

DETERMINACIÓN DEL NÚMERO TOTAL DE ÁCIDO Y CARACTERIZACIÓN  
DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS PRESENTES EN CORTES DE DESTILADO DE  
PETRÓLEO COLOMBIANO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON  
IONIZACIÓN POR ELECTRONEBULIZACIÓN.

JEFERSON AUGUSTO VALENCIA DÁVILA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2012

DETERMINACIÓN DEL NÚMERO TOTAL DE ÁCIDO Y CARACTERIZACIÓN  
DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS PRESENTES EN CORTES DE DESTILADO DE  
PETRÓLEO COLOMBIANO POR ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON  
IONIZACIÓN POR ELECTRONEBULIZACIÓN.

JEFERSON AUGUSTO VALENCIA DÁVILA

Tesis para optar el título de:

QUÍMICO

Directora  
Marianny Yajaira Combariza.  
PhD, Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FALCULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2012

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a la Universidad Industrial de Santander y a la escuela de Química por su constante promoción y apoyo a los proyectos de investigación. Agradezco al Instituto Colombiano del Petróleo por su apoyo económico y de manera especial al Doctor Alexander Guzmán por sus recomendaciones y seguimiento durante la realización de este proyecto.

A mis Directores, la Doctora Marianny Yajaira y el Doctor Cristian Blanco por su acompañamiento y apoyo en cada una de las etapas de este proceso; sus ideas, aportes y recomendaciones fueron determinantes en la finalización de mi proyecto. Les agradezco su compromiso con la investigación y el desarrollo del país.

A Jesucristo por creer en mi talento,  
A mis Padres y a todos aquellos que persiguen sus sueños  
en las dificultades.

## CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	18
<b>1. MARCO TEÓRICO</b> .....	20
1.1 ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN EL PETRÓLEO.....	20
1.2 Métodos de extracción .....	24
1.3 Corrosión nafténica en la industria petrolera.....	25
1.3.1 Concentración de los ácidos.....	27
1.3.1.1 Número total de ácido (TAN) <sup>3,11,15</sup> .....	27
1.3.1.2 Titulación potenciométrica ASTM D664 .....	28
<b>2 ESTADO DEL ARTE</b> .....	30
2.1 PROPIEDADES Y USOS DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS .....	30
2.2 Toxicidad.....	30
2.3 Biodegradación .....	31
2.4 Análisis de los ácidos nafténicos <sup>8</sup> .....	32
2.4.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.4.2 Cromatografía de gases (GC) .....	32
2.4.3 Cromatografía líquida (HPLC) .....	33
2.5 Caracterización de los ácidos nafténicos por espectrometría de masas.....	33
2.5.1 Ionización por impacto de electrones (EI-MS) .....	34
2.5.2 Ionización por bombardeo con átomos acelerados (FAB-MS) <sup>8,12</sup> .....	35
2.5.3 Ionización química (CI-MS) <sup>14, 29</sup> .....	37
2.5.4 Ionización con iones secundarios producidos por una matriz líquida (LSI-MS o FIAB-MS) .....	40
2.5.5 Ionización química a presión atmosférica (APCI) .....	41
2.5.6 Fotoionización a presión atmosférica (APPI-MS) .....	43
2.5.7 Ionización por electronebulización (ESI-MS) .....	46
<b>3 IONIZACIÓN POR ELECTRONEBULIZACIÓN Y TRAMPA IÓNICA (3D)</b> 53	
3.1 MECANISMO DE IONIZACIÓN POR ELECTRONEBULIZACIÓN (ESI) 53	
3.1.1 Modelo de la carga residual (propuesto por Dole et al.) <sup>39</sup> .....	54
3.1.2 Modelo de evaporación (propuesto por Iribarne y Thomson) <sup>39</sup> .....	55
3.2 Funcionamiento de la trampa iónica .....	56

<b>4</b>	<b>METODOLOGÍA</b> .....	62
4.1	ETAPA PRELIMINAR.....	63
4.1.1	Preparación de las muestras.....	64
4.1.2	Optimización de las condiciones experimentales .....	64
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS .....	65
4.3	Determinación del número total de ácido .....	67
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	68
5.1	CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS.....	68
5.2	INFLUENCIA DE LOS SISTEMAS DE SOLVENTE SOBRE LA CORRIENTE IÓNICA TOTAL.....	76
5.3	INFLUENCIA DE LOS VOLTAJES EN EL PROCESO DE IONIZACIÓN 80	
5.4	ANÁLISIS DE DESTILADOS LIVIANOS.....	82
5.5	ANÁLISIS DE DESTILADOS PESADOS .....	92
5.6	CÁLCULO DEL NÚMERO TOTAL DE ÁCIDO.....	105
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	116
<b>7</b>	<b>DIVULGACIÓN DE RESULTADOS</b> .....	118
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	119
	<b>ANEXOS</b> .....	125

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los ácidos nafténicos por la deficiencia de hidrógeno (Z). .....	21
Tabla 2 <sup>29</sup> . Correlación de la serie de masas Z* con la deficiencia hidrógeno (Z) de los ácidos nafténicos (serie O <sub>2</sub> ). .....	43
Tabla 3. Muestra comercial de ácidos nafténicos y cortes de destilado. ....	63
Tabla 4. Condiciones experimentales de funcionamiento para el espectrómetro de masas Amazon X.....	65
Tabla 5. Caracterización de ácidos nafténicos con Z=0 en la muestra comercial. ....	70
Tabla 6. Abundancia de los ácidos nafténicos alifáticos en los tres sistemas de solvente, para la muestra comercial. ....	78
Tabla 7. Polaridad de los solventes empleados en la preparación de la muestra comercial. ....	79
Tabla 8. Caracterización de las señales más abundantes en el espectro de masas del ACPM pesado. ....	99
Tabla 9. Corriente iónica total para la construcción de la curva de calibración. ....	107
Tabla 10. Ecuaciones para calcular la pendiente, el intercepto y el centro de gravedad en una regresión lineal ponderada.....	109
Tabla 11. Sumatorias para la determinación de la pendiente, el intercepto y el centro de gravedad . ....	109
Tabla 12. Número total de ácido para las muestras de nafta pesada y Diesel-Keroseno CrLCT. ....	113

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Composición porcentual aproximada del crudo. <sup>38</sup> .....	20
Figura 2. Estructuras químicas de los ácidos nafténicos. ....	23
Figura 3. Titulación potenciométrica de un combustible. La línea vertical indica el punto de inflexión de la curva <sup>18</sup> .....	28
Figura 4. Derivación de los ácidos nafténicos a sus ésteres por una reacción de silylación <sup>27</sup> .....	35
Figura 5. Espectro en modo ion negativo (FAB) de una mezcla comercial de ácidos nafténicos (Fluka) <sup>15</sup> .....	36
Figura 6. Espectro de masas (FAB) de una fracción de ácidos nafténicos obtenidos de un crudo Maya <sup>15</sup> .....	37
Figura 7. Ionización química en modo ion positivo con i-C <sub>4</sub> de una muestra comercial norteamericana de ácidos nafténicos conocida como TCI. El análisis se realizó empleando un analizador de masas cuadrupolar tandem <sup>29</sup> .....	39
Figura 8. Espectro en modo ion negativo de una muestra comercial de ácidos nafténicos (TCI). La fuente de ionización (LSI) se acopló con un espectrómetro de masas de sector magnético con geometría inversa <sup>29</sup> .....	40
Figura 9. Espectro de masas en modo ion negativo de una muestra comercial de ácidos nafténicos (TCI). La fuente de ionización se acopló con un cuadrupolo como espectrómetro de masas. <sup>29</sup> .....	42
Figura 10. Análisis de una muestra de agua de desecho de una refinería (Ft. McMurray Alberta, Canadá), utilizando ESI y APPI como fuentes de ionización, acopladas a un espectrómetro de masas ion ciclotrón con transformada de Fourier (12T FT-ICR) <sup>30</sup> .....	44
Figura 11. Compuestos de la serie O <sub>2</sub> analizados por ESI y APPI en modo ion negativo. El equivalente de doble enlace fue calculado utilizando los iones en forma neutra (numero entero de DBE) <sup>30</sup> .....	45
Figura 12. Diversidad de especies ionizadas por APPI y ESI en modo ion negativo y positivo. Las barras de color azul y naranja que se encuentran en O <sub>x</sub> representan el porcentaje de abundancia total solo de los ácidos nafténicos clasificados en la serie O <sub>2</sub> <sup>30</sup> .....	46
Figura 13. Compuestos ionizados por electronebulización en modo ión negativo. ....	47

Figura 14. Compuestos ionizados por electronebulización en modo ion positivo .....	48
Figura 15. Representación del defecto de masa Kendrick para la visualización del tipo y cantidad de familias presentes de los ácidos nafténicos, así como el rango de masa nominal de todo el conjunto de la mezcla <sup>30</sup> .....	51
Figura 16. Variación de la relación de los voltajes de cono /extracción para controlar la formación de agregados de los ácidos nafténicos en un destilado de petróleo. Los espectros fueron adquiridos utilizando un espectrómetro de masas tándem cuadrupolo <sup>31</sup> .....	52
Figura 17. Etapas del proceso de ionización por electronebulización.....	54
Figura 18. Fisión o partición de una gota por emisión de un jet, propuesta por Davis, Gómez y Tang. <sup>37</sup> .....	54
Figura 19. Modelo de la carga residual para la producción de iones en fase gaseosa. ....	55
Figura 20. Formación de iones en fase gaseosa por el modelo de evaporación. ....	56
Figura 21. Trampa de iones tridimensional con dos electrodos hiperbólicos en los extremos y un electrodo en forma de anillo en la mitad a una distancia precisa <sup>40,41</sup> . ....	57
Figura 22. Diagrama de estabilidad para la trampa iónica cuadrupolar <sup>40</sup> . ....	59
Figura 23. Análisis de masa por escaneo del Voltaje RF. A medida que se incrementa el valor RF Los iones saldrán de la trampa por los agujeros del electrodo hiperbólico y serán detectados. La esfera de color rojo corresponde al ion con mayor relación $m/z$ <sup>41</sup> . ....	60
Figura 24. Funcionamiento de la trampa iónica con relación a los voltajes AC y RF de los electrodos <sup>41</sup> . ....	60
Figura 25. Diagrama general de la metodología experimental para la determinación del TAN y caracterización de los ácidos en cortes de destilado de petróleo colombiano.....	62
Figura 26. Clasificación de los ácidos nafténicos de acuerdo con la deficiencia de hidrógeno, todas las señales detectadas tienen masa impar, los picos del <sup>13</sup> C fueron excluidos del análisis.....	67
Figura 27. Espectro de masas en modo ion negativo de la muestra comercial de ácidos nafténicos. Concentración 111ppm. Solvente Acetonitrilo/agua.....	68

Figura 28. Espectro de masas de la muestra comercial en un rango de 150-320 m/z. ....	69
Figura 29. Fragmentación de un ácido nafténico alifático con masa nominal igual a 214. ....	71
Figura 30. Representación tridimensional de la deficiencia de hidrógeno, el número de átomos de carbono y la abundancia relativa de los ácidos nafténicos de la muestra comercial. ....	72
Figura 31. Representación del defecto de masa Kendrick para los ácidos nafténicos presentes en la muestra comercial. ....	73
Figura 32. Número de átomos de carbono vs equivalente de doble enlace calculado para los iones ácidos deprotonados. ....	74
Figura 33. Espectro de masas de la muestra comercial con las señales clasificadas por la deficiencia de hidrógeno. ....	75
Figura 34. Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra comercial. ....	75
Figura 35. Muestra comercial en diferentes sistemas de solvente. <b>A.</b> Acetonitrilo/agua <b>B.</b> Metanol/Acetonitrilo <b>C.</b> Tolueno/metanol. Flujo de Muestra 6µL/min. ....	77
Figura 36. Monitoreo de los iones con mayor abundancia en tres sistemas de solventes diferentes para la muestra comercial. ....	78
Figura 37. Muestra comercial. Variación de voltajes para los tres sistemas de solventes A. acetonitrilo/agua, B. Metanol/acetonitrilo, C. Tolueno/metanol. ....	81
Figura 38. Destilados de petróleo con un número de ácido menor a 1.0 mgKOH/g. A) Keroseno, B) Nafta Pesada, C) Nafta Pesada*, D) Nafta liviana. ....	82
Figura 39. Espectro de masas en modo ion negativo de la nafta liviana 230-360Da. ....	83
Figura 40. Composición porcentual de ácidos nafténicos en la nafta liviana ....	84
Figura 41. Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra nafta liviana. ....	85
Figura 42. Espectro de masas en modo ion negativo de la nafta pesada entre 220-330Da. ....	86
Figura 43. Composición porcentual de ácidos nafténicos en la nafta pesada*. ....	86

Figura 44. Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de nafta pesada* .	87
Figura 45. Espectro de masas de la nafta pesada entre 210-345Da.	88
Figura 46. Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra de nafta pesada.	89
Figura 47. Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de nafta pesada.	89
Figura 48. Espectro de masas en modo ion negativo del Keroseno entre 160-340Da.	90
Figura 49. Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra de Keroseno.	91
Figura 50. Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de Keroseno.	91
Figura 51. Destilados de petróleo con un número de ácido mayor a 1.0 mgKOH/g. <b>A)</b> ACPM liviano, <b>B)</b> Diesel-keroseno, <b>C)</b> Gasóleo de vacío (VGO), <b>D)</b> ACPM Pesado.	92
Figura 52. Espectro de masas en modo ion negativo del ACPM liviano entre 200-350Da.	93
Figura 53. Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra de ACPM liviano.	94
Figura 54. Espectro de masas reconstruido para cada una de las familias de ácidos nafténicos en la muestra de ACPM liviano.	94
Figura 55. Espectro de masas en modo ion negativo de la muestra de Diesel-keroseno entre 150-600 Da.	95
Figura 56. Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra de Diesel-keroseno.	96
Figura 57. Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de Diesel-Keroseno.	96
Figura 58. Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra de gasóleo.	97
Figura 59. Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de Gasóleo de vacío.	98

Figura 60. Espectro de masas en modo ion negativo de la muestra de ACPM pesado [1 ppm] entre 230 y 330 m/z.....	99
Figura 61. La formación de agregados depende de la concentración. ACPM pesado a diferentes concentraciones y condiciones experimentales.....	101
Figura 62. Fragmentación de los ácidos agregados en la muestra de ACPM Pesado [100 ppm].....	102
Figura 63. Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra ACPM pesado .....	103
Figura 64. Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de ACPM pesado. ....	104
Figura 65. Curva de calibración para la determinación del número total de ácido. ....	110
Figura 66. Gráfica de residuales regulares. A. Regresión lineal ponderada. B. Regresión lineal simple.....	112
Figura 67. Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la nafta pesada Cr LCT.....	114
Figura 68. Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en el Diesel- keroseno Cr LCT.....	114
Figura 69. Composición porcentual de la nafta Cr LCT. ....	115
Figura 70. Composición porcentual del Diesel-keroseno Cr LCT. ....	115

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> Clasificación de los ácidos nafténicos. ....	125
<b>ANEXO B.</b> Abreviaturas .....	126

## RESUMEN

**TÍTULO:** Determinación del número total de ácido y caracterización de ácidos nafténicos presentes en cortes de destilado de petróleo colombiano por espectrometría de masas con ionización por electronebulización.\*

**AUTOR:** Jeferson Augusto Valencia Dávila\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Ácidos nafténicos, número total de ácido, ionización por electronebulización.

La espectrometría de masas con ionización por electronebulización en modo ion negativo se empleó para el análisis de ácidos nafténicos en destilados de petróleo colombiano. Esta técnica de ionización “suave”, ha sido ampliamente utilizada en el estudio de combustibles debido a su selectividad hacia los ácidos y porque presenta ventajas como la mínima cantidad de muestra requerida para el análisis.

Las condiciones experimentales de la fuente de ionización como el voltaje de la aguja, flujo de muestra, presión y temperatura del gas de secado, fueron ajustadas para controlar posibles reacciones de descarboxilación y formación de dímeros o agregados de los ácidos. La optimización del análisis asegura la calidad del espectro: en términos de resolución, abundancia iónica y distribución real del peso molecular. El análisis de los espectros de masas se realizó por medio de un algoritmo escrito en **FORTRAN 95**, específicamente diseñado para el análisis de ácidos nafténicos. Los resultados generados incluyen la clasificación de estos compuestos por su deficiencia de hidrógeno (Z) y su porcentaje en la muestra con respecto a la corriente iónica total de los espectros.

Finalmente se realizó una aproximación a la determinación del número total de ácido (TAN) realizando una curva de calibración que correlaciona los valores TAN de los destilados, expresados como mg KOH/g de muestra, con la corriente iónica medida de sus espectros de masas. El número total de ácido de las muestras desconocidas se halla midiendo la corriente iónica total de sus espectros de masas tomados bajo las mismas condiciones de los estándares. El fundamento de esta metodología radica en la proporción directa que existe entre la abundancia total registrada y el contenido total de ácidos.

---

\*Proyecto de Grado

\*\*Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Marianny Yajaira Combariza. PhD, Química.

## ABSTRACT

**TITLE:** Total Acid Number Measurement and Characterization of Naphthenic Acids in Colombian Oil Distillation Cuts by Electrospray Ionization Mass Spectrometry\*

**AUTHOR:** Jeferson Valencia Dávila\*\*

**KEYWORDS:** Naphthenic acids, total acid number, electrospray ionization.

The negative electrospray ionization mass spectrometry was employed to the analysis of naphthenic acids in Colombian oil distillation cuts. This soft ionization technique has been widely used in the study of fuels due to its selectivity towards acidic molecules, minor sample handling and minimal preparation.

The experimental conditions in the ionization source such as needle voltage, sample flow rate, drying gas pressure and drying temperature were adjusted to control decarboxylation reactions and dimer formation. These conditions ensure mass spectra quality in terms of resolution, ion abundance and real molecular weight distribution. Mass spectra analysis was performed by using an algorithm written in **FORTRAN 95**, specifically designed to classify the naphthenic acids according to their hydrogen deficiency (Z) value. It also generates a report including the relative percentage of each acid family based on the total ion current (TIC).

Finally, an approach to the total acid number measurement was achieved using a calibration curve which correlates TAN values of known distillate samples, expressed as mg KOH/g sample, with the total ion current (TIC) from their ESI mass spectra. TAN of unknown samples can be established by measuring their TIC, from the ESI mass spectrum taken under the same conditions as the distillates of reference mentioned above. The basic principle of this methodology was based on the increasing ESI-MS signal in proportion with the acid content.

---

\*Degree project

\*\*Industrial University of Santander. Science Faculty. Chemistry School. Director: Marianny Yajaira Combariza. PhD, Chemistry.

## INTRODUCCIÓN

La disminución progresiva de los crudos livianos ha obligado a las industrias petroleras a procesar los llamados crudos de oportunidad, esta tendencia mundial se hace cada día más evidente, pues se estima que cerca del 9 y 11% de la oferta del petróleo a nivel global presenta alto contenido de ácidos. Colombia ha detectado este tipo de crudos en varios campos petroleros y enfrenta problemas relacionados con la corrosión de las unidades de refinería, incluso cuando se aplican estrategias como el “*blending*” (mezclado) durante el procesamiento.

El impacto negativo es también de carácter económico, este tipo de crudos no son considerados de buena calidad y se penalizan en el mercado con una disminución en su precio. El número total de ácido es uno de los tres indicadores más importantes que existen para determinar el valor comercial del crudo, sin embargo es un dato que debe acompañarse de la caracterización a nivel molecular con el fin de establecer específicamente que tipo de ácidos se asocian directamente con el fenómeno de corrosión.

La espectrometría de masas ofrece la posibilidad de caracterizar a nivel molecular el petróleo y sus derivados para conocer sus propiedades y comportamiento dentro de los procesos de refinación;<sup>13,22</sup> este tipo de análisis complejo se hace posible por el desarrollo de analizadores de alta resolución y de nuevas técnicas de ionización en espectrometría de masas<sup>1,22</sup>. Los resultados han permitido proponer soluciones en la industria a problemáticas asociadas con el proceso de refinación, las cuales se asocian con el aumento progresivo en el precio del combustible.<sup>22</sup> Por esta razón las refinerías persiguen la mejora y optimización de sus condiciones operacionales con el objetivo de disminuir los costos y aumentar los beneficios.

En el caso específico del análisis de ácidos nafténicos presentes en crudos y sus productos de destilación, la ionización por electronebulización (ESI-) en modo negativo se ajusta a las características de polaridad de los ácidos, por lo que se ha utilizado ampliamente para su análisis. Este tipo de fuente de ionización acoplada con diferentes analizadores de masas se ha convertido en

una herramienta muy poderosa para caracterizar estos compuestos y eventualmente entender el mecanismo de corrosión.

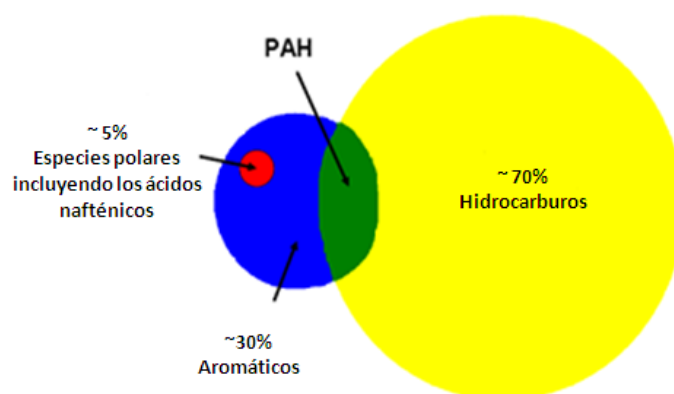
En este trabajo de investigación se utilizó la técnica ESI (-)-MS para determinar la distribución, total y por familias de compuestos, de los ácidos nafténicos presentes en cortes de destilados de petróleo colombiano. Adicionalmente, la técnica se aplicó en la medición del número total de ácido (*Total Acid Number, TAN*) como alternativa a la titulación tradicional que enfrenta problemas de selectividad y reproducibilidad.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 ÁCIDOS NAFTÉNICOS EN EL PETRÓLEO

Se estima que en el crudo pesado los hidrocarburos están presentes en un 70%, los compuestos aromáticos en un 30% y las especies polares un 5% (ver figura 1). Esta proporción puede variar dependiendo del lugar de origen geográfico del crudo y la maduración del combustible.

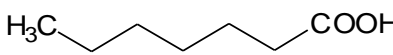
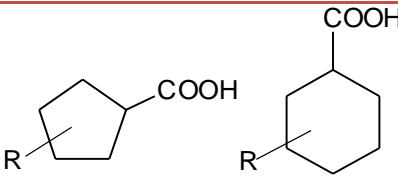
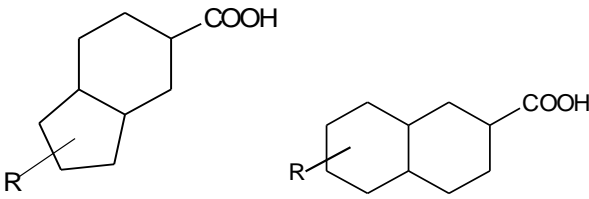
**Figura 1.** Composición porcentual aproximada del crudo.<sup>38</sup>



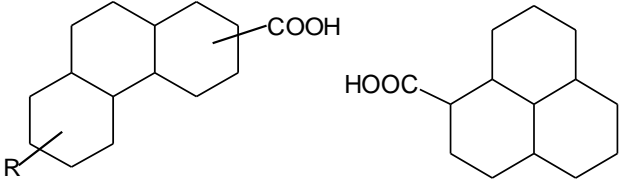
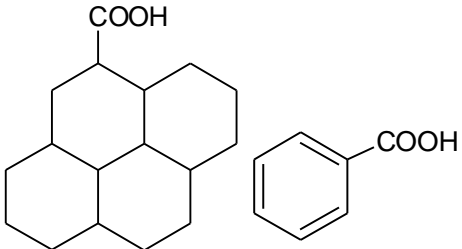
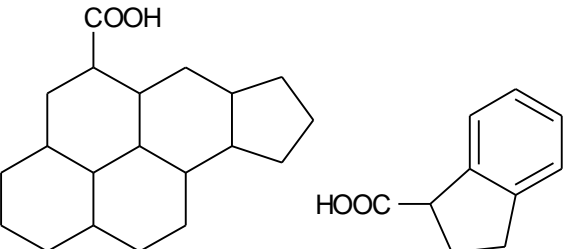
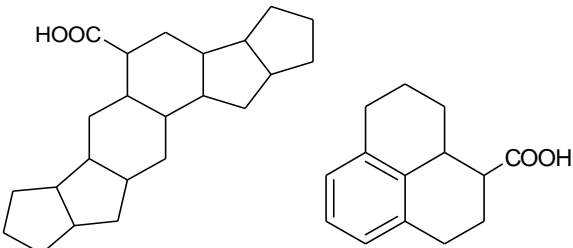
Dentro de las especies polares se encuentran los ácidos nafténicos que a pesar de constituir una pequeña fracción en el petróleo, son responsables de grandes problemas asociados con el proceso de refinación. Los ácidos nafténicos constituyen la mayor parte de los compuestos ácidos presentes en el crudo<sup>8</sup> y son considerados como componentes naturales cuya concentración puede variar entre 0.3 hasta 3%<sup>8,13</sup> en peso del combustible dependiendo del lugar donde se realizó su extracción. Comprenden una mezcla compleja de ácidos monocarboxílicos<sup>8,16</sup> alifáticos y cíclicos saturados con fórmula química general  $C_nH_{2n+z}O_2$ <sup>8,14,17</sup>, donde n indica el número de átomos de carbono y Z, que puede ser cero o un entero par negativo, expresa la deficiencia de hidrógeno por causa de la formación de un anillo. El valor absoluto de Z dividido entre dos representa la cantidad de anillos presentes en la estructura

del ácido; los cuales pueden ser ciclopentanos, ciclohexanos y hasta aromáticos sencillos o fusionados si se trata de ácidos de alto peso molecular.<sup>13</sup>  
(Ver Tabla 1)

**Tabla 1.** Clasificación de los ácidos nafténicos por la deficiencia de hidrógeno (Z).

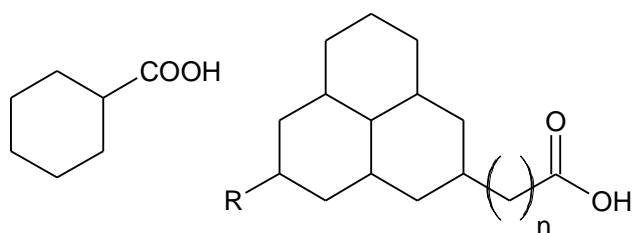
Deficiencia de hidrógeno (Z)	Número de anillos	Estructura y fórmula química $C_nH_{2n+Z}O_2$
0	0	 $C_nH_{2n}O_2$
-2	1	 $C_nH_{2n-2}O_2$
-4	2	 $C_nH_{2n-4}O_2$

**Tabla 1.** (Continuación).

Deficiencia de hidrógeno (Z)	Número de anillos	Estructura y fórmula química $C_nH_{2n+Z}O_2$
-6	3	 <p style="text-align: center;"><math>C_nH_{2n-6}O_2</math></p>
-8	4	 <p style="text-align: center;"><math>C_nH_{2n-8}O_2</math></p>
-10	5	 <p style="text-align: center;"><math>C_nH_{2n-10}O_2</math></p>
-12	6	 <p style="text-align: center;"><math>C_nH_{2n-12}O_2</math></p>

Se ha reportado<sup>16</sup> que los ácidos nafténicos pueden tener dos tipos de estructuras: en la primera el grupo carboxilo está directamente unido con el anillo nafténico (compuesto de átomos de carbono) y en la segunda se encuentra conectado a través de una cadena alquílica (Ver figura 2).

**Figura 2.** Estructuras químicas de los ácidos nafténicos.



Análisis realizados por UV e IR, a un crudo estadounidense, muestran que la fracción de ácidos nafténicos generalmente se encuentra asociada con otro tipo de compuestos como pirroles, tiofenos y fenoles.<sup>8</sup>Por otra parte, utilizando la cromatografía de capa fina (TLC) se logró determinar que la fracción de ácidos nafténicos contiene 8.5% mol de azufre, 5% mol de nitrógeno (2% corresponde a indoles) y 3% mol de fenol<sup>8</sup>; compuesto que pertenece a la serie  $C_nH_{2n+z}O_1$ .

La diversidad y cantidad de especies que pueden estar asociadas depende de la naturaleza del crudo, por ejemplo un análisis realizado a un crudo extraído del valle San Joaquín, California muestra que 60% de los compuestos contienen uno o más oxígenos, pero menos del 10% tienen como heteroátomo sólo al oxígeno; de este porcentaje la mitad contiene nitrógeno y un cuarto de estas especies contiene azufre. Esto da como balance un menor porcentaje de ácidos carboxílicos clásicos de la serie  $C_nH_{2n+z}O_2$ . Aunque este porcentaje puede ser menor en cantidad no lo es en complejidad, dado que para un ácido ( $C_{10}H_{18}O_2$ ) con un anillo de seis átomos de carbono ( $Z = -2$ ) se pueden derivar hasta 37 isómeros del compuesto, es decir existen cientos de ácidos de esta serie relacionados química y estructuralmente<sup>8</sup>. En fracciones de destilado de petróleo, el contenido de ácidos nafténicos es menor en los cortes con una

temperatura de ebullición inferior y alcanza su máximo alrededor de 300-400°C. Más allá de esta temperatura el contenido de ácido disminuye en cortes más pesados producto de una descomposición térmica.

El origen de este tipo de compuestos puede atribuirse a dos causas, una degradación bacteriana<sup>11</sup> o una catagénesis incompleta.<sup>8</sup> Esto ha hecho que los ácidos nafténicos sean utilizados como una clase de biomarcadores en los estudios de correlaciones geoquímicas y además en estudios sobre mecanismos de biodegradación.<sup>14</sup>

## 1.2 Métodos de extracción

Los métodos de remoción y separación de los ácidos nafténicos del crudo y los destilados han sido desarrollados para obtener preparaciones comerciales como estándares y naftenatos. También se aplican para disminuir el contenido de ácidos nafténicos en corrientes de refinación y aguas de desecho. Los extractos obtenidos por este tipo de métodos se emplean en investigaciones para la caracterización molecular de los ácidos nafténicos, ensayos de toxicidad y cinética de biodegradación. Dentro de los más usados están la hidrogenación catalítica, neutralización alcalina y descomposición térmica.

De los tres anteriores la neutralización química es la más utilizada para obtener preparaciones comerciales y consiste en extraerlos de un destilado de petróleo, (200-370°C) con una solución de hidróxido de sodio (2-10%). Al extracto obtenido se le disminuye el pH para obtener los ácidos. Este tipo de aislamiento presenta problemas de formación de emulsiones, especialmente cuando se quieren separar ácidos con 20 átomos de carbono o más.

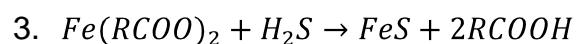
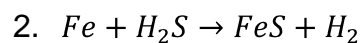
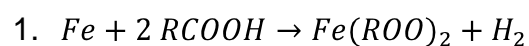
Existe además una variada gama de metodologías analíticas para la extracción de este tipo de compuestos, entre los métodos fisicoquímicos de extracción más destacados se encuentran: la extracción en fase sólida<sup>5</sup> o sobre un gel de sílice impregnado con KOH<sup>23</sup>, uso de resinas de intercambio iónico<sup>23</sup> y adsorción superficial sobre óxidos metálicos<sup>16</sup>.

### 1.3 Corrosión nafténica en la industria petrolera

La corrosión nafténica es uno de los problemas más graves y preocupantes para las industrias del petróleo por los cambios que implica en términos estructurales, tecnológicos y económicos. Este fenómeno se asocia con la presencia de los ácidos nafténicos en el petróleo y se detectó inicialmente en el año 1920 en una refinería de la región de Baku en Rusia y actualmente es cada vez más común en los países de América del sur como Colombia y Venezuela,<sup>15</sup> que empiezan a procesar los llamados crudos de oportunidad<sup>12,15</sup> por una escasez en las reservas del crudo liviano o poco ácido. Los crudos de oportunidad o pesados al contener mayor cantidad de ácidos, azufre y otros metales, se comercializan en el mercado a un precio más económico porque son considerados un riesgo para la infraestructura de refinación.

Son muy pocas las refinerías en el mundo que tienen la tecnología y los procesos que se requieren para procesar este tipo de crudos emergentes, por lo que se recurre a mecanismos de mitigación que les permitan reducir el impacto del fenómeno realizando procedimientos de mezcla con crudos poco ácidos (blending), buscando el tipo de material más apropiado o algún tipo de sustancia que pueda remover o inhibir la acción de este tipo de compuestos.

El mecanismo de este fenómeno es complejo porque depende de muchos factores como la concentración, temperatura, velocidad de fluido, metalurgia y presencia de otros compuestos con azufre y cloro<sup>6,7,12,15</sup>. Puede explicarse en principio, a través de las siguientes reacciones químicas:



La etapa inicial consiste en el ataque de los ácidos nafténicos sobre el material para formar hidrógeno gaseoso y un naftenato de hierro soluble altamente corrosivo. La segunda reacción indica que el contenido de compuestos de azufre conduce a la corrosión por la formación de sulfuro de hierro que se precipita en forma de una capa sobre el material. Finalmente la reacción (3) muestra que los ácidos nafténicos pueden ser regenerados por reacción entre el naftenato de hierro soluble y el ácido sulfhídrico, con producción desulfuro de hierro.

El sulfuro de hierro se deposita en forma de una capa y protege al material de la corrosión producida por los ácidos nafténicos. Se estima que para que la capa de sulfuro de hierro no sea removida, el crudo debe tener un contenido de compuestos de azufre entre 2 y 3% en peso<sup>12,15</sup>. Por esta razón un crudo con un número de ácido y contenido de azufre alto puede llegar a ser menos corrosivo que otro crudo con igual concentración de ácidos nafténicos pero menor contenido de azufre.

La temperatura puede acelerar el proceso de corrosión; estudios demuestran que en un rango de 260-280°C la cinética de la reacción aumenta a causa de la condensación de los ácidos nafténicos sobre los materiales. Sin embargo se aclara que toda conclusión generada para explicar la corrosión debe estar sujeta a la influencia de otro tipo de variables como la clase de material o aleación metálica e incluso de la influencia de turbulencias provocadas por las bombas centrífugas, que pueden causar la remoción de la capa protectora conformada por los compuestos de azufre.

Los estudios de caracterización molecular en el laboratorio indican que el proceso de corrosión está relacionado con el tamaño y tipo de los ácidos nafténicos presentes en el petróleo, estos resultados pueden articularse con los procesos a gran escala de las refinerías para llegar a proponer soluciones relacionadas con el tipo de material que podría ser más resistente frente a la corrosión nafténica e incluso proponer estrategias para extraer estos compuestos del crudo.

Un metal afectado por la corrosión nafténica no presenta ninguna película o depósito sobre su superficie, porque los ácidos nafténicos se encuentran en solución. Típicamente, la corrosión por AN se manifiesta en forma de extremos finos, ranuras o agujeros tipo cráter sobre el material y no debe confundirse con desgaste del material. También se ha determinado que las aleaciones metálicas resistentes a la corrosión por el azufre no lo son con la corrosión asociada a los ácidos nafténicos por lo que se trata de un proceso degenerativo muy agresivo que requiere de tratamientos y cuidados adicionales.

### 1.3.1 Concentración de los ácidos

La concentración es una de las variables más estudiadas en el proceso de corrosión porque influye de manera directa y constituye, en principio, el punto de partida para estimar la severidad de la corrosión.

La industria del petróleo reporta esta concentración por medio de un parámetro conocido como el número total de ácido o TAN por sus siglas en inglés "***Total Acid Number***".

#### 1.3.1.1 Número total de ácido (TAN)<sup>3,11,15</sup>

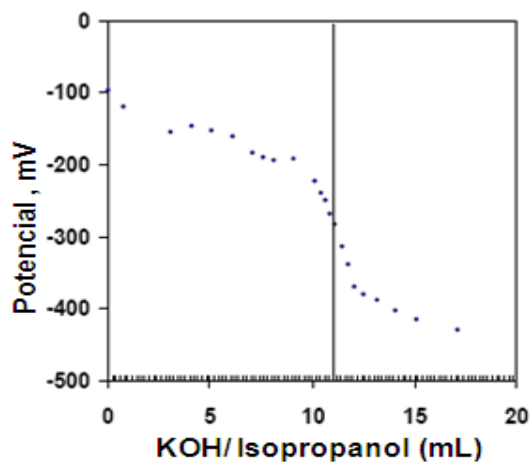
De acuerdo con la ASTM (*American Society for testing and Materials*) el número total de ácido se define como la cantidad de hidróxido de potasio (KOH) en miligramos que se necesitan para neutralizar los ácidos presentes en un gramo de combustible o derivados. El TAN se conoce también como el número de neutralización y se determina a través de una titulación potenciométrica (ASTM D664) o colorimétrica (ASTM D974).

Los crudos con un valor de TAN menor de 0,5mgKOH/g son considerados como seguros para el procesamiento mientras que aquellos que sobrepasan dicho valor se penalizan en el mercado con una disminución en el precio por ser considerados de baja calidad y por representar un riesgo para las unidades de refinación de la planta.

### 1.3.1.2 Titulación potenciométrica ASTM D664

Es una titulación ácido-base donde se emplea como solvente una mezcla de tolueno 50.0%, isopropanol 49.5% y agua 0.5 % (v/v) para disolver las muestras de combustible. Se utiliza un electrodo de vidrio para registrar el cambio de potencial (mV) que se produce al adicionar a la muestra una solución de KOH en isopropanol (estandarizada previamente por una titulación potenciométrica utilizando una solución de ftalato ácido de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )). Los resultados se muestran en una gráfica donde el eje x registra el volumen de la solución (mL) de KOH/isopropanol anhidro agregado a la muestra y el eje y el potencial en mV (Ver figura 3<sup>18</sup>). El punto de inflexión de la curva indica la cantidad en mL de la solución de KOH necesaria para neutralizar el contenido de ácidos.

**Figura 3.** Titulación potenciométrica de un combustible. La línea vertical indica el punto de inflexión de la curva<sup>18</sup>.



Para este tipo de análisis es necesario realizar el blanco de la muestra para determinar el número total de ácido (**TAN**), que se calcula así:<sup>18</sup>

$$\text{Número de ácido, mgKOH/g} = (A-B) \cdot (M) \cdot 56.1/W$$

Donde:

A: Punto de inflexión de la curva de titulación de la muestra

B: Punto de inflexión de la curva de titulación del blanco

M: Concentración de la solución de KOH (mol/L)

W: Cantidad de la muestra a titular, en gramos

Este tipo de titulación fue desarrollada inicialmente para determinar la degradación de un crudo producto de una oxidación y no como una medida de su corrosividad<sup>3</sup>.

Los crudos pesados y bituminosos por su alta viscosidad presentan problemas con este procedimiento relacionados con factores como:

- Baja Reproducibilidad
- Precipitación de asfaltenos por el alcohol isopropílico
- Cantidad de muestra óptima
- Concentración del agente titulante (KOH)
- Recubrimiento de electrodos
- Viscosidad (complica la disolución de la muestra).

Otras desventajas de este análisis incluyen la extensiva preparación de soluciones, estandarización de la solución de KOH, alto consumo de solventes y tiempo. La experiencia comercial revela que en general este tipo de procedimientos pueden indicar si un crudo determinado puede llegar a ser corrosivo. Sin embargo, se consideran indicadores cuantitativos deficientes que no deben correlacionarse de manera directa con la severidad o grado de corrosión<sup>11</sup> porque existen crudos que a pesar de tener un valor de TAN bajo son más corrosivos si se comparan con otro, con un valor mayor. Esto puede explicarse sabiendo que la mezcla de ácidos nafténicos puede variar dependiendo del crudo y que el fenómeno de corrosión se produce por un grupo específico de ácidos y no por el total de la mezcla<sup>15,12</sup>.

## 2 ESTADO DEL ARTE

### 2.1 PROPIEDADES Y USOS DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS

Se encuentran en el agua como sales o naftenatos porque se disuelven muy bien a pH neutro y alcalino, son compuestos no volátiles, químicamente estables y por sus propiedades de surfactante son tóxicos a una gran variedad de microorganismos acuáticos<sup>17</sup>.

A nivel comercial los naftenatos se emplean como emulsificadores para insecticidas, catalizadores en la vulcanización del caucho y en la producción de resinas alquílicas y de poliéster. Por otra parte las sales de cobre y zinc son conocidas por ayudar a conservar la madera al inhibir el crecimiento de hongos, desplazando productos en el mercado como el creosato, pentaclorofenol y cobre-arsénico cromado considerados como peligrosos para el medio ambiente.<sup>8</sup>

### 2.2 Toxicidad

Los efectos toxicológicos de los ácidos nafténicos desechados en el agua, se monitorean a través de especies animales sensibles capaces de reaccionar ante diferentes niveles de concentración de este tipo de compuestos. Por ejemplo la trucha arcoíris (*Onchorhynchus mykiss*) en agua contaminada registra una dosis letal ( $LD_{50}$ ) de 7% v/v mientras que las pulgas de agua (*Daphnia magna*) son más sensibles, al presentar un  $LD_{50}$  de 2%v/v. Por otro lado el ensayo Microtox consiste en medir la concentración inhibitoria (IC) de ácidos nafténicos que ocasiona una disminución del 50% o 20 % en la luminiscencia de la bacteria fischeri (*photobacterium phosphoreum*). De esta forma se ha encontrado que los ácidos nafténicos presentan un  $IC_{50}$  entre 20 y 30%v/v y un  $IC_{20}$  de 10%v/v. Este tipo de prueba tiene mayor reproducibilidad y gracias a su bajo costo se ha convertido en el procedimiento más empleado y confiable para determinar el carácter tóxico de los ácidos.

Otras pruebas toxicológicas emplean peces de agua fresca o algún tipo de zooplancton (*Nepheargoides maeoticus*) logrando niveles de detección hasta 0.15 mg/L. También se ha determinado que los ácidos nafténicos inhiben el transporte de agua, intercambio de gases y crecimiento de las hojas de la planta *populus tremuloides*<sup>24</sup>

Los efectos nocivos en los mamíferos se han determinado empleando grupos de ratones que se exponen ante diferentes concentraciones de ácidos nafténicos<sup>26</sup> (3, 30, 300 mg/Kg); los resultados finales se comparan con los obtenidos para los grupos de control lográndose establecer que son compuestos altamente tóxicos y que una exposición repetida ocasiona serios problemas de salud para los animales.

### 2.3 Biodegradación

La biodegradación de los ácidos nafténicos se produce por acción de microorganismos en un medio aerobio o anaerobio y se monitorea por la disminución en la concentración, producción de dióxido de carbono (mineralización) y ensayos toxicológicos como el Microtox.

La velocidad de biodegradación está relacionada de forma directa con el peso molecular<sup>21</sup> o con la presencia de anillos y ramificación alquílica de los ácidos nafténicos<sup>20</sup>, tal como lo demuestran los análisis realizados por GC-MS donde es posible observar una disminución en las proporciones de ácidos con un menor número de átomos de carbono (n) y deficiencia de hidrógeno (z), a medida que avanza la biodegradación.

Para conocer la cinética de este proceso se han adelantado diferentes estudios en muestras comerciales, ácidos puros y aguas de desecho contaminadas. Los resultados muestran variaciones en el tiempo de biodegradación producto de la composición y entorno químico distinto para cada tipo de muestra.

El análisis de la biodegradación de los ácidos nafténicos puros ha permitido establecer que la temperatura, el pH y el tipo de microorganismos son factores determinantes en la velocidad de biodegradación. De forma general, los ácidos alquil-sustituidos requieren mayor tiempo para incrementar el porcentaje en la

producción de CO<sub>2</sub>, mientras que los ácidos no alquil-sustituidos como el ácido ciclohexanoico liberan 50 % de dióxido de carbono tan solo en 24 horas de incubación aerobia en el laboratorio. Aunque los ácidos empleados sean de menor peso molecular y no formen parte de una mezcla compleja, este tipo de resultados permiten predecir o elucidar los mecanismos de biodegradación de otro tipo de ácidos más complejos en el crudo.

## 2.4 Análisis de los ácidos nafténicos<sup>8</sup>

### 2.4.1 Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Los ácidos nafténicos, al estar presentes como sales en el agua, se extraen disminuyendo el pH de la solución y utilizando diclorometano como solvente de extracción. El extracto que contiene el analito de interés se concentra y se analiza por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).

Los resultados de los análisis muestran la presencia de ácidos carboxílicos monoméricos y agregados de ácidos (dímeros) con las bandas de absorción a 1743 y 1706 cm<sup>-1</sup> respectivamente. La cuantificación consiste en comparar la suma de las absorbancias de las bandas de la muestra con las obtenidas por una curva de calibración, que se realiza utilizando preparaciones de ácidos nafténicos comerciales. El nivel mínimo de detección de este análisis puede llegar hasta 0.1mg/L dependiendo del volumen empleado de muestra y de la concentración del extracto.<sup>8</sup>

### 2.4.2 Cromatografía de gases (GC)

Los ácidos nafténicos se derivan a sus metil-ésteres y se realiza el análisis empleando un detector de ionización en llama (FID). Los métodos de derivatización de los ácidos son variados (por ejemplo BF<sub>3</sub> en metanol o diazometano), así como los estándares internos (ácido esteárico o el ácido 1-fenil-1-ciclohexanoico) que se utilicen.

Para el análisis cuantitativo se realiza una integración de todas las señales y el resultado se compara con el área de integración de un estándar interno.

#### 2.4.3 Cromatografía líquida (HPLC)

Los ácidos nafténicos se derivan empleando un agente acoplante como el 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carboimida (EDC) para formar un derivado de los ácidos conocido como 2-nitrofenilhidrazina (NPH), que se inyecta en una columna de fase inversa. La concentración de los ácidos nafténicos en las muestras se encuentra realizando una curva de calibración de los cromatogramas obtenidos de preparaciones comerciales. Modificando las proporciones de (EDC), (NPH) y volumen de la solución acuosa, se ha logrado reducir el límite de detección hasta 5mg de ácidos nafténicos /L.

#### 2.5 Caracterización de los ácidos nafténicos por espectrometría de masas

La caracterización a nivel molecular tiene como objetivo conocer las propiedades y el comportamiento de los ácidos nafténicos a través de la elucidación de su composición y estructura química. Los resultados permiten proponer soluciones a problemas como la corrosión nafténica y formular estrategias para la remoción de los ácidos, mejorar el diseño de inhibidores de corrosión y selección del tipo de metalurgia más adecuada. Existe diversidad de técnicas empleadas para la caracterización de los ácidos nafténicos pero se destacan las relacionadas con la espectrometría de masas que a través del tiempo han evolucionado hasta lograr la caracterización molecular completa de estas mezclas. <sup>8</sup>

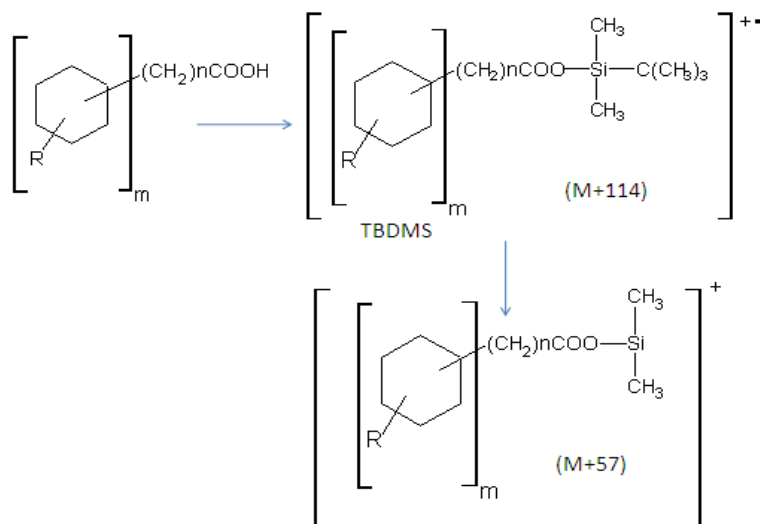
Los ácidos nafténicos han sido analizados utilizando diversidad de fuentes de ionización y analizadores de masas. A continuación se hace un recorrido a través de estas técnicas.

### 2.5.1 Ionización por impacto de electrones (EI-MS)

Se aplicó en los inicios del análisis de ácidos nafténicos. Es una fuente de ionización que requiere una extensiva extracción y preparación de la muestra debido a la ausencia de selectividad, es decir no puede distinguir entre los ácidos nafténicos y los hidrocarburos presentes en la muestra. A causa de esto y debido a que este tipo de ionización imparte un exceso de energía (70 eV) para lograr una eficiencia de ionización alta de las moléculas, se produce una fragmentación excesiva de una mezcla muy compleja como los ácidos del petróleo haciendo difícil distinguir los iones fragmentos de los iones moleculares a causa de un solapamiento de las señales.<sup>8</sup> Para reducir este problema inicialmente se realizaron derivatizaciones de los ácidos a los ésteres 1,1,7-trihidrofluoroheptil con el fin de simplificar la interpretación de los espectros de masas.<sup>8</sup> Este tipo de ionización ha sido acoplada con un espectrómetro de sector magnético de alta resolución para el análisis de los ácidos nafténicos. Estos estudios iniciales reportaron más de 1500 ácidos confirmando la complejidad de la mezcla.<sup>8</sup>

La cromatografía de gases acoplada con la ionización por impacto de electrones (GC-(EI)-MS) es una opción económica<sup>8</sup> para el análisis de este tipo de compuestos. El procedimiento general de análisis involucra la derivación de los ácidos nafténicos a sus ésteres t-butildimetilsilílicos o trimetilsilílicos, mediante reacciones de sililación donde el hidrógeno lábil del grupo carboxilo se reemplaza por un grupo trimetilsilil. Este tipo de derivados se observan como iones  $(M+C_2H_5Si)^+$  en el espectro de masas (ver figura 4)<sup>27</sup>. La masa molecular y la estructura del ácido nafténico se obtiene sustrayendo 57 unidades de masa del ion  $(M+ C_2H_5Si)^+$ . Este tipo de ion molecular es estable y presenta menor fragmentación por lo que la apariencia del espectro de masas se simplifica, haciendo su interpretación más sencilla.

**Figura 4.** Derivación de los ácidos nafténicos a sus ésteres por una reacción de sililación<sup>27</sup>.



El propósito de la derivatización consiste en obtener moléculas menos polares (menor interacción dipolo-dipolo), más volátiles y con alta estabilidad térmica, con el fin de incrementar la sensibilidad, resolución y propiedades cromatográficas.

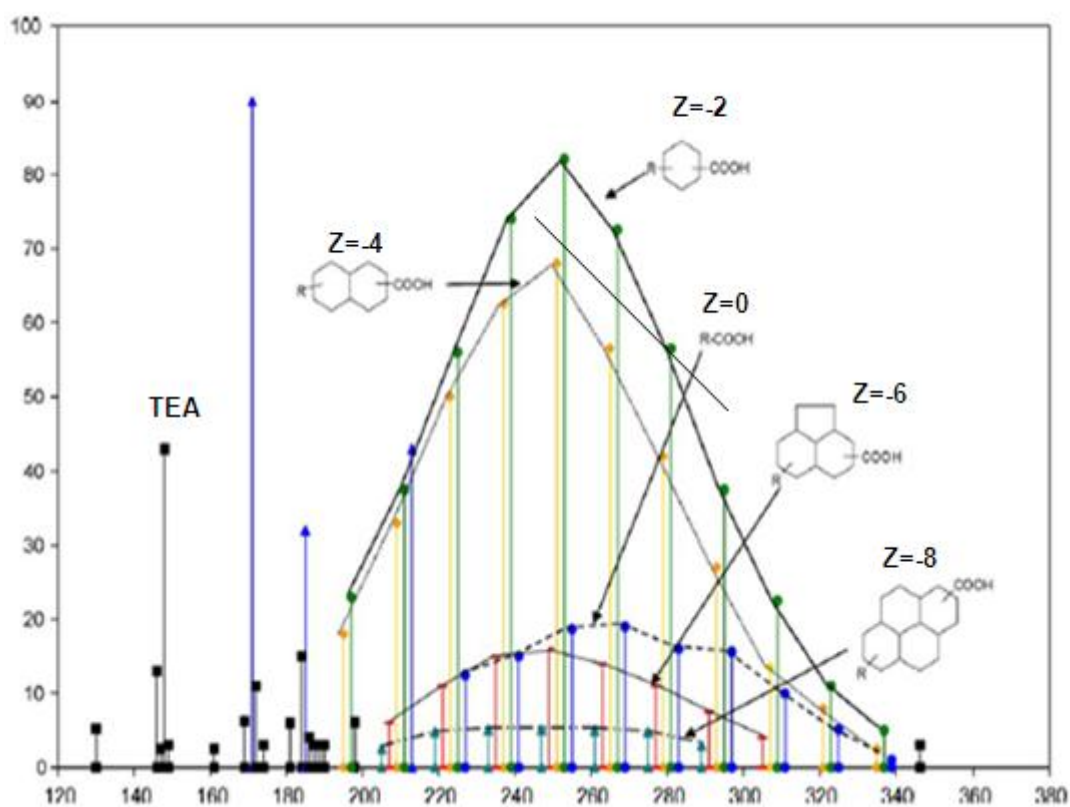
Este tipo de análisis se desarrolla actualmente por la facilidad de implementarse en los laboratorios analíticos utilizando el TBDMS como el mejor producto de derivatización por disminuir en mayor grado la fragmentación, si se compara con los ésteres metílicos y trisilílicos.<sup>8</sup>

#### 2.5.2 Ionización por bombardeo con átomos acelerados (FAB-MS)<sup>8,12</sup>.

Este tipo de técnica fue empleada para la caracterización de los ácidos nafténicos presentes en crudos y preparaciones comerciales. Como agente ionizante se usan átomos de Xenón acelerados para bombardear los ácidos que se encuentran en una matriz de trietanolamina. Los resultados muestran distintas distribuciones de los compuestos, que se asignan basados en el

número de átomos de carbono y la deficiencia de hidrógeno (Z). Este tipo de ionización ha sido utilizada en la caracterización de varias fracciones de un crudo mexicano<sup>12</sup> con el fin de determinar la relación entre el fenómeno de corrosión y el contenido de ácidos nafténicos y azufre. Para ello se analizaron muestras comerciales y varias fracciones de crudo obtenidas a distintas temperaturas. El espectro de masa que se genera de una muestra comercial registra la presencia de solo iones monocargados (M-H)<sup>-</sup>; de igual manera se muestra la estructura representativa para varias series homólogas de los ácidos nafténicos que se encuentran en mayor proporción<sup>15</sup>. (Ver figura 5)

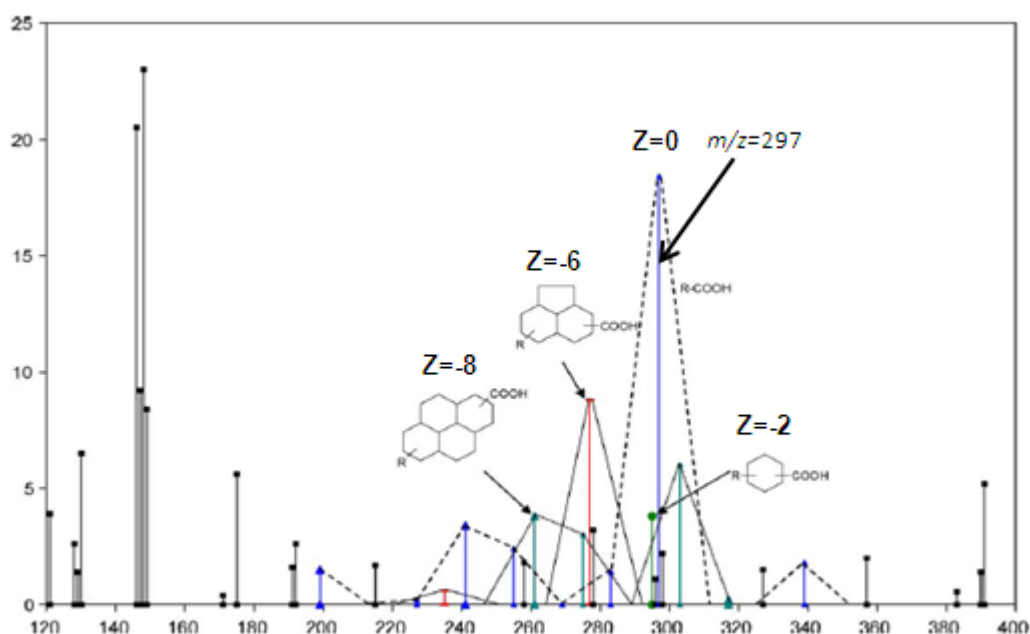
**Figura 5.** Espectro en modo ion negativo (FAB) de una mezcla comercial de ácidos nafténicos (Fluka)<sup>15</sup>.



Los ácidos con Z=-2 son los más abundantes con una distribución en un rango de 200 a 340 Da aproximadamente, le siguen los ácidos con dos anillos

saturados ( $Z=-4$ ), luego los alifáticos, los de tres anillos y por último los ácidos con  $Z=-8$  con la abundancia relativa más baja. El pico a  $m/z$  148 corresponde al ion molecular deprotonado de la matriz de trietanolamina (TEA) (Ver figura 5). La figura 6 muestra el espectro de masas del extracto de ácidos nafténicos provenientes de un crudo maya donde los ácidos alifáticos predominan (33%) con uno de los picos más abundantes que se registra a un  $m/z$  297, también se detectan ácidos con  $Z=-6$  a 277  $m/z$ .

**Figura 6.** Espectro de masas (FAB) de una fracción de ácidos nafténicos obtenidos de un crudo maya<sup>15</sup>.



Comparada con la ionización química este método muestra iones de mayor peso molecular.<sup>8</sup>

### 2.5.3 Ionización química (CI-MS)<sup>14, 29</sup>

Se ha determinado que los gases típicos de CI como el metano el isobutano y el amoníaco, no son agentes ionizantes adecuados para generar iones deprotonados (modo de ionización negativo). Por ejemplo el gas metano y el

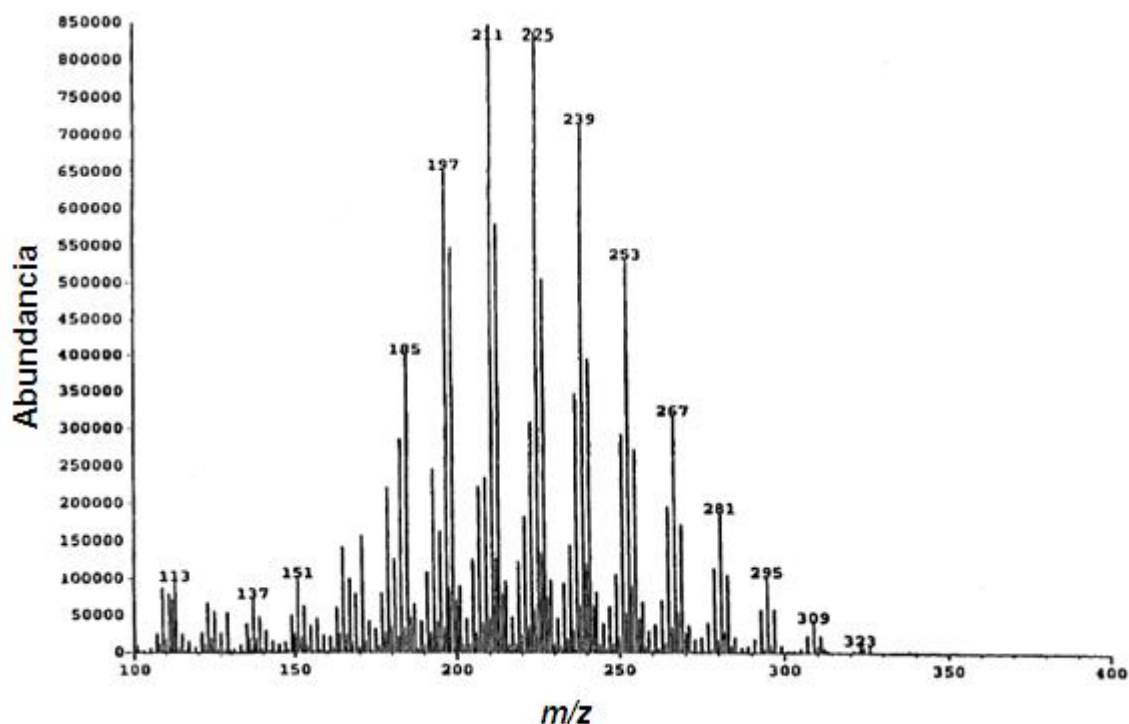
isobutano producen electrones con baja energía que pueden ser capturados por las moléculas a través de resonancia o disociación; en el caso de los ácidos alifáticos la captura de este tipo de electrones no es un proceso eficiente como si lo es para ciertos hidrocarburos poli aromáticos. Este hecho hace que la ionización química sea ineficiente porque no existe selectividad hacia el analito de interés. El amoníaco presenta el mismo problema, genera iones reactantes básicos  $\text{NH}_2^-$  que no solo pueden quitar un protón de los ácidos sino también extraerlo de la posición bencílica de los compuestos aromáticos con anillos alquil sustituidos causando interferencia de las señales.

Para la ionización química de iones negativos sería ideal utilizar especies como  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{OH}^-$ . Sin embargo el uso de este tipo de aniones requiere de gases que son difíciles de tratar porque presentan problemas operacionales y de seguridad.<sup>29</sup>

Por otra parte, en la ionización química de iones positivos, el metano genera un exceso de iones fragmento y el amoníaco además de generar los iones protonados forma iones moleculares con aductos de amonio  $(\text{M}-\text{NH}_4)^+$ . Por otro lado el isobutano ( $i\text{-C}_4^+$ ) muestra un panorama más favorable porque tiene la capacidad de generar iones moleculares protonados  $(\text{M}+\text{H})^+$  de los ácidos nafténicos y registrar el mejor espectro de masas<sup>29</sup> comparado con los otros agentes ionizantes porque se aumenta la selectividad en la ionización y se reduce la fragmentación.

En la figura 7 se muestra un espectro de masas de una muestra comercial de ácidos nafténicos, el cual fue adquirido utilizando como agente ionizante el  $i\text{-C}_4^+$ . Las señales corresponden a los iones protonados de los ácidos con masas impares donde pueden observarse diferencias de 14 unidades entre varias señales lo que indica que estos ácidos pertenecen a la misma serie homóloga (igual valor de Z) pero difieren en unidades de  $\text{CH}_2$ .

**Figura 7.** Ionización química en modo ion positivo con i-C<sub>4</sub> de una muestra comercial norteamericana de ácidos nafténicos conocida como TCI. El análisis se realizó empleando un analizador de masas cuadrupolar tándem<sup>29</sup>.



Aunque la fragmentación de los iones se reduzca en este experimento, no quiere decir que se elimine pues las señales a una masa menor de 150Da corresponden a iones fragmento<sup>29</sup> producidos por descarboxilación durante el proceso de vaporización de la muestra por calentamiento directo. Para evitar este inconveniente la ionización química de iones positivos con isobutano se aplica típicamente a los metil-ésteres de los ácidos nafténicos.<sup>14</sup>

La derivatización de los ácidos se realiza para disminuir la fragmentación molecular y obtener picos de base mucho más intensos, de los cuales se obtiene información del peso molecular. La distribución de los ácidos alifáticos y cíclicos se realiza en términos de la deficiencia de hidrógeno (Z), la masa y la fórmula empírica  $C_nH_{2n+Z}O_2$ .<sup>14</sup>

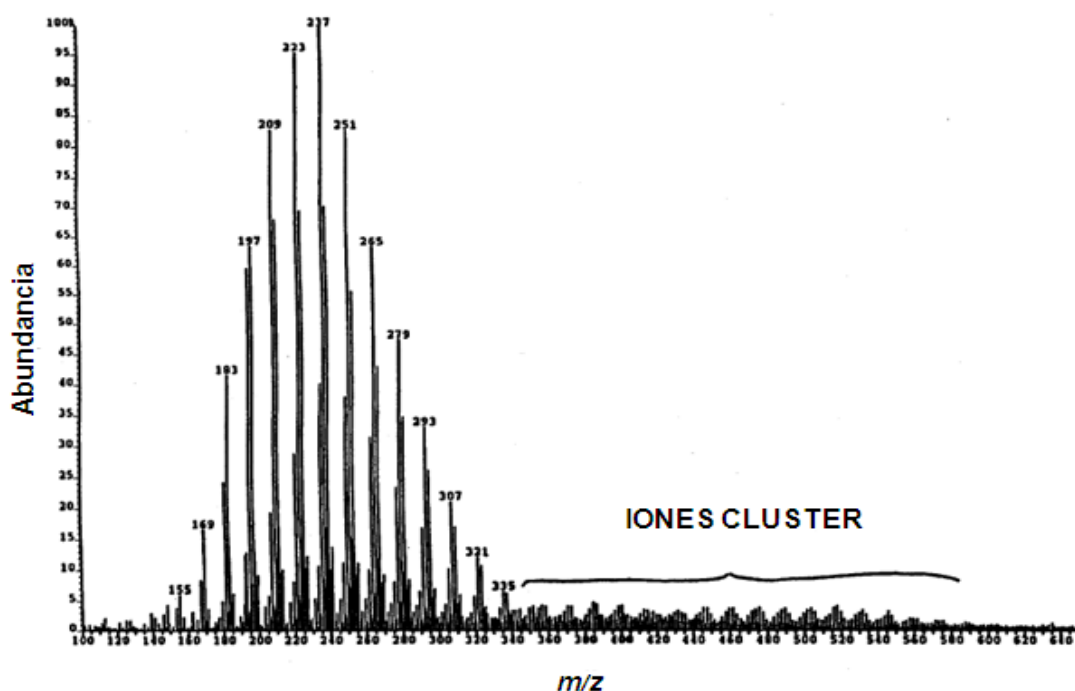
Este tipo de ionización fue reemplazada porque requería la derivatización de los ácidos y en ocasiones de la extracción, por lo que el análisis era un proceso

largo y complicado. Adicionalmente, los espectros de masa comparados con los obtenidos por APCI y FIAMS muestran distribuciones del número de átomos de carbono un poco menores, debido a que los ácidos con mayor peso molecular no se ionizan de manera eficiente<sup>29</sup> por su baja volatilidad.

#### 2.5.4 Ionización con iones secundarios producidos por una matriz líquida (LSI-MS o FIAB-MS)

Los iones yodo ( $I^-$ ) son acelerados a 25Kv<sup>29</sup> para bombardear los ácidos nafténicos que se encuentran en una matriz líquida de trietanolamina y generar iones moleculares deprotonados a causa de una reacción de transferencia del protón de los ácidos hacia la matriz de trietanolamina. Este tipo de ionización genera iones con baja energía interna<sup>29</sup> por lo que los procesos de fragmentación se reducen para generar un espectro de masas como el de la figura 8.

**Figura 8.** Espectro en modo ion negativo de una muestra comercial de ácidos nafténicos (TCI). La fuente de ionización (LSI) se acopló con un espectrómetro de masas de sector magnético con geometría inversa<sup>29</sup>.



El espectro de masas es muy similar al obtenido por APCI (Ver figura 10). Sin embargo a masas superiores de 320Da se registran clusters conformados por dímeros de los ácidos nafténicos producto de la ionización a través de una matriz líquida.

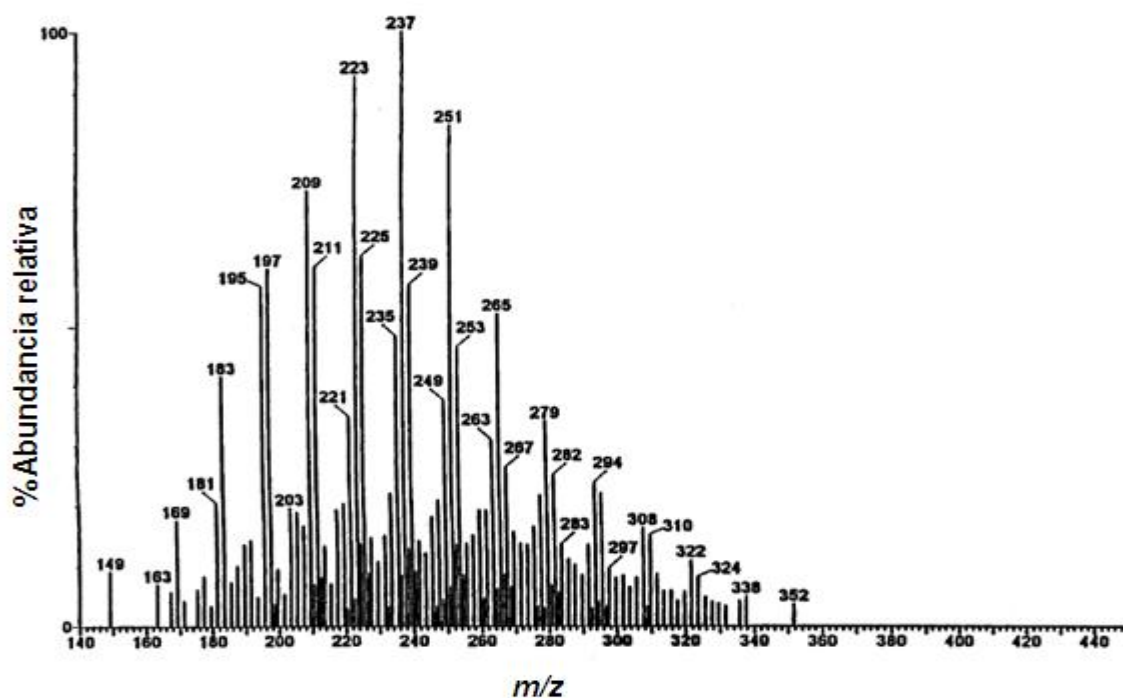
#### 2.5.5 Ionización química a presión atmosférica (APCI)

Es el tipo de ionización para compuestos de mediana a poca polaridad, se ha empleado con éxito en el análisis de los ácidos nafténicos<sup>28,34</sup> en modo ion negativo generando espectros de masas sin mayor cantidad de señales y con muy buena sensibilidad comparada con otras técnicas.<sup>28</sup>

Para efectuar el análisis, la muestra se disuelve en acetonitrilo, se convierte en aerosol a través de un nebulizador APCI y posteriormente pasa a la fase vapor donde una descarga de tipo corona de 3Kv se encarga de ionizar los ácidos nafténicos. La ionización se efectúa por la transferencia de un protón del ácido hacia las moléculas deprotonadas del acetonitrilo ( $\text{CH}_2\text{CN}^-$ ), esto da como resultado iones moleculares  $(\text{M-H})^-$ , sin fragmentación.

El espectro de masas obtenido de una muestra comercial es idéntico al de LSI-MS (Ver figura 8). Sin embargo, este no presenta formación de clusters, lo cual representa una gran ventaja con respecto a la otra técnica porque muestra la distribución real del peso molecular de los ácidos presentes (Ver figura 9).

**Figura 9.** Espectro de masas en modo ion negativo de una muestra comercial de ácidos nafténicos (TCI). La fuente de ionización se acopló con un cuadrupolo como espectrómetro de masas.<sup>29</sup>



El espectro muestra que entre varias señales existe una diferencia de dos unidades lo que indica que cada especie ácida tiene diferente valor de Z, mientras que las diferencias de 14 unidades expresa que los ácidos pertenecen a la misma familia y solo difieren en que uno de ellos tiene un grupo CH<sub>2</sub> adicional, es decir los dos ácidos que representan las señales son homólogos. El ion deprotonado más abundante se observa a 237 y corresponde a un ácido nafténico con una masa molar de 238Da; utilizando la aproximación de Hsu et al., es posible clasificarlo en una serie de masas z\* de acuerdo con la fórmula **modulo (masa nominal /14)-14**, cuyo resultado es de -14<sup>1</sup>. Posteriormente este valor z\* se correlaciona con la deficiencia de hidrógeno Z (O<sub>2</sub>) de acuerdo con la tabla 3, la cual indica que todos los iones con un z\*=-14 tienen una deficiencia de hidrógeno de -4, y contienen dos anillos en su estructura.

<sup>1</sup>La función módulo extrae el residuo que resulta de dividir la masa nominal del ácido entre 14.

**Tabla 2<sup>29</sup>**. Correlación de la serie de masas  $Z^*$  con la deficiencia hidrógeno ( $Z$ ) de los ácidos nafténicos (serie  $O_2$ ).

$Z^*$	$Z(O_2)$
-10	0
-12	-2
-14	-4
-2	-6
-4	-8
-6	-10
-8	-12

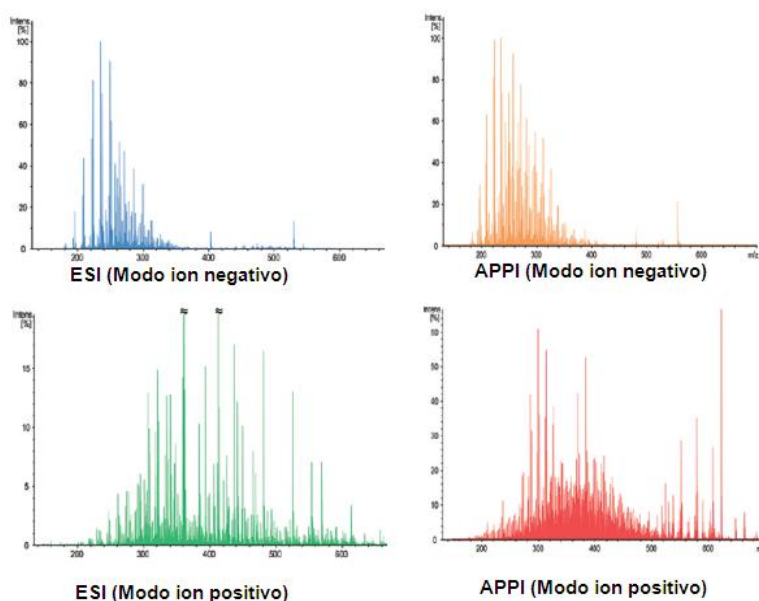
De forma general puede decirse que la fuente de ionización química a presión atmosférica APCI es selectiva en la ionización de los ácidos nafténicos y genera el espectro más “limpio” y fácil de interpretar si se compara con los obtenidos por CI (figura 7) y LSI (figura 8), pues no presenta fragmentación ni formación de clusters.

#### 2.5.6 Fotoionización a presión atmosférica (APPI-MS)

Es una técnica reciente, muy adecuada para moléculas menos polares y conocida por generar iones radicales además de iones protonados y deprotonados<sup>29, 30</sup>.

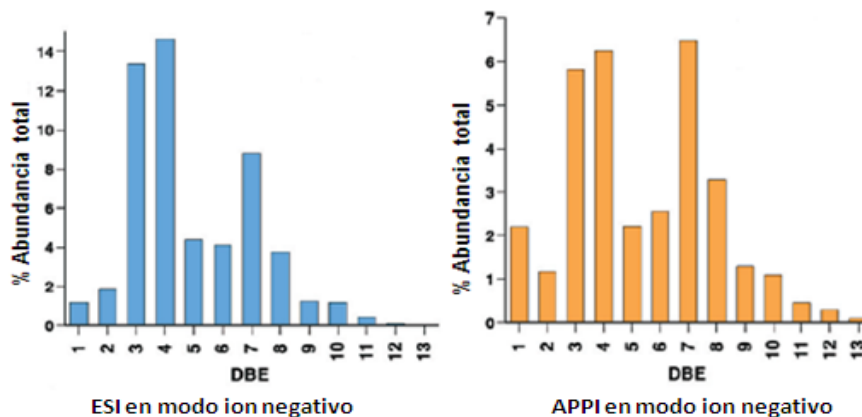
Ha reemplazado la ionización por campo (FD) en el análisis de especies básicas que contienen azufre porque es más selectiva y no es necesario realizar una derivación química previa de este tipo de componentes<sup>30</sup>. Comparada con la ionización por electronebulización (ESI), la fotoionización genera espectros de masas con mayor cantidad de señales o picos en ambos modos de operación (negativo y positivo) como lo muestra la figura 10<sup>30</sup>. Lo que indica que este tipo de técnica es accesible a una mayor diversidad de especies.

**Figura 10.** Análisis de una muestra de agua de desecho de una refinería (Ft. McMurray Alberta, Canadá), utilizando ESI y APPI como fuentes de ionización, acopladas a un espectrómetro de masas ion ciclotrón con transformada de Fourier (12T FT-ICR)<sup>30</sup>.



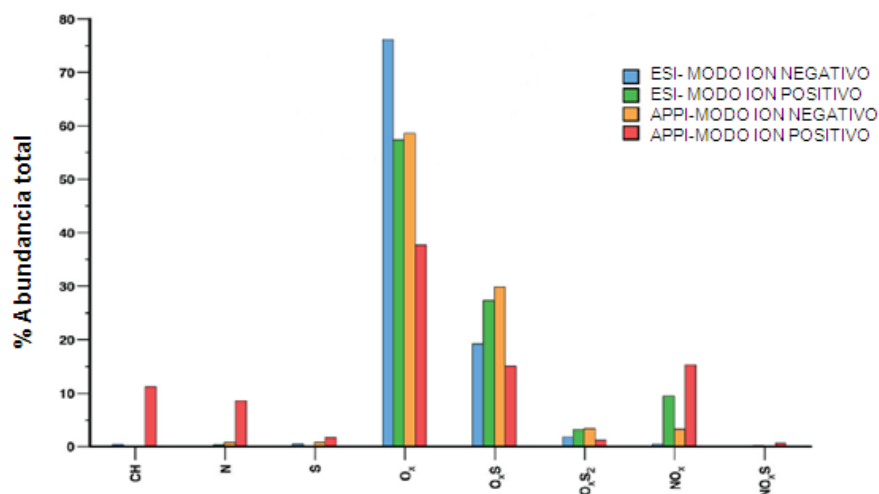
Si se toman solo los espectros en modo ion negativo de ambas fuentes de ionización y se analizan exclusivamente los compuestos de la serie  $O_2$  en una gráfica de abundancia total versus equivalente de doble enlace (DBE) (Ver figura 11), puede observarse que la intensidad total de la mayoría de los ácidos es mayor para el espectro generado con ESI que para el de APPI, lo que indica una mayor cantidad de especies ionizadas. En general se detectan ácidos en un rango de DBE del 1 al 13 en ambas fuentes de ionización.

**Figura 11.** Compuestos de la serie O<sub>2</sub> analizados por ESI y APPI en modo ion negativo. El equivalente de doble enlace fue calculado utilizando los iones en forma neutra (número entero de DBE)<sup>30</sup>.



Si se toman los espectros de la figura 10 y se realiza un análisis por abundancia (Ver figura 12) de todas las especies detectadas en diferente modo de ionización, puede establecerse de forma general que la técnica APPI en modo ion positivo es más apropiada para analizar especies como CH, N, S, y NO<sub>x</sub>. Por otro lado los compuestos de la serie O<sub>x</sub>, O<sub>x</sub>S, O<sub>x</sub>S<sub>2</sub> tienen mayor abundancia en el modo ión negativo.

**Figura 12.** Diversidad de especies ionizadas por APPI y ESI en modo ion negativo y positivo. Las barras de color azul y naranja que se encuentran en  $O_x$  representan el porcentaje de abundancia total solo de los ácidos nafténicos clasificados en la serie  $O_2^{30}$ .



El modo de ionización positivo en ESI es adecuado para ionizar compuestos de la serie  $O_xS$ ,  $O_xS_2$  y  $NO_x$ , mientras que el modo ion negativo registra la mayor abundancia para los ácidos nafténicos comparado con los otros modos de ionización, esta es una de las razones por las cuales se prefiere utilizar la ionización por electronebulización para generar iones negativos en lugar de la técnica APPI.

La fotoionización a presión atmosférica se emplea como complemento para analizar otro tipo de especies que no son accesibles a ESI, como los hidrocarburos aromáticos que no contienen ningún tipo de hetero-átomo.

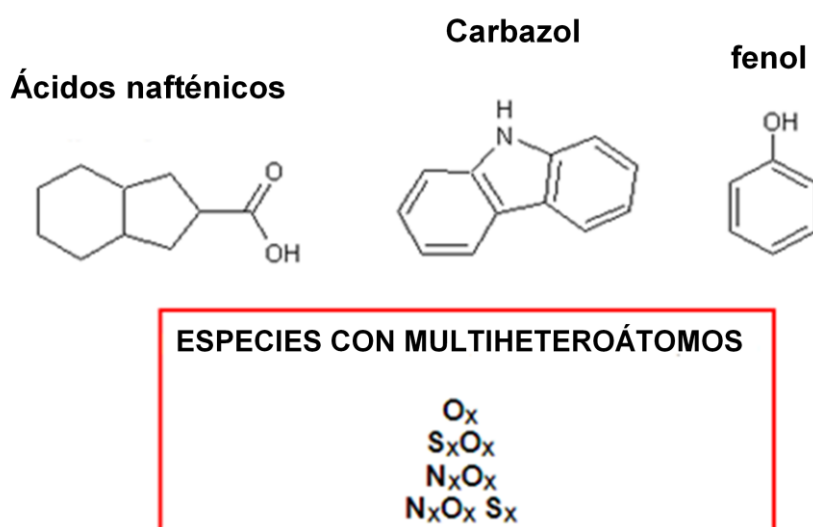
### 2.5.7 Ionización por electronebulización (ESI-MS)

Es la técnica más utilizada y conveniente para la identificación y caracterización de los ácidos nafténicos en muestras de crudo y destilados de petróleo por su gran selectividad de ionización hacia estos compuestos. ESI tiene la ventaja de generar iones cuasi-moleculares deprotonados  $(M-H)^-$  sin inducir fragmentación, lo que representa una gran ventaja en el análisis de mezclas

complejas como el crudo porque simplifica de manera significativa la interpretación de los espectros de masas.<sup>28</sup> Es un tipo de ionización práctica y sencilla porque no requiere pasos previos como la derivación química ni extracción de los ácidos, además la preparación de la muestra es simple y la cantidad de solventes que se emplean es mínima.

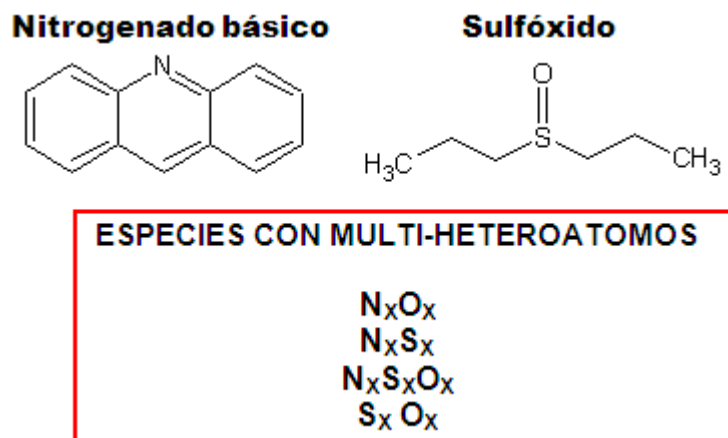
Cuando se opera en modo ión negativo se ionizan principalmente los ácidos carboxílicos (serie O<sub>2</sub>) y con menor eficiencia, especies como fenoles (serie O<sub>1</sub>) y compuestos nitrogenados neutros como los carbazoles. Adicionalmente, pueden ionizar especies con multi-heteroátomos como S<sub>x</sub>O<sub>x</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>x</sub>, N<sub>x</sub>O<sub>x</sub>S<sub>x</sub> comunes en el crudo. En la figura 13 se muestran las estructuras químicas de las especies mencionadas.

**Figura 13.** Compuestos ionizados por electronebulización en modo ión negativo.



En modo positivo se producen iones cuasimoleculares protonados [M+H]<sup>+</sup> de especies básicas como piridinas, aminas primarias, sulfóxidos y algunas con multi-heteroátomos (Ver figura 14).

**Figura 14.** Compuestos ionizados por electronebulización en modo ion positivo.



La ionización por ESI ha sido acoplada con espectrómetros de masas de alta resolución como el ion ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR) para lograr por medio de una exactitud en la masa y alta resolución, la caracterización total e inequívoca de los ácidos nafténicos.

Las ventajas de la espectrometría de masas de alta resolución incluyen la determinación de la masa exacta de cada uno de los ácidos, así como su composición elemental por medio de la asignación de la fórmula química. Este acoplamiento ESI/FT-ICR ha incrementado las investigaciones que apuntan hacia el análisis de los ácidos nafténicos en aguas de desecho, muestras comerciales, petróleo y sus destilados,<sup>1,2,4,6,7,9</sup> con el interés de conocer a fondo el mecanismo de corrosión y la toxicidad de estos compuestos.

La espectrometría de masas de alta resolución aporta grandes beneficios, pero a su vez genera gran cantidad de información por muestra, siendo necesario contar con un software especializado que ayude con la tarea de identificación y caracterización. Adicionalmente, los resultados obtenidos para los compuestos de la serie  $O_2$  pueden presentarse de diferentes formas<sup>33</sup> dependiendo de lo que se desee conocer. Por esta razón ningún tipo de presentación particular puede considerarse completa, por lo general se recurren a varias para realizar una análisis más completo y detallado.

Entre las gráficas más comunes, se encuentran la de equivalente de doble enlace (DBE) contra el número de átomos de carbono; en ella puede incluirse

la intensidad relativa para indicar la cantidad o número de especies con determinado valor de DBE. Permiten visualizar y comparar el grado de insaturación de los ácidos así como su contenido en átomos de carbono de una manera rápida. El cálculo de los equivalentes de doble enlace para los compuestos del petróleo en general ( $C_cH_hN_nO_oS_s$ ) se hace de acuerdo con la fórmula<sup>33</sup>

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

El cálculo puede realizarse utilizando la fórmula del ácido cuando esta protonado o en su forma negativa para encontrar un valor entero o decimal de DBE, respectivamente.

Otro tipo de representación incluyen los gráficos del defecto de masa Kendrick (KMD) que fueron utilizados de nuevo desde el año 1992 para los estudios de caracterización del petróleo. En el eje de ordenadas se representa el valor KMD y en las abscisas la masa exacta de Kendrick aproximada, que se calcula por la conversión de la masa IUPAC de los iones a la “escala de Kendrick” que considera la masa de cada grupo metileno ( $CH_2$ ) de 14.00000 Da y no 14.01565 Da.

Finalmente el valor KMD corresponde a la diferencia entre la masa nominal (masa exacta Kendrick aproximada a un entero) y la masa exacta de Kendrick calculada por el factor de conversión. A continuación se muestra un ejemplo<sup>33</sup> para calcular este valor utilizando el ion  $C_{23}H_{43}O_2^-$  ( $Z=-2$ ) con masa IUPAC de 351.32685.

#### 1. Conversión a la escala de Kendrick de la masa exacta (IUPAC)

$$\text{Masa exacta de Kendrick} = \text{Masa IUPAC} * \frac{\text{valor de } CH_2 \text{ en la escala Kendrick}}{\text{valor de } CH_2 \text{ en la escala IUPAC}}$$

$$\text{Masa exacta de Kendrick} = 351.32685 * \left(\frac{14.00000}{14.01565}\right) = 350.93456$$

## 2. Encontrar la masa nominal de Kendrick

Para esto se aproxima la masa exacta de Kendrick a un entero, lo que da como resultado un valor de **351**.

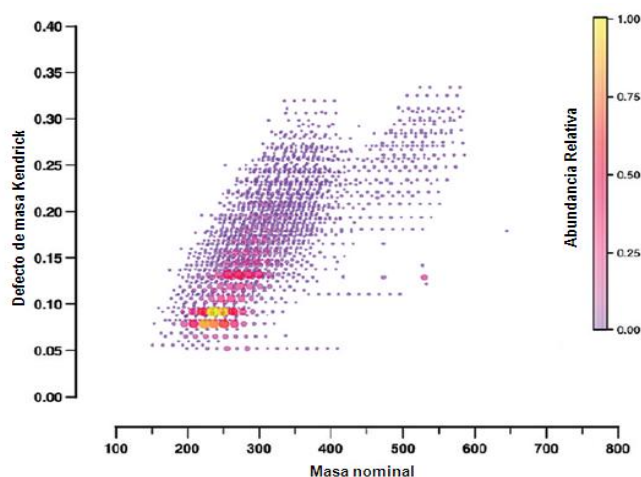
## 3. Calcular el defecto de masa Kendrick

$KMD = \text{Masa nominal de Kendrick} - \text{Masa exacta de Kendrick}$

$$KMD = 351 - 350.93456 = 0.06544$$

De esta forma para cada valor de Z de los ácidos existe un único valor de KMD por lo que las familias se presentarán a lo largo de líneas horizontales conformadas por diferentes puntos cuya separación entre ellos irá aumentando de izquierda a derecha en 14 unidades de masa por la adición de grupos  $\text{CH}_2$  en la estructura del ácido. La figura 15 muestra un ejemplo de este tipo de representación visual que permite identificar de manera rápida un perfil de los ácidos nafténicos clasificados por la deficiencia de hidrógeno. Cuando se indica la intensidad en una especie de mapa de color se puede determinar la cantidad por cada tipo de compuestos presentes.

**Figura 15.** Representación del defecto de masa Kendrick para la visualización del tipo y cantidad de familias presentes de los ácidos nafténicos, así como el rango de masa nominal de todo el conjunto de la mezcla<sup>30</sup>.



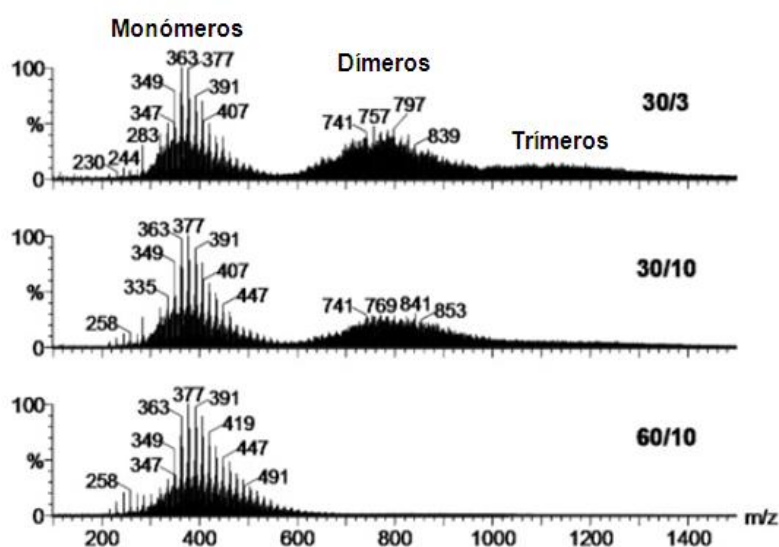
Existen otro tipo de representaciones gráficas como la intensidad de los iones versus el contenido de carbono y los diagramas de Van Kreven donde las especies son agrupadas a lo largo de líneas diagonales de acuerdo con su deficiencia de hidrógeno y contenido de oxígeno.

La resolución es un parámetro importante pero en ocasiones es inaccesible por su alto costo y no debe considerarse, en todos los casos, como algo indispensable. La espectrometría de masas de baja resolución es una buena opción para el análisis de ácidos nafténicos porque los espectros de masas proveen información valiosa como el rango de la distribución del peso molecular en muestras de petróleo y sus destilados. Adicionalmente, permite una caracterización de los ácidos por la masa nominal de acuerdo con el procedimiento descrito por Hsu et al., donde los compuestos se agrupan en familias por su deficiencia de hidrógeno y número de átomos de carbono.

Recientemente, se reportó<sup>31</sup> una metodología para la determinación del número total de ácido en destilados de petróleo, utilizando analizadores de baja resolución, que considera a la corriente iónica total como una representación más real del contenido de especies ácidas en el crudo. Los resultados de la

medición del TAN por ESI-MS muestran una buena correlación con los datos obtenidos por titulación convencional. La investigación optimiza las condiciones operacionales del ESI especialmente los voltajes de cono y extracción que se ajustan para eliminar la formación de agregados o multímeros. La formación de esta clase de agregados es muy frecuente<sup>31,35,36</sup> y deben eliminarse porque afectan la distribución del peso molecular. El efecto de las condiciones de operación relacionadas con la relación voltaje de cono/voltaje de extracción se observan en la Figura 16.

**Figura 16.** Variación de la relación de los voltajes de cono /extracción para controlar la formación de agregados de los ácidos nafténicos en un destilado de petróleo. Los espectros fueron adquiridos utilizando un espectrómetro de masas tándem cuadrupolo<sup>31</sup>.



Estas relaciones de voltajes son condiciones operacionales que se ajustan para guiar a los iones que se generan en la fuente de ionización hasta el espectrómetro de masas. De acuerdo con la figura 16, a una relación de 30/3 se observan dímeros y trímeros, si se aumenta el voltaje de extracción a 10V los trímeros desaparecen. A una relación de 60/10 se eliminan trímeros y dímeros.

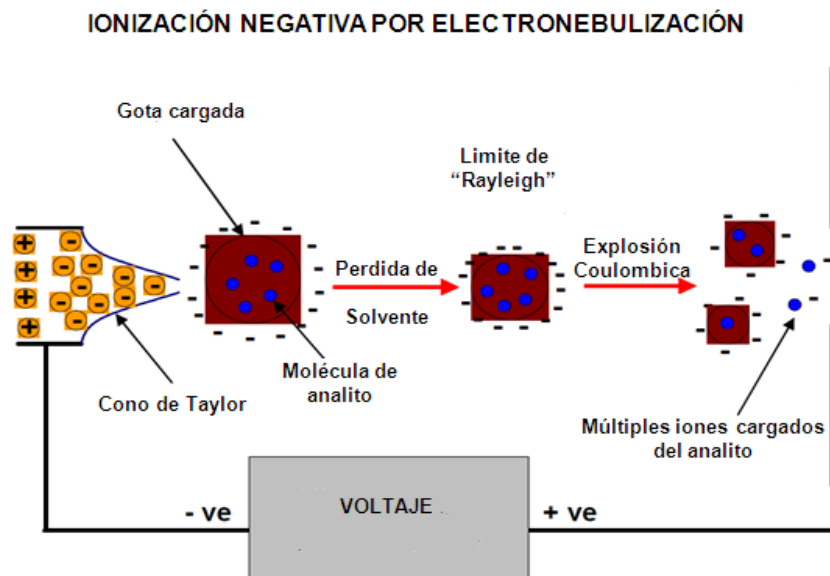
### 3 IONIZACIÓN POR ELECTRONEBULIZACIÓN Y TRAMPA IONICA (3D)

#### 3.1 MECANISMO DE IONIZACIÓN POR ELECTRONEBULIZACIÓN (ESI)

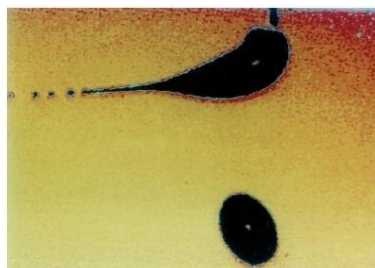
Las aplicaciones relacionadas con el análisis de combustibles tomaron fuerza en el año 2000 cuando Zhan y Fenn demostraron que ESI funcionaba muy bien en la caracterización de especies polares presentes en destilados de petróleo.<sup>29</sup> Se trata de una técnica de ionización suave a presión atmosférica que permite transferir los iones en solución a fase gaseosa, sin producir fragmentación.

La producción de iones con carga negativa (Ver figura 17) inicia con la aplicación de un potencial positivo (2-4kV) a través de un capilar metálico y un electrodo. El campo eléctrico aplicado a través del capilar que contiene la solución hace que los iones negativos disueltos se muevan y acumulen en la punta del capilar. En el punto donde la repulsión es tal que supera la tensión superficial del líquido se produce una expansión en forma de cono conocida como el “cono de *Taylor*”. Cuando el campo eléctrico es suficientemente alto, el líquido emerge en un jet muy fino compuesto por gran cantidad de gotas cargadas en la superficie, las cuales experimentan una evaporación progresiva del solvente disminuyendo su radio pero conservando la carga (Ver figura 18). Esto hace que se incremente la repulsión electrostática en la superficie hasta que se iguala la tensión superficial de la gota; en ese momento se habla del límite de estabilidad “*Rayleigh*”. Más allá de esta condición la gota se rompe, en lo que se conoce como una “explosión Coulómbica”, el mecanismo de este proceso puede explicarse con certeza. Sin embargo, el proceso por el cual se forman los iones en fase gaseosa se encuentra aún en debate y por el momento se recurre a dos modelos para explicar este fenómeno: el de la carga residual y el de evaporación iónica.

**Figura 17.** Etapas del proceso de ionización por electronebulización.



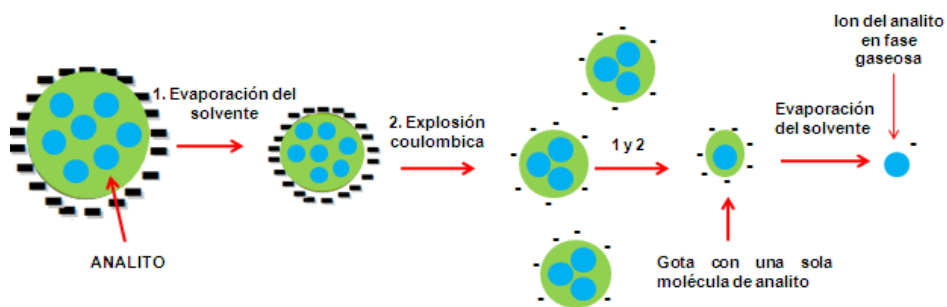
**Figura 18.** Fisión o partición de una gota por emisión de un jet, propuesta por Davis, Gómez y Tang.<sup>37</sup>



### 3.1.1 Modelo de la carga residual (propuesto por Dole et al.)<sup>39</sup>

Las gotas pequeñas y altamente cargadas continúan con la evaporación de solvente hasta experimentar explosiones Coulómbicas que puedan generar una gota que contenga una sola molécula de analito que por evaporación del solvente pueda generar el ion en fase gaseosa. La figura 19 muestra el proceso de formación de un ion del analito por medio de este modelo.

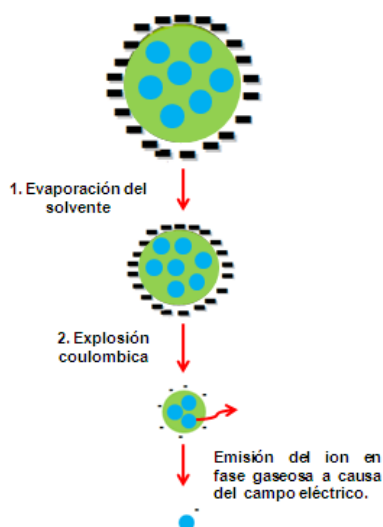
**Figura 19.** Modelo de la carga residual para la producción de iones en fase gaseosa.



### 3.1.2 Modelo de evaporación (propuesto por Iribarne y Thomson)<sup>39</sup>

Cuando la gota va disminuyendo su tamaño la densidad de carga se incrementa, esto genera un campo de aproximadamente  $10^9$  V/m para las gotas de 10 nm de diámetro. Los iones dentro de la gota migran hacia la superficie ocupando gran parte del área disponible en un proceso conocido como proceso de partición. Cuando la gota se rompe las moléculas compiten por las cargas disponibles, especialmente las moléculas planares que ocupan una mayor área en la superficie por lo que interactúan con más cargas. Finalmente, los iones se emiten directamente a la fase gaseosa por acción del campo eléctrico fuerte (Ver figura 20).

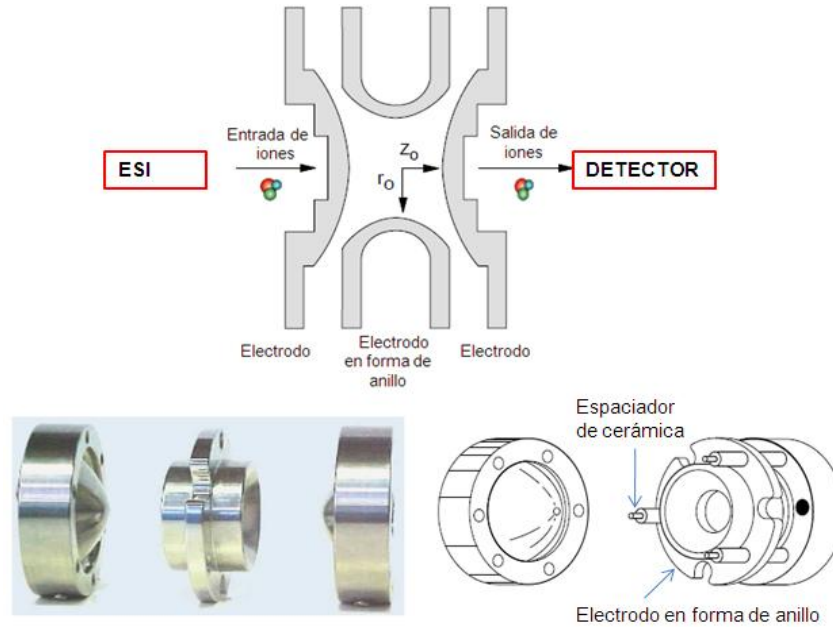
**Figura 20.** Formación de iones en fase gaseosa por el modelo de evaporación.



### 3.2 Funcionamiento de la trampa iónica

La trampa de iones tridimensional está conformada por dos electrodos hiperbólicos idénticos y un tercer electrodo en forma de anillo que se mantiene a una distancia precisa utilizando espaciadores cerámicos o de cuarzo (Ver figura 21). Los electrodos de los extremos se encuentran sometidos a un voltaje (DC) y tienen agujeros en el centro para permitir el ingreso y salida de los iones generados en la fuente de ionización. Cuando se aplica un voltaje de RF (AC) al electrodo con forma de anillo se produce un campo cuadrupolar tridimensional que permite almacenar los iones dentro de la trampa. Los valores de  $r_0$  y  $z_0$  indican las dimensiones del dispositivo (ver figura 21).

**Figura 21.** Trampa de iones tridimensional con dos electrodos hiperbólicos en los extremos y un electrodo en forma de anillo en la mitad a una distancia precisa<sup>40,41</sup>.



Los iones almacenados presentan trayectorias que pueden explicarse matemáticamente a través de la ecuación diferencial de segundo orden, propuesta por Mathieu:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0$$

Después de varias sustituciones, teoremas y análisis matemáticos la solución de esta ecuación es:

$$a_z = \frac{-16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

$$a_r = \frac{8eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

$$q_z = \frac{8eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

$$q_r = \frac{4eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

Donde:

$$\Omega = 2\pi f_{rf}$$

r: dirección radial

z: dirección axial

U: Amplitud de voltaje DC

V: Amplitud de voltaje AC(rf)

e: Carga del ion

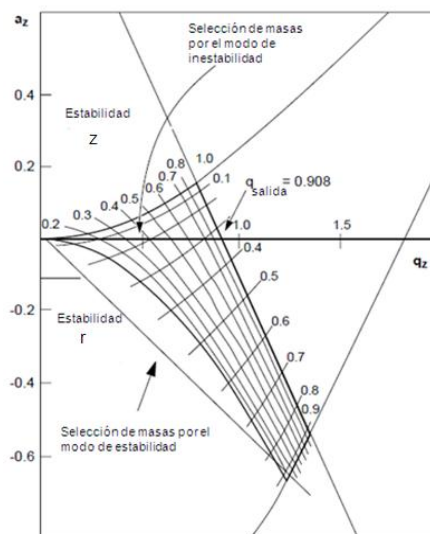
m: Masa del ion

r<sub>0</sub>: radio interno del electrodo en forma de anillo

z<sub>0</sub>: Distancia axial del centro de la trampa al punto más cercano de uno de los electrodos extremos.

Los parámetros adimensionales a y q indican la estabilidad de los iones, con cierta relación m/z, con parámetros experimentales como voltajes (AC,DC) y dimensiones de la trampa. Cuando se grafican las soluciones de la ecuación Mathieu para los parámetros a y q se obtiene el diagrama de estabilidad que se muestra en la figura 22.

**Figura 22.** Diagrama de estabilidad para la trampa iónica cuadrupolar<sup>40</sup>.

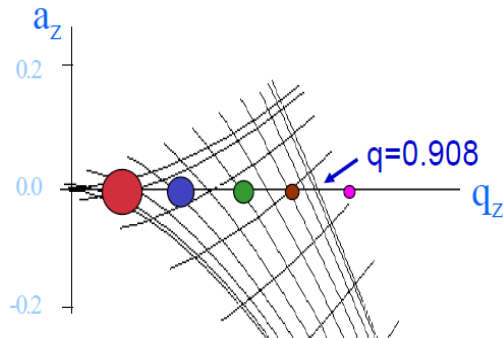


Todos los iones que se encuentren en la región cuadrículada son estables y serán atrapados de manera eficiente en el centro de la trampa iónica con la ayuda de gas helio a 1mtorr, que disminuye la energía cinética de los iones aumentando la sensibilidad y resolución del analizador. El diagrama señala dos líneas de operación o modo de escaneo del analizador, las cuales corresponden a puntos  $(a_z, q_z)$  donde los iones atrapados pasan a través del dispositivo hasta que son escaneados y expulsados fuera de la trampa hasta el detector.

Para el modo de operación de inestabilidad selectiva de la masa, se realiza un escaneo en el voltaje RF aplicado al electrodo en forma de anillo. La línea de operación inicia en el punto  $(a_z, q_z) = (0,0)$  y termina en  $(a_z, q_z) = (0, 0.908)$ , que corresponde al valor límite donde los iones pueden ser almacenados en la trampa iónica. (Ver figura 23)

Como  $q_z$  es inversamente proporcional a la masa, los iones con menor relación  $m/z$  tendrán un valor mayor de  $q_z$  y alcanzaran más rápido la frontera de estabilidad en  $q_z=0.908$ , más allá de este valor los iones serán expulsados de la trampa y secuencialmente seguirán saliendo los iones con mayor relación  $m/z$  que tienen un menor valor de  $q_z$ . (Ver figura 23)

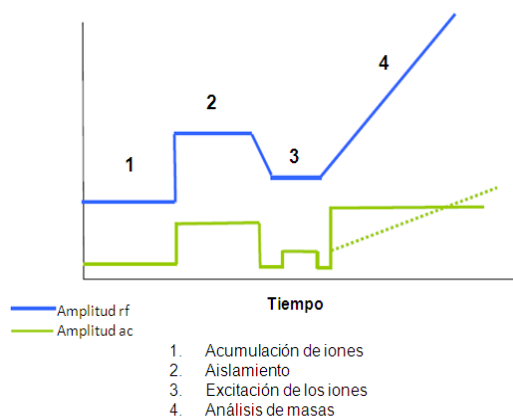
**Figura 23.** Análisis de masa por escaneo del Voltaje RF. A medida que se incrementa el valor RF Los iones saldrán de la trampa por los agujeros del electrodo hiperbólico y serán detectados. La esfera de color rojo corresponde al ion con mayor relación  $m/z^{41}$ .



Los iones con una relación  $m/z$  específica, tienen una frecuencia fundamental de movimiento para cada valor de  $q_z$  y se utiliza para realizar operaciones de aislamiento y fragmentación a través del potencial aplicado en los electrodos de entrada y salida del instrumento.

La figura 24 resume una secuencia de pasos, en término de voltajes aplicados a los electrodos, para realizar un análisis regular de barrido de masas.

**Figura 24.** Funcionamiento de la trampa iónica con relación a los voltajes AC y RF de los electrodos<sup>41</sup>.



## VENTAJAS DE LA TRAMPA IÓNICA

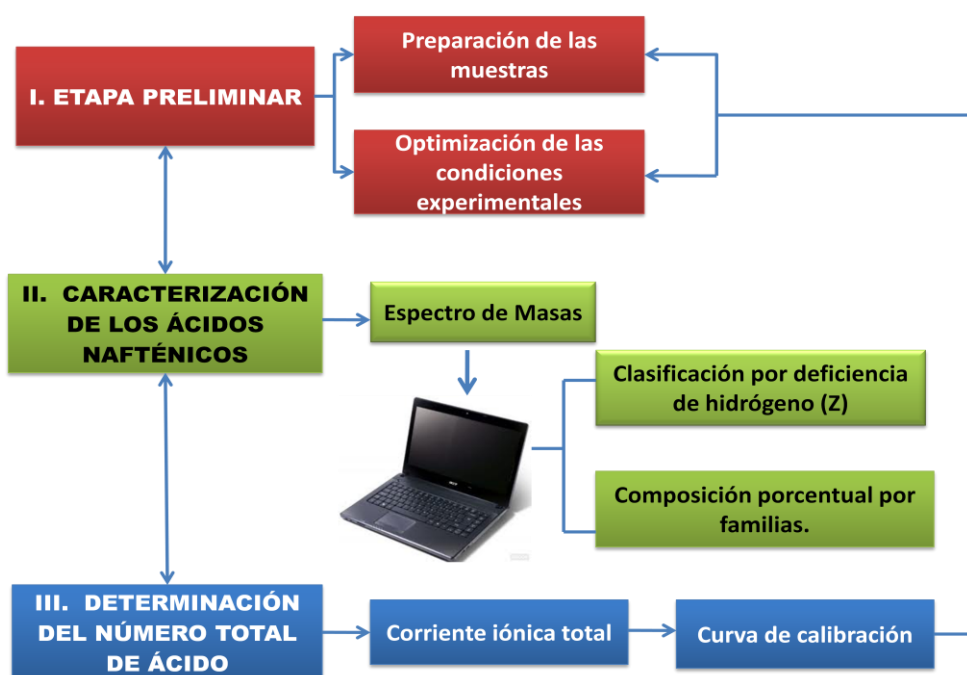
- Buen límite de detección
- Análisis rápido con velocidades de escaneo hasta 52000  $m/z$  por segundo.
- Rango dinámico ( $10^3$  a  $10^5$ )
- Alta eficiencia en los experimentos tándem MS/MS

## 4 METODOLOGÍA

La metodología experimental está dividida en tres etapas: la primera involucra la selección de las muestras y la optimización de las condiciones operacionales en la fuente de ionización para garantizar una buena calidad en los espectros de masas en términos de resolución y corriente iónica total. Las muestras seleccionadas son destilados de petróleo con valores de TAN en un rango de 0.013-7,551 mg KOH/g.

La segunda etapa consiste en la caracterización de los ácidos, a través de un programa computacional diseñado para clasificar y cuantificar de manera relativa, por la deficiencia de hidrógeno (Z) estos compuestos. Finalmente, la tercera etapa consiste en la determinación del número total de ácido de dos destilados; esta metodología se basa en la construcción de una curva de calibración que relaciona la señal obtenida por ESI-MS con el contenido de ácidos presentes en las muestras (TAN). La figura 25 muestra el diagrama general de este proceso.

**Figura 25.** Diagrama general de la metodología experimental para la determinación del TAN y caracterización de los ácidos en cortes de destilado de petróleo colombiano.



#### 4.1 ETAPA PRELIMINAR

Las muestras analizadas corresponden a diferentes cortes de destilado de petróleo colombiano con un número total de ácido (mg KOH/g) variable determinado por titulación tradicional de acuerdo con la norma ASTM D664. Este tipo de muestras fueron seleccionadas y suministradas por el Instituto Colombiano del Petróleo. A continuación se indica la información relacionada con la identidad de las muestras (Ver tabla 3).

**Tabla 3.** Muestra comercial de ácidos nafténicos y cortes de destilado.

MUESTRAS NOMBRE	RANGO DE TEMPERATURA °C	TAN mg KOH/g
Muestra comercial	Desconocido	Desconocido
Nafta liviana	0-100	0.013
Nafta pesada	100-200	0.023
Nafta pesada	-	0.257
Keroseno	-	0.366
ACPM Liviano	-	1.879
Diesel + Keroseno	200-370	2.23
Gasóleos de vacío	370-510	4.94
ACPM Pesado	-	7.551
Nafta Pesada Cr LCT	-	Desconocido
Diesel+KerosenoCr LCT	-	Desconocido

Las últimas dos muestras fueron seleccionadas para la determinación del número total de ácido en la etapa III.

Para disolver las muestras se utilizaron solventes como tolueno, acetonitrilo, hidróxido de amonio y metanol, grado HPLC y marca "Burdick and Jackson". El agua empleada para la disolución es desionizada (18M $\Omega$ ).

#### 4.1.1 Preparación de las muestras

Inicialmente se establece la influencia de los solventes sobre el proceso de ionización preparando la muestra comercial en tres sistemas de solventes: acetonitrilo/agua, metanol/acetonitrilo y tolueno/metanol, en una proporción 50:50%v/v y una concentración de 111ppm. A cada sistema se le adicionó 1%v/v de hidróxido de amonio (30%) para facilitar el proceso de ionización.

Posteriormente, todos los destilados se disolvieron en un sistema de solvente conformado por tolueno y metanol en una proporción de 10:90 % v/v, respectivamente. Para facilitar la ionización de los ácidos se agregó 1% v/v de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). En el análisis por ESI se utilizó una concentración de 200 ppm, para el caso de cortes con valores de TAN por debajo de 0.4 mg KOH/g, y de 1ppm para cortes con valores de TAN por encima de 1 mg KOH/g.

#### 4.1.2 Optimización de las condiciones experimentales

El análisis ESI-MS de todas las muestras se realizó en un espectrómetro de masas marca Amazon X (Bruker Daltonics, Billerica MA, USA) equipado con una fuente de ionización ESI tipo Apolo y una trampa iónica como analizador de masas.

El software Hystar permitió el control automatizado del equipo, mientras que el Data Analysis 4.0 y el Origin Pro 8 fueron utilizados para procesar la información relacionada con los espectros de masas.

Las condiciones experimentales del equipo (Ver tabla 4) fueron ajustadas para garantizar la mejor eficiencia en la ionización, prevenir la formación de agregados y evitar la saturación de cargas dentro de la trampa iónica.

**Tabla 4.** Condiciones experimentales de funcionamiento para el espectrómetro de masas Amazon X.

<b>CONDICIONES EXPERIMENTALES EN LA FUENTE DE IONIZACION</b>	
<b>Voltaje del capilar</b>	4500V
<b>Voltaje del electrodo</b>	-500V
<b>Flujo de muestra</b>	2.0 $\mu$ L/min
<b>GAS NEBULIZADOR N<sub>2</sub></b>	
<b>Presión</b>	10 psi
<b>Flujo</b>	4.0 L/min
<b>Temperatura de secado</b>	350°C
<b>CONDICIONES EXPERIMENTALES GENERALES</b>	
<b>Presión de gas Helio</b>	48.24%
<b>Control de carga iónica (ICC target)</b>	80000
<b>Tiempo de acumulación de iones en la trampa</b>	20.00ms
<b>Rango de masa o <i>m/z</i></b>	100-1500 <i>m/z</i>
<b>Velocidad de escaneo</b>	32500 <i>m/z</i> /seg
<b>Promedio de espectros</b>	15

#### 4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ÁCIDOS NAFTÉNICOS

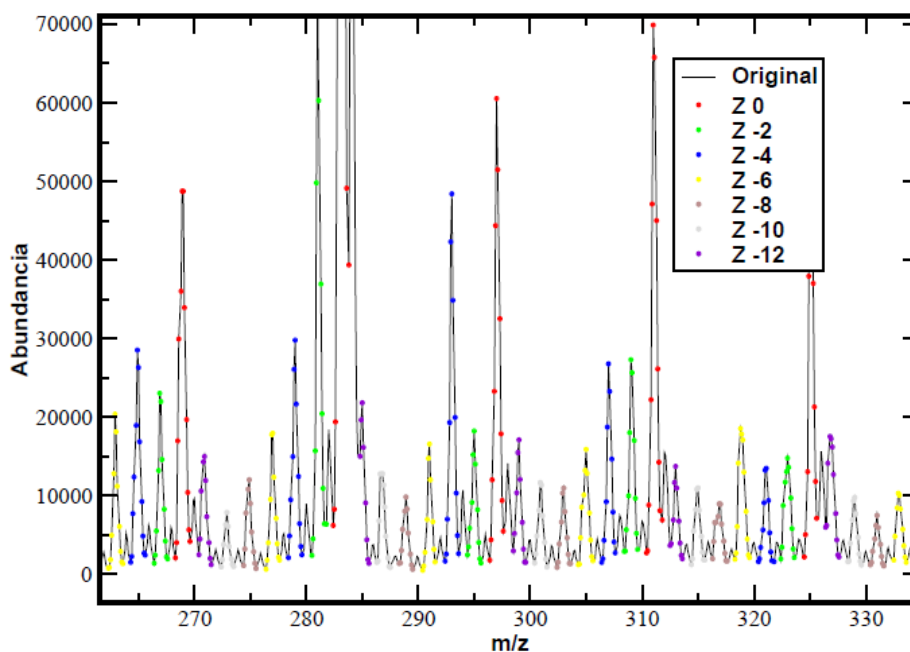
La caracterización de los ácidos nafténicos se realizó utilizando un programa computacional escrito en lenguaje **FORTRAN 95**, que almacena en siete arreglos (M0, M2, M4, M6, M8, M10, M12) las masas nominales teóricas de un conjunto diverso de ácidos nafténicos (Ver anexo A). Estos arreglos permiten clasificar las señales obtenidas en series homólogas de acuerdo con la deficiencia de hidrógeno (Z) y de esta manera establecer la estructura química de los ácidos. El conjunto de datos almacenados permite la caracterización de ácidos hasta con cien (100) átomos de carbono en su estructura.

El valor de la masa nominal de las señales obtenidas experimentalmente corresponde a los máximos de cada uno de los picos que se observan en el espectro. Esta información se almacena en dos arreglos X (M) y Y(A), los cuales representan la relación masa/carga y la abundancia de cada uno de los máximos. El primer vector, que incluye la masa nominal (valor entero) de los ácidos encontrados en el experimento, se compara con los datos almacenados en los arreglos M (Z). Esta comparación se realiza pico por pico con el objetivo de determinar cuáles de los máximos experimentales son correspondientes con los arreglos teóricos M(Z). De esta forma, es posible clasificar las señales experimentales en arreglos vectoriales separados de acuerdo con su deficiencia de hidrógeno (Z) con el fin de efectuar posteriormente las operaciones de cuantificación de forma individual. La exclusión de los máximos correspondientes a los picos de  $^{13}\text{C}$  se realiza a través de una comparación entre las abundancias de los máximos adyacentes.

Las abundancias de los máximos se toman como referencia para establecer el centro de la distribución gaussiana de los picos; los puntos a la izquierda y a la derecha de este valor se hacen cada vez menores, hasta que se alcanza los extremos de la distribución, más allá de estos valores la abundancia será mayor al punto anterior como consecuencia de la presencia de otro pico. Las comparaciones inician en el punto de referencia y se realizan con arreglos vectoriales Y(A) que contienen información de las abundancias; el resultado de esta operación puede observarse en la figura 26, donde los picos correspondientes al  $^{13}\text{C}$  ya fueron descartados.

La contribución por cada familia de ácidos a la corriente iónica total, se halla sumando las abundancias que representan cada uno de los picos a lo largo de los valores m/z del espectro. Esta sumatoria se almacena de forma separada para cada valor de Z por lo que la corriente iónica total ( $\Sigma I$ ) corresponderá a la suma total de las abundancias parciales. Estos resultados junto con los porcentajes para cada familia de ácidos nafténicos, corresponde al reporte final del programa, que incluye el respectivo espectro de masas en forma gráfica.

**Figura 26.** Clasificación de los ácidos nafténicos de acuerdo con la deficiencia de hidrógeno, todas las señales detectadas tienen masa impar, los picos del  $^{13}\text{C}$  fueron excluidos del análisis.



#### 4.3 Determinación del número total de ácido

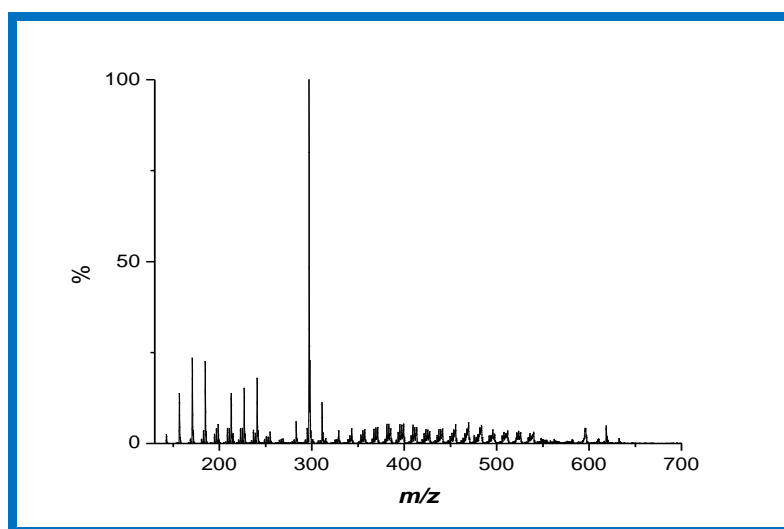
Gracias a la selectividad de la ionización por electronebulización, se correlacionó el TAN conocido de las muestras, con la sumatoria de toda la abundancia registrada en el espectro de masas adquirido en modo de ionización negativo. Este dato corresponde a todos los compuestos de tipo ácido que se encuentran deprotonados bajo las condiciones del análisis. Este factor permite medir el número total de ácido de las dos muestras desconocidas, realizando una curva de calibración que incluye los destilados con mayor concentración de ácido que van de 1.879 hasta 7.551 mg KOH/g.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA COMERCIAL DE ÁCIDOS NAFTÉNICOS

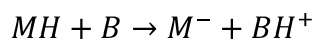
El espectro de masas del estándar comercial, muestra una distribución correspondiente de los ácidos nafténicos en un rango de peso molecular de 100 a 700 m/z. Se observan señales de intensidad considerable entre 100 y 350 con pico de base la señal a 297 m/z. Más allá de este valor se puede observar otra distribución de menor abundancia que llega hasta 600 m/z aproximadamente (Ver figura 27).

**Figura 27.** Espectro de masas en modo ion negativo de la muestra comercial de ácidos nafténicos. Concentración 111ppm. Solvente Acetonitrilo/agua.



Un análisis detallado de la región comprendida entre 156 y 320 m/z (Ver figura 28), muestra una distribución que inicia con un pico a 157 m/z y finaliza con una señal en m/z311. Todas las señales observadas corresponden a una serie homóloga de ácidos nafténicos de fórmula  $C_nH_{2n}O_2$ , que difieren en su estructura por la cantidad de unidades de  $CH_2$ . Las masas registradas son impares como consecuencia de la pérdida de un hidrógeno durante el proceso

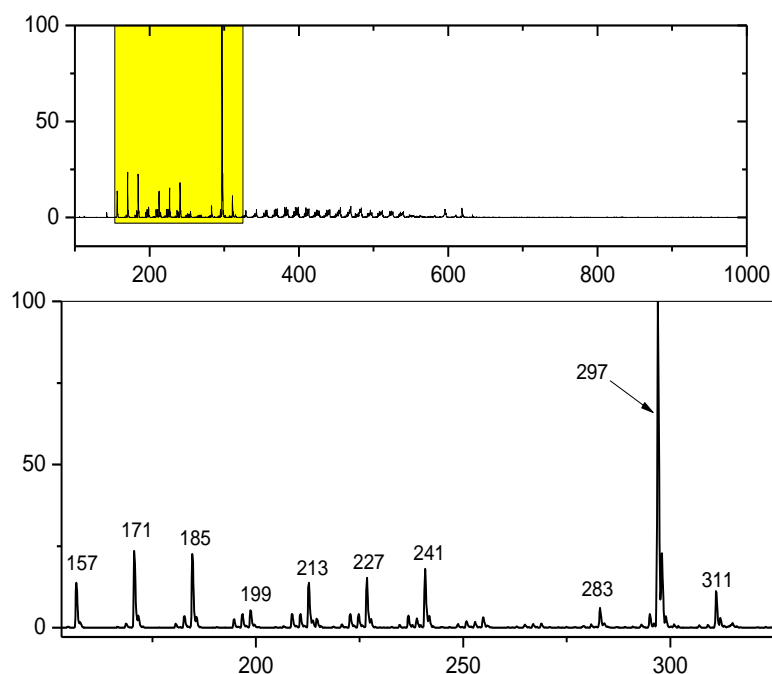
de ionización. El hidróxido de amonio empleado ayuda en la deprotonación de los ácidos a través de una reacción de transferencia de protón, como lo muestra la siguiente reacción general:



Donde M, representa los ácidos y B el hidróxido de amonio que actúa como base y permite pre polarizar la solución de tal forma que exista una alta concentración de iones negativos en la punta del capilar antes de que se produzca la salida del líquido en forma de jet.

Por otra parte, hacia la izquierda de cada una de las señales registradas en 199, 213, 227, 241 se observan señales de menor abundancia que difieren en dos unidades entre sí, y corresponden a los ácidos  $C_nH_{2n-2}O_2$  y  $C_nH_{2n-4}O_2$ .

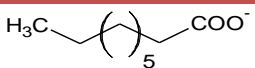
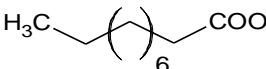

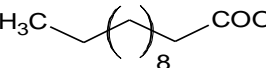
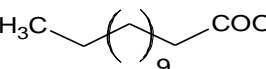




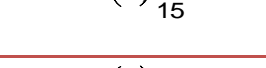
**Figura 28.** Espectro de masas de la muestra comercial en un rango de 150-320 m/z. Solvente ACN/H<sub>2</sub>O [111 ppm].



La caracterización de los ácidos nafténicos en esta muestra se realizó haciendo una clasificación manual de las masas nominales observadas y comparándolas

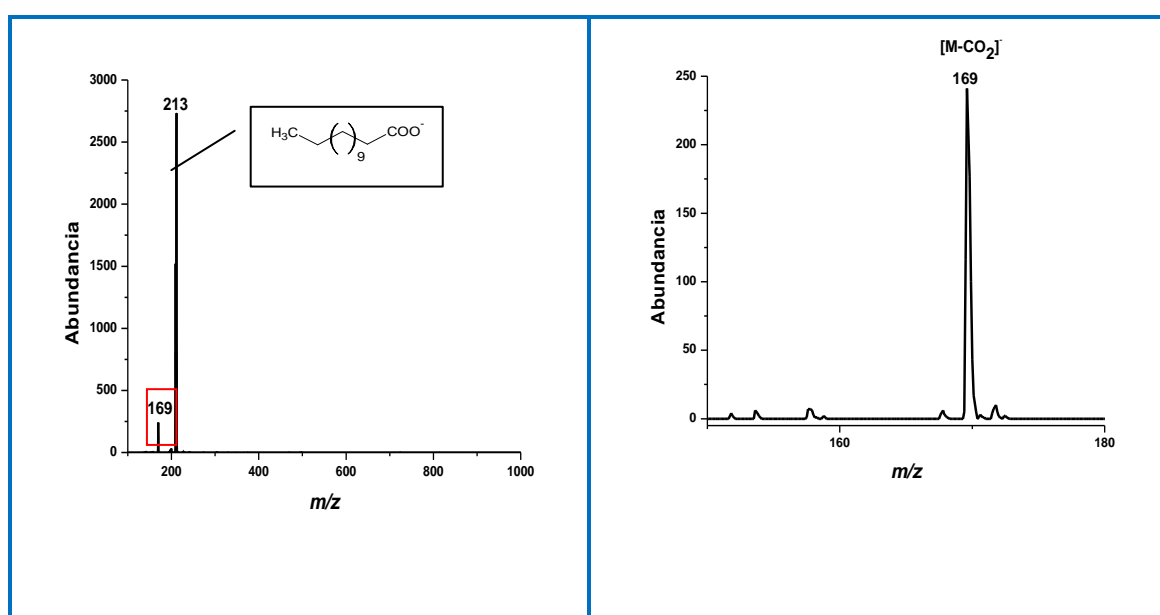
con los valores teóricos de las series homólogas (por deficiencia de hidrógeno) establecidos anteriormente. De acuerdo con lo anterior se puede establecer que la muestra comercial contiene, en mayor abundancia, ácidos nafténicos alifáticos con Z=0. La tabla 5, muestra la estructura de estos compuestos y su fórmula química sugerida.

**Tabla 5.** Caracterización de ácidos nafténicos con Z=0 en la muestra comercial.

[M-H] <sup>-</sup>	Deficiencia de Hidrógeno (Z)	Fórmula química	Estructura Química
157	0	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
171	0	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
185	0	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
199	0	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
213	0	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
227	0	C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
241	0	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
283	0	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
297	0	C <sub>19</sub> H <sub>37</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
311	0	C <sub>20</sub> H <sub>39</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	

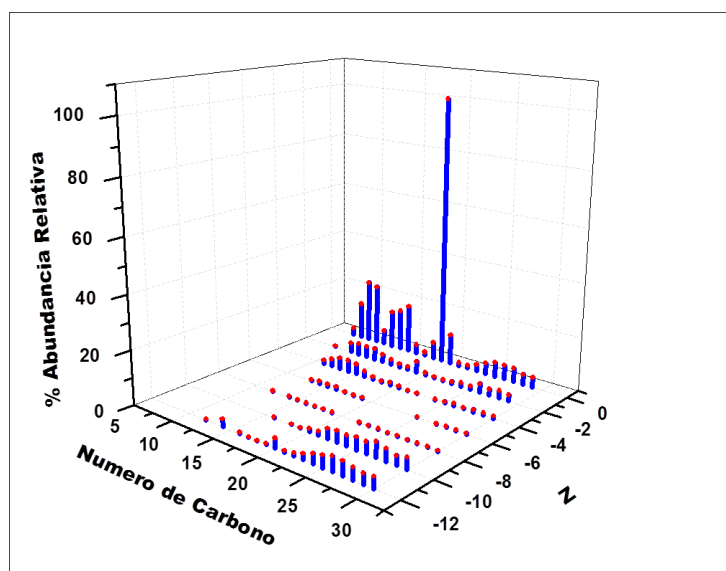
La fragmentación del pico con masa nominal de 214 (Ver figura 29) ocurre con pérdida de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), lo cual confirma la presencia del grupo carboxilo en la estructura del compuesto. Esta pérdida corresponde a una escisión simple tipo  $\alpha$ , del enlace C-C en el ácido previamente deprotonado. Los ácidos carboxílicos también experimentan pérdidas de agua y monóxido de carbono con intensidades menores.

**Figura 29.** Fragmentación de un ácido nafténico alifático con masa nominal igual a 214.



Un análisis detallado de las señales registradas en un rango de 130 a 450 m/z en la muestra comercial revela la presencia de otros ácidos nafténicos con  $Z=-2, -4, -6, -8, -10, -12$ . Este tipo de compuestos tienen menores abundancias que los ácidos nafténicos alifáticos que contienen de 9 a 10 átomos de carbono. Por otro lado se resalta la abundancia de los compuestos con  $Z=-10$  y  $-12$  en un rango entre 20 y 30 átomos de carbono (ver figura30).

**Figura 30.** Representación tridimensional de la deficiencia de hidrógeno, el número de átomos de carbono y la abundancia relativa de los ácidos nafténicos de la muestra comercial.

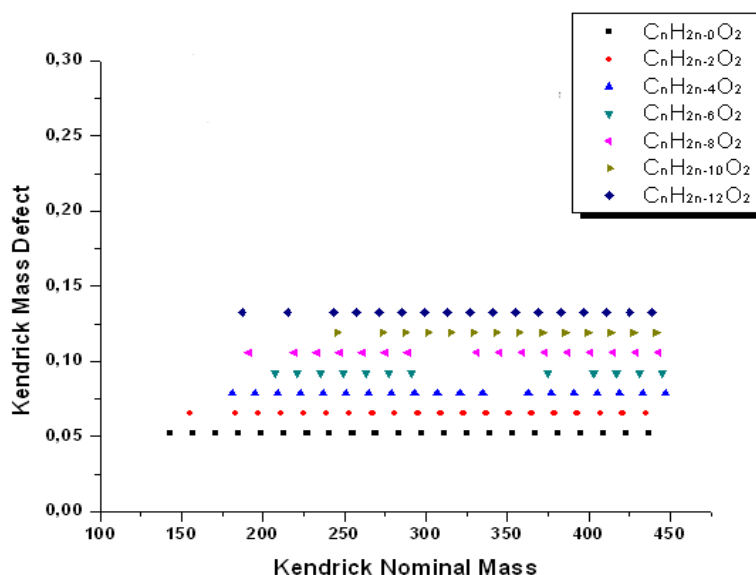


Existen diferentes formas de representar la información sobre el contenido de ácidos en la muestra. Por ejemplo, el defecto de masa Kendrick en la ordenada y la masa nominal de Kendrick en la abscisa, permite representar por medio de líneas horizontales las familias de ácidos nafténicos, donde cada tipo de compuesto representa un punto sobre la línea y la separación entre ellos se diferencia por catorce unidades, producto de la presencia de un grupo  $\text{CH}_2$  adicional en la estructura, como es característico en las series homólogas. Los espacios que se presentan entre punto y punto indican la ausencia de los compuestos o el descarte de estas señales por presentar una abundancia muy baja y por considerarse ruido o “background” que se extrae del espectro de masas.

Los ácidos con  $Z=0$  tienen el menor defecto de masa Kendrick mientras que la familia de ácidos con  $Z=-12$  registra el mayor valor. El rango de la masa nominal de todas las distribuciones y la fórmula química para cada serie se considera información valiosa en la caracterización y puede visualizarse con facilidad. Este tipo de representaciones son comunes en el procesamiento de información de espectros obtenidos con alta resolución porque los datos del

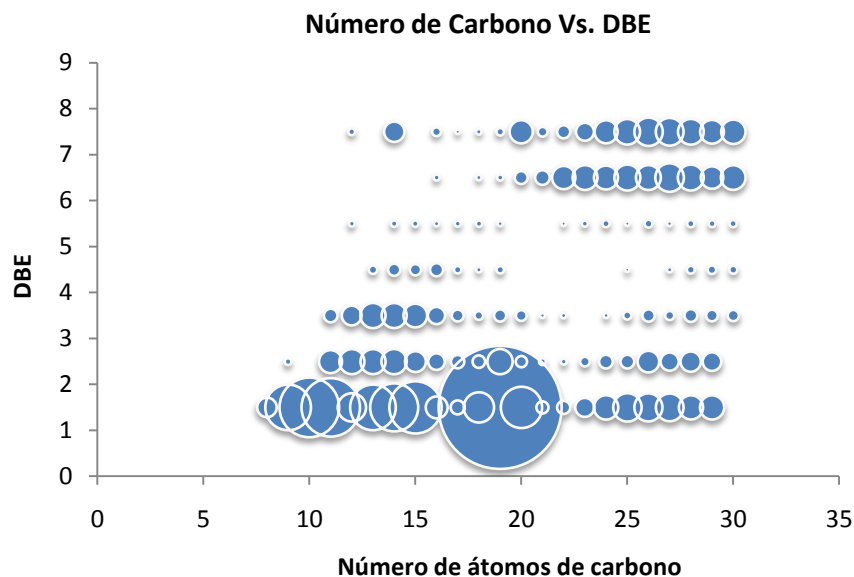
defecto de masa se calculan utilizando la masa exacta. La figura 31, muestra una aproximación de este tipo de representación para la muestra comercial.

**Figura 31.** Representación del defecto de masa Kendrick para los ácidos nafténicos presentes en la muestra comercial.



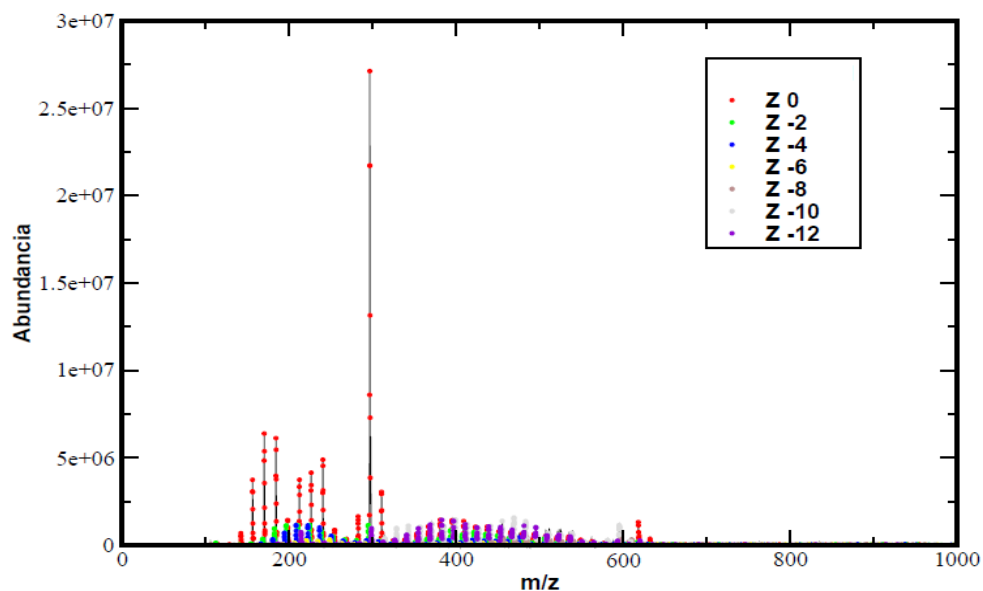
Por otro lado, el equivalente de doble enlace (DBE) indica el grado de insaturación de los ácidos nafténicos como consecuencia de la formación de un anillo por pérdida de dos átomos de hidrógeno. La figura 32 muestra la distribución de los ácidos nafténicos en términos del número de átomos de carbono y el grado de insaturación, la cual aumenta para los compuestos que contienen anillos en su estructura. Por ejemplo los ácidos con  $Z = -2$  tienen un DBE de 2.5, los de dos anillos 3.5 hasta llegar a 7.5 que corresponde a los ácidos con seis anillos en la estructura. La mayor abundancia corresponde a los ácidos alifáticos de menor peso molecular; se destaca la abundancia de ácidos con cinco y seis anillos a partir de 20 átomos de carbono aproximadamente. Adicionalmente, los ácidos con  $Z = -2$  (DBE = 2.5) muestran una abundancia mayor en los extremos de la distribución mientras que los ácidos con cuatro anillos y  $Z = -8$  (DBE = 5.5) registran una abundancia menor, pero constante a lo largo del contenido de átomos de carbono.

**Figura 32.** Número de átomos de carbono vs equivalente de doble enlace calculado para los iones ácidos deprotonados.

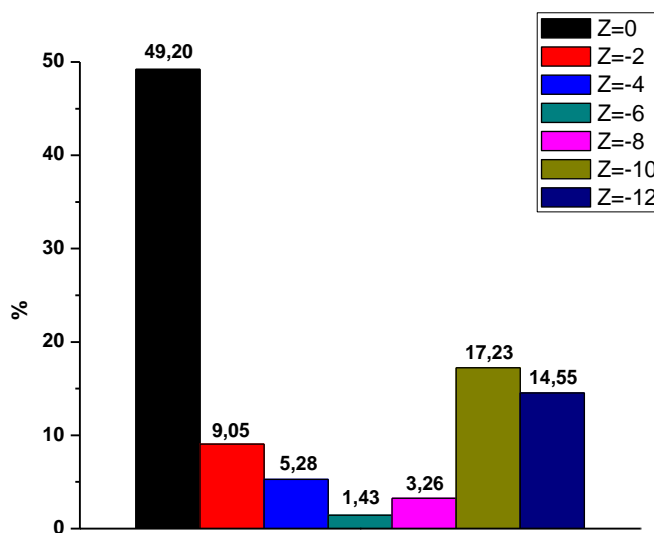


Para la cuantificación relativa por familias de compuestos, se introduce la información contenida en el espectro de masas experimental al programa computacional que clasifica las señales registradas por comparación con las masas teóricas de las series homólogas, como se explicó anteriormente (Ver figura 33). El programa permite además hallar la corriente iónica total (que se relaciona con el TAN) y las sumatorias de corrientes iónicas por familias de compuestos (que permiten obtener la composición porcentual de la muestra). En el caso de la muestra comercial el análisis confirma que los ácidos alifáticos se encuentran en mayor proporción con un 49,20%, seguidos por ácidos con  $Z=-10$ ,  $Z=-12$ ,  $Z=-2$ ,  $Z=-4$  y  $Z=-8$  de acuerdo con la figura 34. El análisis porcentual se realizó en un rango de 100 a 1000  $m/z$  por lo que es posible que el porcentaje de los ácidos con 5 y 6 anillos se vea incrementado a causa de la presencia de agregados o multímeros de los ácidos nafténicos que están presentes desde aproximadamente 450  $m/z$  en adelante. Este tipo de compuestos afectan la distribución de peso molecular real, puesto que se trata de los mismos ácidos de menor peso que se han unido para formar agregados; este tipo de compuestos se detectan porque al ser fragmentados se obtiene la distribución característica de menor relación masa/carga.

**Figura 33.** Espectro de masas de la muestra comercial con las señales clasificadas por la deficiencia de hidrógeno.



**Figura 34.** Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra comercial.

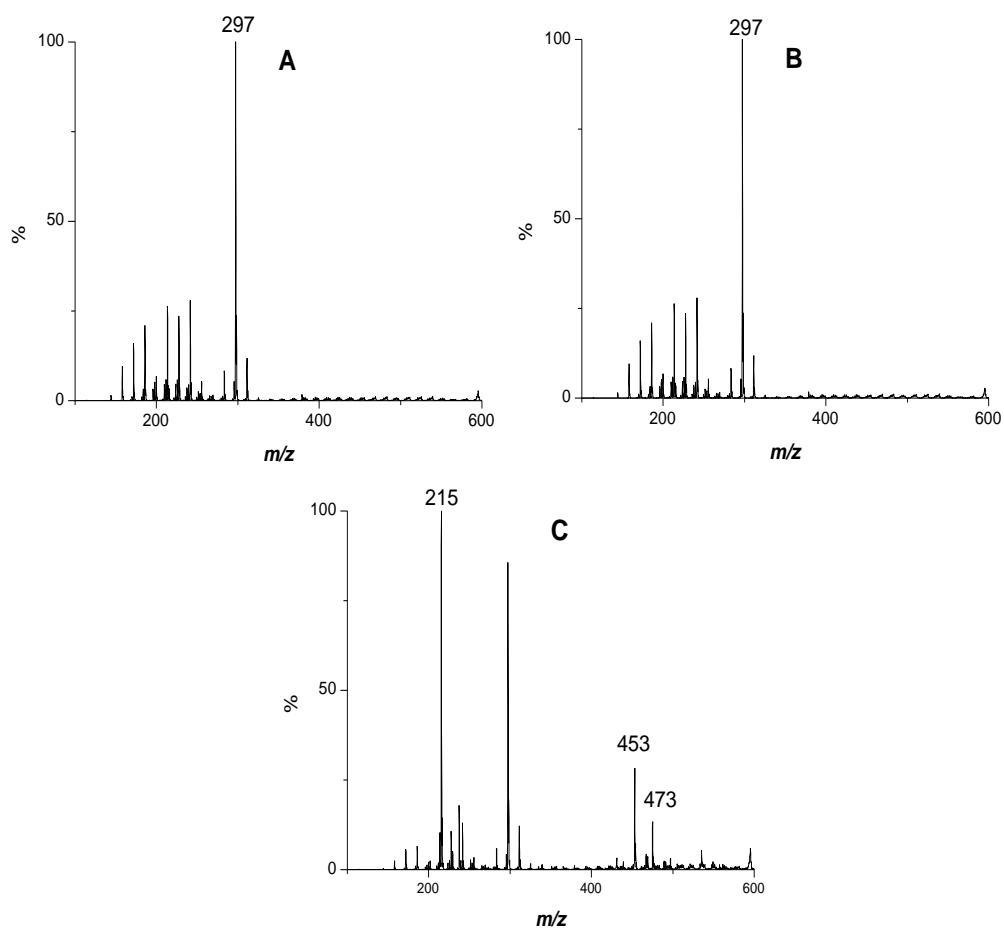


## 5.2 INFLUENCIA DE LOS SISTEMAS DE SOLVENTE SOBRE LA CORRIENTE IÓNICA TOTAL

La apariencia del espectro de masas está relacionada con el sistema de solventes en el que se prepara la muestra, la figura 35 muestra tres espectros de masas de la muestra comercial utilizando diferentes sistemas de solvente y adquirida bajo las mismas condiciones experimentales. Las figuras 35A y 35B muestran distribuciones muy similares, sin embargo si se comparan con el espectro 35C las diferencias se hacen más notorias. Por ejemplo, el pico de base cambia de 297 a 215m/z y se observa una tendencia al incremento de las señales por encima de 400 m/z. Los picos a 453 y 475 que son de abundancia despreciable en los sistemas ACN/agua y ACN/MeOH, registran una abundancia considerable en el sistema tolueno/metanol, mientras que las señales a menor relación m/z tienen una señal despreciable.

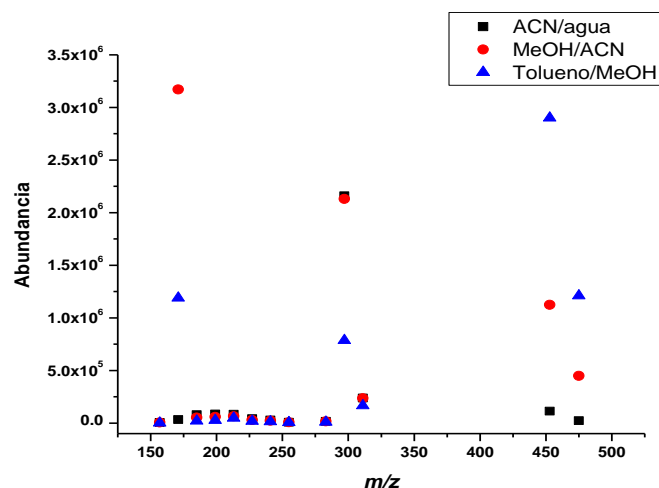
Este tipo de diferencias en las señales radica en la naturaleza de los solventes y la competencia por cargas en la superficie de las gotas que se da entre los iones del analito de interés, impurezas o electrolito adicionado. Este tipo de fenómeno induce a la disminución o incremento en el proceso de transformación de los iones en solución acuosa hacia la fase gaseosa, lo cual se traduce en pérdida o ganancia de la señal registrada en el espectro de masas que se observa por distribuciones características.

**Figura 35.** Muestra comercial en diferentes sistemas de solvente. **A.** Acetonitrilo/agua **B.** Metanol/Acetonitrilo **C.** Tolueno/metanol. Flujo de Muestra 6 $\mu$ L/min.



Si se monitorea las señales con mayor abundancia en los tres sistemas de solventes puede establecerse que la combinación ACN/agua es más favorable para el proceso de ionización de las especies de ácidos alifáticos entre 185 - 383  $m/z$  por presentar mayor abundancia para estos iones (Ver figura 36). Es importante mencionar que las especies a 171, 297, 453 y 475  $m/z$  representan las diferencias más visibles en la eficiencia de ionización de los solventes (Ver tabla 6). Esto ocurre posiblemente por diferencias en polaridad y tamaño de los ácidos nafténicos.

**Figura 36.** Monitoreo de los iones con mayor abundancia en tres sistemas de solventes diferentes para la muestra comercial.



**Tabla 6.** Abundancia de los ácidos nafténicos alifáticos en los tres sistemas de solvente, para la muestra comercial.

ABUNDANCIA			
m/z	ACN/agua	MeOH/ACN	Tolueno/MeOH
157	6472	4917	1609
171	32283	3,17E+06	1,19E+06
185	78413	51196	19511
199	86611	57563	26360
213	83884	64108	48177
227	42301	28470	19157
241	28112	21688	13386
255	8042	7051	6430
283	16997	15527	10359
297	2,16E+06	2,13E+06	785272
311	237398	234492	164941
453	112452	1,12447E+06	2,90E+06
475	23178	447639	1,21E+06

También es posible que las variaciones observadas estén relacionadas con la polaridad del solvente empleado (Ver tabla 7) y su interacción o afinidad con los ácidos nafténicos. Puede decirse que el sistema de solvente tolueno/metanol favorece a la ionización de especies más pesadas que pueden ser menos polares, lo que también ocasiona el desplazamiento de la distribución a relaciones m/z mayores.

**Tabla 7.** Polaridad de los solventes empleados en la preparación de la muestra comercial.

SOLVENTE	CONSTANTE DIELÉCTRICA
<b>No polar</b>	
Tolueno	2,4
<b>Polar aprótico</b>	
Acetonitrilo	37
<b>Polar prótico</b>	
Metanol	33
Agua	82

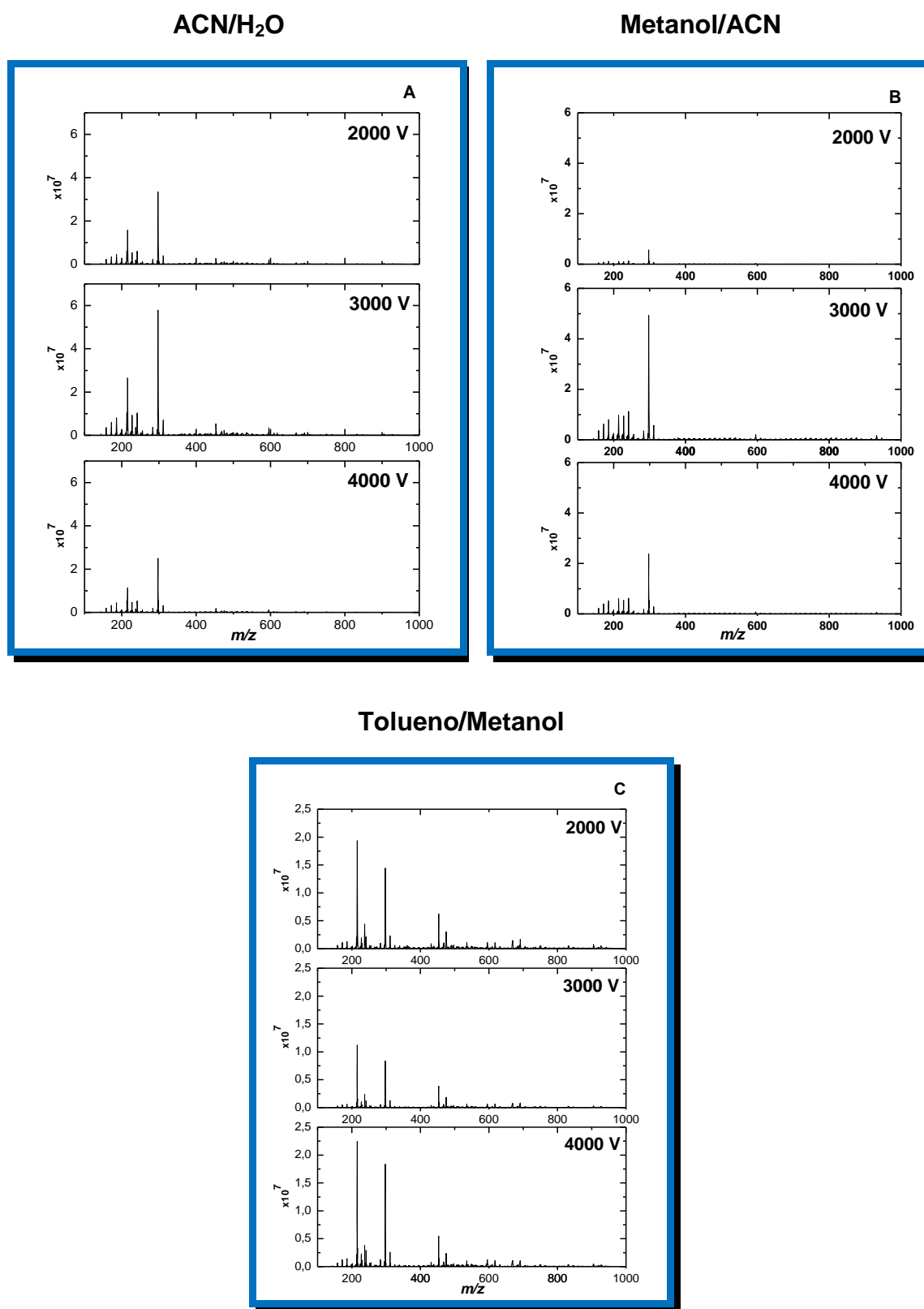
### 5.3 INFLUENCIA DE LOS VOLTAJES EN EL PROCESO DE IONIZACIÓN

La ionización de las especies ácidas bajo la influencia de diferentes voltajes fue monitoreada para los tres sistemas de solventes utilizados, con un flujo de muestra de 10  $\mu\text{L}/\text{min}$  (Ver figura 37). Para los sistemas de solvente acetonitrilo/agua y metanol /acetonitrilo el voltaje de 3000V registra la mayor corriente iónica. Lo contrario ocurre para el sistema tolueno/metanol, donde se obtiene la menor abundancia iónica cuando se trabaja con este voltaje.

A 2000V el sistema metanol/acetonitrilo presenta la menor corriente iónica (TIC) comparado con los otros solventes. Es importante mencionar que a 4000V en los sistemas ACN/agua y MeOH/ACN se eliminan señales de mayor relación masa/carga lo que permite sugerir que el voltaje puede aumentarse con el fin de eliminar posibles dímeros o agregados.

El sistema tolueno/metanol presenta una buena respuesta en términos de abundancia cuando se trabaja con 2000V y 4000V. Sin embargo la operación del ESI a 4000V da la mayor respuesta en términos de abundancia y estabilidad. Se destaca la presencia de las señales a relación masa/carga mayores en el espectro obtenido a 2000V con este sistema de solvente.

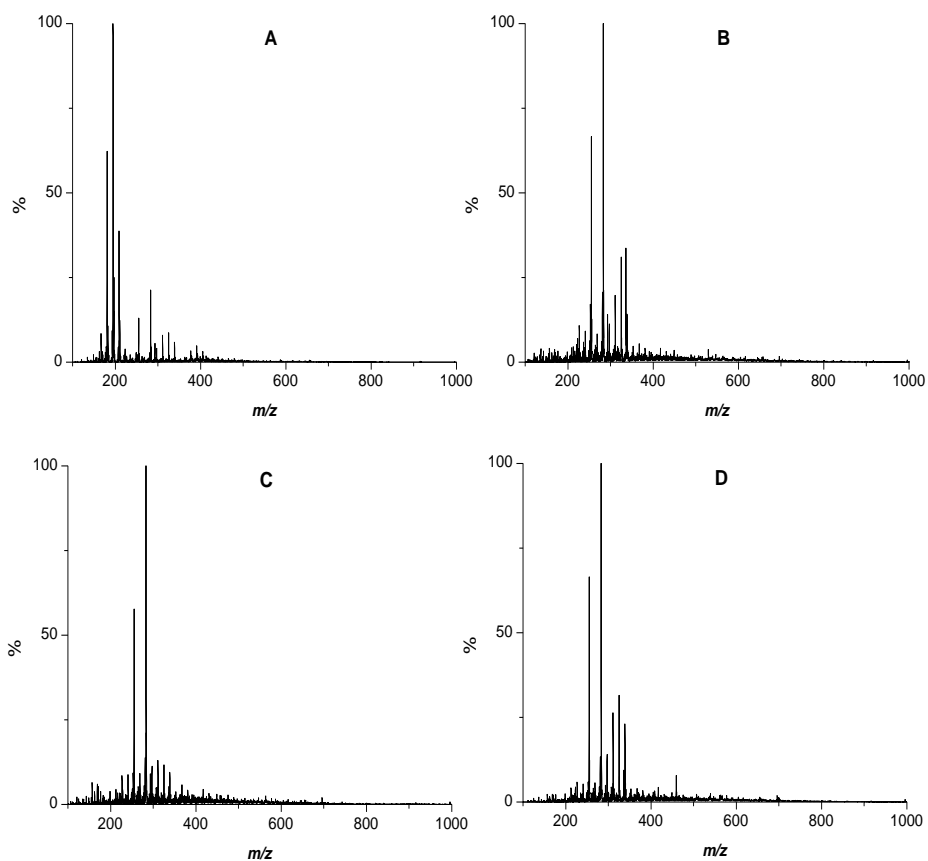
**Figura 37.** Muestra comercial. Variación de voltajes para los tres sistemas de solventes A. acetonitrilo/agua, B. Metanol/acetonitrilo, C. Tolueno/metanol.



## 5.4 ANÁLISIS DE DESTILADOS LIVIANOS

Los cortes de destilado con un número de ácido menor a 1.0 mg KOH/g fueron preparados en un sistema de solvente conformado por tolueno y metanol; sus espectros fueron adquiridos en modo ion negativo y se muestran en la figura 38.

**Figura 38.** Destilados de petróleo con un número de ácido menor a 1.0 mgKOH/g. A) Keroseno, B) Nafta Pesada, C) Nafta Pesada\*, D) Nafta liviana.

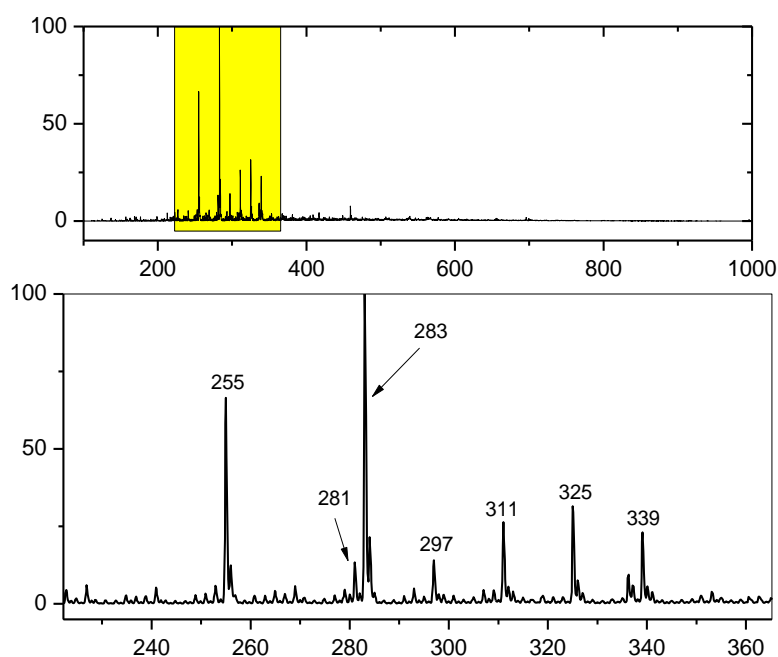


### ***Nafta Liviana***

El espectro de masas registra señales en un rango aproximado de 100 a 700 m/z. Los iones con mayor abundancia presentan una distribución de peso molecular de 200 a 350 Da y las señales características se observan a una

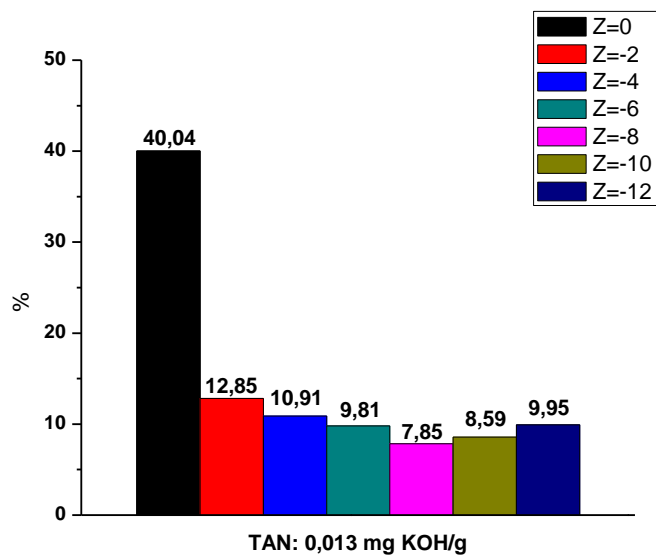
relación  $m/z$  de 255, 281, 283, 297, 311, 325 y 339 (Ver figura 39). Estas señales corresponden a iones deprotonados que pertenecen a ácidos nafténicos alifáticos clasificados en la familia  $Z=0$ . El ácido con  $m/z$  283 tiene 18 átomos de carbono y su serie homóloga corresponde a señales sucesivas con 14 unidades de masa adicionales debido a la presencia de grupos  $\text{CH}_2$ .

**Figura 39.** Espectro de masas en modo ion negativo de la nafta liviana 230-360Da.



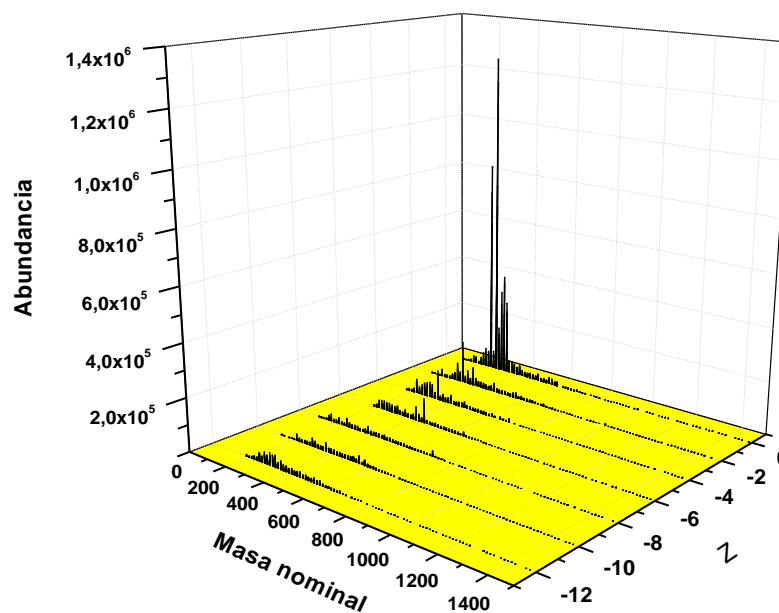
La cuantificación por familias permite concluir que los ácidos nafténicos con  $Z=0$  predominan con un 40.04% mientras el 12.85% corresponde a la familia con  $Z=-2$ . Por otra parte, los ácidos nafténicos que contienen dos anillos saturados en su estructura ( $Z=-4$ ) representan el 10.91%. En la figura 40 se observa la distribución los ácidos presentes en la muestra en un intervalo de 100 a 1500  $m/z$ .

**Figura 40.** Composición porcentual de ácidos nafténicos en la nafta liviana



Es posible, adicionalmente clasificar las señales del espectro de acuerdo con la masa nominal de cada serie, con el fin de obtener distribuciones por tipo de compuesto y comparar sus respectivas abundancias como se observa en la figura 41.

**Figura 41.** Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra nafta liviana.

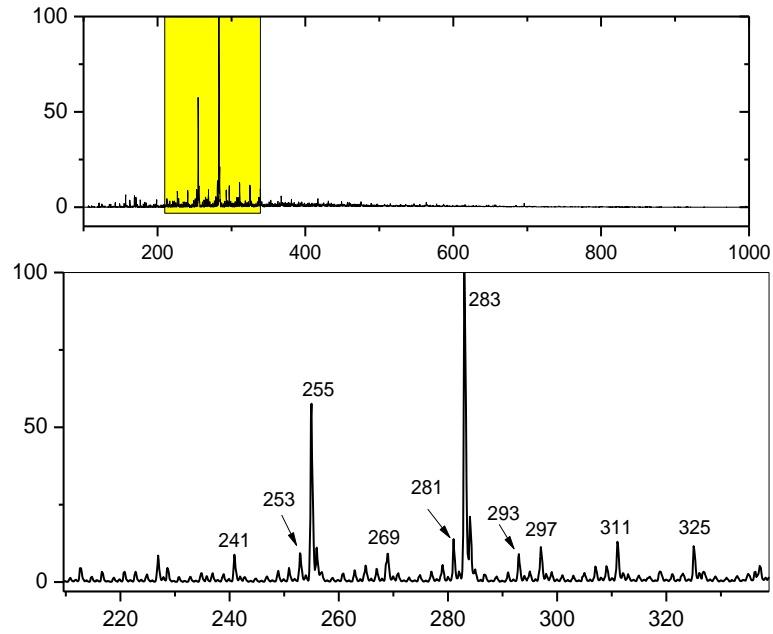


### ***Nafta pesada\****

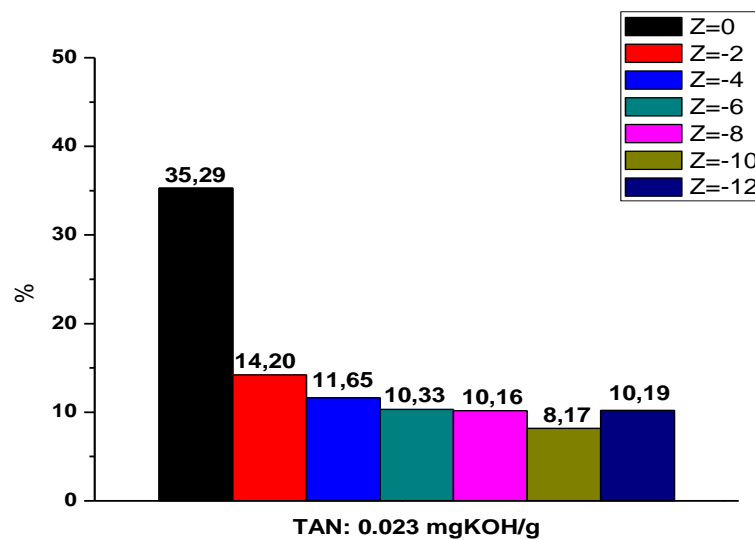
El espectro de masas de este corte muestra que la mayoría de los ácidos presentan una distribución de su peso molecular de 200 a 330 m/z, el pico de base se registra en m/z 283 y corresponde a un ácido nafténico alifático con  $Z=0$  y fórmula  $C_{18}H_{35}O_2^-$ . Se destaca también la presencia de dos compuestos con uno (m/z 281) y dos anillos (m/z 293) en su estructura (Ver figura 42).

La figura 43 muestra la cantidad de ácidos nafténicos por familias en la muestra de Nafta pesada. Comparando los valores se observa que existe menor cantidad de compuestos alifáticos en comparación con la nafta liviana. Adicionalmente, el porcentaje de las especies con presencia de anillos aumenta en comparación con la muestra anterior.

**Figura 42.** Espectro de masas en modo ion negativo de la nafta pesada entre 220-330Da.

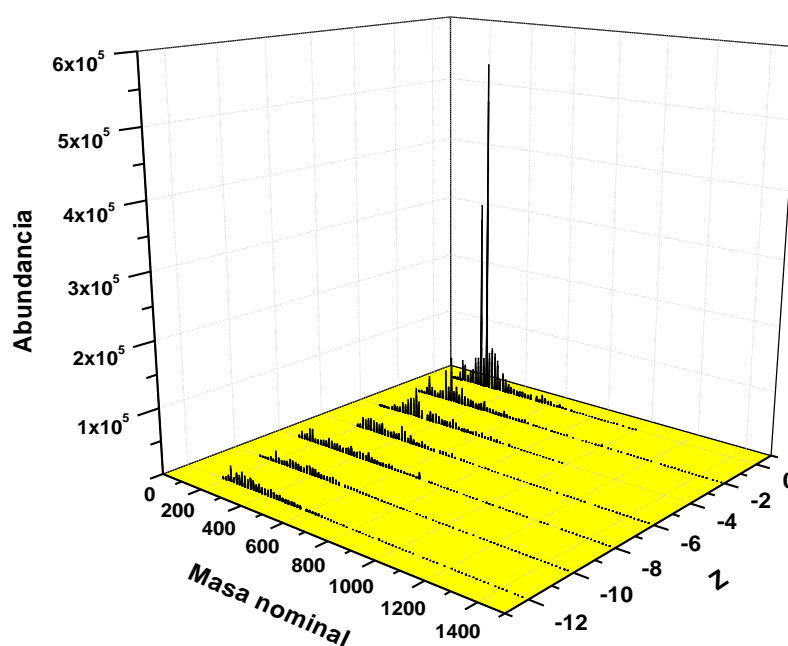


**Figura 43.** Composición porcentual de ácidos nafténicos en la nafta pesada\*.



La clasificación de las señales por el programa computacional permite obtener la distribución de cada una de las familias de ácidos encontrados en la muestra de nafta pesada\* (ver figura 44).

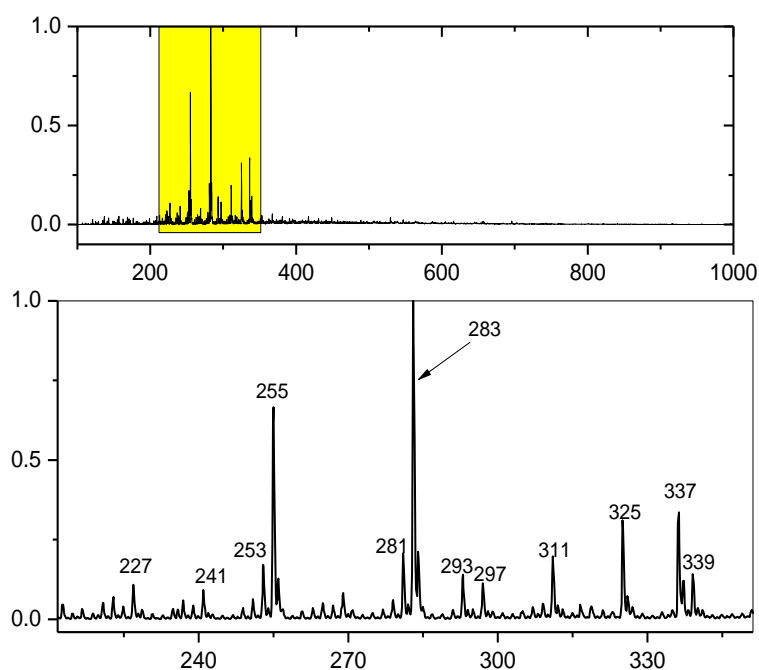
**Figura 44.** Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de nafta pesada\*.



### ***Nafta pesada***

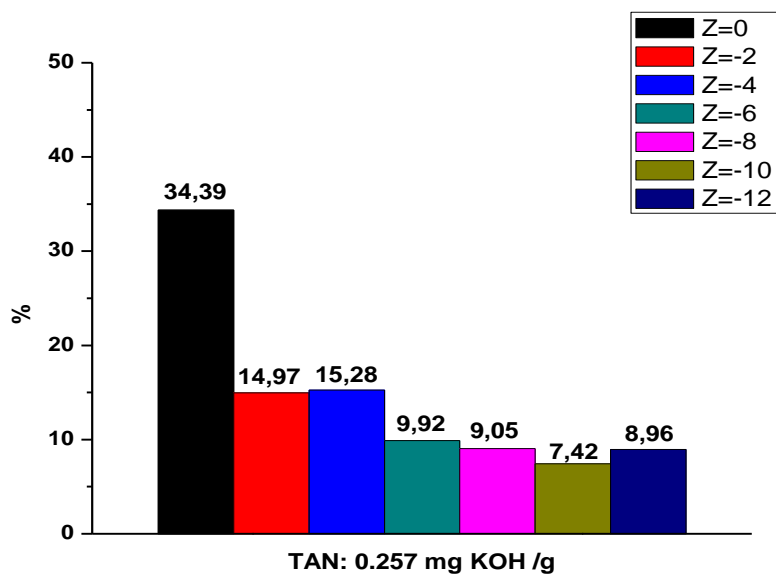
En comparación con la muestra anterior las señales entre 283 y 400  $m/z$  han aumentado en abundancia. La distribución del peso molecular de los ácidos va de 200 a 400  $m/z$  principalmente (Ver figura 45), las señales a 325, 337, 339 corresponden a ácidos nafténicos alifáticos.

**Figura 45.** Espectro de masas de la nafta pesada entre 210-345Da.

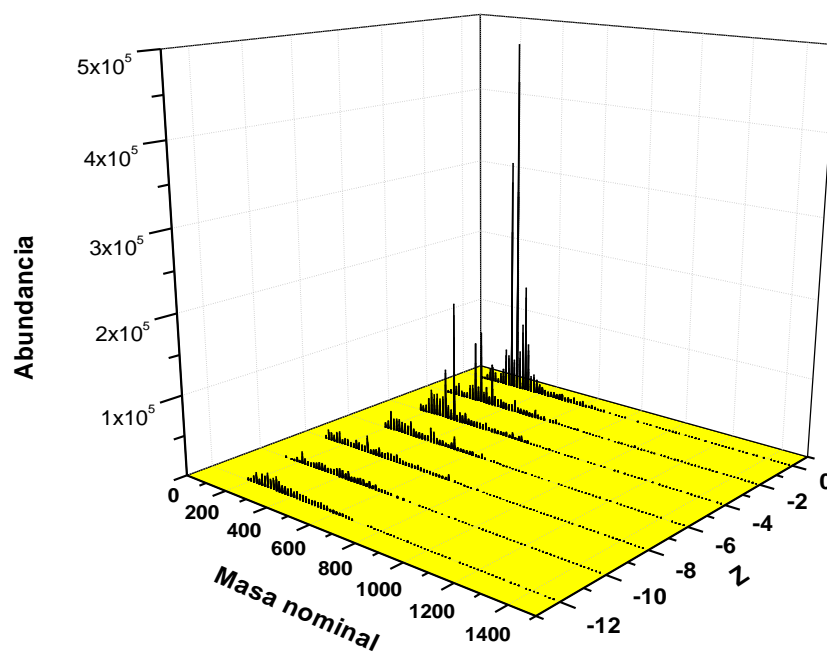


La distribución por familias de ácidos nafténicos muestra un alto porcentaje de ácidos con  $Z=-2$  y  $Z=-4$  en comparación con las muestras anteriores (Ver figura 46). Si se realiza el análisis del espectro es posible separar las señales y obtener un espectro de masas para cada tipo de ácido que se clasifica de acuerdo con la deficiencia de hidrógeno, la figura 47 permite apreciar la distribución para cada familia y compararlas en términos de la abundancia total.

**Figura 46.** Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra de nafta pesada.



**Figura 47.** Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de nafta pesada.

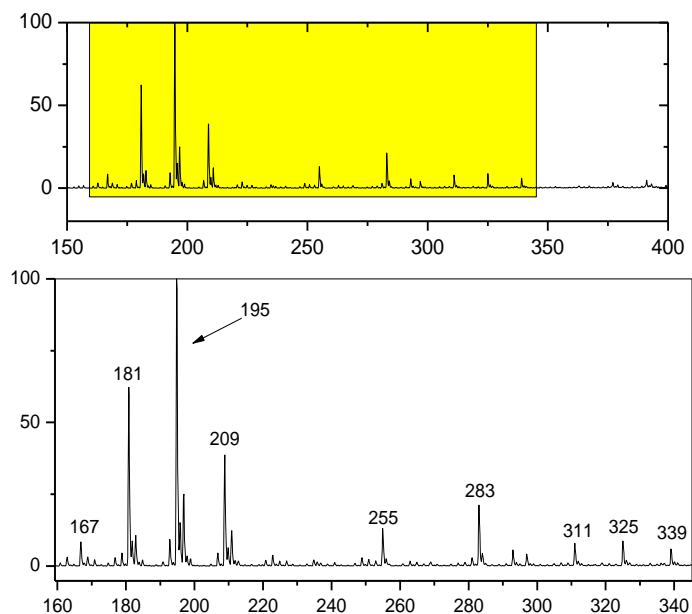


## **Keroseno**

A diferencia de los anteriores espectros, la distribución del peso molecular de la figura 48, muestra señales de considerable abundancia en un intervalo de 100 a 200 m/z. El pico de base en m/z 195 corresponde a un ácido deprotonado con dos anillos saturados y 12 átomos de carbono. En general el peso molecular de los compuestos presentes va de 100 a 800 m/z, un rango mayor en comparación con las otras muestras.

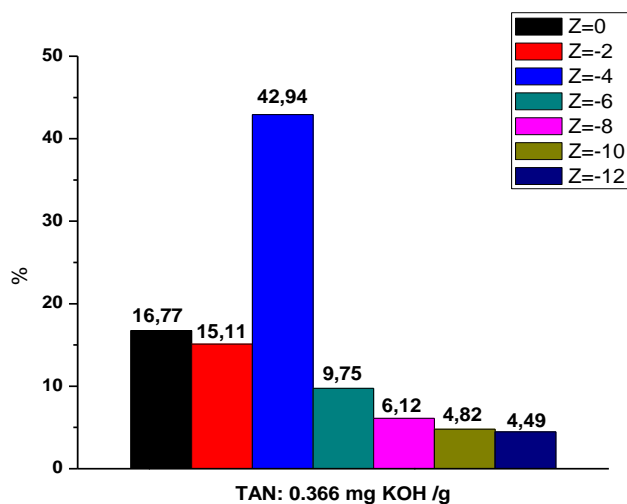
Un análisis detallado de las señales con mayor abundancia muestra dos tipos de distribuciones: la primera corresponde a los ácidos nafténicos de la familia  $Z=-4$  y la segunda se compone principalmente de alifáticos (m/z 255, 283, 311 y 339) con  $Z=0$  y abundancia menor comparada con las otras especies (Ver figura 48).

**Figura 48.** Espectro de masas en modo ion negativo del Keroseno entre 160-340Da.

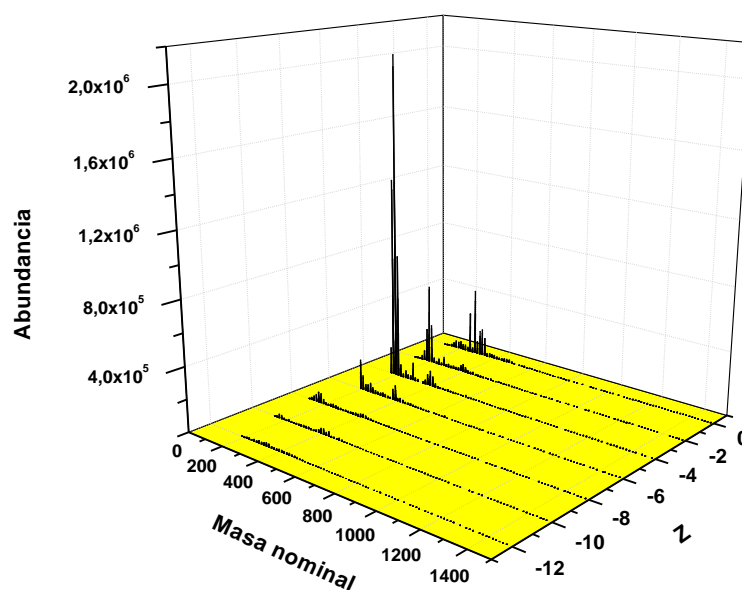


El análisis porcentual de todas las familias muestra por primera vez un gran porcentaje (42.94%) de ácidos con  $Z=-4$  seguido por ácidos alifáticos y con un anillo en su estructura (Ver figura 49).

**Figura 49.** Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra de Keroseno.



**Figura 50.** Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de Keroseno.

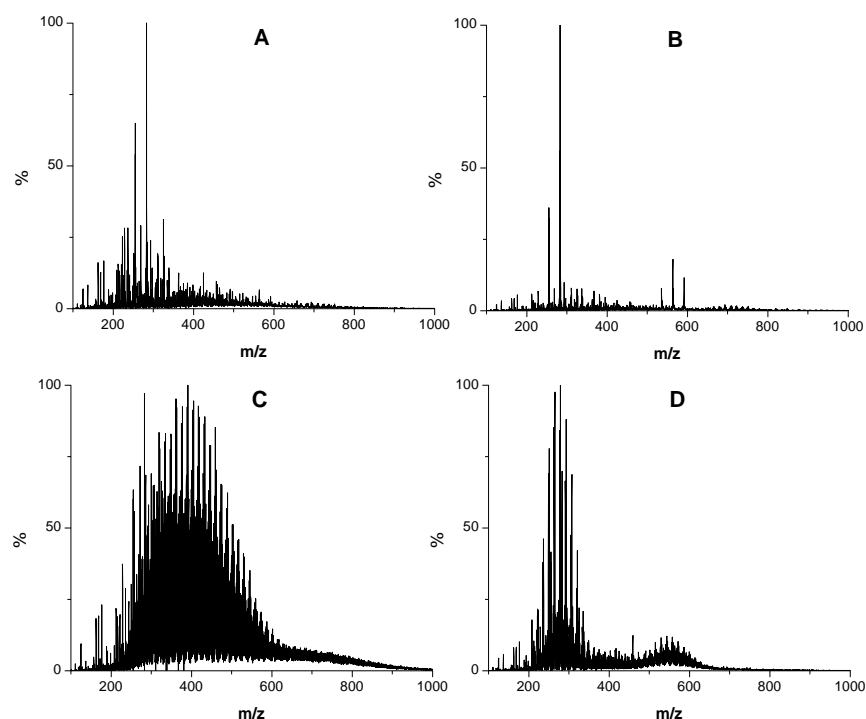


## 5.5 ANÁLISIS DE DESTILADOS PESADOS

Las muestras con un número de ácido mayor a 1mg KOH/g se prepararon a una concentración de 1 ppm, con el fin de evitar la contaminación de la fuente ESI y la saturación de la trampa iónica. Los espectros de masa para las muestras de destilados pesados se aprecian en la figura 51.

La adquisición de los espectros se realizó en un rango de 100 a 1500  $m/z$  y las distribuciones obtenidas reflejan la variedad de compuestos presentes como consecuencia del incremento en la temperatura de destilación bajo la cual se obtuvo cada uno de los destilados.

**Figura 51.** Destilados de petróleo con un número de ácido mayor a 1.0 mgKOH/g. **A)** ACPM liviano, **B)** Diesel-keroseno, **C)** Gasóleo de vacío (VGO), **D)** ACPM Pesado.

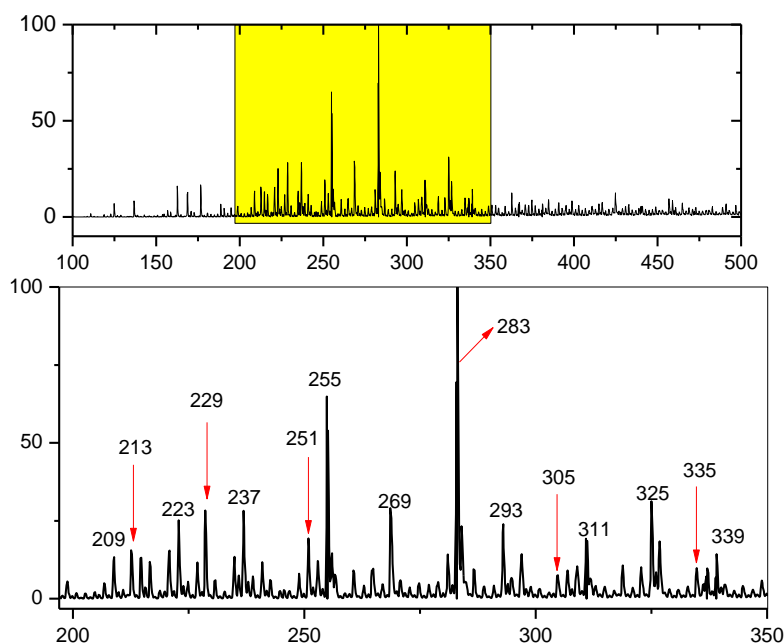


## ACPM liviano

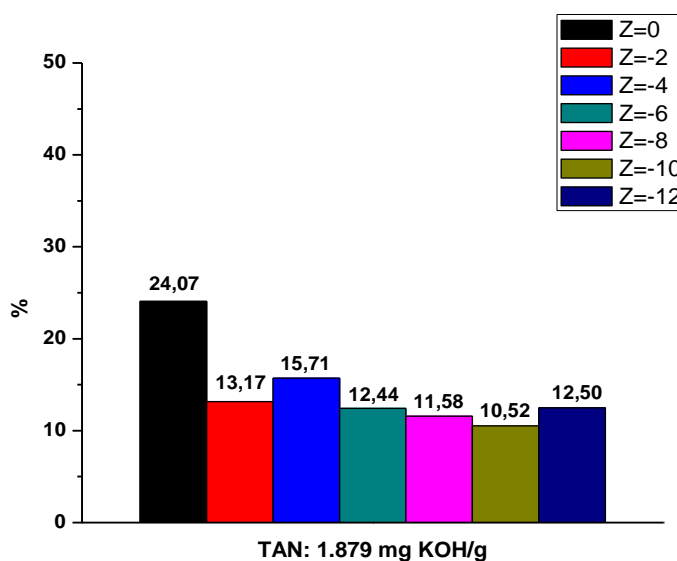
La figura 52 muestra el espectro de masas con las señales más abundantes en un rango de 200 a 350 m/z. Las señales en m/z 209, 223, 237, 251, 293, y 335 corresponden a ácidos nafténicos con  $Z = -4$ . Los ácidos alifáticos se observan en m/z 213, 269, 283, 311, 325 y 339 mientras que la señal en m/z 229 corresponde a  $Z = -12$ .

La distribución porcentual por familias de ácidos indica que más del 20% son alifáticos. Sin embargo, las diferencias de composición no son tan marcadas como las observadas para los cortes de destilados livianos (Ver figura 53).

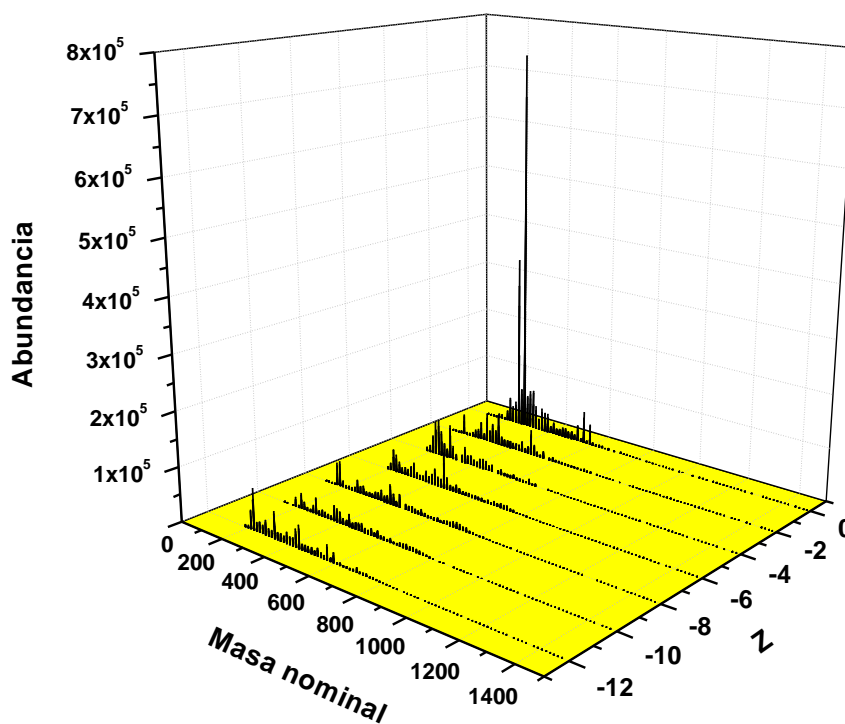
**Figura 52.** Espectro de masas en modo ion negativo del ACPM liviano entre 200-350Da.



**Figura 53.** Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra de ACPM liviano.



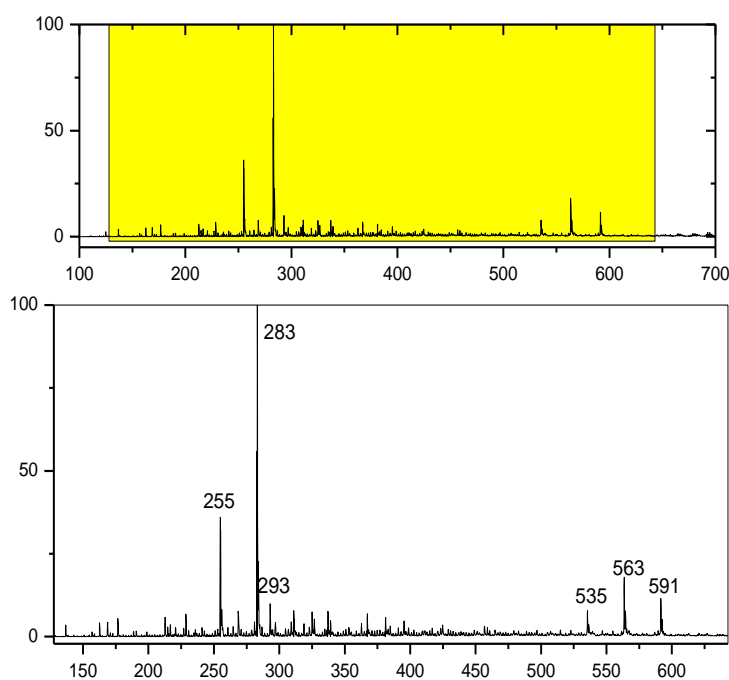
**Figura 54.** Espectro de masas reconstruido para cada una de las familias de ácidos nafténicos en la muestra de ACPM liviano.



## ***Diesel-keroseno***

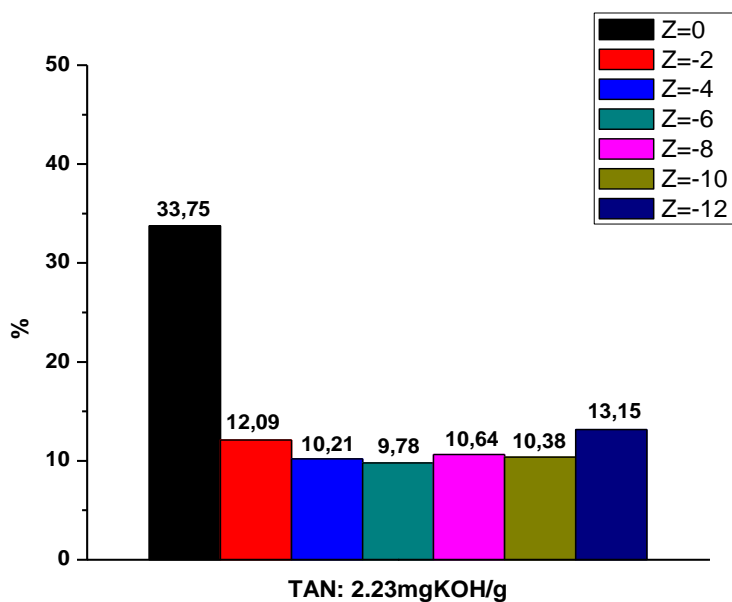
El espectro de masas de la figura 55 muestra las señales de mayor abundancia en un rango de  $m/z$  150 y 600. Los picos en  $m/z$  255, 283, 535, 563 y 591 corresponden a ácidos alifáticos, que también se encuentran en mayor proporción. Las señales de menor abundancia corresponden a ácidos con anillos en su estructura. Para las familias de ácidos con de  $Z=-2$  en adelante se observa una abundancia porcentual similar. (Ver figura 56)

**Figura 55.** Espectro de masas en modo ion negativo de la muestra de Diesel-keroseno entre 150-600 Da.

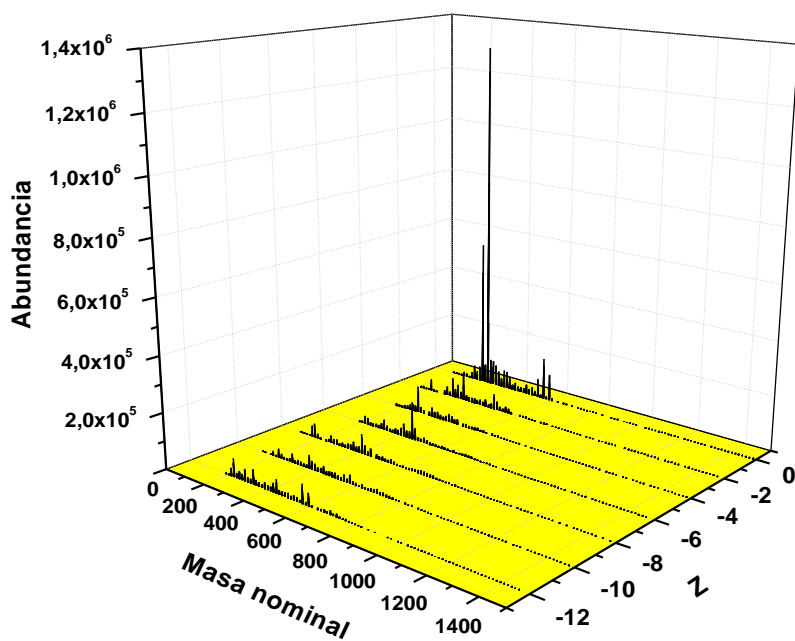


El espectro para cada familia de ácidos se muestra en la figura 57 donde los ácidos alifáticos registran la mayor corriente iónica entre 200 y 600  $m/z$  si se comparan con las demás especies.

**Figura 56.** Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra de Diesel-keroseno.



**Figura 57.** Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de Diesel-Keroseno.

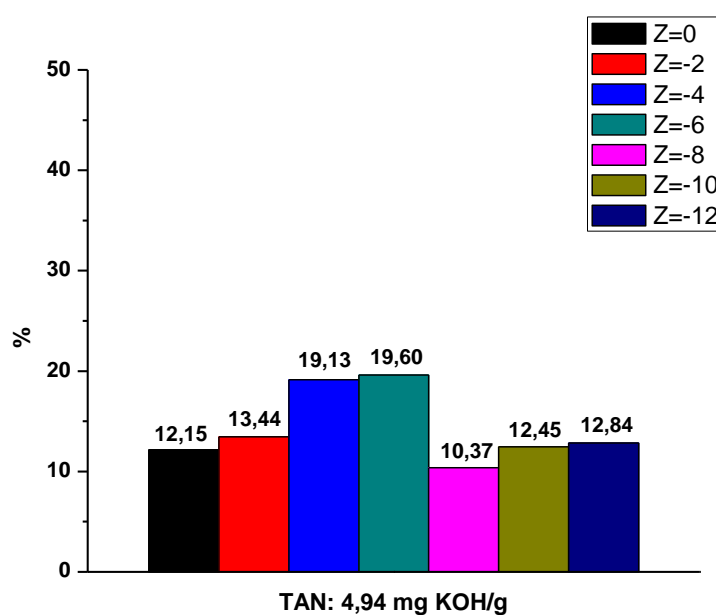


## Gasóleo de vacío

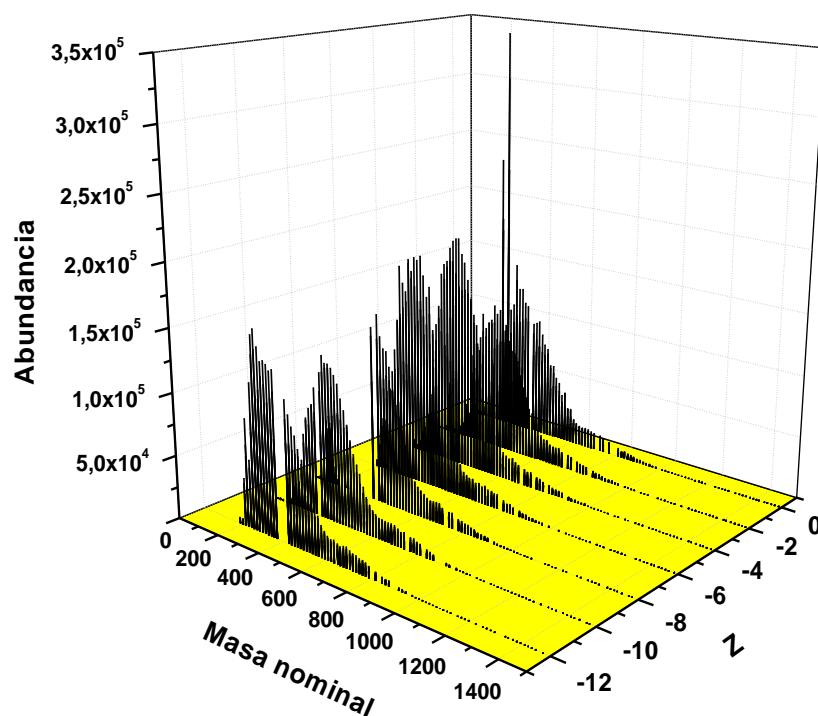
La gran cantidad de señales en estas muestras sugiere la presencia de muchos compuestos ácidos. Debido a esto presenta solapamiento de señales y disminución de la resolución (Ver figura 51C). La distribución de pesos moleculares inicia en 200 y termina en  $m/z$  1200 aproximadamente. Esta es una de las muestras más complejas y con presencia de compuestos de alto peso molecular. El proceso de destilación de este combustible se hace a temperaturas entre 370 y 510°C y, puede causar descomposición térmica de estas especies ácidas. Las familias de compuestos observados tienen composiciones porcentuales muy similares en esta muestra. (Ver figura 58)

La figura 59 muestra una reconstrucción del espectro por familias de compuestos. Se puede apreciar que en efecto las señales observadas para todas las familias son muy similares.

**Figura 58.** Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra de gasóleo.



**Figura 59.** Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de Gasóleo de vacío.

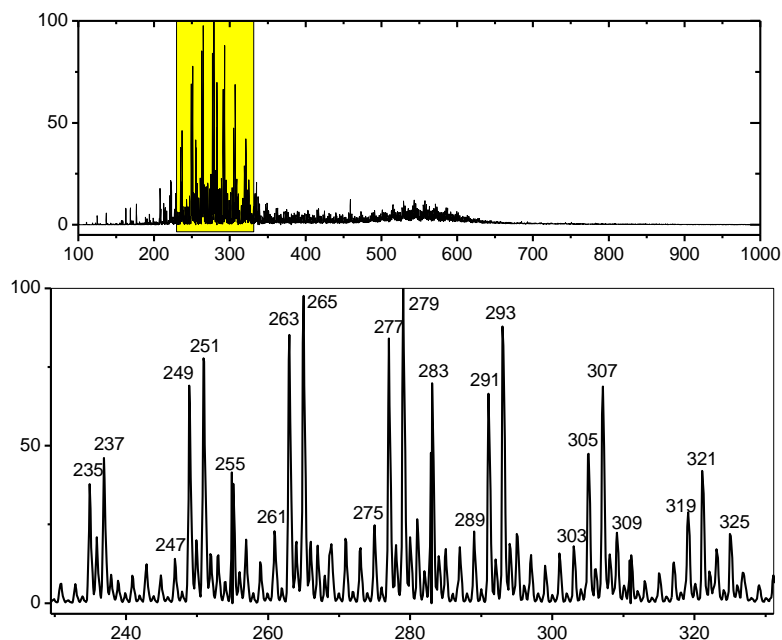


### ***ACPM pesado***

Es una de las muestras con mayor diversidad de especies ácidas. El espectro de masas (Ver figura 60) permite observar claramente las distribuciones típicas de los ácidos presentes. La identificación detallada de las señales se muestra en la tabla 8.

Por otra parte la concentración de la muestra influye en la formación de agregados de los ácidos; cuando es alta se favorece la unión de ácidos carboxílicos (dímeros o trímeros de dos y tres ácidos nafténicos iguales o diferentes) representando diferentes distribuciones a partir de  $m/z$  400 en adelante como se observa en la figura 61.

**Figura 60.** Espectro de masas en modo ion negativo de la muestra de ACPM pesado [1 ppm] entre 230 y 330 m/z.



**Tabla 8.** Caracterización de las señales más abundantes en el espectro de masas del ACPM pesado.

m/z	Deficiencia de Hidrógeno (Z)	Fórmula química
<b>235</b>	-6	$C_{15}H_{24}O_2^-$
<b>237</b>	-4	$C_{15}H_{26}O_2^-$
<b>249</b>	-6	$C_{16}H_{26}O_2^-$
<b>251</b>	-4	$C_{16}H_{28}O_2^-$
<b>255</b>	0	$C_{16}H_{32}O_2^-$
<b>261</b>	-8	$C_{17}H_{24}O_2^-$
<b>263</b>	-6	$C_{17}H_{28}O_2^-$

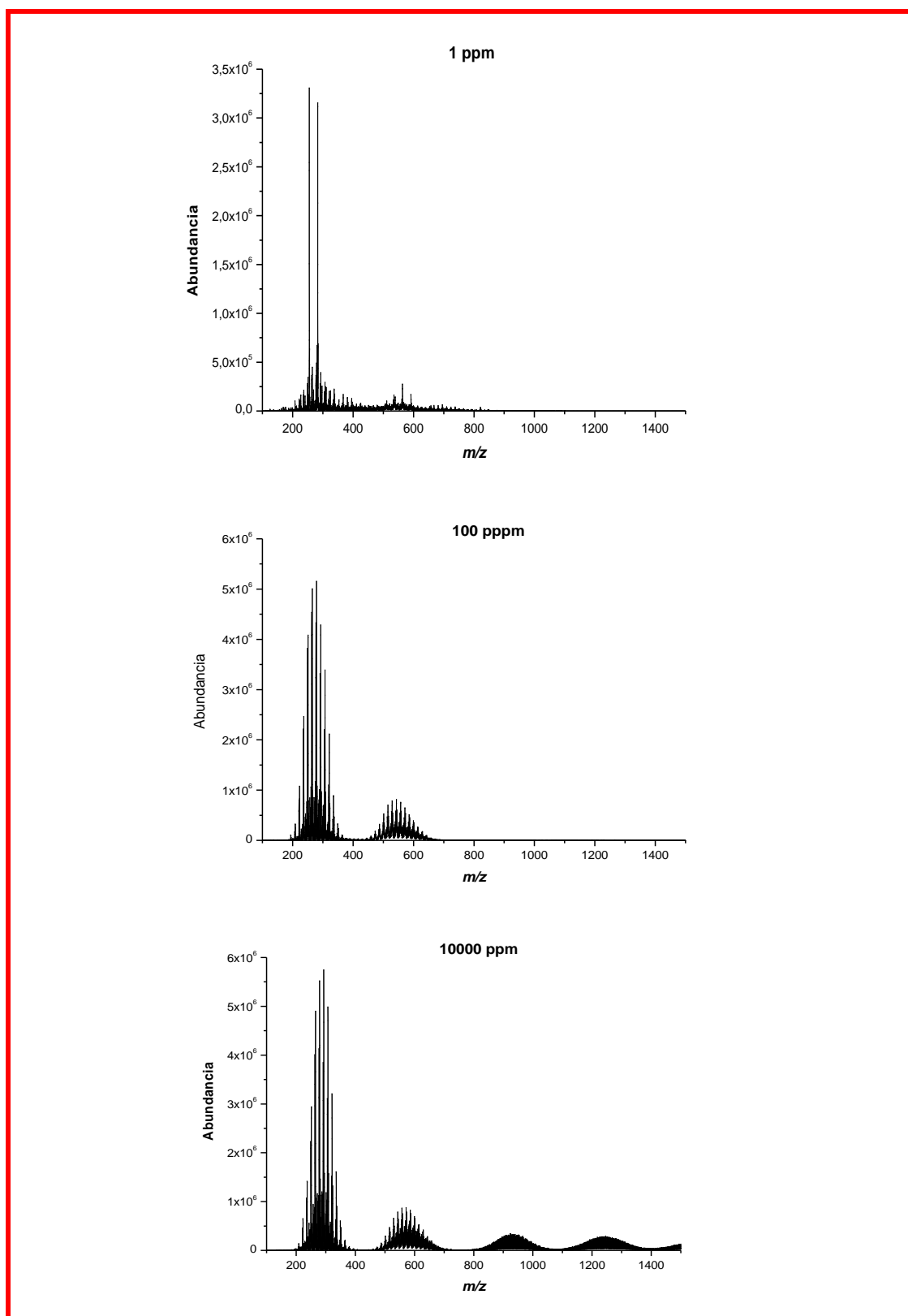
**Tabla 8.** (Continuación)

m/z	Deficiencia de Hidrógeno (Z)	Fórmula química
265	-4	$C_{17}H_{30}O_2^-$
275	-8	$C_{18}H_{28}O_2^-$
277	-6	$C_{18}H_{30}O_2^-$
279	-4	$C_{18}H_{32}O_2^-$
283	0	$C_{18}H_{36}O_2^-$
289	-8	$C_{19}H_{30}O_2^-$
291	-6	$C_{19}H_{32}O_2^-$
293	-4	$C_{19}H_{34}O_2^-$
305	-6	$C_{20}H_{34}O_2^-$
307	-4	$C_{19}H_{36}O_2^-$
309	-2	$C_{19}H_{38}O_2^-$
319	-6	$C_{21}H_{36}O_2^-$
321	-4	$C_{21}H_{38}O_2^-$
325	0	$C_{21}H_{42}O_2^-$

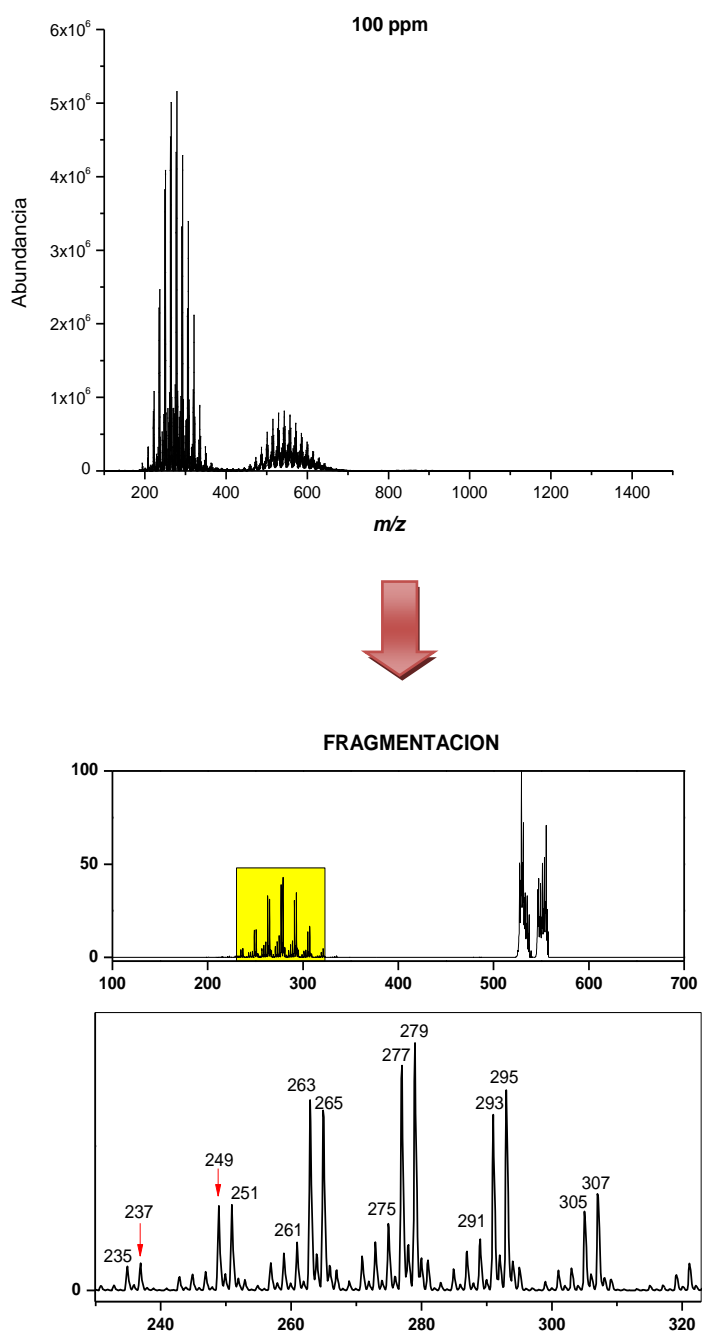
Estas señales pueden crear una idea errónea del peso molecular de la fracción por lo que se hace necesario identificarlas y tratar de evitar su formación.

La figura 62 muestra la fragmentación de la distribución que se observa entre m/z 500 y 600 para una muestra de 100ppm. La selección del ión m/z 543 con un ancho de ventana de aislamiento de +/-30 permite incluir gran parte de la distribución y fragmentar simultáneamente los iones aislados. El resultado de este proceso confirma que se trata de los mismos ácidos de menor peso que se observan para la muestra de 1 ppm (Ver figura 60); cuya distribución indica que es posible controlar la formación de agregados disminuyendo la concentración dado que la distribución entre m/z 450 y 650 muestra una abundancia bastante disminuida. Finalmente el voltaje aplicado al capilar constituye otro mecanismo de control sin llegar a producir fragmentación de los iones de menor masa.

**Figura 61.** La formación de agregados depende de la concentración. ACPM pesado a diferentes concentraciones y condiciones experimentales.

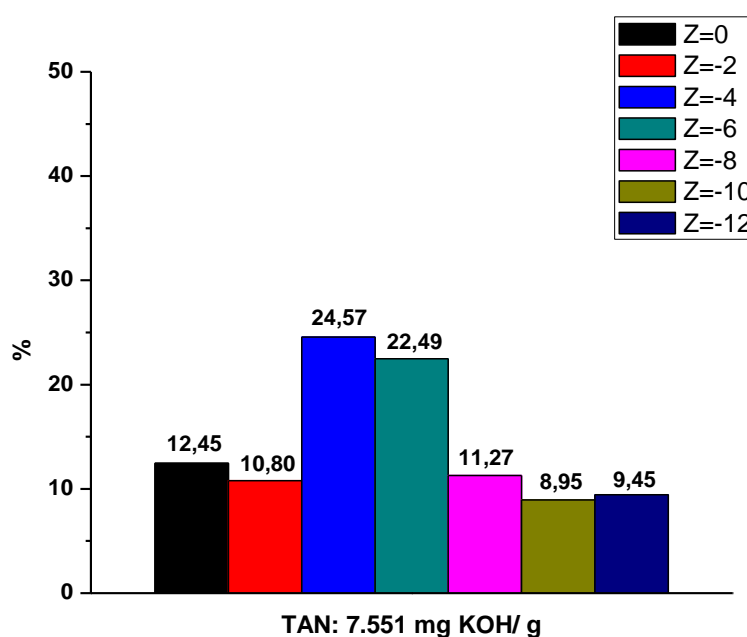


**Figura 62.** Fragmentación de los ácidos agregados en la muestra de ACPM Pesado [100 ppm].

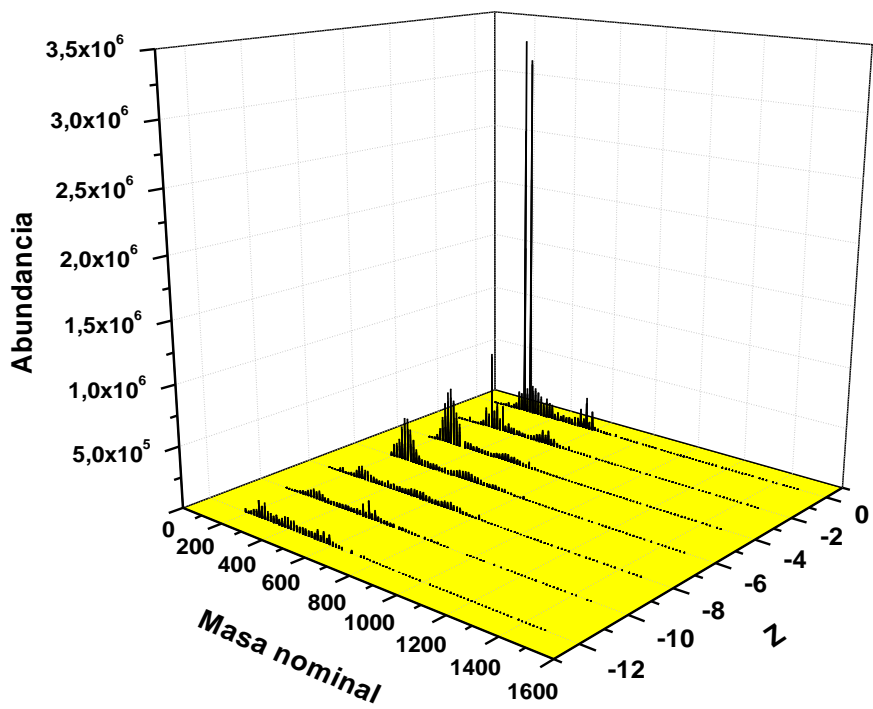


Por otro lado la composición porcentual muestra que los ácidos nafténicos con  $Z = -4$  y  $Z = -6$  son los más abundantes en la muestra de ACPM en comparación con los otros tipos de ácidos. Adicionalmente esta es la única muestra que presenta un porcentaje tan alto de este tipo de compuestos (Ver figura 63). El espectro de masas de cada una de las familias se muestra en la figura 64.

**Figura 63.** Composición porcentual de ácidos nafténicos en la muestra ACPM pesado



**Figura 64.** Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la muestra de ACPM pesado.



## 5.6 CÁLCULO DEL NÚMERO TOTAL DE ÁCIDO

Para la determinación del número total de ácido se asume que la corriente iónica total del espectro para cada una de las muestras es proporcional al contenido de ácidos presentes. Bajo este supuesto de selectividad absoluta, se realizó una curva de calibración empleando los destilados con número total de ácido conocido mayores de 1mg KOH/g, pues se ha demostrado que con contenidos inferiores de ácido ( $TAN < 0.9$  mg KOH/g) la señal ESI-MS tiende a permanecer constante,<sup>31</sup> debido a que las especies que contienen nitrógeno (Ej. carbazoles y homólogos) se ionizan en mayor proporción cuando la concentración de ácidos es baja.

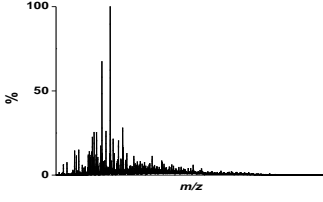
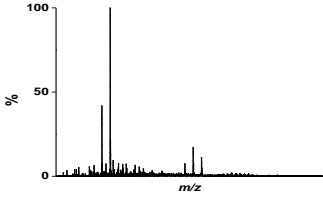
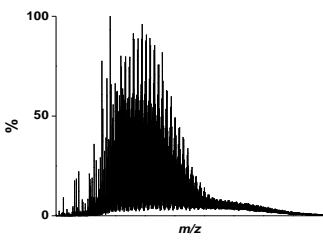
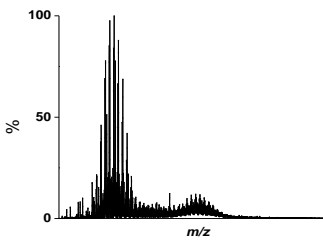
La estabilidad de la corriente iónica es la variable más importante en el desarrollo de esta metodología porque es posible que, dependiendo de las condiciones experimentales, ocurra la supresión o incremento en la eficiencia de ionización de las especies lo cual afecta dramáticamente la reproducibilidad de la medición.

Este hecho radica en la complejidad del proceso de ionización en ESI y se asocia con los procesos químicos que pueden ocurrir en la superficie cargada de la gota que contiene el analito de interés. Es necesario recordar que para la realización de curvas de calibración se debe tener en cuenta no solo la abundancia de la señal sino también la afinidad de los analitos por las cargas, pues se ha demostrado que aún con concentraciones iguales de diferentes analitos en una muestra es posible observar diferencias en la abundancia que están relacionadas con las afinidades superficiales del analito.

Adicionalmente, la concentración de los ácidos en la muestra determina el rango dinámico lineal, que tiene que ver con la proporción directa entre la señal ESI y la concentración de la muestra. Es posible que las muestras con alto contenido de ácidos alcancen el nivel límite de saturación de cargas en la superficie de las gotas donde se incrementa la competencia (por espacio sobre la capa exterior) entre las diferentes clases de ácidos, lo que conduciría a la disminución en la corriente iónica. Es factible que este fenómeno no permita

que la mayoría de analitos logre ionizarse justo en el límite de evaporación que da paso a la producción de iones en la fase gaseosa; que en últimas son los registrados en el espectro de masas. La tabla 9 muestra la corriente iónica total registrada para todas las muestras con contenido ácido mayor a 1mgKOH/g. Con estos puntos se construye la curva de calibración y se obtiene por regresión lineal ponderada la ecuación para calcular el número total de ácido de la nafta y el diesel-keroseno CrLCT, que fueron corridos a la misma concentración de los destilados que se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9.** Corriente iónica total para la construcción de la curva de calibración.

MUESTRA	TAN mg KOH/g	Corriente iónica total*	Espectro de masas
ACPM Liviano	1,879	33277383	
Diesel-Keroseno	2,23	24892515	
Gasóleo de vacío	4,94	84459531	
ACPM Pesado	7,551	93910279	

\*La corriente iónica total corresponde a un promedio de diferentes mediciones realizadas bajo las mismas condiciones experimentales.

Se debe mencionar que se encontró gran dispersión entre las diferentes mediciones de la corriente iónica que dieron lugar al promedio registrado. Este comportamiento se debe la matriz tan compleja de los destilados en donde se encuentran los ácidos analizados, esto hace que sea más propensa la

inestabilidad a causa de un incremento en la competencia por cargas sobre las superficies de las gotas que se forman en el proceso de ionización. Aunque aun debe validarse esta metodología como un método de cuantificación, es una aproximación exploratoria interesante que puede mejorarse incluyendo mayor cantidad de muestras con número total de ácido variable y cercano en magnitud.

## **REGRESIÓN LINEAL PONDERADA**

Es un modelo de ajuste que tiene en cuenta los errores aleatorios asociados con cada uno de los datos de la abundancia obtenidos experimentalmente. Los datos de la corriente iónica promedio no se tratan por igual, la idea es asignar una ponderación individual que refleje la incertidumbre de la medida, minimizando la diferencia entre el valor de la abundancia calculada por el modelo y el valor experimental, mejorando la estimación de la pendiente y el intercepto.

El tamaño del peso o ponderación indica la precisión asociada con la medición, su magnitud se calcula con la ecuación (1)

$$w_i = \frac{S_i^{-2}}{\sum_i \frac{S_i^{-2}}{n}} \quad (1)$$

El valor  $S_i$  corresponde a la desviación estándar asociada a cada dato de abundancia y  $n$  es el número de puntos experimentales.

La tabla 10 muestra las ecuaciones empleadas para el cálculo de la pendiente, el intercepto y el centro de gravedad por donde debe pasar la recta de ajuste teórica. Por otro lado la tabla 11 muestra los cálculos necesarios para calcular los parámetros anteriores.

**Tabla 10.** Ecuaciones para calcular la pendiente, el intercepto y el centro de gravedad en una regresión lineal ponderada.

PARAMETRO	ECUACIÓN
Pendiente	$b = \frac{\sum_i w_i x_i y_i - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2}$
Intercepto	$a = \bar{y}_w - b \bar{x}_w$
Centro de gravedad	$\bar{x}_w = \sum_i \frac{w_i x_i}{n}, \bar{y}_w = \sum_i \frac{w_i y_i}{n}$

**Tabla 11.** Sumatorias para la determinación de la pendiente, el intercepto y el centro de gravedad .

$y_i$	$S_i$	$1/S_i^2$	$w_i$	$w_i x_i$	$w_i y_i$	$w_i x_i y_i$	$w_i x_i^2$
33277383	12848314,7	6,0577E-15	0,91110133	1,71195939	30319083,2	56969557,4	3,21677169
24892515	13983924	5,11378E-15	0,76913203	1,71516444	19145619,2	42694730,7	3,82481669
84459531	8536970,34	1,37212E-14	2,06372329	10,1947931	174301037	861047124	50,3622777
93910279	24236659,2	1,70237E-15	0,25604335	1,93338333	24045107,7	181564608	14,5989775
	<b>SUMAS</b>	2,65951E-14	4	15,5553002	247810847	1142276021	72,0028436

Finalmente se obtiene la ecuación (2) de la recta teórica

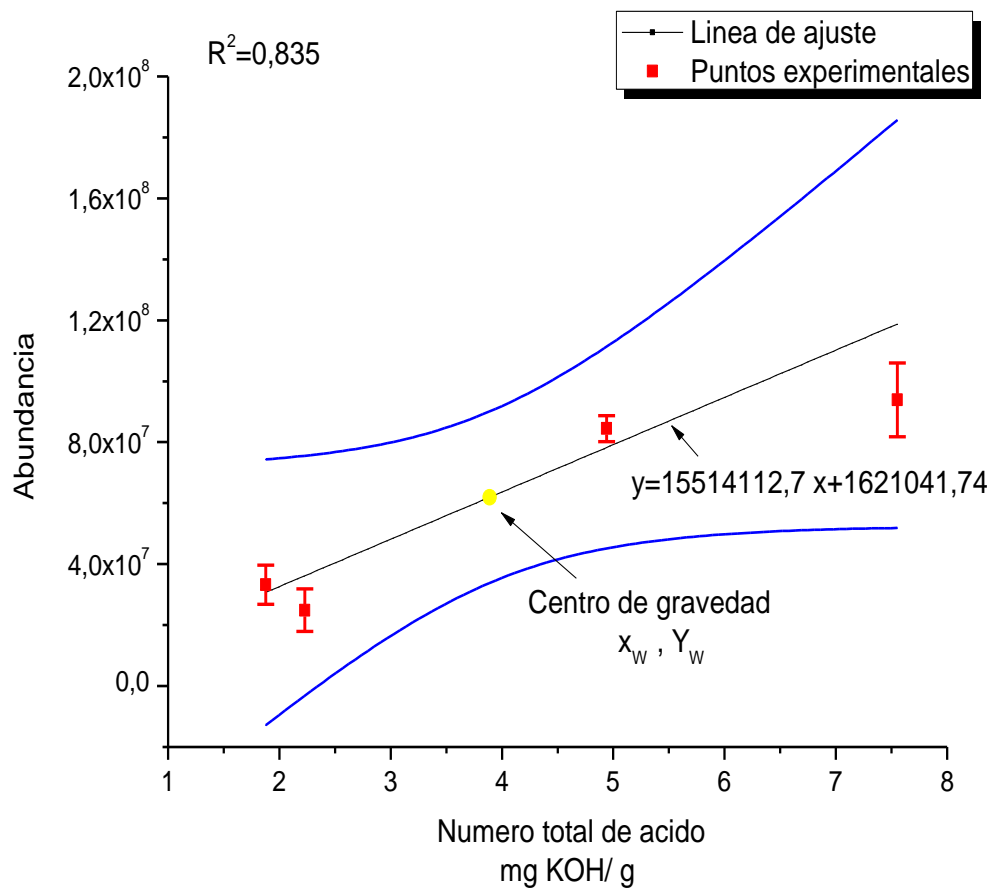
$$y = 15514112,7 x + 1621041,74 \quad (2)$$

La figura 65 muestra gráficamente la función de la regresión lineal ponderada; la recta calculada pasa por los puntos experimentales que presentan el menor error asociado y se aleja del último punto que tiene la mayor desviación.

Las bandas azules corresponden al intervalo de confianza para todas las líneas de ajuste posibles teniendo en cuenta que los parámetros de pendiente e intercepto pueden variar de acuerdo con la desviación que presenten, es decir

que se tiene un 95% de certeza de que todas las líneas de ajuste se encuentran delimitadas por este intervalo. La tendencia de las bandas muestra que existe una región más estrecha cerca del centro de gravedad y una más amplia en los extremos de la recta especialmente a medida que se aumenta el número total de ácido, esto se debe a que el error del valor calculado de la abundancia es mayor en comparación con los puntos del extremo inicial. Por lo general este comportamiento también se observa a medida que se aumenta la concentración en curvas de calibración tradicionales.

**Figura 65.** Curva de calibración para la determinación del número total de ácido.



Una comparación entre la gráficas de residuales regulares obtenidas por regresión lineal ordinaria y ponderada permite observar la diferencia y el propósito de asignar una ponderación relacionada con la incertidumbre de la

medida en la variable dependiente. Los residuales se determinan por la diferencia entre el valor experimental y el calculado o teórico (ecuación 3).

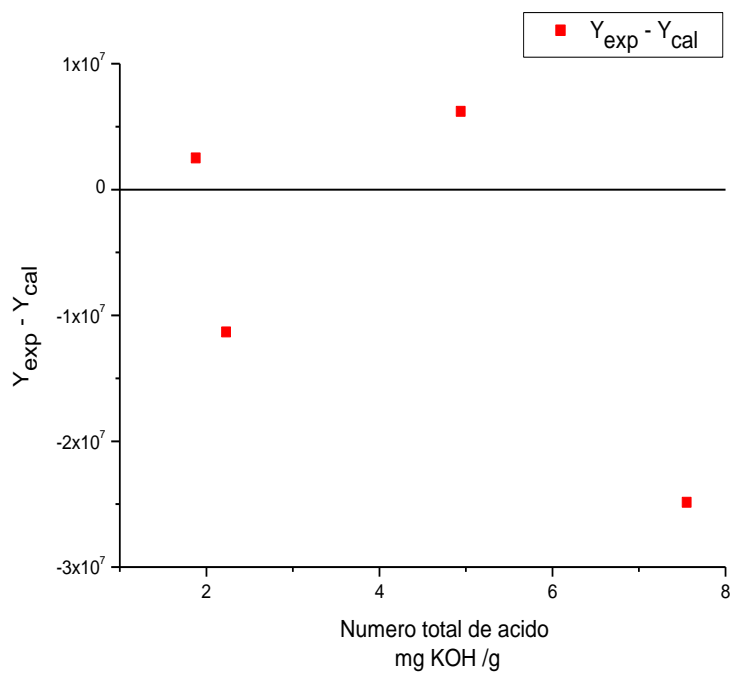
$$r = y_i - \hat{y}_i \quad (3)$$

Estos resultados se grafican con respecto a los valores del número total de ácido de las muestras de calibración. La figura 66 A muestra que el último punto experimental presenta la mayor desviación con respecto al valor calculado, mientras que el primer punto (TAN=1,879) de la abundancia se acerca al valor encontrado por la recta de ajuste. Si este gráfico de dispersión se compara con el obtenido por regresión simple (figura 66 B) se puede observar que el tercer punto presenta una desviación mayor con respecto al residual obtenido por regresión simple. Por otro lado el tercer punto de la figura B registra una desviación mayor con respecto al observado en la figura A.

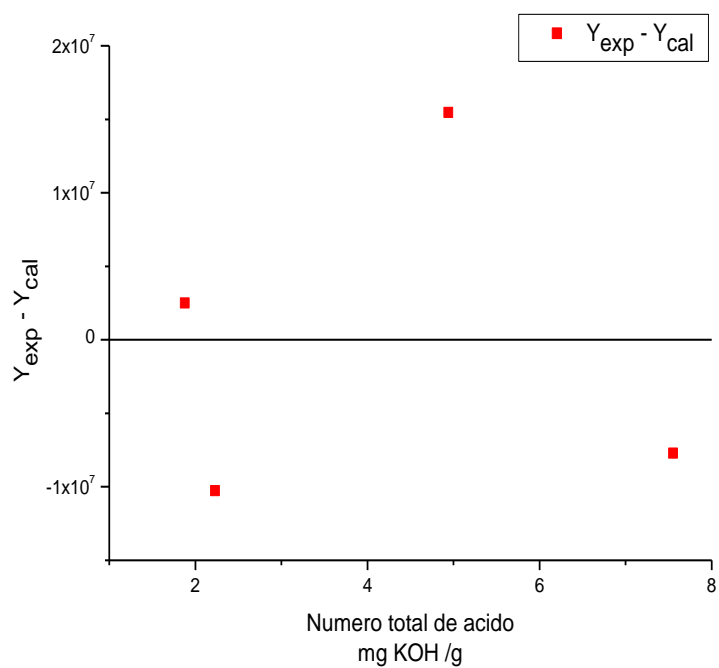
Los factores mencionados indican que la regresión lineal simple ajusta los datos asumiendo una varianza constante de todos los valores de abundancia experimentales suponiendo homocedasticidad. La regresión ponderada por su parte disminuye las desviaciones con respecto a los valores teóricos de los puntos con menor incertidumbre en su medida.

**Figura 66.** Gráfica de residuales regulares. **A.** Regresión lineal ponderada. **B.** Regresión lineal simple.

**A.**



**B.**



Los valores de abundancia promedio obtenidos para las muestras de validación se reemplazan en la ecuación de la recta obtenida por regresión y se calcula el número total de ácido, los resultados se muestran en la tabla 12.

**Tabla 12.** Número total de ácido para las muestras de nafta pesada y Diesel-Keroseno CrLCT.

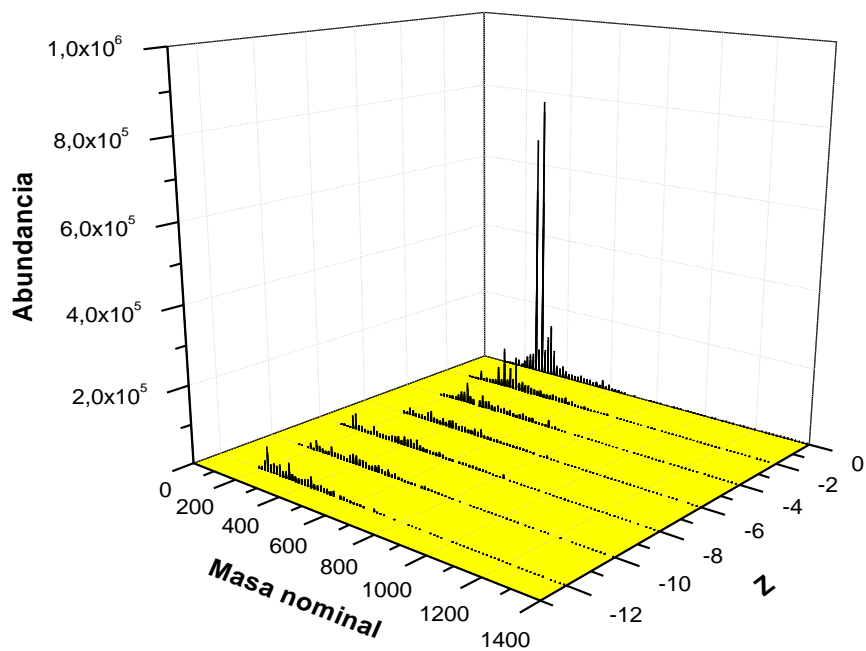
Muestras problema	TAN mg KOH/g	Corriente iónica total	Espectro de masas
Nafta pesada Cr LCT	1,87	30710976,5	
Diesel-keroseno Cr LCT	2,18	35525283,5	

La figura 67 y 68 muestra el espectro de masas de todos los tipos de ácidos analizados en la nafta y el Diesel-keroseno, respectivamente.

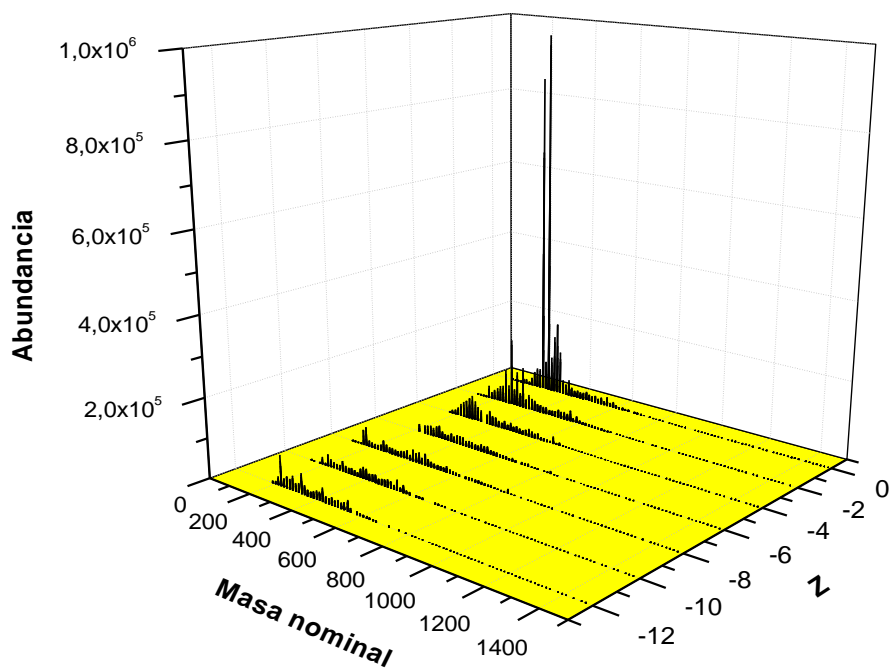
Por otra parte la composición porcentual de la nafta muestra gran contenido de ácidos nafténicos alifáticos al igual que la muestra de diesel. Los porcentajes de error para este tipo de muestra son también los más altos (Ver figura 69) lo que sugiere variabilidad en la corriente iónica durante las mediciones

El contenido de ácidos con  $Z = -2$  y  $Z = -4$  es mayor en la muestra de Diesel comparado con los otros tipos de ácidos no alifáticos (Ver figura 70). En general ambos tipos de muestra presentan distribuciones similares y se destacan los porcentajes obtenidos con menores desviaciones para la muestra de Diesel-keroseno.

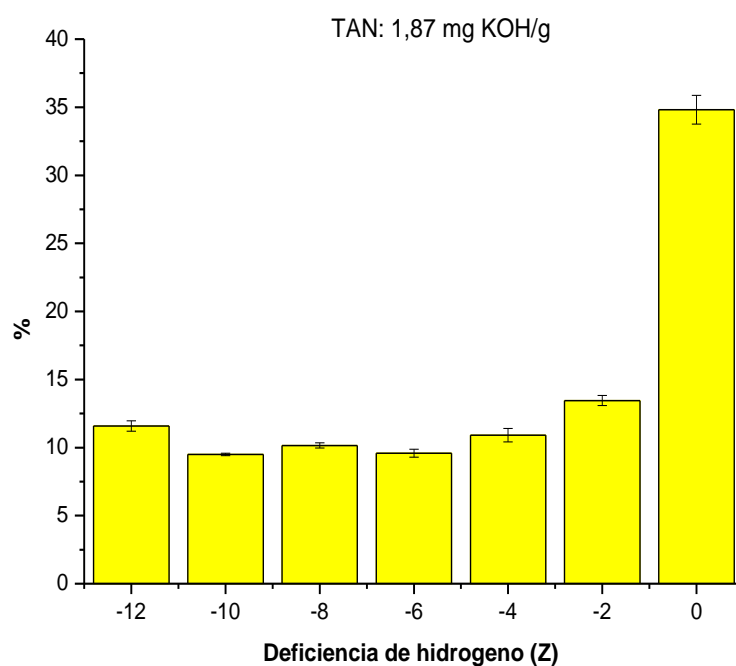
**Figura 67.** Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en la nafta pesada Cr LCT.



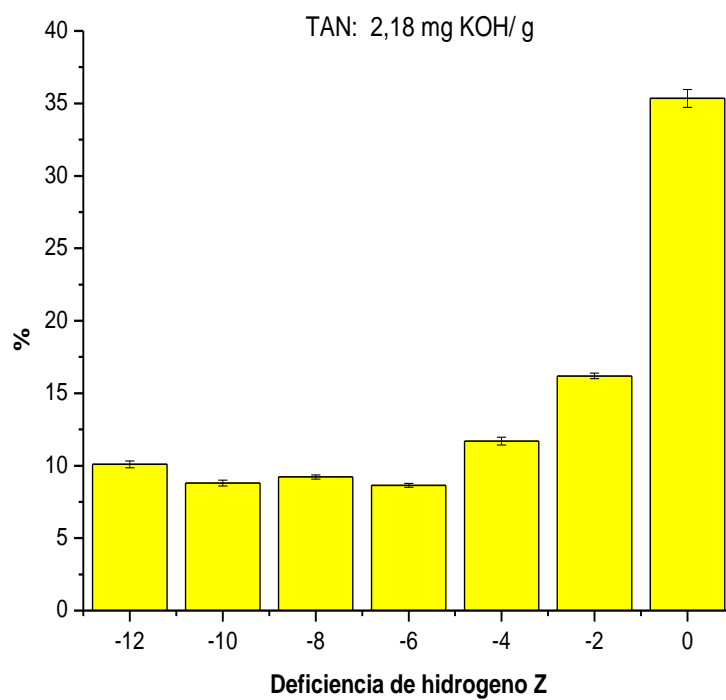
**Figura 68.** Espectro de masa reconstruido para cada familia de ácidos nafténicos presentes en el Diesel- keroseno Cr LCT.



**Figura 69.** Composición porcentual de la nafta Cr LCT.



**Figura 70.** Composición porcentual del Diesel-keroseno Cr LCT.



## 6 CONCLUSIONES

- Es posible realizar la caracterización de los ácidos nafténicos en destilados de petróleo utilizando espectrometría de masas de baja resolución. La selectividad de la fuente de ionización (ESI) es alta aunque no se descarta la presencia de otros compuestos como fenoles que pueden ionizarse y que por limitaciones en la resolución no pueden diferenciarse de los ácidos nafténicos.
- La distribución porcentual de ácidos nafténicos es similar en muestras como la nafta liviana, diesel, nafta pesada, ACPM liviano y diesel-keroseno, donde predomina el porcentaje de ácidos nafténicos alifáticos. Por otro lado, muestras como el Keroseno, ACPM pesado y gasóleo muestran una tendencia de incremento de los ácidos con anillos en su estructura, especialmente los clasificados en  $Z=-2$  y  $Z=-4$ .
- La apariencia del espectro de masas depende de la polaridad del sistema de solvente que se emplee para la preparación de las muestras y de parámetros operacionales como el voltaje del capilar, flujo de muestra, y condiciones del gas de secado. Es prematuro establecer una tendencia sobre cual voltaje del capilar o sistema de solvente puede ser más favorable para la abundancia total experimental que se obtiene en las diferentes mediciones. Sin embargo, se observa que sí existe afinidad de ciertos ácidos por determinado sistema de solvente, por lo que debe tenerse en cuenta para efectos de la cuantificación.
- La estabilidad y reproducibilidad de la corriente iónica es fundamental para la determinación del número total de ácido por lo que se recomienda continuar la optimización de las condiciones experimentales y adicionalmente estudiar las variables en el proceso de ionización que se relacionan con la actividad superficial y estructura química de los ácidos nafténicos con el fin de establecer su influencia directa en la

magnitud y estabilidad de la corriente iónica total. La curva de calibración confirma que existe una tendencia lineal entre la señal obtenida por ESI-MS y el contenido total de ácidos nafténicos; se recomienda emplear mayor cantidad de destilados caracterizados por otro tipo de técnica, con TAN conocido y con diferencia mínima en su magnitud con el fin de establecer parámetros como repetitibilidad, reproducibilidad y error asociado de la metodología.

- A medida que se incrementa la concentración de la muestra, se favorece la formación de homodímeros y heterodímeros, los cuales corresponden a especies compuestas por ácidos de menor peso molecular. La posibilidad de la fragmentación permite especular que la interacción entre este tipo de especies es débil y que es probable que se formen en solución o durante el proceso de ionización. Su formación se controla con la dilución de la muestra y el incremento del voltaje del capilar sin producir reacciones de descarboxilación.
- Si se desea la cuantificación por cada familia de ácidos en mg KOH/g en la muestra, se recomienda emplear estándares para cada tipo de ácido y evaluar factores de respuesta individuales que permitan generar una cuantificación confiable por tipo de ácidos.

## 7 DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

- "Congreso Mundial de Química- IUPAC 2011 ", Puerto Rico, USA. Poster: "Total Acid measurement and analysis of naphthenic acids in Colombian oil distillation cuts". Jeferson A. Valencia<sup>(1)</sup>; Alexander Guzmán<sup>(2)</sup>; Marianny Y. Combariza<sup>(1)</sup>; Cristian Blanco-Tirado<sup>(1)</sup>. (1) Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Colombia (2) ECOPETROL, Instituto Colombiano del Petróleo, Piedecuesta Santander, Colombia.
- "IV Congreso de espectrometría de masas", Campinas, Brasil. Diciembre, 2011. Presentación oral: ESI-MS analysis of naphthenic acids in Colombian fuels. Marianny Y. Combariza<sup>(1)</sup>; Cristian Blanco-Tirado<sup>(1)</sup>, Jeferson A. Valencia<sup>(1)</sup>, Alexander Guzmán<sup>(2)</sup>. (1) Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Colombia (2) ECOPETROL, Instituto Colombiano del Petróleo, Piedecuesta Santander, Colombia.

## BIBLIOGRAFÍA

1. G. Marshall, A.; P. Rodgers, R. Petroleomics: Chemistry of the Underworld. PNAS **2008**. 105, 18090-18095.
2. Shalaby, H.M. Refining of Kuwait's Heavy Crude Oil: Materials Challenges. Workshop on Corrosion and Protection of Metals. Arab School for science and Technology.
3. Fuhr, B.; Banjac B.; Blackmore, T.; Rahimi, P. Applicability of Total Acid Number Analysis to Heavy Oils and Bitumens. Energy and Fuels **2007**. 21, 1322-1324.
4. <http://proquest.umi.com/pqdlink?did=1483472111&Fmt=6&clientId=30146&RQT=309&VName=PQD>
5. Jones, D.; Watson, J. Determination of Naphthenic Acids in crude oils using nonaqueous Ion Exchange Solid-phase Extraction. Anal. Chem. **2001**. 75, 860-866.
6. Pabón, C.; Peña D.; Mejía, C.; Quiroga, H. Determinación de la corrosividad por ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B, bajo condiciones de fluido dinámico. Rev. LatinAm. Metal. Mater. **2009**. S1 (2), 677-681.
7. Cortés, R.; Rodríguez, R.; Capra Andre. Caracterización de aceros alonizados resistentes a la corrosión utilizados en la industria del petróleo. Revista Facultad de Ingeniería **2004**. 12, 40-45.
8. Clemente, J.; Fedorak P. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. Chemosphere **2005**. 60, 585-600.

9. Rodgers, Vincent. V.; Wickstrom, M.; Liber, K.; Mac Kinnon, M. D. Acute and Subchronic Mammalian Toxicity of Naphthenic Acids from Oil Sands Tailings. *Toxicological Sciences* **2002**. 66, 347-355.
10. Brownlee, B.; Chun Chi lo.; Bunce, N. Mass spectrometric and toxicological assays of Athabasca oil sands naphthenic acids. *Water research* **2006**. 40, 655-664.
11. A. Tomczyk N; E. Winans, R; H. Shinn J; C. Robinson R. On the nature and origin of acidic Species in Petroleum. 1. Detailed Acid Type Distribution in a California Crude Oil. *Energy and Fuels* **2001**. 15, 1498-1504.
12. Laredo, G. C.; López, C. R.; Álvarez R.; Castillo, J.; Cano, J. Identification of Naphthenic Acids and other Corrosivity-Related Characteristics in Crude Oil and Vacuum Gas Oils from Mexican Refinery. *Energy and Fuels* **2004**. 18, 1687-1694.
13. G. Gaikar, V; Maiti Debashish. Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins. *Reactive and Functional Polymers* **1996**. 31, 155-164.
14. Zhenbo, LÜ., Songbai, TIAN., Yuchun Z., Yi, Ding., Lihong, Z. Determination of naphthenic acids in crude oil by chemical ionization mass spectrometry. *Chinese Journal of Geochemistry*. **2005**. 24 (1), 67-72.
15. Laredo, G. C.; López, C. R.; Álvarez R.; Castillo, J.; Cano, J. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. *Fuel*. **2004**. 83, 1689-1695.

16. Bencheng, W.U.; Jianhua, ZHU. Identification of petroleum acids in Liaohe super-heavy oil. *Pet.Sci.* **2009**. 6, 433-437.
17. Clemente, J. S.; Mackinnon, M. D.; Fedorak, P.M. Aerobic Biodegradation of two commercial Naphthenic Acids Preparations. *Environ, Sci. Technol.* **2004**, 38, 1009-1016.
18. Zhang, A.; Qisheng, Ma.; Wang, K.; Tang, Y.; Goddard, W. Improved Processes to Remove Naphthenic Acids. California Institute of Technology. **2005**.
19. Rikka, P.; Pharm, B. Spectrometric Identification of Naphthenic Acids Isolated from Crude Oil. Thesis. **2007**. Texas State University.
20. Han, X.; Scott, A. C.; Fedorak, P. M. Bataineh, M.; Martin, J. W. Influence of Molecular Structure on the Biodegradability of Naphthenic Acids. *Environ. Sci. Technol.* **2008**. 42. 1290-1295.
21. Scott, A. C.; Mackinnon, M. D.; Fedorak, P. M. Naphthenic Acids in Athabasca Oil Sands Tailings Waters Are Less Biodegradable than Commercial Naphthenic Acids. *Environ. Sci. Technol.* **2005**. 39. 8388-8394.
22. Paslawski, J. C.; Headley, J. V.; Hill, G. A.; Nemati, M. Biodegradation Kinetics of trans-4-methyl-1-cyclohexane carboxylic acid. *Biodegradation.* **2009**. 20. 125-133.
23. Saab, J.; Mokbel, I.; Razzouk, A.C.; Ainous, N.; Zydowicz, N.; Jose, J. Quantitative Extraction Procedure of Naphthenic Acids Contained in Crude Oils. Characterization with Different Spectroscopic Methods. *Energy and fuels.* **2005**. 19. 525-531.

24. Kamaluddin, M.; Zwiazek, J. J. Naphthenic acids inhibit root water transport, gas exchange and leaf growth in aspen (*Populus tremuloides*) seedlings. *Tree Physiology*. **2002**. 22, 1265-1270.
25. Wort, D.J.; Severson, J.G.; Peirson, D. Mechanism of Plant Growth Stimulation by Naphthenic Acid. *Plant Physiol*. **1973**. 52, 162-165.
26. Rogers, V.V.; Wickstrom, M.; Karsten, L.; MacKinnon, M.D. Acute and Subchronic Mammalian Toxicity of Naphthenic Acids from Oil Sands Tailings. *Toxicological Sciences*. **2002**. 66. 347-355.
27. Moreira, A.P.D.; Teixeira, A.M..R.F. Comparison of Naphthenic Acid Derivatization Effectiveness by Distinct Reagents. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. **2009**. 3(Nº 2). 57-65.
28. Headley, J.V.; Peru, K.M. Characterization of Naphthenic Acids from Athabasca Oil Sands Using Electrospray Ionization: The Significant Influence of Solvents. *Anal. Chem*. **2007**. 79. 6222-6229.
29. Hsu, C.S.; Dechert, G.J.; Fuduka, E.K. Naphthenic Acids in Crude Oils Characterized by Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*. **2000**. 14. 217-223.
30. Barrow, M. P.; Witt, M.; Headley, J.V.; Peru, K.M. Athabasca Oil Sands Process Water: Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem*. **2010**. 82, 3727-3735.
31. Quian, K.; Edwards, K. E.; Dechert, G.J. Measurement of Total Acid Number (TAN) and TAN Boiling Point Distribution in Petroleum Products

- by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 849-855.
32. Barrow, M.; McDonell, C.; Feng X. Determination of the Nature of Naphthenic Acids Present in Crude Oils using Nanospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: The Continued Battle Against Corrosion. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 860-866.
33. Barrow, M. P.; Headley, J.V.; Peru, K.M.; Derrick, P. J. Data Visualization for the Characterization of Naphthenic Acids within Petroleum Samples. *Energy and Fuels.* **2009**, 23, 2592-2599.
34. Rudzinski, W. E.; Oehlers, L.; Zhang, Y. Tandem Mass Spectrometric Characterization of Commercial Naphthenic Acids and a Maya Crude Oil. *Energy and Fuels.* **2002**, 16, 1178-1185.
35. Da campo, R.; Barrow, M. P.; Shepherd, A. G.; Salisbury, M.; Derrick, P. J. Characterization of Naphthenic Acid Singly Charged Noncovalent Dimers and Their Dependence on the Accumulation Time within a Hexapole in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy and Fuels.* **2009**, 23, 5544-5549.
36. Smith, D. F.; Schaub, T. M.; Rahimi, P.; Teclemariam, A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Self-Association of Organic Acids in Petroleum and Canadian Bitumen Characterized by low and High Resolution Mass Spectrometry. *Energy and Fuels.* **2007**, 21, 1309-1316.
37. B. Cech, N; G. Enke, C. Practical implications in some recent in some recent studies in electrospray ionization fundamentals. *Mass Spectrometry Reviews*, 2001, 20, 362– 387.
38. [http://etd.lib.fsu.edu/theses/available/etd1072005145321/unrestricted/02\\_Petroleomics.pdf](http://etd.lib.fsu.edu/theses/available/etd1072005145321/unrestricted/02_Petroleomics.pdf). Consultado Marzo 2011.

39. Cole, Richard B. Electrospray ionization Mass Spectrometry: Fundamentals instrumentation and applications. John Wiley and Sons, New York, 1997.
40. <http://www.currentseparations.com/issues/16-3/cs16-3c.pdf>. Consultado 20 Junio 2011.
41. Reid, G. E. Principles of ion trap mass spectrometry. Presentación oral. 1<sup>st</sup> Latin American Mass Spectrometry School. Piedecuesta, Santander.

## ANEXOS

### ANEXO A. Clasificación de los ácidos nafténicos.

Nº Carbonos	DEFICIENCIA DE HIDROGENO Z						
	0	-2	-4	-6	-8	-10	-12
3	73						
4	87						
5	101				93		
6	115	113			107		
7	129	127			121		
8	143	141			135	133	
9	157	155			149	147	
10	171	169	167		163	161	
11	185	183	181		177	175	
12	199	197	195	193	191	189	187
13	213	211	209	207	205	203	201
14	227	225	223	221	219	217	215
15	241	239	237	235	233	231	229
16	255	253	251	249	247	245	243
17	269	267	265	263	261	259	257
18	283	281	279	277	275	273	271
19	297	295	293	291	289	287	285
20	311	309	307	305	303	301	299
21	325	323	321	319	317	315	313
22	339	337	335	333	331	329	327
23	353	351	349	347	345	343	341
24	367	365	363	361	359	357	355
25	381	379	377	375	373	371	369
26	395	393	391	389	387	385	383
27	409	407	405	403	401	399	397
28	423	421	419	417	415	413	411
29	437	435	433	431	429	427	425
30	451	449	447	445	443	441	439
31	465	463	461	459	457	455	453
32	479	477	475	473	471	469	467
33	493	491	489	487	485	483	481
34	507	505	503	501	499	497	495
35	521	519	517	515	513	511	509
36	535	533	531	529	527	525	523
37	549	547	545	543	541	539	537
38	563	561	559	557	555	553	551
39	577	575	573	571	569	567	565
40	591	589	587	585	583	581	579
41	605	603	601	599	597	595	593
42	619	617	615	613	611	609	607
43	633	631	629	627	625	623	621
44	647	645	643	641	639	637	635
45	661	659	657	655	653	651	649
46	675	673	671	669	667	665	663
47	689	687	685	683	681	679	677
48	703	701	699	697	695	693	691
49	717	715	713	711	709	707	705
50	731	729	727	725	723	721	719
51	745	743	741	739	737	735	733
52	759	757	755	753	751	749	747

## ANEXO B. Abreviaturas

<b>ABREVIATURA</b>	<b>EN ESPAÑOL</b>	<b>EN INGLÉS</b>
<b>AN</b>	Ácidos nafténicos	Naphthenic acids
<b>APCI</b>	Ionización química a presión atmosférica	Atmospheric Pressure Chemical ionization
<b>APPI</b>	Fotoionización a presión atmosférica	Atmospheric pressure photoionization
<b>CI</b>	Ionización química	Chemical ionization
<b>EI</b>	Ionización por electrones	Electron ionization
<b>ESI-MS</b>	Ionización por electronebulización- Espectrometría de masas.	Electrospray ionization- mass spectrometry
<b>FAB</b>	Bombardeo con átomos acelerados	Fast atom bombardment
<b>IC</b>	Concentración inhibitoria	Inhibitory Concentration
<b>IR</b>	Infrarrojo	Infrared
<b>LSI</b>	Ionización por iones secundarios	Liquid secondary ionization
<b>TAN</b>	Número total de ácido	Total acid number
<b>TIC</b>	Corriente iónica total	Total ion current
<b>UV</b>	Ultravioleta	Ultraviolet