción alrededor de 408 nm, conocida como banda de Soret. Dicha banda indica la existencia de porfirinas de vanadio.^{51,43} La aparición de porfirinas en las fracciones del crudo está asociada a uniones entre iones metálicos y grupos funcionales que contienen azufre, oxígeno y nitrógeno. Se ha reportado que las porfirinas de vanadio son muy afines a moléculas polares como los asfaltenos. Conforme a esto, la abundante presencia de heteroátomos en las resinas justifica la observación de porfirinas en dicha fracción.^{52,53} La banda de Soret para las resinas tipo I analizadas, se encuentra ubicada en la región del violeta. Esta longitud de onda infiere que los complejos con vanadio presentes en la fracción emiten en amarillo-naranja, lo cual es congruente con el color de las fracciones enriquecidas en dichos compuestos.

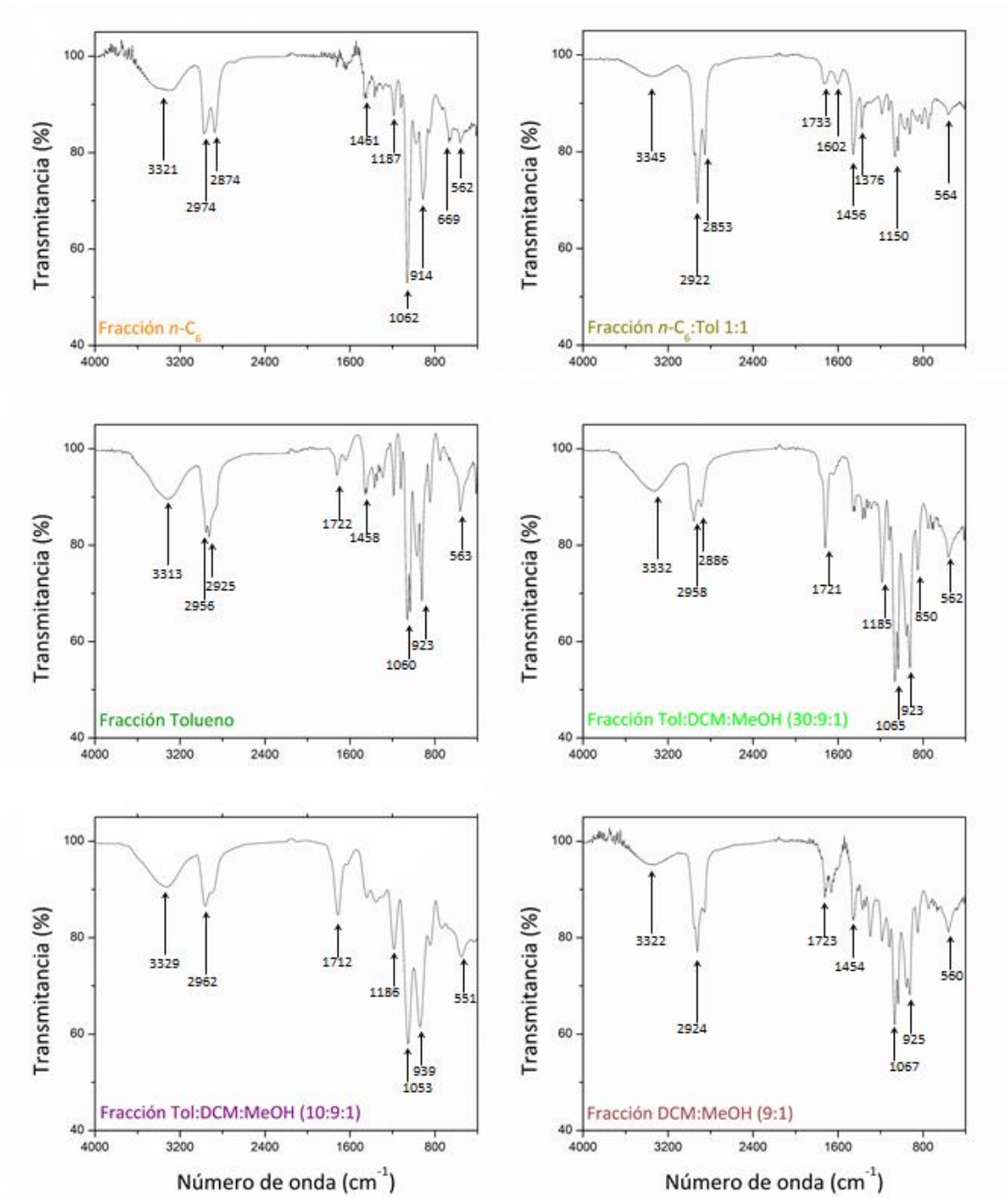
La figura 21f presenta una banda estrecha entre 230-262 nm con un máximo de absorción en 254 nm. Esta banda se encuentra ubicada en la región en la cual ocurren transiciones correspondientes a polienos conjugados y compuestos con azufre, al igual que la banda centrada alrededor de 264 nm, asignada a compuestos que cuentan con dobles enlaces conjugados.⁵⁰

4.3. ESPECTROSCOPIA IR

La espectroscopia infrarroja se utilizó para obtener información sobre la presencia de grupos funcionales específicos en las fracciones de las resinas I20. Esta técnica permite la identificación de grupos funcionales a partir de las frecuencias de vibración asociadas con los tipos de enlaces presentes en las moléculas, siendo de gran utilidad para el análisis de muestras orgánicas.

Los espectros corresponden a las eluciones con: a. Hexano, b. Hexano-tolueno (1:1), c. Tolueno, d. Tolueno:DCM:MeOH (30:9:1), e. Tolueno:DCM:MeOH (10:9:1), f) Diclorometano:metanol (9:1).

Figura 22. Espectros infrarrojos de las fracciones de las resinas I20.



Los espectros IR de las fracciones cromatográficas de las resinas I20 exhiben una serie de similitudes significativas (figura 22). Entre estas características se encuentran: la existencia de una banda ancha alrededor de los 3300 cm^{-1} atribuida al grupo hidroxilo (-OH), que de acuerdo con Jada y Ait Chaou corresponde a enlaces fenólicos.⁴⁶ Adicionalmente, se observaron vibraciones de flexión del enlace C-C cerca a los 500 cm^{-1} , junto con sus vibraciones de tensión en la región de $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, que son típicas frecuencias de absorción de compuestos parafínicos. Las vibraciones de tensión del enlace C-H se pueden evidenciar en la región de $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$, y son comunes de hidrocarburos saturados que contienen grupos metilo. Típicamente, la existencia de estos grupos se manifiesta como dos bandas distintas debido a la tensión asimétrica y simétrica del enlace.⁵⁴ Además, la presencia de bandas ubicadas en ~ 1456 , 1600 y 1700 cm^{-1} confirma la existencia de grupos parafínicos, aromáticos, y carbonilos, respectivamente.^{45,55}

Por otro lado los grupos funcionales con nitrógeno son difícilmente detectados mediante esta técnica debido a que tienden a aparecer en regiones donde se solapan con las vibraciones de los enlaces C=C (1600 cm^{-1}), C-H (800-cm^{-1}) y CH₂ (2967 cm^{-1}).⁴⁶

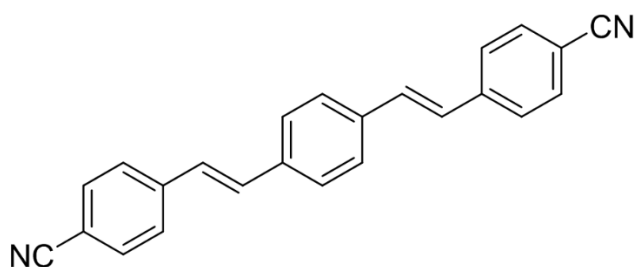
4.4. ESPECTROMETRÍA DE MASAS MALDI-TOF

La espectrometría de masas MALDI-TOF en el caso de muestras de gran complejidad, como las muestras de origen petroquímico, permite solo el estudio de las distribuciones de pesos moleculares. Cabe resaltar que en el petróleo, se encuentran especies moleculares que difieren en su composición elemental en grupos C₃ y SH₄, como por ejemplo las moléculas C₂₄H₁₂ y C₂₁H₁₆S, las cuales poseen la misma masa nominal, pero su masa exacta difiere en tan sólo 3.4 mDa. Para poder resolver las señales iónicas de dichas especies se requiere un poder de resolución típicamente superior a 450,000.^{56,33}

A continuación se presenta el análisis de los espectros MALDI-TOF y LDI-TOF de las resinas tipo I provenientes del crudo colombiano obtenidas en tiempos de extracción Soxhlet de 5 y 20 horas. En la figura 24, se muestran los espectros MALDI-TOF, en donde se empleó como matriz el FV-CN, a diferentes relaciones molares analito:matriz. La potencia del láser para los experimentos MALDI fue 20% y para LDI 70%.

El FV-CN es un compuesto de carácter apolar con fórmula molecular $C_{24}H_{16}N_2$ (figura 23). El FV-CN permite la obtención de distribuciones de pesos moleculares reproducibles para las muestras estudiadas. El proceso de ionización se da mediante transferencia electrónica analito-matriz, con formación exclusivamente de cationes radicales del analito. Adicionalmente, el FV-CN inhibe la formación de agregados de moléculas del analito cuya presencia es muy común en análisis que involucran procesos de desorción como MALDI y LDI.

Figura 23. Matriz Fenilenvinileno-ciano

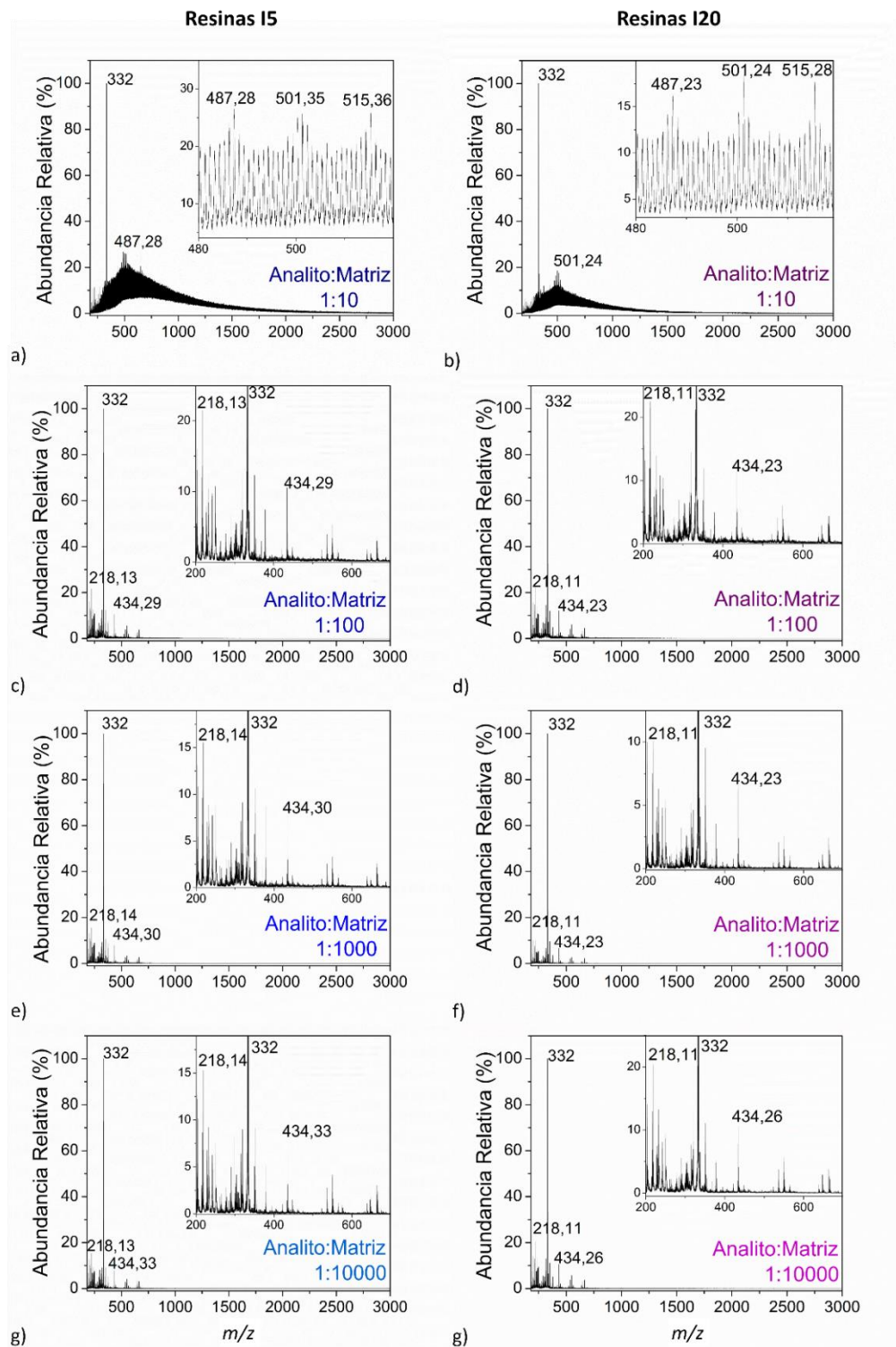


La figura 24a muestra la distribución de pesos moleculares obtenida mediante MALDI-TOF para las resinas I5. La distribución se extiende desde m/z 180 a m/z 1800. En la imagen 24b, la distribución de las resinas I20 abarca los valores de relación m/z desde 180 hasta 1500. Estos datos sugieren que las resinas I20 consisten en moléculas de menor tamaño en comparación con las resinas I5. Así, es posible inferir que los compuestos más afines a los asfaltenos deben tener las estructuras más pequeñas encontradas en las resinas tipo I. Cabe resaltar que

este resultado es soportado con los análisis de espectrometría de masas de alta resolución, presentados en la sección 3.5.

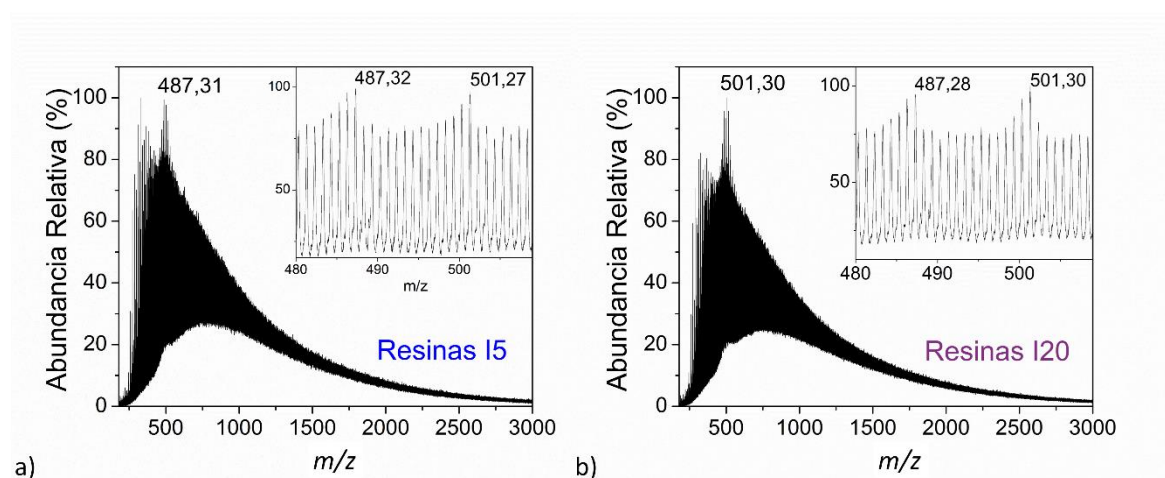
Los espectros de relaciones molares analito:matriz 1:100, 1:1000 y 1:10000, tanto para las resinas I5 como para las resinas I20, no revelaron distribuciones características de este tipo de mezclas, debido probablemente a la supresión de la ionización del analito por parte de la matriz. Este resultado pone en manifiesto que el análisis por espectrometría de masas en condiciones MALDI debe ser optimizado en el caso de muestras petroquímicas de gran complejidad. De esta manera, los análisis posteriores de las fracciones de las resinas I20, por medio de MALDI-TOF, se realizaron a una relación molar analito:matriz de 1:10.

Figura 24. Espectros MALDI-TOF para las resinas I5 y las resinas I20.



A continuación se presentan los espectros LDI para las resinas I5 y las resinas I20. Esta técnica de ionización (no uso de matriz en procesos de ionización – desorción por láser) es frecuentemente utilizada en el análisis de muestras petroquímicas como lo son las resinas y fracciones de aromáticos. Dichos compuestos contienen gran cantidad de dobles enlaces y presentan buena absorptividad molar a la longitud de onda del láser del equipo (355 nm), lo cual permite su ionización eficiente. A partir de los resultados presentados en la figura 25, se puede deducir que LDI es una buena alternativa para analizar dichas especies moleculares.

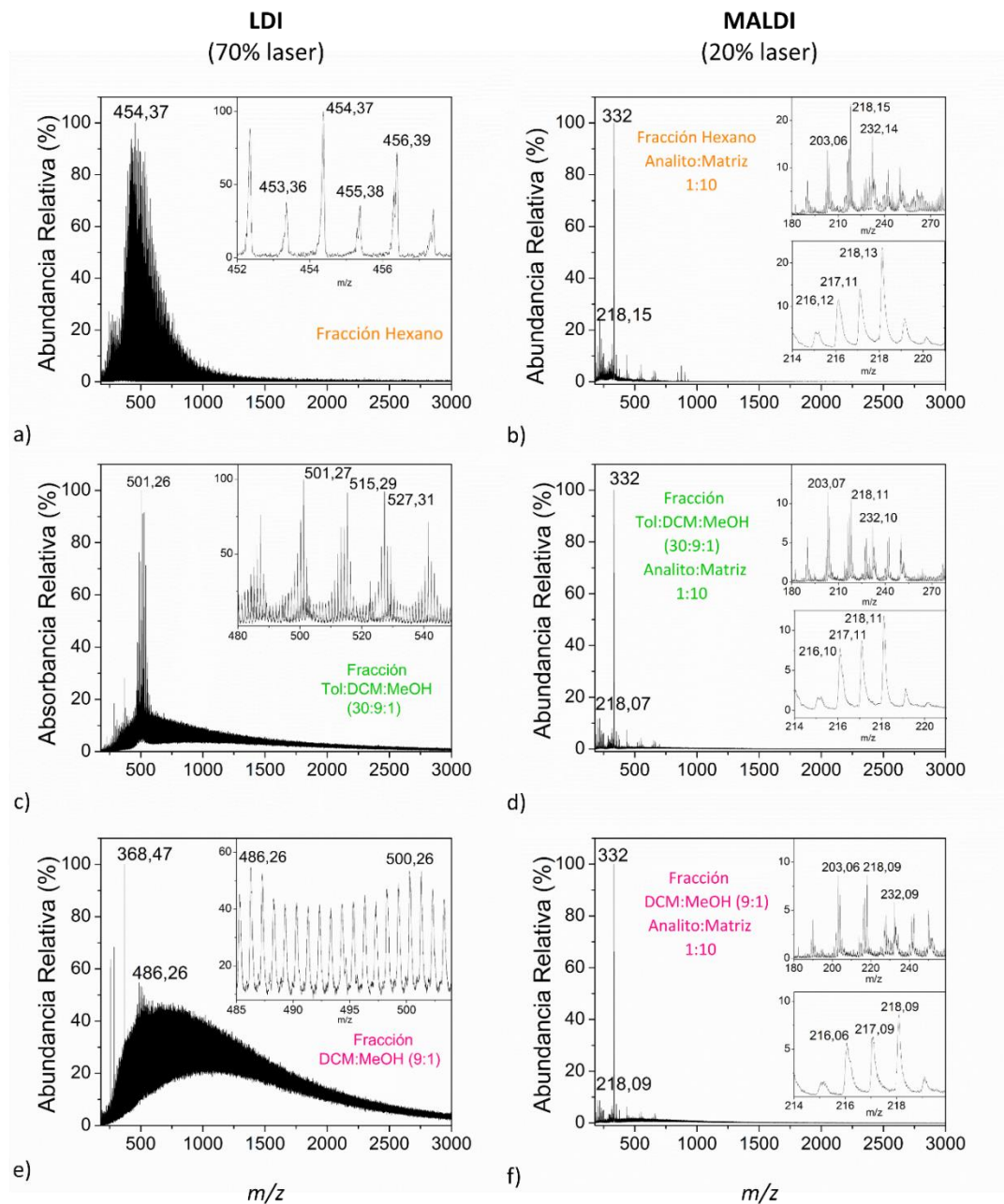
Figura 25. a) Espectro LDI de las resinas I5; b) Espectro LDI de las resinas I20.



Los espectros obtenidos para las resinas I5 y las resinas I20 por LDI-TOF conservan similitud en el patrón de distribución de pesos moleculares con los espectros MALDI-TOF de relación molar analito:matriz 1:10 correspondientes. Es importante destacar que en comparación con los espectros MALDI-TOF, los espectros LDI (especialmente las resinas I20) evidencian una leve agregación de las muestras, lo cual indica que el uso de matriz si permite una mayor aproximación a la obtención de las distribuciones de pesos moleculares reales. Los recuadros presentados en cada espectro de la figura 25, muestran que las

señales iónicas se distancian en ~14 unidades, indicando la presencia de series homologas.**,⁵⁵

Figura 26. Espectros MALDI y LDI de las fracciones de las resinas I20.



** Compuestos de una misma serie homologa tienen igual número de heteroátomos, dobles enlaces y anillos, pero diferente contenido de unidades metileno.

Partiendo del interés en conocer la estructura molecular de los compuestos resinosos más afines a los asfaltenos, se decidió estudiar mediante MALDI y LDI tres de las fracciones obtenidas por cromatografía en columna de las resinas I20. Las fracciones escogidas fueron las correspondientes a la elución de *n*-hexano, tolueno:DCM:MeOH (30:9:1) y DCM:MeOH (9:1). Esta elección se basó en la diversidad de los espectros UV-vis de las fracciones, producto de la elución con solventes de diferente polaridad. Es importante recordar que los respectivos eluyentes presentan índices de polaridad de 0, 0.34 y 0.47. A continuación se muestran los espectros MALDI con relaciones molares analito:matriz 1:10 de las fracciones seleccionadas además de sus correspondientes espectros LDI.

El espectro LDI de la fracción hexano (figura 26a) presenta una distribución de pesos moleculares en valores de m/z bajos (180-1200) con intensidades prominentes. En los recuadros, se observa un distanciamiento de ~ 14 unidades entre los picos, lo cual sugiere la presencia de series homologas.

El espectro LDI de la fracción tolueno:DCM:MeOH (30:9:1) (figura 26c) presenta una distribución de pesos moleculares comprendida entre $180 < m/z < 2000$. Se puede apreciar una serie de picos prominentes alrededor de m/z 500 que son característicos de las porfirinas de vanadio, confirmando los resultados de espectroscopia UV-vis. Finalmente espectro LDI de la fracción DCM:MeOH (9:1) (figura 26e) presenta una distribución de pesos moleculares comprendida entre $180 < m/z < 3000$. La elevación de la línea base en dicho espectro y los elevados valores de m/z observados, ponen en manifiesto que esta fracción tiende a agregarse fuertemente. Este resultado es explicado a partir de la composición molecular de esta fracción, establecida por espectrometría de masas de alta resolución, lo cual se discute en secciones posteriores.

Las figuras 26b, 26d y 26f muestran los espectros MALDI-TOF de las respectivas fracciones. En contraste con los espectros LDI, los perfiles obtenidos por MALDI-

TOF no presentan una distribución típica de una mezcla de hidrocarburos compleja, lo cual puede atribuirse a posible supresión de la ionización del analito en presencia de la matriz. De esta manera, se determina que los resultados MALDI-TOF para la caracterización de las fracciones no son concluyentes.

Como se menciona anteriormente, los resultados de los análisis LDI permitieron básicamente establecer la distribución de pesos moleculares de las fracciones de las resinas. Sin embargo, la identificación y establecimiento de la composición elemental de los compuestos presentes en las fracciones solo puede realizarse por espectrometría de masas de ultra alta resolución.

4.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS FT-ICR

El análisis de las fracciones de crudos pesados ha sido siempre un reto debido a su naturaleza compleja. Muchos estudios se han hecho para obtener indicios concluyentes sobre la composición de petróleo pesado y la distribución de pesos moleculares mediante diferentes enfoques analíticos.¹⁹ FT-ICR MS proporciona gran cantidad de datos que deben ser ordenados apropiadamente para obtener información valiosa.³⁵ En el caso del estudio de muestras de alta complejidad es conveniente emplear métodos gráficos en el análisis de los datos, como lo son los diagramas de van Krevelen, diagramas de clases de compuestos y los diagramas de Kendrick. Los gráficos de van Krevelen permiten observar la composición elemental en función de las relaciones atómicas H/C, S/C, N/C, O/C de la muestra. Para la construcción de los esquemas, la relación H/C es ubicada en el eje de las ordenadas, separando los compuestos según su grado de saturación. Por otro lado, las relaciones entre heteroátomos y átomos de carbono, eje las abscisas, realizan la agrupación de acuerdo al tamaño molecular.⁵⁷

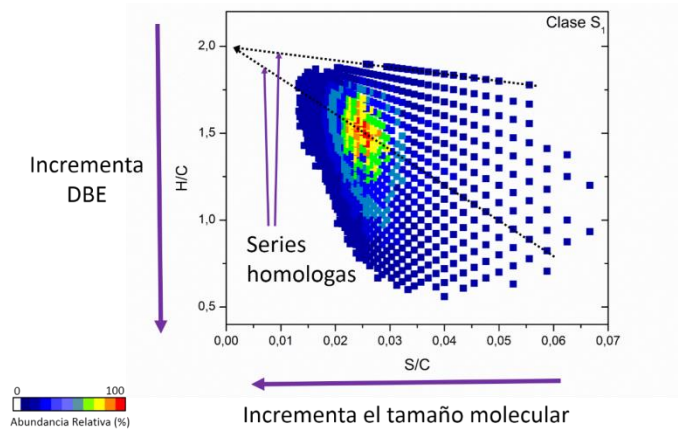
Para comprender los gráficos de van Krevelen se debe conocer que en petroleómica una “clase” de compuestos consiste en todas las especies con el mismo número y tipo de heteroátomos, como es el caso de la clase S que agrupa

las moléculas que poseen un azufre o la clase O₂ que agrupan todos los compuestos que poseen dos átomos de oxígeno. También es importante tener en cuenta que una serie homologa es un conjunto de compuestos con el mismo número de heteroátomos, mismo número de dobles enlaces y anillos, pero diferente grado de alquilación.³ Otro termino importante es el equivalente de dobles enlaces (DBE) que representa el número de anillos más dobles enlaces en una formula molecular dada, y se halla mediante la ecuación 6 para una formula elemental C_cH_hN_nO_oS_s.

$$DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad (6)$$

En la figura 27 se presenta un ejemplo de un diagrama de van Krevelen, en el cual cada punto representa una composición elemental de la clase dada. Se resalta que la disminución en la relación H/C traduce un aumento de la aromaticidad de los compuestos. La disminución de la relación heteroátomo/carbono alude a un incremento del tamaño molecular, lo cual ocurre al desplazarse de derecha a izquierda. La escala de color denota la abundancia relativa de las especies químicas bajo estudio. En la siguiente sección se presentan los análisis de las resinas I5 y las resinas I20 mediante APPI (+) FT-ICR MS.

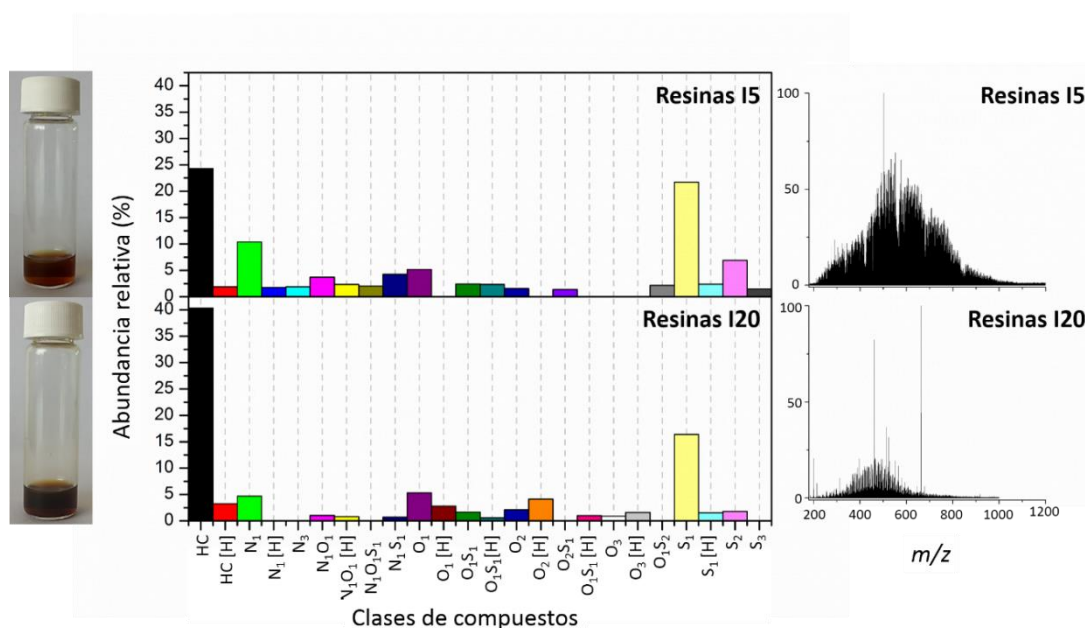
Figura 27. Diagrama van Krevelen tridimensional



4.5.1. Análisis de las resinas I5 y las resinas I20 mediante APPI FT-ICR MS.

La aproximación para el estudio de las resinas, mediante espectrometría de masas de alta resolución, inicia con la presentación de la clasificación de las composiciones moleculares en clases de compuestos, junto con el espectro de masas de cada muestra.

Figura 28. Diagramas para las resinas I5 y las resinas I20 por APPI FT-ICR MS.

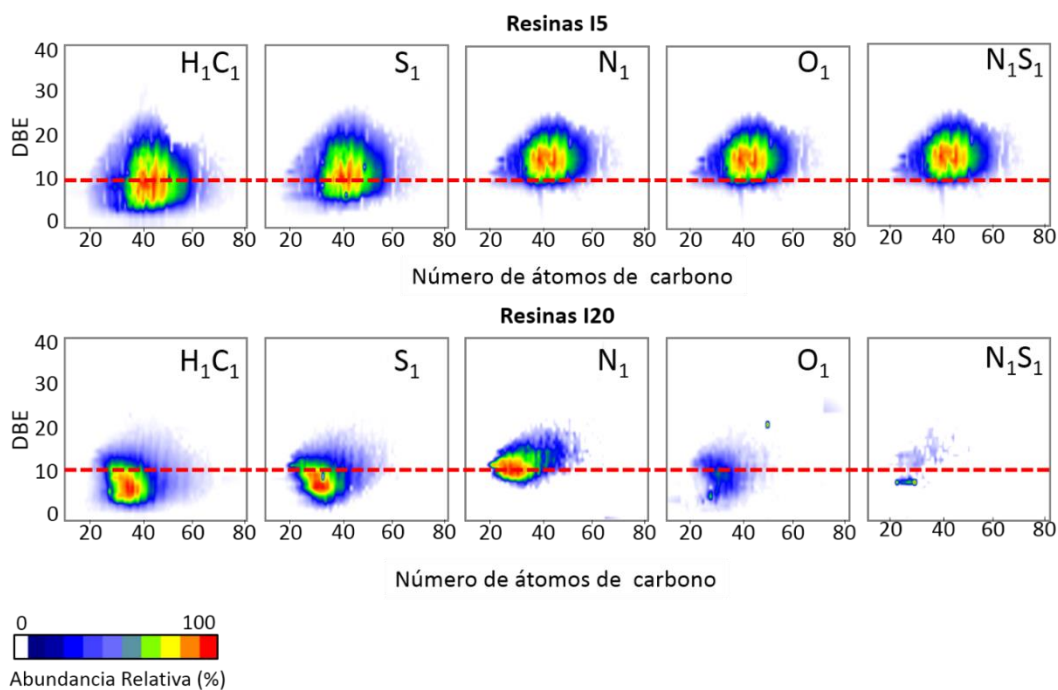


Las distribuciones de pesos moleculares de la figura 28 coinciden con los resultados obtenidos por espectrometría de masas MALDI/LDI-TOF. El espectro de masas de las resinas I5 se extiende desde aproximadamente m/z 200 hasta m/z 1000. En contraste, las resinas I20 se encuentran enriquecidas por compuestos de menor peso molecular, exhibiendo una distribución más angosta que va desde m/z 250 hasta m/z 650. Esto valida que las resinas más afines a los asfaltenos consisten en compuestos de tamaño molecular menor al de las resinas obtenidas en las primeras 5 horas de extracción Soxhlet.

En las resinas I5, se detectaron como cationes radicales las siguientes clases de compuestos: HC, N₁, N₃, N₁O₁, N₁O₁S₁, N₁S₁, O₁, O₁S₁, O₂, O₂S₁, O₁S₂, S₁, S₂, S₃. La muestra de las resinas I20 tiene una composición molecular en términos de clases de compuestos similar a la muestra I5. Sin embargo se resaltan algunas diferencias: aumento de la abundancia relativa de la clase HC; no detección de las clases N₃, N₁O₁S₁, O₂S₁, O₁S₂ y S₃; y detección de la nueva familia O₃.

La representación de las composiciones moleculares en los gráficos de DBE contra número de átomos de carbono, permiten identificar las características estructurales de las familias que componen las resinas I5 y las resinas I20.

Figura 29. Diagramas DBE de las resinas I5 y resinas I20 (APPI FT-ICR MS).

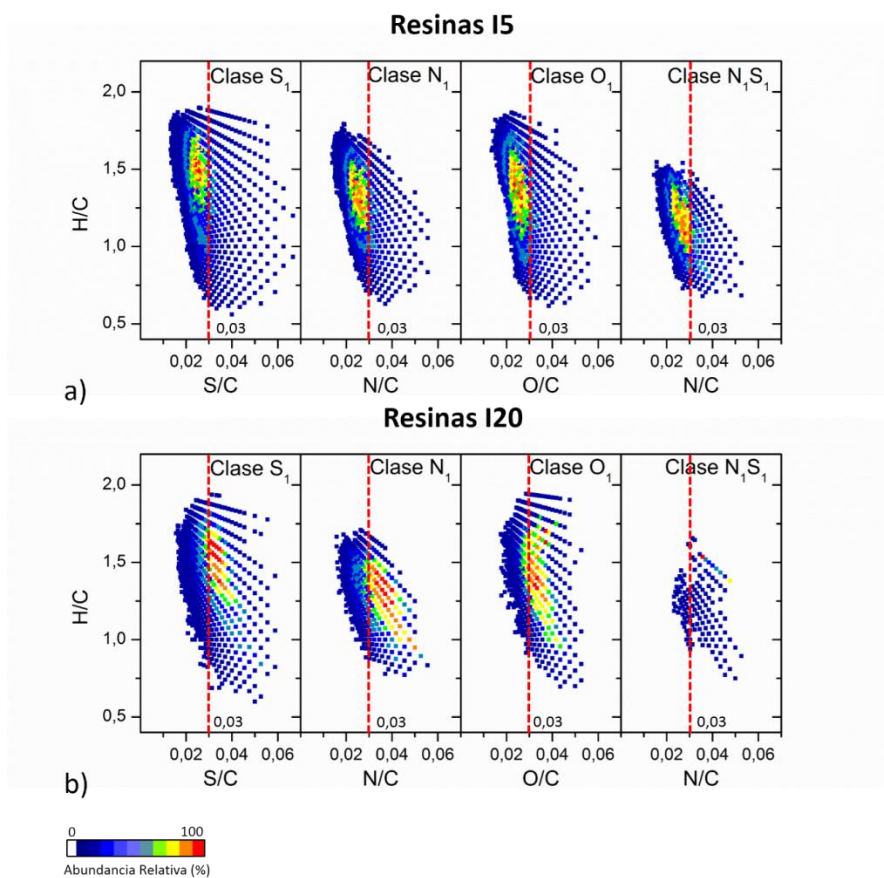


En la figura 29 se presentan los diagramas de DBE contra número de átomos de carbono de las clases de compuestos HC, S₁, N₁, O₁, N₁S₁ para las resinas I5 y las resinas I20. El petroleoma de las resinas I5 esta enriquecido con moléculas

que presentan DBE >10 y tamaños moleculares entre 35 y 60 átomos de carbono. Por otra parte, las resinas I20 contienen estructuras con DBE <10 y tamaños moleculares entre 20 y 40 átomos de carbono. Cabe resaltar que en el análisis directo de las resinas I5 y las resinas I20, no se detectaron porfirinas de vanadio, ni compuestos con valores de DBE considerablemente altos (DBE>30, común en asfaltenos).

Un método gráfico que permite estudiar mejor la deficiencia de hidrogeno de las muestras, consiste en los diagramas de van Krevelen. La figura 30 muestra los diagramas de van Krevelen para las clases de compuestos S₁, N₁, O₁, N₁S₁ pertenecientes a las resinas I5 y las resinas I20.

Figura 30. Diagramas van Krevelen de resinas I5 y resinas I20 (APPI FT-ICR MS).



La figura 30 demuestra que las relaciones H/C de las resinas I5 y las resinas I20 son comparables. En el caso de las resinas I5, se presenta alta abundancia de compuestos con más de 33 átomos de carbono (relaciones heteroátomo/C <0.03). En contraste, el petroleoma de las resinas más afines a los asfaltenos (I20) está enriquecido en moléculas con menos de 33 átomos de carbono (relaciones heteroátomo/C >0.03). Adicionalmente, de los diagramas de van Krevelen se puede deducir que las resinas I20 presentan series homologas más cortas en comparación con las resinas I5. Lo anteriormente dicho indica que las resinas más afines a los asfaltenos presentan menor impedimento estérico, posibilitando su oclusión entre los agregados de asfaltenos, tal y como Murray Gray y Murgich *et al.* han reportado.⁵⁸

4.5.2. Análisis de las resinas tipo I mediante ESI FT-ICR. La ionización por Electronebulización acoplada a FT-ICR MS permite la especiación química de especies que contengan nitrógeno básico, nitrógeno ácido y oxígeno en ácidos carboxílicos. Los espectros en ESI modo positivo son dominados por especies nitrogenadas de carácter básico, como por ejemplo nitrógeno en anillos piridínicos. Por lo contrario, en ESI modo negativo es posible la detección de moléculas que contengan nitrógenos pirrólicos y ácidos carboxílicos.³⁴ El análisis mediante ESI FT-ICR MS se realizó únicamente para las resinas I5. Las resinas I20 presentaron poca abundancia de iones detectados, lo cual no permitió acumular una distribución de pesos moleculares significativa.

La figura 31 exhibe el diagrama de distribución de clases de compuestos y la distribución de pesos moleculares de las resinas I5. En ESI modo positivo se observaron las clases de compuestos N₁, N₂ y N₁S₁, que poseen masa moleculares entre *m/z* 200 y *m/z* 1000. En ESI modo negativo se detectaron las clases N₁, N₁S₁ y O₂. Las composiciones moleculares de estas clases de compuestos se expresan en los gráficos de DBE contra número de átomos de carbono en la figura 32.

Figura 31. Diagrama para las resinas I5 mediante ESI FT-ICR MS.

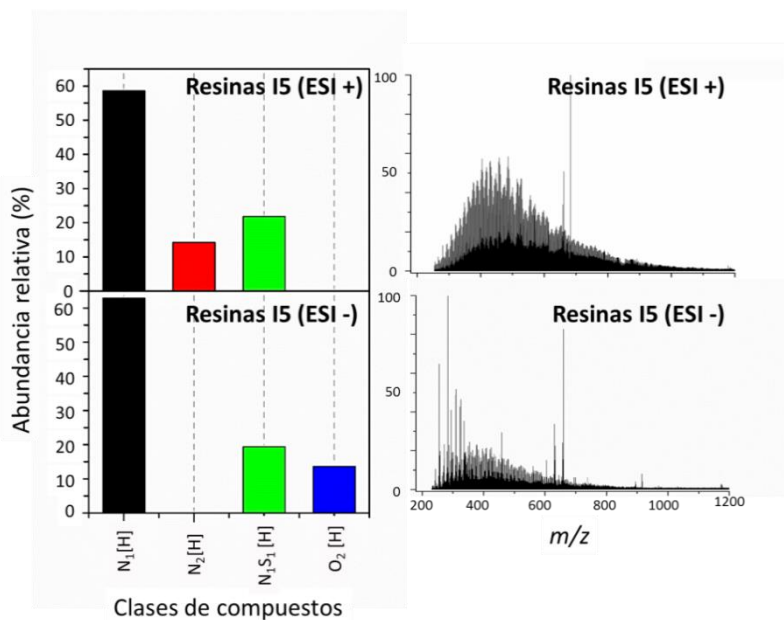
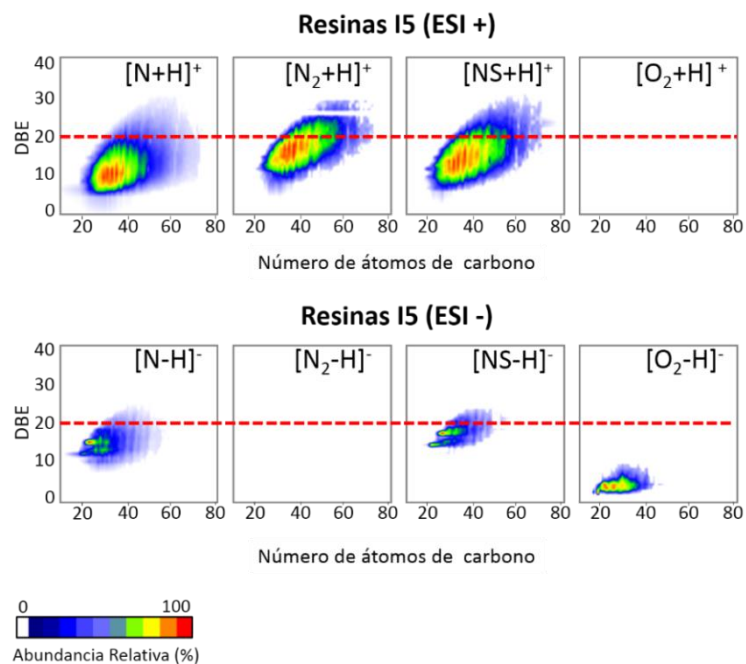


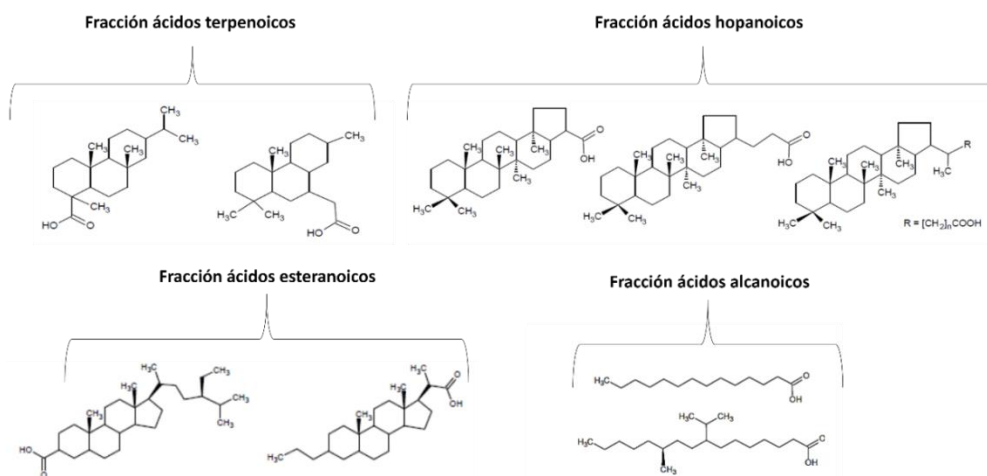
Figura 32. Diagramas DBE para las clases N_1 , N_2 , N_1S_1 y O_2 de las resinas I5.



Es de interés analizar detalladamente la clase O_2 , cuyo petroleoma está comprendido entre $2 < DBE < 10$ y número de átomos de carbono de 16 a 40. Estas

características moleculares son propias de ácidos carboxílicos considerados como biomarcadores.⁵⁹ Murray Gray *et al.*⁵⁸ reportó que la agregación supramolecular de los asfaltenos induce la oclusión de biomarcadores y resinas. Los biomarcadores son compuestos orgánicos fósiles, con una estructura química casi inalterada, útiles para la evaluación del origen, la madurez térmica y la biodegradación del petróleo.^{60,61} Estos compuestos se originaron a partir de biomoléculas pertenecientes a organismos propios de épocas prehistóricas. La literatura reporta que según su naturaleza química, se distinguen biomarcadores ácidos contenidos en estructuras de alcanos lineales y ramificados, isoprenoides, sesquiterpenos, diterpenoides, terpanos tricíclicos y tetracíclicos, esteranos, hidrocarburos aromáticos y porfirinas.⁶⁰ En la figura 33 se muestran estructuras de algunos de estos biomarcadores. Se observa que estas moléculas poseen entre 14 y 30 átomos de carbono con valores de DBE comprendidos entre 1 y 6. Estas mismas composiciones moleculares son observadas en el petroleoma de la clase O₂ de las resinas I5 analizadas por ESI (-) FT-ICR MS.

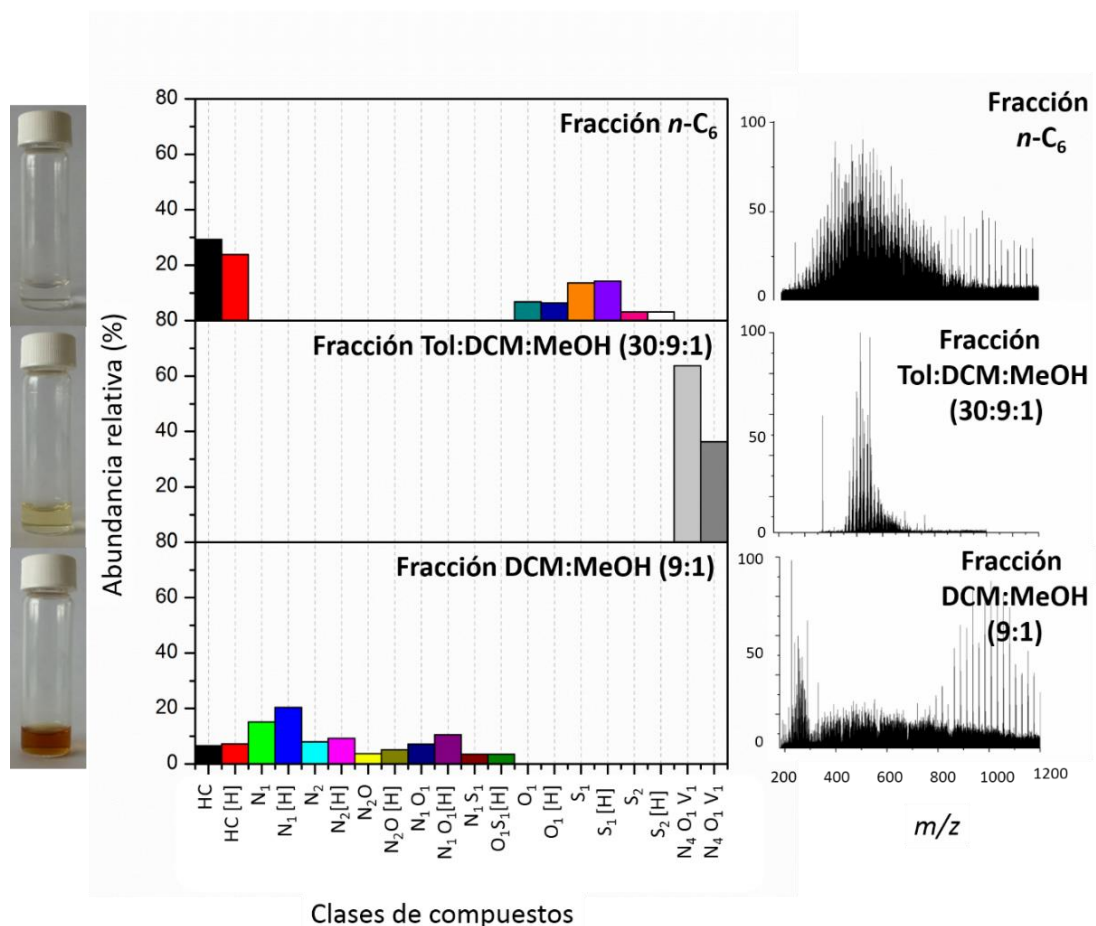
Figura 33. Biomarcadores de carácter ácido



Fuente: RUEDA, William Duarte. Estudio por espectrometría de masas con electronebulización (ESI-MS) de la distribución de ácidos mono carboxílicos producto de la reacción de oxidación de asfaltenos colombianos catalizada por iones rutenio (RICO), 2014, p 89.

4.5.3. Análisis de las fracciones cromatográficas mediante LDI FT-ICR MS. La figura 34 muestra la composición molecular de las fracciones en términos de las clases de compuestos y la distribución de pesos moleculares.

Figura 34. Diagramas para las fracciones de las resinas I20 (LDI FT-ICR MS).

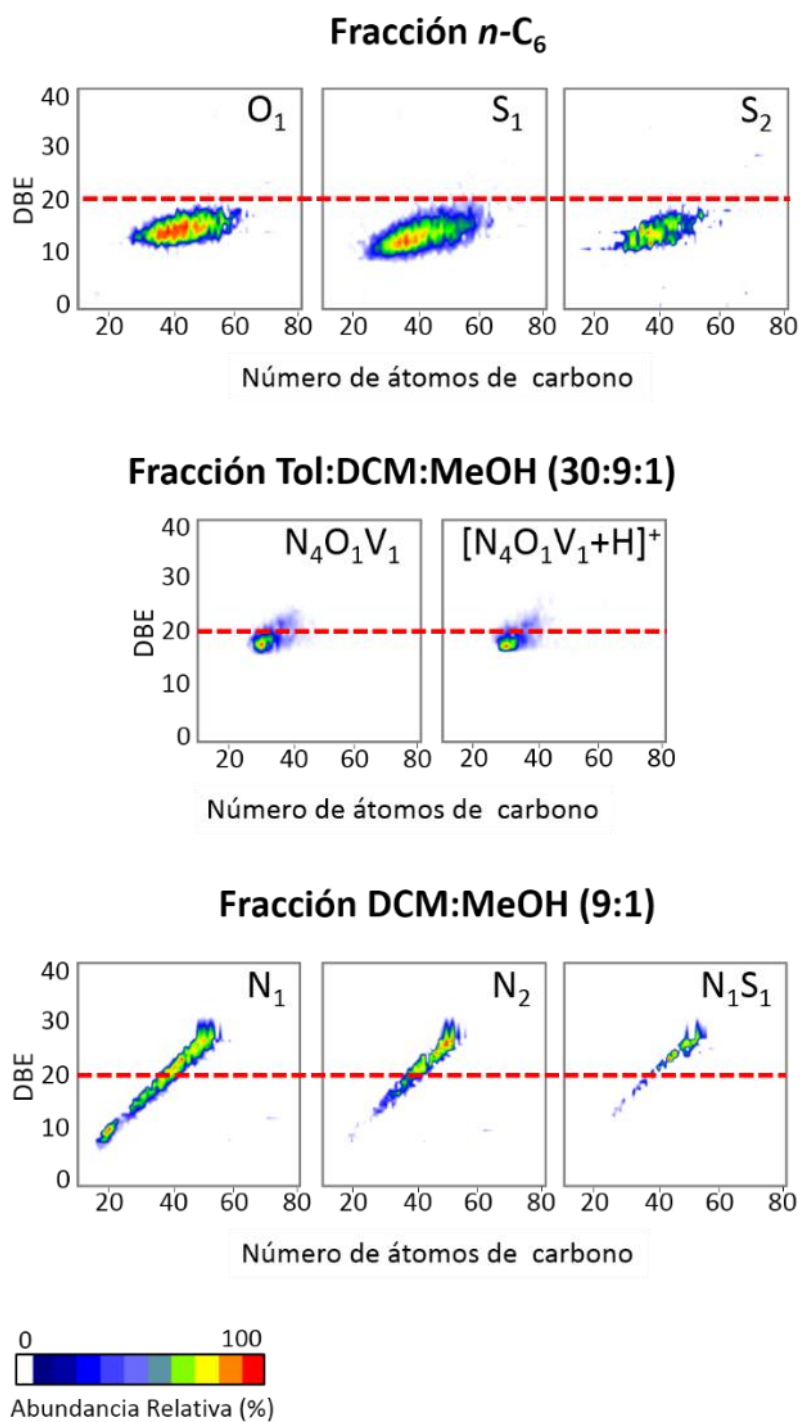


Las distribuciones de pesos moleculares, observadas por LDI FT-ICR, de las fracciones de las resinas I20 presentan las mismas tendencias de los resultados correspondientes de LDI-TOF. Es decir, como la fracción eluída con hexano exhibe una distribución entre $220 < m/z < 1000$. La fracción eluída con Tol:DCM:MeOH (30:9:1) consiste primordialmente en compuestos tipo petroporfirinas de vanadio. Y la fracción eluída con DCM:MeOH es la que presenta

la distribución de pesos moleculares más amplia. Exclusivamente en esta fracción se presenta alta abundancia de una serie de picos ubicados al final de la distribución, distanciados exactamente 24.000000 unidades de masa. Por ejemplo, se detectan los picos: m/z 864.000000 y m/z 1200.000000, que corresponden respectivamente a las composiciones moleculares C_{72} y C_{100} . Estos compuestos se denominan fulerenos, y se ha reportado ampliamente que se producen de manera espontánea, cuando materiales hidrocarbonados de relaciones H/C bajas son irradiados con luz láser de alta potencia. Los espectros a partir de LDI FT-ICR presentan distribuciones con rangos de masa menores a los encontrados por LDI-TOF. Esto sucede porque el espectrómetro FT-ICR utilizado cuenta con una óptica iónica que permita hacer disrupción de clústeres.

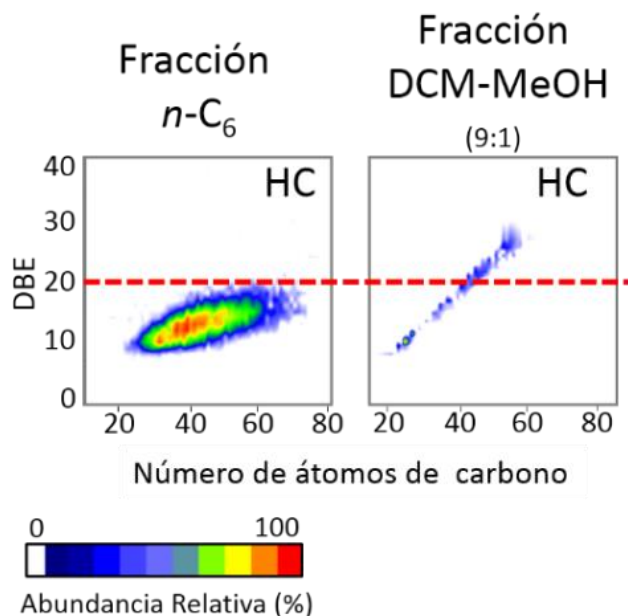
El diagrama de clases de compuestos para las fracciones, permite observar que para hexano se detectan las clases HC, O_1 , S_1 y S_2 , concordando con los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-vis, en los que se encontró una banda en la región de puentes disulfuro. La fracción de Tol:DCM:MeOH (30:9:1) conservo el patrón de una distribución angosta, de la cual se destacan unos picos prominentes asignados a compuestos porfirínicos. Finalmente la composición molecular de la fracción DCM:MeOH (9:1) es única pues es rica en compuestos nitrogenados del tipo N_1 , N_2 , N_2O_1 , N_1O_1 , N_1S_1 .

Figura 35. Diagramas DBE de las fracciones cromatográficas de las resinas I20.



En la figura 35 se puede observar que los petroleomas de las fracciones, en términos de DBE contra número de átomos de carbono, son completamente diferentes. Se comprueba que el hexano promovió la elución de compuestos altamente saturados, con valores de DBE entre 10 y 20, con tamaños moleculares que van desde los 20 hasta los 60 átomos de carbono, con presencia de series homologas extensas. Por otra parte, la fracción Tol:DCM:MeOH (30:9:1) propició la elución selectiva de porfirinas de vanadio, que casualmente no fueron observadas en la muestra original de las resinas. Este resultado confirma que los procesos de fraccionamiento, son indispensables para lograr una caracterización completa de mezclas súper-complejas. Finalmente, la elución con DCM:MeOH (9:1) permite la separación de estructuras aromáticas con contenido mínimo de grupos alquilo. Se observa que el petroleoma de esta fracción está compuesto por la especies químicas que conforman el limite planar, abarcando los rangos $10 < DBE < 30$ y $20 < \#C < 60$.

Figura 36. Diagramas DBE para las fracciones cromatográficas de las resinas I20.

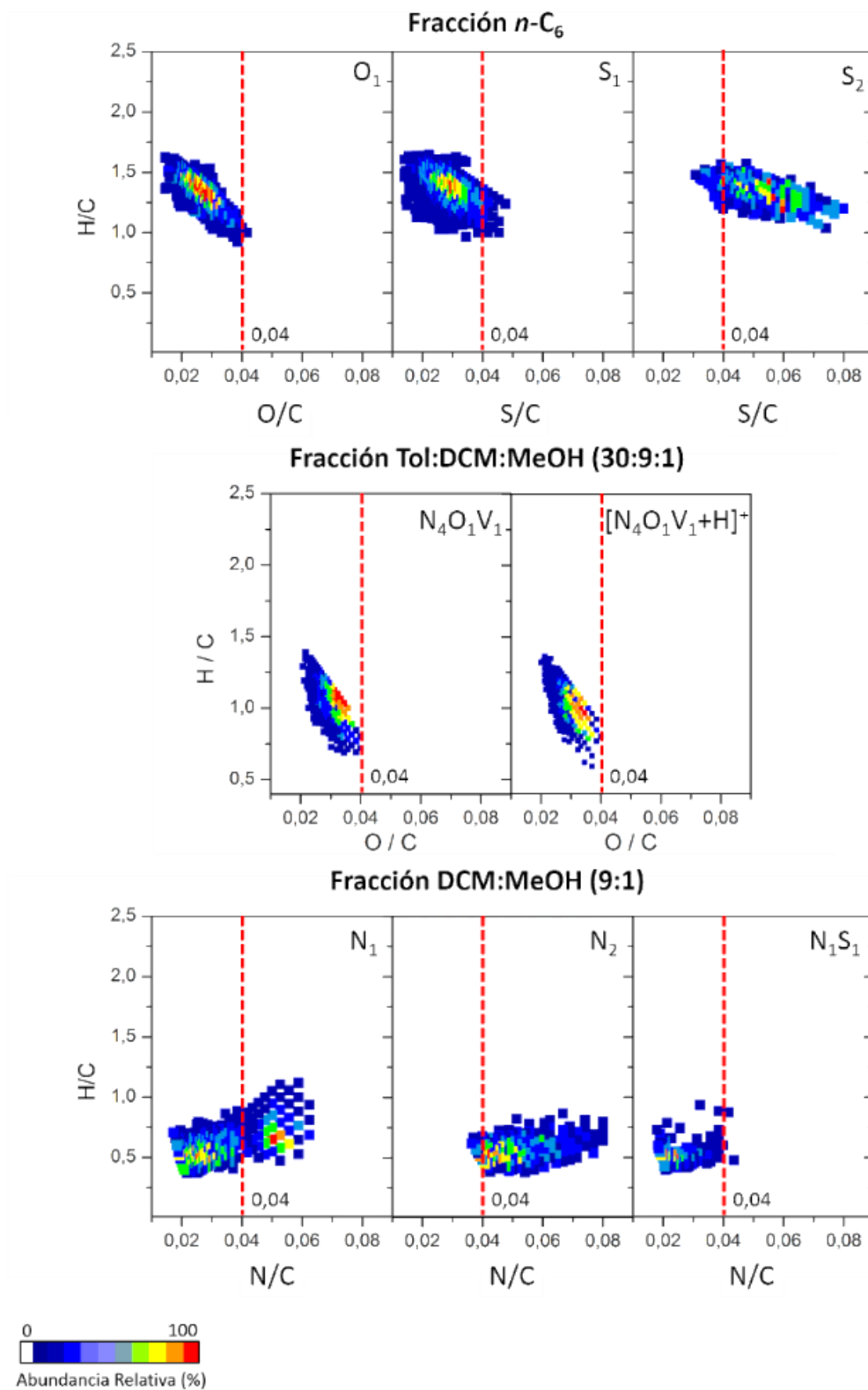


En la figura 36 se comparan los diagramas de DBE contra número de átomos de carbono de la clase HC de las fracciones *n*-hexano y DCM:MeOH (9:1). Es notable la diferencia entre los petroleomas de las fracciones: la fracción de *n*-hexano presenta DBE entre 10 y 20, con tamaños moleculares de 20 hasta 70 átomos de carbono. Por otra parte la fracción de DCM:MeOH (9:1) se sitúa en un rango de DBE de 10 a 30 y tamaños moleculares entre 20 y 60 átomos de carbono.

Es preciso destacar que el fraccionamiento de una mezcla compleja, indudablemente, permite la detección de especies químicas no observables en la muestra sin previa separación. Gracias a la sustracción de compuestos que cuentan con altas eficiencias de ionización, es posible ionizar los analitos difícilmente ionizables, dando lugar a conocer a profundidad la composición de la muestra de partida.¹⁹

En la gráfica 37 se exponen los diagramas de van Krevelen para las clases de compuestos representadas en la figura 36. De manera interesante se observa que el aumento de la polaridad del eluyente produce fracciones que decrecen en su relación H/C. Específicamente, la fracción de *n*-hexano presenta su petroleoma situado alrededor de una relación H/C de 1,5 es decir altamente saturado; mientras que en la fracción de Tol:DCM:MeOH (30:9:1) se encuentra ubicado en una relación H/C de 1 y por último la fracción de DCM:MeOH (9:1) se encuentra situado cercano a H/C a 0,5 lo que equivale a compuestos con alta aromaticidad.

Figura 37. Diagramas van Krevelen de fracciones de resinas I20 (LDI FT-ICR MS).



CONCLUSIONES

Se logró desarrollar una metodología de fraccionamiento de las resinas tipo I, fundamentada en la separación de compuestos mediante interacciones determinadas por su polaridad. Este método permitió la reducción efectiva de la complejidad de la muestra, favoreciendo el estudio de especies no detectables en la muestra original.

Los resultados obtenidos del análisis de las resinas tipo I y sus fracciones cromatográficas mediante espectrometría de masas de alta resolución, permiten determinar que las resinas tipo I, presentan estructuras pequeñas con un gran contenido de heteroátomos y una cantidad considerable de grupos alquilo. Estas características moleculares propician los siguientes fenómenos: la oclusión de las resinas entre la estructura microporosa de los asfaltenos, la posibilidad de establecer interacciones polares entre las resinas y los asfaltenos, y la cualidad de que las resinas actúen como agentes estabilizantes por medio de efectos estéricos.

La espectroscopia UV-vis permite tener una primera aproximación acerca de las características moleculares generales de una muestra compleja. Con esta técnica se logró obtener información de las posibles especies químicas presentes en las fracciones de las resinas tipo I, proporcionando un punto de partida para realizar la elección de las fracciones a analizar a profundidad.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Merdrignac, I.; Espinat, D. Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* **2007**, *62*, 7–32.
- (2) Ancheyta, J.; Trejo, F.; Rana, M. *Asphaltenes*; 2010.
- (3) Klein, G. C.; Angström, A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Use of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes (SARA) Fractionation To Determine Matrix Effects in Crude Oil Analysis by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2006**, *20*, 668–672.
- (4) Demirbas, A. Asphaltene yields from five types of fuels via different methods. **2002**, *43*, 1091–1097.
- (5) Constituents, A. Asphaltene Constituents 11.1. **2006**.
- (6) Sedghi, M.; Goual, L. Role of Resins on Asphaltene Stability †. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 2275–2280.
- (7) Soorghali, F.; Zolghadr, A.; Ayatollahi, S. Effect of Resins on Asphaltene Deposition and the Changes of Surface Properties at Different Pressures: A Microstructure Study. *Energy & Fuels* **2014**, *28*, 2415–2421.
- (8) Andersen, S. I.; Speight, J. G. Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum. *Pet. Sci. Technol.* **2001**, *19*, 1–34.
- (9) Carnahan, N. F.; Salager, J.; Antón, R.; Dávila, A. Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils. *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 309–314.
- (10) Spiecker, P. M.; Gawrys, K. L.; Trail, C. B.; Kilpatrick, P. K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2003**, *220*, 9–27.
- (11) Goual, L.; Firoozabadi, A. Effect of Resins and DBSA on Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids. *AIChE J.* **2004**, *50*, 470–479.

- (12) Murgich, J.; Strausz, O. P. Molecular mechanics of aggregates of asphaltenes and resins of the athabasca oil. *Pet. Sci. Technol.* **2001**, *19*, 231–243.
- (13) Buenrostro-Gonzalez, E.; Groenzin, H.; Lira-Galeana, C.; Mullins, O. C. The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes. *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 972–978.
- (14) Speight, J. G. Petroleum Asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil Gas Sci. Technol.* **2004**, *59*, 467–477.
- (15) Rogel, E.; León, O.; Contreras, E.; Carbognani, L.; Torres, G.; Espidel, J.; Zambrano, A. Assessment of Asphaltene Stability in Crude Oils Using Conventional Techniques. *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 1583–1590.
- (16) Murgich, J. Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins. *Pet. Sci. Technol.* **2002**, *20*, 983–997.
- (17) Castro, L. V.; Vazquez, F. Fractionation and Characterization of Mexican Crude Oils. *Energy & Fuels* **2009**, *23*, 1603–1609.
- (18) Murgich, J.; Aray, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, 68–76.
- (19) Cho, Y.; Na, J.; Nho, N.; Kim, S.; Kim, S. Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionization. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 2558–2565.
- (20) Pantoja, P. A.; López-Gejo, J.; Le Roux, G. A. C.; Quina, F. H.; Nascimento, C. A. O. Prediction of Crude Oil Properties and Chemical Composition by Means of Steady-State and Time-Resolved Fluorescence. *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 3598–3604.
- (21) Porter, D. J.; Mayer, P. M.; Fingas, M. Analysis of Petroleum Resins Using Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 987–994.

- (22) Grin'ko, a. a.; Golovko, a. K. Fractionation of resins and asphaltenes and investigation of their composition and structure using heavy oil from the Usa field as an example. *Pet. Chem.* **2011**, *51*, 192–202.
- (23) Herber A. Laitinen, W. E. H. *Análisis químico: texto avanzado y de referencia*; Reverté, 1982.
- (24) Fan, T.; Buckley, J. S. Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils. **2002**, *47*, 1571–1575.
- (25) Becker, J. S.; Dietze, H.-J. Inorganic trace analysis by mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **1998**, *53*, 1475–1506.
- (26) Akinlua, a.; Torto, N.; Ajayi, T. R. Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fuel* **2008**, *87*, 1469–1477.
- (27) Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: the next grand challenge for chemical analysis. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 53–59.
- (28) Chiaberge, S.; Fiorani, T.; Savoini, A.; Bionda, A.; Ramello, S.; Pastori, M.; Cesti, P. Classification of crude oil samples through statistical analysis of APPI FTICR mass spectra. *Fuel Process. Technol.* **2013**, *106*, 181–185.
- (29) Hughey, C. a; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Resolution of 11 000 Compositionally Distinct Components in a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Crude Oil. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 4145–4149.
- (30) Hortal, A. R.; Hurtado, P.; Martínez-Haya, B.; Mullins, O. C. Molecular-Weight Distributions of Coal and Petroleum Asphaltenes from Laser Desorption/Ionization Experiments. *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 2863–2868.
- (31) Hoffmann, E. de.; Stroobant, V. *Mass spectrometry: principles and applications.*, 3rd ed.; 2007; p 502.
- (32) Gross., J. H. *Electrospray Ionization, en Mass Spectrometry*, 2nd ed.; Springer, Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; p 754.

- (33) Rodgers, R.; Marshall, A. Petroleomics: Advanced characterization of petroleum-derived materials by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS). *Asph. Heavy Oils, Pet.* **2007**, 63–93.
- (34) Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. Speciation of nitrogen containing aromatics by atmospheric pressure photoionization or electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, 18, 1265–1273.
- (35) McKenna, A. M.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Heavy Petroleum Composition. 4. Asphaltene Compositional Space. *Energy & Fuels* **2013**, 27, 1257–1267.
- (36) Podgorski, D. C.; Corilo, Y. E.; Nyadong, L.; Lobodin, V. V.; Bythell, B. J.; Robbins, W. K.; McKenna, A. M.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed. *Energy & Fuels* **2013**, 27, 1268–1276.
- (37) Hughey, C. a; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Qian, K.; Robbins, W. K. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Org. Geochem.* **2002**, 33, 743–759.
- (38) Hughey, C. A.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Elemental Composition Analysis of Processed and Unprocessed Diesel Fuel by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 1186–1193.
- (39) Gaskell, S. J. SPECIAL FEATURE : Electrospray : Principles and Practice. **1997**, 32, 677–688.
- (40) Zenobi, R.; Knochenmuss, R. Ion formation in MALDI Mass Spectrometry. **1999**, 337–366.
- (41) Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Couch, S. R. Fundamentos de Química Analítica. In *Fundamentos de Química Analítica*; 2005; p 374.
- (42) Fish, R. H.; Komlenic, J. J.; Wines, B. K. Characterization and comparison of vanadyl and nickel compounds in heavy crude petroleums and asphaltenes

by reverse-phase and size-exclusion liquid chromatography/graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2452–2460.

- (43) Zhao, X.; Liu, Y.; Xu, C.; Yan, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Zhao, S.; Chung, K.; Gray, M. R.; Shi, Q. Separation and Characterization of Vanadyl Porphyrins in Venezuela Orinoco Heavy Crude Oil. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 2874–2882.
- (44) Yoon, S.; Bhatt, S. D.; Lee, W.; Lee, H. Y.; Jeong, S. Y.; Baeg, J.-O.; Lee, C. W. Separation and characterization of bitumen from Athabasca oil sand. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*, 64–71.
- (45) McLean, J.; Kilpatrick, P. Comparison of precipitation and extrography in the fractionation of crude oil residua. *Energy & fuels* **1997**, *53*, 570–585.
- (46) González, G.; Sousa, M.; Lucas, E. Asphaltenes precipitation from crude oil and hydrocarbon media. *Energy & fuels* **2006**, *13*, 2544–2551.
- (47) Buckley, J. S. Asphaltene Deposition. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 4086–4090.
- (48) Chirinos, J.; Oropeza, D.; González, J.; Ranaudo, M.; Russo, R. E. Determination of Vanadium/Nickel Proportionality in the Asphaltene Fraction of Crude Oil Using Thin-Layer Chromatography with Femtosecond Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 2431–2436.
- (49) Michael, G.; Al-Siri, M.; Khan, Z. H.; Ali, F. a. Differences in Average Chemical Structures of Asphaltene Fractions Separated from Feed and Product Oils of a Mild Thermal Processing Reaction. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 1598–1605.
- (50) Determination, S. *Structure Determination of Organic Compounds*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009.
- (51) Prado, G. H. C.; de Klerk, A. Halogenation of Oilsands Bitumen, Maltenes, and Asphaltenes. *Energy & Fuels* **2014**, *28*, 4458–4468.
- (52) Yang, X.; Hamza, H.; Czarnecki, J. Investigation of subfractions of Athabasca asphaltenes and their role in emulsion stability. *Energy and Fuels* **2004**, *18*, 770–777.

- (53) Xu, H.; Que, G.; Yu, D.; Lu, J. R. Characterization of Petroporphyrins Using Ultraviolet - Visible Spectroscopy and Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. **2005**, 517–524.
- (54) Adesanwo, T.; Gupta, R.; Klerk, A. De. Characterization and Refining Pathways of Straight-Run Heavy Naphtha and Distillate from the Solvent Extraction of Lignite. **2014**.
- (55) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spectrometric Identification of organic compounds*; 2005; p 550.
- (56) Rizzi, A.; Cosmina, P. Laser desorption/ionization techniques in the characterization of high molecular weight oil fractions. Part 1: asphaltenes. *J. mass ...* **2006**, 1232–1241.
- (57) Wu, Z.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Two- and three-dimensional van krevelen diagrams: a graphical analysis complementary to the kendrick mass plot for sorting elemental compositions of complex organic mixtures based on ultrahigh-resolution broadband fourier transform ion cyclotron resonance. *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2511–2516.
- (58) Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. In *Energy and Fuels*; 2011; Vol. 25, pp 3125–3134.
- (59) Rueda, W. D. Estudio por espectrometría de masas con electronebulización (ESI-MS) de la distribución de ácidos mono carboxílicos producto de la reacción de oxidación de asfaltenos colombianos catalizada por iones rutenio (RICO)., 2014, p 89.
- (60) Garcia, J. a; Sanchez, J. a; Guzman, M. a. Esteranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. *Rev. la Soc. Quim. Mex.* **1999**, 43, 1–6.
- (61) Stashenko, Elena E., J. R. M. La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas como herramienta de alta selectividad para caracterizar fósiles químicos en el petróleo. *Sci. Chromatogr.* **2012**, 4, 44–57.

BIBLIOGRAFÍA

ADESANWO, T.; GUPTA, R.; KLERK, A. De. Characterization and Refining Pathways of Straight-Run Heavy Naphtha and Distillate from the Solvent Extraction of Lignite. 2014.

AKINLUA, a.; TORTO, N.; AJAYI, T. R. Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Fuel* 2008, 87, 1469–1477.

ANCHEYTA, J.; Trejo, F.; Rana, M. *Asphaltenes*; 2010.

ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum. *Pet. Sci. Technol.* 2001, 19, 1–34.

BECKER, J. S.; DIETZE, H.-J. Inorganic trace analysis by mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectroscopy.* 1998, 53, 1475–1506.

BUCKLEY, J. S. Asphaltene Deposition. *Energy & Fuels* 2012, 26, 4086–4090.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; GROENZIN, H.; LIRA-GALEANA, C.; MULLINS, O. C. The Overriding Chemical Principles that Define Asphaltenes. *Energy & Fuels* 2001, 15, 972–978.

CARNAHAN, N. F.; SALAGER, J.; ANTÓN, R.; DÁVILA, A. Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils. *Energy & Fuels* 1999, 13, 309–314.

CASTRO, L. V.; VAZQUEZ, F. Fractionation and Characterization of Mexican Crude Oils. *Energy & Fuels* 2009, 23, 1603–1609.

CHIABERGE, S.; FIORANI, T.; SAVOINI, A.; BIONDA, A.; RAMELLO, S.; PASTORI, M.; CESTI, P. Classification of crude oil samples through statistical analysis of APPI FTICR mass spectra. *Fuel Process. Technol.* 2013, 106, 181–185.

CHIRINOS, J.; OROPEZA, D.; GONZÁLEZ, J.; RANAUDO, M.; RUSSO, R. E. Determination of Vanadium/Nickel Proportionality in the Asphaltene Fraction of Crude Oil Using Thin-Layer Chromatography with Femtosecond Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 2013, 27, 2431–2436.

CHO, Y.; NA, J.; NHO, N.; KIM, S.; KIM, S. Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionization. *Energy & Fuels* 2012, 26, 2558–2565.

CONSTITUENTS, A. Asphaltene Constituents 11.1. 2006.

DEMIRBAS, A. Asphaltene yields from five types of fuels via different methods. 2002, 43, 1091–1097.

DETERMINATION, S. Structure Determination of Organic Compounds; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009.

FAN, T.; BUCKLEY, J. S. Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils. 2002, 47, 1571–1575.

FISH, R. H.; KOMLENIC, J. J.; WINES, B. K. Characterization and comparison of vanadyl and nickel compounds in heavy crude petroleums and asphaltenes by reverse-phase and size-exclusion liquid chromatography/graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* 1984, 56, 2452–2460.

GARCÍA, J. a; SÁNCHEZ, J. a; GUZMÁN, M. a. Estéranos y terpanos como marcadores biológicos en la prospección petrolera. *Rev. la Soc. Quim. Mex.* 1999, 43, 1–6.

GASKELL, S. J. Special Feature : Electrospray : Principles and Practice. 1997, 32, 677–688.

GONZÁLEZ, G.; SOUSA, M.; LUCAS, E. Asphaltenes precipitation from crude oil and hydrocarbon media. *Energy & fuels* 2006, 13, 2544–2551.

GOUAL, L.; FIROOZABADI, A. Effect of Resins and DBSA on Asphaltene Precipitation from Petroleum Fluids. *AIChE J.* 2004, 50, 470–479.

GRAY, M. R.; TYKWINSKI, R. R.; STRYKER, J. M.; TAN, X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. In *Energy and Fuels*; 2011; Vol. 25, pp 3125–3134.

GRIN'KO, a. a.; GOLOVKO, a. K. Fractionation of resins and asphaltenes and investigation of their composition and structure using heavy oil from the Use field as an example. *Pet. Chem.* 2011, 51, 192–202.

GROSS., J. H. *Electrospray Ionization, en Mass Spectrometry*, 2nd ed.; Springer, Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; p 754.

HERBER A. LAITINEN, W. E. H. *Análisis químico : texto avanzado y de referencia*; Reverté, 1982.

HORTAL, A. R.; HURTADO, P.; MARTÍNEZ-HAYA, B.; Mullins, O. C. Molecular-Weight Distributions of Coal and Petroleum Asphaltenes from Laser Desorption/Ionization Experiments. *Energy & Fuels* 2007, 21, 2863–2868.

HUGHEY, C. A.; HENDRICKSON, C. L.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Elemental Composition Analysis of Processed and Unprocessed Diesel Fuel by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 2001, 15, 1186–1193.

HUGHEY, C. a; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Resolution of 11 000 Compositionally Distinct Components in a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Crude Oil. *Anal. Chem.* 2002, 74, 4145–4149.

HUGHEY, C. a; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; QIAN, K.; ROBBINS, W. K. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Org. Geochem.* 2002, 33, 743–759.

KLEIN, G. C.; ANGSTRÖM, A.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Use of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes (SARA) Fractionation To Determine Matrix Effects in Crude Oil Analysis by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 2006, 20, 668–672.

MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: the next grand challenge for chemical analysis. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 53–59.

MCKENNA, A. M.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Heavy Petroleum Composition. 4. Asphaltene Compositional Space. *Energy & Fuels* 2013, 27, 1257–1267.

MCLEAN, J.; KILPATRICK, P. Comparison of precipitation and extrography in the fractionation of crude oil residua. *Energy & fuels* 1997, 53, 570–585.

MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D. Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art. *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP* 2007, 62, 7–32.

MICHAEL, G.; AL-SIRI, M.; KHAN, Z. H.; ALI, F. a. Differences in Average Chemical Structures of Asphaltene Fractions Separated from Feed and Product Oils of a Mild Thermal Processing Reaction. *Energy & Fuels* 2005, 19, 1598–1605.

MURGICH, J. Intermolecular Forces in Aggregates of Asphaltenes and Resins. *Pet. Sci. Technol.* 2002, 20, 983–997.

MURGICH, J.; ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. *Energy & Fuels* 1996, 10, 68–76.

MURGICH, J.; STRAUZ, O. P. Molecular mechanics of aggregates of asphaltenes and resins of the Athabasca oil. *Pet. Sci. Technol.* 2001, 19, 231–243.

OFFMANN, E. de. STROOBANT, V. *Mass spectrometry: principles and applications.*, 3rd ed.; 2007; p 502.

PANTOJA, P. A.; LÓPEZ-GEJO, J.; LE ROUX, G. A. C.; QUINA, F. H.; Nascimento, C. A. O. Prediction of Crude Oil Properties and Chemical Composition by Means of Steady-State and Time-Resolved Fluorescence. *Energy & Fuels* 2011, 25, 3598–3604.

PODGORSKI, D. C.; CORILO, Y. E.; NYADONG, L.; LOBODIN, V. V.; BYTHELL, B. J.; ROBBINS, W. K.; MCKENNA, A. M.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed. *Energy & Fuels* 2013, 27, 1268–1276.

PORTER, D. J.; MAYER, P. M.; FINGAS, M. Analysis of Petroleum Resins Using Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 2004, 18, 987–994.

PRADO, G. H. C.; de KLERK, A. Halogenation of Oilsands Bitumen, Maltenes, and Asphaltenes. *Energy & Fuels* 2014, 28, 4458–4468.

PURCELL, J. M.; RODGERS, R. P.; HENDRICKSON, C. L.; MARSHALL, A. G. Speciation of nitrogen containing aromatics by atmospheric pressure photoionization or electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2007, 18, 1265–1273.

RIZZI, A.; COSMINA, P. Laser desorption/ionization techniques in the characterization of high molecular weight oil fractions. Part 1: asphaltenes. *J. mass* 2006, 1232–1241.

RODGERS, R.; MARSHALL, A. Petroleomics: Advanced characterization of petroleum-derived materials by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS). *Asph. Heavy Oils, Pet.* 2007, 63–93.

ROGEL, E.; LEÓN, O.; CONTRERAS, E.; CARBOGNANI, L.; Torres, G.; Espidel, J.; Zambrano, A. Assessment of Asphaltene Stability in Crude Oils Using Conventional Techniques. *Energy & Fuels* 2003, 17, 1583–1590.

RUEDA, W. D. Estudio por espectrometría de masas con electronebulización (ESI-MS) de la distribución de ácidos mono carboxílicos producto de la reacción de oxidación de asfaltenos colombianos catalizada por iones rutenio (RICO)., 2014, p 89.

SEDGHI, M.; GOUAL, L. Role of Resins on Asphaltene Stability †. *Energy & Fuels* 2010, 24, 2275–2280.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Spectrometric identification of organic compounds; 2005; p 550.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; COUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. In *Fundamentos de Química Analítica*; 2005; p 374.

SOORGHALI, F.; ZOLGHADR, A.; AYATOLLAHI, S. Effect of Resins on Asphaltene Deposition and the Changes of Surface Properties at Different Pressures: A Microstructure Study. *Energy & Fuels* 2014, 28, 2415–2421.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil Gas Sci. Technol.* 2004, 59, 467–477.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2003, 220, 9–27.

STASHENKO, Elena E., J. R. M. La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas como herramienta de alta selectividad para caracterizar fósiles químicos en el petróleo. *Sci. Chromatogr.* 2012, 4, 44–57.

WU, Z.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Two- and three-dimensional van krevelen diagrams: a graphical analysis complementary to the kendrick mass plot for sorting elemental compositions of complex organic mixtures based on ultrahigh-resolution broadband fourier transform ion cyclotron resonance. *Anal. Chem.* 2004, 76, 2511–2516.

XU, H.; QUE, G.; YU, D.; LU, J. R. Characterization of Petroporphyrins Using Ultraviolet - Visible Spectroscopy and Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. 2005, 517–524.

YANG, X.; HAMZA, H.; CZARNECKI, J. Investigation of subfractions of Athabasca asphaltenes and their role in emulsion stability. *Energy and Fuels* 2004, 18, 770–777.

YOON, S.; BHATT, S. D.; LEE, W.; LEE, H. Y.; JEONG, S. Y.; BAEG, J.-O.; Lee, C. W. Separation and characterization of bitumen from Athabasca oil sand. *Korean J. Chem. Eng.* 2009, 26, 64–71.

ZENOBI, R.; KNOCHENMUSS, R. Ion formation in MALDI mass spectrometry. 1999, 337–366.

ZHAO, X.; LIU, Y.; XU, C.; YAN, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Q.; ZHAO, S.; CHUNG, K.; GRAY, M. R.; SHI, Q. Separation and Characterization of Vanadyl Porphyrins in Venezuela Orinoco Heavy Crude Oil. *Energy & Fuels* 2013, 27, 2874–2882.