

**DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO DE ASFALTENOS Y  
RESINAS EN CRUDOS COLOMBIANOS APLICANDO ESPECTROMETRIA DE  
MASAS IONIZACIÓN DESORCIÓN LÁSER (LDI-TOF/TOF) Y MÉTODOS  
QUIMIOMÉTRICOS**

**CAROLINA ERASO SÁNCHEZ  
DEYSI SUÁREZ GÓMEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

**DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO DE ASFALTENOS Y  
RESINAS EN CRUDOS COLOMBIANOS APLICANDO ESPECTROMETRIA DE  
MASAS IONIZACIÓN DESORCIÓN LÁSER (LDI-TOF/TOF) Y MÉTODOS  
QUIMIOMÉTRICOS**

**CAROLINA ERASO SÁNCHEZ  
DEYSI SUÁREZ GÓMEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito  
para optar al título de Químicos**

**DIRECTOR  
ENRIQUE MEJÍA OSPINO  
Químico, Ph.D**

**CODIRECTOR  
LESLY VIVIANA MELÉNDEZ  
Química, MSc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

*A Dios y a mamita María por ser esa luz que día a día me iluminaron el camino que debo recorrer, por darme todo lo que tengo y no dejarme caer nunca.*

*A mis Padres por su apoyo incondicional, gracias por tenerme paciencia y por enseñarme cada día a ser mejor persona.*

*A mi novio Willson Contreras Torres por ser ese compañero, amigo, novio que supo sobrellevarme y ayudarme con su amor y mucha paciencia durante toda mi etapa de estudiante.*

*A Leidy Carolina por ser mi amiga incondicional que con sus consejos me ayudaron a sobrellevar aquellos momentos difíciles que se me presentaron durante mi carrera.*

*A Dora Elisa Villamil Galvis y Nelly Sanabria de Rojas por brindarme su apoyo incondicional y permitirme disfrutar de muchos momentos de alegrías. Gracias por su cariño y ayuda en todo momento.*

*A mis amigos que de una u otra forma me han acompañado para llevar a buen término mi carrera universitaria a todos ellos les dedico esta tesis*

*Carolina*

*A mi madre por todo su apoyo, amor y comprensión en cada momento de dificultad y alegría.*

*Al terremoto de mi vida, Sofía, pues ella, quien con sus palabras de cariño y abrazo llena mi vida de alegría y esperanza.*

*A mis hermanos Fernando y Yuleny, por compartir tanto momentos difíciles y por hacer más fácil los momentos difíciles*

*A Jenny Caro por ser mi amiga incondicional, brindándome siempre su amistad sincera.*

*A mi novio Bathuel por siempre estar a mi lado en todo momento, por su comprensión, paciencia y amor dándome ánimos de fuerza para seguir adelante.*

*Deysi*

## **AGRADECIMIENTOS**

Expresamos nuestros sinceros agradecimientos:

A Dios por darnos la fortaleza y la sabiduría para culminar esta etapa de nuestras vidas

A nuestras familias por creer siempre en nosotras y brindarnos su amor y apoyo incondicional.

A la Universidad Industrial de Santander por ser parte fundamental en nuestra formación profesional.

A nuestro Director de proyecto de grado el Doctor Enrique Mejía Ospino por brindarnos la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica Molecular (LEAM), por su guía, sus valiosos aportes y su enorme paciencia y confianza para llevar a término este trabajo.

A la MSc Lesly Viviana Meléndez por su orientación e innumerables aportes y su valiosa enseñanza.

A nuestros grandes amigos Marisol y Karen Juliette por su amistad y apoyo incondicional en todo momento durante nuestra formación

Y a todos nuestros compañeros que de alguna forma nos brindaron su apoyo para llevar a término la realización de este trabajo

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS	19
1.1. GENERALIDADES	19
1.1.2. Clasificación del petróleo	19
1.1.3. Composición química del petróleo	21
1.1.4. Análisis SARA	22
1.1.4.1. Hidrocarburos saturados	23
1.1.4.2. Hidrocarburos aromáticos	23
1.1.4.3. Las Resinas	24
1.1.4.4. Los Asfaltenos	25
1.2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS	26
1.2.1. Aspectos fundamentales	26
1.2.2. Espectro de masas	29
1.2.3. Ionización por Desorción laser (LDI)	29
1.2.3.1. Proceso de ionización	30
1.2.3.2. Otras consideraciones sobre desorción láser de ionización	32
1.2.4. Analizador Tiempo De Vuelo (TOF/TOF)	34
1.2.5. Peso Molecular	36
1.3. PRINCIPIOS DE QUIMIOMETRIA	37

1.3.1.	La química analítica como ciencia metrológica	37
1.3.1.2.	Métodos univariantes y multivariantes	38
1.3.2.	Técnicas de pretratamiento de datos	39
1.3.2.1.	Normalización	39
1.3.3.	Leveraje	40
1.3.4.	Análisis Por Componentes Principales (PCA)	40
2.	PARTE EXPERIMENTAL	43
2.1.	MUESTRAS	43
2.1.1.	Preparación de las muestras	44
2.2.	ESPECTROMETRIA DE MASAS LDI-TOF/TOF	45
2.2.1.	Instrumentación	45
2.2.2.	Procesamiento del espectro	46
3.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	47
3.1.	ANÁLISIS DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO DE ASFALTENOS	47
3.1.1.	Distribución del peso molecular por LDI-TOF/TOF	47
3.2.	ANÁLISIS POR LOS COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)	50
4	CONCLUSIONES	59

5	RECOMENDACIONES	60
	CITAS BIBLIOGRÁFICAS	61
	BIBLIOGRAFÍA	65

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Esquema simplificado de separación de petróleo crudo en fracciones SARA	23
Figura 2 Esquema de las características principales de un espectro de masas	27
Figura 3 Proceso de Ionización	31
Figura 4 Absorción de la energía sobre la superficie de una muestra	33
Figura 5 Esquema del funcionamiento de un analizador TOF-lineal	34
Figura 6 Diagrama de componentes principales PC1 y PC2	42
Figura 7 Esquema Metodológico	43
Figura 8 Soluciones de asfaltenos y resinas	44
Figura 9 Espectrometría de masas LDI-TOF	46
Figura 10 Espectro de masas para la muestra 3 de resinas	48
Figura 11 Espectro de masas para la muestra 10 de asfaltenos	48
Figura 12 Gráfica de Scores de los primeros componentes principales de las muestras de asfaltenos entre los cuadrante I y IV	52

Figura 13	Gráfica de Scores de los primeros componentes principales para las muestras de asfaltenos entre los cuadrantes II y III	53
Figura 14	Gráfica de Scores de los primeros componentes principales de las muestras de resinas para los cuadrantes I, II, III y IV	53
Figura 15	Gráfica de influencia para las 24 muestras de asfaltenos	55
Figura 16	Gráfica de influencia para las muestras de resinas	55
Figura 17	Varianza explicada de las muestras de asfaltenos	56
Figura 18	Varianza explicada de las muestras de resinas	57

## LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1	Especificación generales de clasificación de crudos	21
Tabla 2	Peso molecular promedio de crudos Colombianos	49
Tabla 3	Valores de la varianza explicada y acumulada para las muestras de asfaltenos	50
Tabla 4	Valores de la varianza explicada y acumulada para las muestras de resinas	51
Tabla5	Valores de la varianza explicada de las muestras de asfaltenos	57
Tabla 6	Valores de la varianza explicada de las muestras de resinas	58

## RESUMEN

### TITULO:

DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO DE ASFALTENOS Y RESINAS EN CRUDOS COLOMBIANOS APLICANDO ESPECTROMETRIA DE MASAS IONIZACIÓN DESORCIÓN LÁSER (LDI-TOF/TOF) Y MÉTODOS QUIMIOMETRICOS\*

### AUTORES

CAROLINA ERAZO SÁNCHEZ

DEYSI SUÁREZ GÓMEZ\*\*

### PALABRAS CLAVES

Espectrometria LDI-TOF/TOF, Asfaltenos, Resinas, PCA.

### DESCRIPCION

En este trabajo, fueron estudiados 24 muestras de asfaltenos y 24 muestras de resinas obtenidas a través del fraccionamiento SARA, suministradas por el Instituto Colombia de Petróleo (ICP), los espectros de masas se obtuvieron mediante un instrumento MALDI Ultraflex extreme de Bruker Daltonics, con un láser Smartbeam II de Granate de Aluminio ND-YAG a una longitud de onda de 355 nm en el tercer armónico simple, el analizador empleado fue un analizador de tiempo de vuelo (TOF/TOF) en el cual opero en modo reflectrón permitiendo determinar el peso molecular promedio para estas fracciones pesadas.

La distribución de masas para estas fracciones pesadas fueron hasta 800 Da; para esto las muestras fueron disueltas en diclorometano a una concentración de 1000 ppm, debido a que presenta menor relación señal ruido (S/N) y mayor intensidad en la obtención de los picos. Los resultados obtenidos para las resinas presenta un peso molecular promedio en peso de 477,834 Da, para el caso de los asfaltenos 514,675 Da siendo las fracciones más pesadas del petróleo.

Los datos obtenidos fueron analizados en el software Unscrambler X 10.2, con el fin de encontrar las posibles agrupaciones de las muestras en función de los componentes principales, para esto se realizó un pretratamiento de los datos con las diferentes normalizaciones, que tiene como función hacer que los datos de todas las muestras estén aproximadamente a la misma escala.

Los resultados de este trabajo demuestran que la espectrometría de masas LDI-TOF/TOF, es un método eficaz para la ionización de los asfaltenos y resinas y junto con técnicas quimiométricas (PCA) permite correlacionar las muestras dependiendo de su análisis cuantitativo, lo cual proporciona una nueva alternativa para futuras investigaciones.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospina. Codirector: Lesly Viviana Meléndez

## SUMMARY

### TITLE:

DETERMINATION THE MOLECULAR WEIGHT AVERAGE OF ASPHALTENES AND RESINS CRUDE COLOMBIAN APPLYING IONIZATION MASS SPECTROMETRY / LASER DESORPTION (LDI-TOF / TOF) AND CHEMOMETRIC METHODS\*

### AUTHOR

CAROLINA ERAZO SÁNCHEZ  
DEYSI SUÁREZ GÓMEZ\*\*

### KEYWORDS

LDI-TOF Spectrometry, Asphaltenes, Resins, PCA.

### DESCRIPTION

In this work were studied 24 samples of asphaltenes and 24 samples resins obtained through from fractionation SARA, supplied by Colombia Petroleum Institute (ICP), the mass spectra were obtained using MALDI Ultraflexextreme Bruker Daltonics instrument with a lase Smartbeam II Aluminum Granate ND-YAG to a wavelength of 355 nm in the third simple harmonic, the analyzer used was a analyzer of time of flight (TOF/TOF) in which operate in reflectrón mode allowing to determine the average molecular weight for these heavy fractions.

The mass distribution for these heavy fractions were up to 800 Da; for this the samples were dissolved in dichloromethane at a concentration of 1000 ppm, due to presents a lower signal to noise ratio (S / N) and higher intensity in obtaining peaks. The results obtained for the resins presents a weight average molecular weight of 477.834 Da, for the case of asphaltenes 514.675 Da being heavier petroleum fractions.

The data obtained were analyzed in the Unscrambler X 10.2 software, in with to find possible groupings of samples in function of the main components for this a pretramiento of the data was performed with different normalizations, whose function is to make data of all samples are about the same scale.

---

\* Work of Investigation

\*\* Sciences Faculty. Chemistry School. Directress: Enrique Mejía Ospina. Codirector: Lesly Viviana Meléndez

## INTRODUCCIÒN

El petróleo es la fuente de energía más importante en la actualidad, y es la materia prima en numerosos procesos en la industria química. Debido a que la mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a petróleo pesado, que son caros de producir y refinar; en el último siglo ha sido de gran importancia el estudio de la estructura molecular de las fracciones pesadas, debido a que sus propiedades fisicoquímicas están relacionadas con su estructura química.

Para caracterizar las fracciones pesadas del petróleo, se utiliza la separación cromatográfica, SARA, consiste en el fraccionamiento de los crudos en compuestos Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos. Las resinas y asfaltenos son las fracciones más pesadas, se encuentran en presencia de metales (Fe, Mg, Na, Cu, V, Ni y Al) y heteroátomos (S, N, O) que al ser sometidos a los procesos de refinación, provocan problemas de contaminación, de envenenamiento de catalizadores, de corrosión. Adicionalmente, estos precipitados se pueden depositar en las tuberías, en los yacimientos o en los tanques de almacenamiento. <sup>[1]</sup>

Para conocer el comportamiento de estas fracciones pesadas es de fundamental importancia la caracterización química y estructural, donde su peso molecular es uno de los parámetros más importantes. Varias técnicas como la Cromatografía de Premiación en gel (GPC), Osmometría de Presión de Vapor (VPO), sin embargo los resultados obtenidos muestran diferencias considerables que se les han atribuidos especialmente a la naturaleza complejas de las muestras, a su diferencias debidas a su origen, a su fuerte tendencia a adsorberse en una gran cantidad de superficies lo cual causa los bajos valores de pesos moleculares obtenidos por GPC y la tendencia de los constituyentes a formar asociados en solventes orgánicos dando resultados no confiables por GPC y VPO.

Dentro de las técnicas de espectrometría de masas, una alternativa que permite la determinación de peso molecular promedio es el uso de LDI-TOF/TOF (Ionización Desorción Laser acoplado con un analizador de tiempo de vuelo), debido a que analiza pesos moleculares superiores de 30.000 Da.

Por lo tanto, la implementación de la espectrometría de masa (LDI-TOF/TOF), acompañada de técnicas de análisis multivariantes (quimiometría), permitió el tratamiento estadístico de los datos obtenidos. Dentro de los métodos quimiométricos, se encuentra el método de análisis de componentes principales que nos permitió correlacionar las muestras de resinas y asfaltenos.

Entre los aportes del presente trabajo se encuentra la determinación del peso molecular promedio de los asfaltenos y resinas, su correlación con las técnicas de PCA (quimiometría). Los resultados de esta investigación ayudarán a optimizar los procesos de refinación en los crudos colombianos.<sup>[2]</sup>

# 1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

## 1.1. GENERALIDADES

El petróleo crudo es uno de los combustibles de mayor aplicación del presente siglo, convirtiéndose en la base económica de diversos sectores como la industria y el transporte, los cuales dependen directamente de los productos que de él se derivan. Se puede considerar como una mezcla compleja de cientos de hidrocarburos, que pueden incluir desde 1 hasta 60 átomos de carbono, junto con compuestos derivados de éstos, presentes en cantidades relativamente bajas, que pueden contener en su estructura azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos elementos metálicos como níquel, vanadio, hierro y cobre. La apariencia y composición de un crudo varía ampliamente, aunque se considera que un crudo promedio contienen aproximadamente de 84 a 87 % de carbono, 11 a 14 % de hidrógeno, entre 1 a 3 % de azufre y menos del 1 % de nitrógeno, oxígeno, metales y sales. Estas diferencias en composición influyen de manera apreciable en los aspectos de diseño y localización de las plantas de refinación, en la determinación de los procesos de conversión tratamientos requeridos y en la producción de los derivados de mayor demanda e importancia económica. <sup>[3, 4, 5]</sup>

**1.1.2. Clasificación del petróleo.** Los crudos tienen características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento. En la industria petrolera es muy común expresar la densidad relativa de un crudo o su gravedad específica en grados API o °API (American Petroleum Institute).

La densidad en grados API se define a partir de la densidad relativa, mediante la siguiente expresión: <sup>[6]</sup>

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{Grav.Espec.a } 60^{\circ}\text{F}} - 131,5 \quad \text{ecuación 1}$$

La gravedad API, es una medida de densidad que describe que tan pesado o liviano es un crudo comparándolo con el agua. En esta escala, cuando más ligero es un crudo, mayor es su gravedad API y cuanto más pesado menor será su valor.<sup>[7]</sup> En cuanto a los crudos ligeros o de baja gravedad API son los más deseados en la industria petroquímica, al mismo tiempo, son los que tienen mayor valor, debido a que tiene menor viscosidad y alta tendencia a emulsificarse, por tanto los costos de extracción como refinación son menores en comparación con los crudos pesados. Por lo tanto se estable una relación directa entre la calidad del petróleo y la gravedad API.<sup>[8]</sup>

Los crudos con bajo contenido de carbono, alto contenido de hidrogeno y alta densidad API son generalmente ricos en hidrocarburos parafínicos y tienden a producir mayores cantidades de gasolina y productos ligeros; aquellos crudos con alto contenido de carbono, bajo contenido de hidrógeno y baja densidad API son ricos en hidrocarburos nafténicos y aromáticos.

Las especificaciones generales de la clasificación del crudo basándose en la densidad API se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1. Especificaciones generales de clasificación de crudos.**

Aceite crudo	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Gravedad API
<b>Extrapesado</b>	>1.0	1
<b>Pesado</b>	1.0-0.92	10.0
<b>Mediano</b>	0.92-0.87	22.3-31.1
<b>Ligero</b>	0.87-0.83	31.1-39
<b>Superligero</b>	<0.83	>39

Fuente: WAUQUIER, J.P. El refino del petróleo. Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. <sup>[9]</sup>

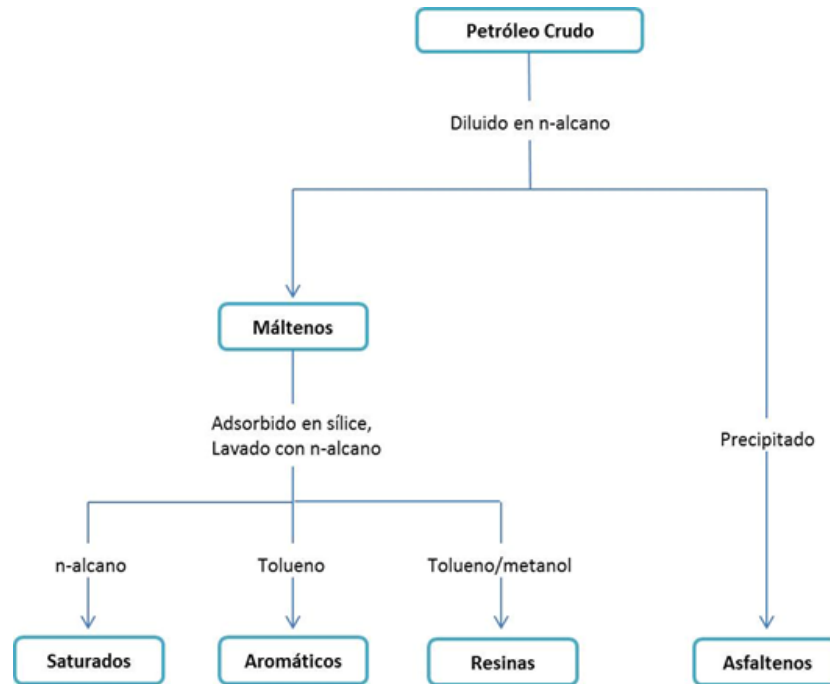
**1.1.3. Composición química del petróleo.** El análisis de la composición de los crudos de petróleo es infinitamente complejo, un esquema de análisis simple consiste en dividir un crudo en saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (fracción SARA). La fracción de saturación está compuesta por hidrocarburos saturados no polares lineales, ramificados y cíclicos. Los aromáticos, que contienen uno o más anillos aromáticos, son más polarizables. Las otras dos fracciones, resinas y asfaltenos, tienen sustituyentes polares. La distinción entre los dos, es que los asfaltenos son insolubles en un exceso de heptano (o pentano), mientras que las resinas son miscibles en estos solventes. Este sistema de clasificación es útil porque identifica las fracciones del crudo que se refieren a la estabilidad de asfaltenos y por lo tanto permite la identificación de los crudos con potencial para generar problemas por asfaltenos. A continuación se da una pequeña descripción de la composición de estas fracciones. <sup>[10]</sup>

**1.1.4. Análisis SARA.** El análisis SARA, es una herramienta importante en cuanto a la caracterización de las fracciones más pesadas del crudo; se basa en la diferencia de solubilidad, polaridad y de los constituyentes presentes en el petróleo y de esta manera nos suministra el contenido de las cantidades ponderadas de los 4 tipos de compuestos saturadas, aromática, resinas y asfaltenos de una muestra. Que supone una importante información para el petróleo.<sup>[11]</sup>

El gran número de compuestos que forman parte de los crudos hace necesaria la separación en grupos más homogéneos mediante técnicas de fraccionamiento para su identificación. La mayoría de los procedimientos existentes hacen una primera separación de los crudos mediante precipitación con hidrocarburos saturados de bajo peso molecular (n-heptano o n-pentano). A la fracción insoluble se le denomina asfaltenos y a la soluble máltenos. Estos últimos a la vez pueden dividirse en saturados, nafteno-aromáticos y polares o resinas (fracción SAR, figura 1).

Para determinar la composición porcentual del contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos en un crudo se han estandarizado diferentes métodos entre los cuales se encuentra la cromatografía de capa fina con detección de ionización de llama (TLC-FID), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía de exclusión (CE), entre otras. Estas técnicas requieren del uso de diferentes métodos para el pretratamiento de la muestra, así como de solventes para hacer posible su análisis; esto hace que el estudio de una muestra sea tedioso y requiera de un tiempo prolongado.<sup>[12]</sup>

**Figura 1. Esquema simplificado de la separación del petróleo crudo en las fracciones SARA**



Fuente: KAMRAN, Kbarzadeh. Los asfaltenos problemáticos pero ricos en potencia

**1.1.4.1 Hidrocarburos saturados.** Los hidrocarburos son compuestos constituidos solamente por átomos de carbono e hidrogeno. El adjetivo saturado significa que cada átomo de carbono se encuentra unido en forma covalente a otros átomos mediante enlaces sencillos. Este tipo de hidrocarburo son aceites blancos no polares constituidos por hidrocarburos alifáticos o con cadenas laterales alifáticas y aromáticas. El rango del peso molecular medio está comprendido entre 300 y 2000 Da.<sup>[14]</sup>

**1.1.4.2. Hidrocarburos aromáticos.** Estos hidrocarburos aromáticos también llamados arenos <sup>[14]</sup> poseen las propiedades especiales asociadas con el nucleó o

anillo del benceno, en el cual hay seis grupos de carbono-hidrogeno unidos a cada uno de los vértices de un hexágono. Los enlaces que unen estos seis grupos al anillo presentan características intermedias, respecto a su comportamiento, entre los enlaces simples y los dobles. <sup>[15]</sup>

**1.1.4.3 Las Resinas.** Son sólidos negros y brillantes, quebradizos y su naturaleza es muy polar. Posee un fuerte carácter aromático, al igual que los asfaltenos tiene una elevada proporción de hidrogeno y carbono, contienen pequeñas cantidades de oxígeno, azufre y nitrógeno. Las resinas constituyen el complejo polar no volátil del petróleo, que es soluble en n-alcanos e insoluble en propano líquido.

Debido a la polaridad intermedia de la resina, estos compuestos hacen de interface entre los asfáltenos, de alta polaridad y el resto de componentes de residuo de tipo parafínico y aromático, y por tanto de baja polaridad, dando estabilidad al conjunto.

Cuando este equilibrio de concentraciones entre asfáltenos, resina y material no polar se rompen, bien sea por de alquilación, vía cracking, de las cadenas sustituidas, de los aromáticos condensados de la estructura asfálticas o resinas, produciendo un incremento de la proporción de compuestos de tipo asfáltico o bien mediante un incremento de la proporción de componentes no polares vía dilución por mezcla con otro tipo de fracción de petróleo se produce la precipitación de asfáltenos <sup>[16]</sup>.

**1.1.4.4 Los Asfaltenos.** Son sólidos amorfos de color marrón oscuro o negro, solubles tolueno y en solventes aromáticos, como di-sulfuro de carbono y cloroformo y otros solventes de hidrocarburos clorados que están constituidos principalmente por anillos aromáticos ligados con cadenas alquilas y cicloalcanos, además de compuestos heterocíclicos que poseen nitrógeno, azufre y oxígeno.<sup>[13]</sup>

Tienen una estructura compuesta por un agregado de anillos aromáticos condensados y sustituidos por grupos alifáticos y nafténicos. Dentro de su estructura se encuentra heteroátomos como N, S y O <sup>[16]</sup>.

La definición más común de asfaltenos es que son la parte de petróleo crudo insoluble en n -alcanos (por ejemplo, n -heptano, n -pentano), pero solubles en disolventes aromáticos (por ejemplo, benceno o tolueno). Los asfaltenos mantienen un equilibrio entre la solvencia, la agregación y la actividad interfacial en solución que en última instancia está relacionado con la composición química y la estructura molecular de los componentes que participan.

Los diferentes metales (por ejemplo, Ni, V, Fe, Al, Na, Ca, Mg) están presentes en los aceites crudos, y que tienden a acumularse en la fracción de asfaltenos, típicamente en cantidades de trazas, vanadio y níquel son generalmente el más abundante de las trazas de los metales que están presentes en la mayoría de los casos como complejos de porfirina quelados, siendo responsable del envenenamiento del catalizador. Los metales tales como Fe, Al, Na, Ca, y Mg varían su concentración como una función de la profundidad del pozo y de las fracciones de asfáltenos

Una representación de su estructura consiste en láminas aromáticas apiladas, enlazadas entre sí por los electrones  $\pi$  de los dobles enlaces del anillo bencénico. La gran complejidad de esta fracción no hace posible la formación de estructuras moleculares complejas.

La separación de los asfaltenos totales en fracciones es a menudo motivada por un intento de investigar la relación entre la composición química, solubilidad, comportamiento de agregación, y estabilizante de porciones discretas de la fracción de asfaltenos <sup>[17]</sup>.

## **1.2 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS)**

**1.2.1 Aspectos fundamentales** La espectrometría de masas es una técnica analítica en la que los átomos o moléculas de una muestra son ionizados, con mayor frecuencia positivamente, separados por su relación masa/carga ( $m/z$ ) y posteriormente detectados y registrados. Cada uno de los pasos de la medida de la masa, se obtiene de diferentes maneras:

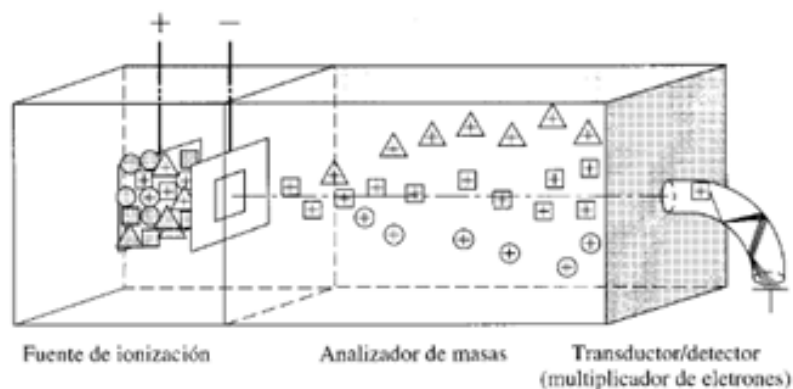
- a. Generación de moléculas en la fase gaseosa (y fragmentos de moléculas y átomos)
- b. Su ionización
- c. Su separación según su masa, y
- d. La detección del pico del ión

La espectrometría de masas es uno de los más versátiles e importantes instrumentos de análisis químico. Su versatilidad se debe en parte a la amplia

gama de posibilidades de cada una de las tres secciones de un espectrómetro de masas.

Las tres partes básicas son la fuente de ionización, el analizador y el transductor/detector. Con pocas excepciones, un espectrómetro se mantiene a una presión entre  $10^{-3}$  y  $10^{-7}$  torr (1 torr = 133 Pa = 1mm Hg)

**Figura 2. Esquema de las características principales de un espectro de masas.**



Fuente: Rubinson, K. A., & Rubinson, J. F. (2001). *Espectrometría de Masas*. Madrid, España : Prentice Hall

En la Figura 2 podemos apreciar que las moléculas de la muestra se desplazan desde la izquierda, por donde se introduce la muestra en el aparato, hacia la derecha. La muestra puede introducirse tanto en fase gaseosa como en fase líquida o sólida. (Siempre que evapore a los líquidos y sublime a los sólidos). La muestra gaseosa se ioniza entre dos placas cargadas. Se aceleran los iones mediante un potencial de pocos kilovoltios, y se focaliza utilizando campos

eléctricos o rendijas. La zona donde se introduce las moléculas, se evaporan, se ionizan, y se aceleran se llama fuente de ionización. En la fuente de ionización se muestran tres tipos de iones con masas diferentes, indicados mediante círculos, triángulos y cuadrados. Los iones acelerados pasan desde la fuente de ionización a uno de los numerosos tipos posibles que hay de analizadores de masa. En la mayoría de los analizadores de masas, en donde se separan los iones de distinta masa, de modo que diferentes tipos de iones llegan al transductor a diferentes tiempos. Esta pequeña corriente de iones se amplifica mediante el transductor, normalmente un multiplicador de electrones, que amplifica las corrientes de modo similar a un fotomultiplicador.

Esta corriente se amplifica más mediante sus componentes eléctricos asociados que producen la señal de la salida. La señal de la salida de corriente iónica frente al tiempo es impresa como la corriente iónica frente a la masa, dando de esta manera un espectro.

La espectrometría de masas dentro del análisis de todo tipo de muestras se debe, en gran parte, a la variedad de fuentes de iones que se han diseñado para evaporar e ionizar moléculas y átomos de muestras que en condiciones normales no son gases. Debido a estos nuevos métodos de evaporación e ionización, la espectrometría de masas se está afianzando en campos como el análisis bioquímico, inorgánico y de polímeros. Es importante entender que no existe un único tipo universal de fuente de ionización para MS. El tipo depende de la naturaleza de las muestras. En la práctica, el tipo de muestra se analiza con mayor detalle atendiendo a las transformaciones químicas que tiene lugar en la fuente de ionización <sup>[18]</sup>.

**1.2.2 Espectro de masas.** Un espectro de masas es la representación bidimensional de la intensidad de la señal (ordenadas) frente a la relación

masa/carga ( $m/z$ ) (eje de abscisas). La intensidad de un pico, refleja directamente la abundancia de especies iónicas respecto a la relación  $m/z$  que se han creado a partir del analito dentro de la fuente de iones. La relación masa/carga, ( $m/z$ ), es adimensional, por definición, porque calcula a partir del número de masa adimensional,  $m$ , de un ion dado, y el número de su carga elemental ( $z$ ). La distancia entre los picos en eje de las abscisas significa la pérdida neutra del ion mayor relación  $m/z$  para producir el fragmento de iones a menor relación  $m/z$ . Por lo tanto, la cantidad de la pérdida neutral se da como “ $x u$ ”, donde el símbolo  $u$  representa la masa atómica unificada. Es importante notar que la masa neutral sólo se refleja por la diferencia entre las proporciones correspondientes a su relación masa/carga ( $m/z$ ). Esto es porque el espectrómetro de masas detecta sólo especies cargadas. Desde 1961 la masa atómica unificada [ $u$ ] se define como  $\frac{1}{2}$  de la masa de un átomo de  $^{12}\text{C}$  que se ha asignado a  $12u$  exactamente por convención. En particular la espectrometría de masas en el campo biomédico tienden a utilizar el Dalton [ $\text{Da}$ ] (en honor a J. Dalton) en lugar de la masa atómica unificada [ $u$ ]. El Dalton tampoco es una unidad SI.<sup>[19]</sup>

**1.2.3 Ionización por Desorción Láser (LDI).** La técnica de ionización por desorción láser (LDI) fue introducida a finales de los 1960. Las primeras aplicaciones utilizaron un haz de radiación laser para irradiar la muestra y producir los iones. En los últimos años la técnica LDI junto con los analizadores de espectrometría de masas se ha desarrollado rápidamente y son actualmente capaces de proporcionar información valiosa acerca de la composición química y la estructura de las especies cuyo peso molecular es muy elevado.<sup>[20]</sup>

**1.2.3.1 Proceso de ionización.** En muchas circunstancias, si una molécula o grupo de moléculas en un sólido aumenta su energía interna (por ejemplo, por calor o radiación) durante un período largo de tiempo (puede ser sólo unos pocos

microsegundos), las moléculas pueden equilibrar la energía individualmente y en conjunto, de modo que el exceso de energía se disipa al entorno sin causar ningún cambio en la estructura molecular.

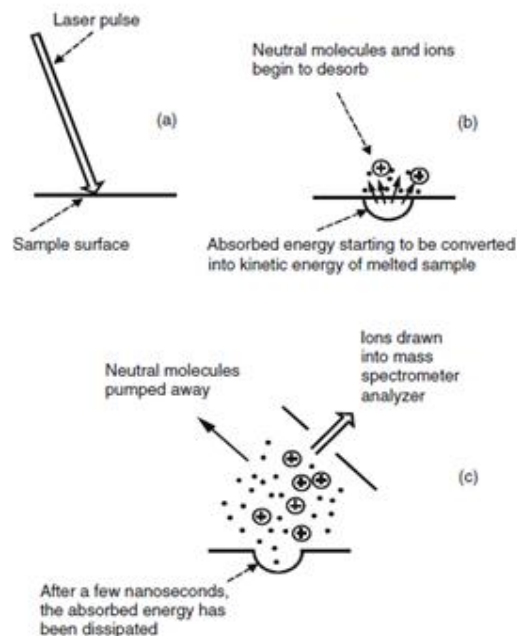
Más allá de un cierto umbral de exceso de energía, la energía no se puede disipar con suficiente rapidez, por lo que la sustancia se funde y luego se evapora en forma de energía interna vibracional y rotacional transformándose en energía traslacional (energía cinética o energía de movimiento). La excitación electrónica simultánea puede ser suficiente de tal manera que los electrones son expulsados por moléculas para dar iones. Por lo tanto, un exceso de energía en un sistema molecular puede provocar la fusión, la vaporización, la posible destrucción de material la cual es muy importante para la espectrometría de masas de ionización. En la figura 3, se observa cuando el haz del láser incide sobre la superficie de una muestra (a), depositando energía lo que conduce a la fusión y la vaporización de moléculas neutras e iones de una pequeña, área confinada (b) unos pocos nanosegundos después del pulso, las moléculas neutras son recorridas por la bomba al vacío en donde son quemadas y expulsadas hacia fuera, posteriormente las moléculas cargadas entran en el analizador de un espectrómetro de masas (c).

Un láser es un dispositivo que puede proporcionar una gran densidad de energía en un espacio pequeño. Por lo tanto, una potencia total bajo la radiación de luz concentrada en una pequeña área en realidad le da una alta densidad o flujo de radiación.

Cuando un sistema molecular es expuesto a un pulso láser (o haz) aumenta su energía interna considerablemente en un corto intervalo de tiempo, lo que lleva a la fusión, la vaporización (aumento de la energía cinética o de traslación), la

ionización (energía de excitación electrónica que lleva a la expulsión de un electrón). La Ionización de Desorción por Láser es el proceso de radiante luz láser, de forma continua o en pulsos, sobre una pequeña área de una muestra a fin de desorber iones, que luego pueden ser detectados por un analizador de masas.

**Figura 3. Proceso de Ionización**



Fuente: HERBERT, C. G. & JOHNSTONE, R. A. *Mass Spectrometry Basics*. USA.: Editorial CRC PRESS, 2003, P.7-9.

**1.2.3.2 Otras consideraciones sobre desorción láser de ionización.** Considere la posibilidad de un emisor de radiación láser de la energía,  $E'$ . Para una sustancia que absorbe la energía, debe tener un espectro de absorción (ultravioleta, visible o infrarroja) que coincide con la energía. Figura 4 muestra dos casos: uno (a) en la

cual una sustancia puede absorber la energía,  $E'$ , y una (b) en la que no puede absorber esta energía. En el segundo caso, la radiación láser se refleja y nada de su energía es absorbida. En el primer caso, gran parte o toda la energía disponible puede ser absorbida y luego debe ser disipado de alguna manera por el sistema. Esta disipación conduce a los efectos desglosados anteriormente. De ello se desprende que la capacidad de un láser para desorber o ionizar una sustancia dependerá de tres factores:

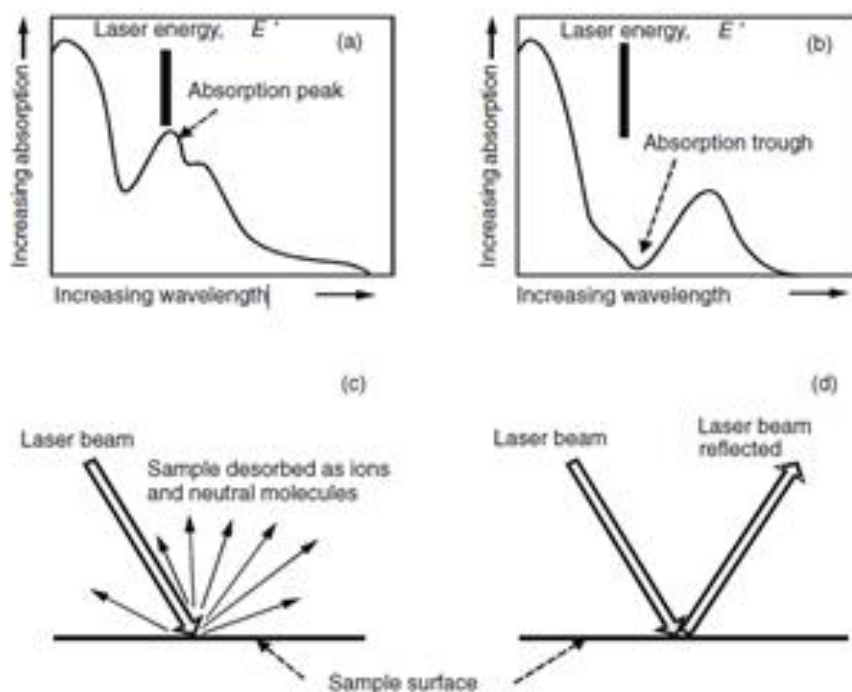
1. La longitud de onda real (energía,  $E'$ ) de la luz láser
2. La potencia del láser
3. El espectro de absorción de la sustancia que está siendo irradiado.

Cuando el primer y tercer factores coinciden más estrechamente y de mucha potencia disponible (gran flujo de luz), gran parte de la energía del láser puede ser absorbida por la sustancia que está siendo examinado; cuando el primer y el tercer factor falta de coincidencia, cualquiera que sea la potencia, poco o nada de la energía del láser es absorbida. Por lo tanto, para cualquier longitud de onda de un láser, habrá una serie de respuestas para diferentes sustancias. Por esta razón, a menudo es ventajoso utilizar un láser sintonizable de modo que diversas longitudes de onda de irradiación se pueden seleccionar para adaptarse a la sustancia que está siendo examinado.

Como se observa en la figura 4 (a), un pulso de luz láser de una longitud de onda específica de la energía,  $E'$ , incide sobre la superficie de una muestra que tiene un espectro de absorción de la luz con un pico de absorción cerca de la longitud de onda del láser. La energía es absorbida conduciendo a la ablación de moléculas neutras e iones (c); en (b), el láser incide sobre la superficie de una muestra que

no tiene un pico de absorción correspondiente en su espectro de absorción. La energía no se absorbe, sino que simplemente se refleja o se dispersa (d), dependiendo si la superficie es lisa o rugosa.

**Figura 4 Absorción de la energía sobre la superficie de una muestra.**

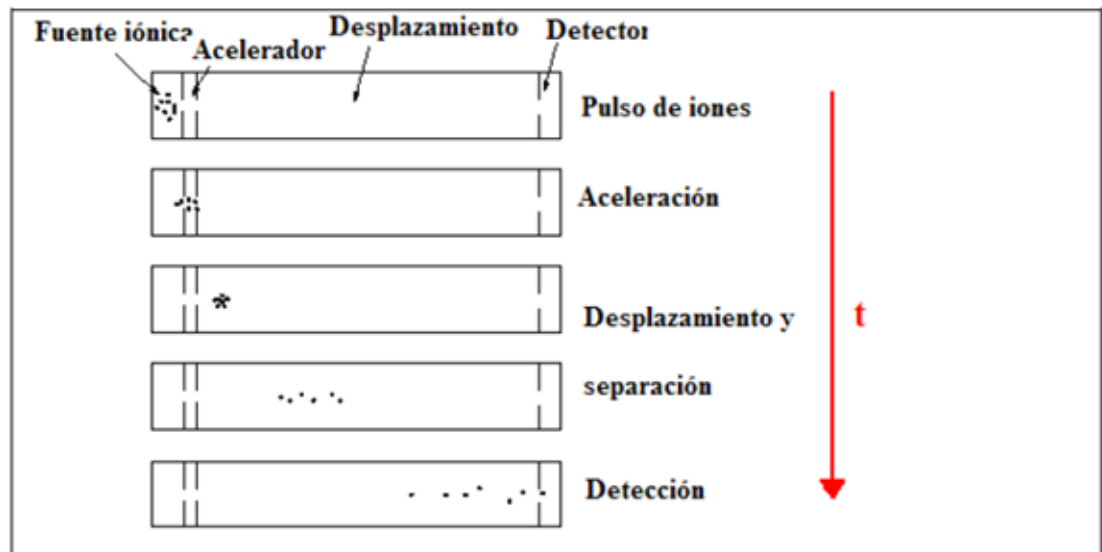


Fuente: HERBERT, C. G. & JOHNSTONE, R. A. *Mass Spectrometry Basics*. USA.: Editorial CRC PRESS, 2003, P.7-9. <sup>[21]</sup>

**1.2.4 Analizador tiempo de vuelo (TOF/TOF).** El concepto de analizadores de tiempo de vuelo (TOF) fue descrito por Stephens en 1946, hasta 1955 Wilye y McLaren, publicado el diseño de un TOF lineal para la espectrometría de masa <sup>[22]</sup>. El principio de los espectrómetros de tiempo de vuelo (Time of Flight) se basa en la relación entre la masa y la velocidad para los iones. En estos analizadores los

iones son extraídos en pulsos de la fuente de ionización inmediatamente son acelerados para lograr la uniformidad en sus energías cinéticas antes que entren al analizador. Posteriormente los iones con movimiento rectilíneo uniforme atraviesan un tubo hacia el detector. El tiempo necesario para atravesar la longitud de tubo (tiempo de vuelo) depende del valor de la razón  $m/z$  de cada ion. En la figura 5 se ilustra el funcionamiento para un analizador TOF.

**Figura 5. Esquema del funcionamiento de un analizador TOF.**



Fuente: Rubinson, K. A., & Rubinson, J. F. (2001). *Espectrometría de Masas* Madrid, España : Prentice Hall.<sup>[18]</sup>

Los iones cargados positivamente son extraídos de la fuente de ionización, de inmediato los iones son acelerados mediante un campo eléctrico  $E$ , de manera que la energía cinética que adquieren viene dada por:

$$\frac{mv^2}{2} = ZeE \quad \text{ecuación 2.}$$

Despejando  $v$  se obtiene:

$$v = \left( \frac{2zeE}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ecuación 3}$$

En donde el tiempo necesario para que un ion atraviese el tubo de corrimiento será:

$$t = d(m/z)^{\frac{1}{2}} / (2eE)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ecuación 4}$$

Siendo  $d$  la distancia de la fuente de ionización al detector. Si  $E$  es constante el tiempo de vuelo resulta:

$$t \approx \left( \frac{m}{z} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{ecuación 5}$$

Es decir, el tiempo de vuelo  $t$  es proporcional a la raíz cuadrada de  $m/z$ .<sup>[22]</sup>

Los analizadores de tiempo de vuelo (TOF) presentan las siguientes ventajas:

- Análisis rápido, puede procesar varias muestras en un corto intervalo de tiempo.
- No existe un límite en el rango de valores de masas.
- Posee una sensibilidad muy elevada.<sup>[23]</sup>

**1.2.5. Peso molecular.** El peso molecular y la distribución de pesos moleculares constituyen una valiosa información para la determinación de pesos moleculares. El peso molecular de los asfaltenos es motivo de controversia, debido a los amplios intervalos obtenidos, al método y el solvente empleado para su precipitación y su determinación; ya que un incremento en la constante dieléctrica del solvente reduce el peso molecular medido. Sin embargo, el aspecto más

importante es el hecho de que los asfaltenos tienden a asociarse, formando aglomerados con otras moléculas de asfaltenos, dando así el peso molecular del agregado y no del monómero [24].

Para determinar los pesos moleculares de estas fracciones pesadas se han utilizado una gran variedad de métodos como técnicas de Espectrometría de Masas (MS), como LDI-TOF/TOF. [25]. Osmometría de Presión de Vapor (VPO), [26,27,] Cromatografía de permeación en Gel (GPC) o Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) [27,28, 29]. La literatura reporta que el peso molecular de las fracciones pesadas depende de los factores como la fuente o tipo de crudo, el método y el tipo de solvente empleado para su separación como también para el tratamiento preliminar de las muestras. Estudios recientes sugieren que el peso molecular de la fracción de asfaltenos puede oscilar entre 1000 y 5000 Daltons, con el valor más probable entre 1500-2000 Daltons [25, 26, 28, 30, 31, 32].

La masa molecular promedio en número ( $M_n$ , ecuación 6) y la masa molecular promedio en peso ( $M_w$ ), (ecuación 7), son parámetros importantes que se utilizan para deducir sus estructuras promedio.

$$M_n = \frac{\sum I_i M_i}{\sum I_i} \quad \text{ecuación 6}$$

$$M_w = \frac{\sum I_i M_i^2}{\sum I_i M_i} \quad \text{ecuación 7}$$

Sin embargo, existen controversias e incertidumbres en la medición analítica de la masa molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de las fracciones pesadas.

Las preocupaciones sobre la agregación y la eficacia en fase gaseosa en la ionización de las moléculas de las fracciones pesadas incitan el estudio descrito en este trabajo, el cual presenta un estudio de MS de 24 muestras de asfaltenos y 24 muestras de resinas utilizando una técnica de LDI-TOF/TOF que es capaz de analizar los pesos moleculares de hasta 30 000 Da. <sup>[33]</sup>

### **1.3 PRINCIPIOS DE QUIMIOMETRIA**

**1.3.1 La química analítica como ciencia metrológica.** La quimiometría, es una disciplina metrológica que aplica conocimientos matemáticos, especialmente estadísticos, a procesos químicos, para extraer de los datos experimentales la mayor cantidad posible de información del sistema químico. Además, para que este conocimiento sea óptimo se deberá discriminar entre la información relevante y aquella otra de menos interés, siendo esta otra faceta de la quimiometría.

En el campo de la química analítica su objeto es optimizar cada fase del análisis para potenciar e incrementar el conocimiento de todo el proceso analítico en su conjunto. En este campo la quimiometría nace como disciplina científica en la década de los años 70, con el desarrollo de la instrumentación y el gran auge de la microinformática que permite almacenar y tratar a altas velocidades un elevado número de los datos analíticos.

La base conceptual de la quimiometría se sustenta en modelos matemáticos sencillos (más complejo para los sistemas multivariantes que hace un mayor uso del álgebra matricial).

**1.3.1.2 Métodos univariantes y multivariantes.** En los métodos univariantes se define una única variable experimental a partir de una serie de características relativas a una única muestra. Antes del desarrollo de la quimiometría, a lo máximo que solía recurrir era aplicar pruebas univariantes para extraer información de los datos mediante estudio muy elementales, aunque la incidencia quimiométrica actual ha permitido nuevos enfoques en la extracción de información.

El siguiente paso en la estructura de los datos implica considerar las variables (sistema bivariante). Aquí las variables pueden determinarse sobre una misma muestra o sobre muestras distintas y, aunque desde el punto de vista quimiométrico la aplicación sigue siendo muy simple, se pueden abordar situaciones de enorme trascendencia para los métodos analíticos. Basta pensar en detectar diferencias entre los valores medidos de una variable cuantitativa en función de los distintos niveles establecidos por una variable cualitativa (método ANOVA), o en la definición de las rectas de calibrado en los procedimientos analíticos (regresión lineal simple).

En otros casos se requiere el conocimiento de variables para definir el problema y tomarlo apto para una determinada aplicación. En general para visualizar el problema, los datos se ordenan en una tabla o matriz de datos, donde cada columna corresponde a una variable y cada fila a una muestra. En los métodos de regresión, donde se distinguen las variables en dependientes e independientes, los métodos se consideran univariantes si únicamente existen una variable dependiente, mientras que serán multivariantes cuando existe más de una variable dependiente.

## 1.3.2 Técnicas de pretratamiento de datos

**1.3.2.1 Normalización.** Esta se usa para lograr que los datos estén aproximadamente a la misma escala, puede ser:

- **Normalización por área:** Se normaliza el espectro calculando el área bajo la curva del espectro. Se intenta corregir los espectros de longitud de camino indeterminado cuando no hay manera de medir, o aislar una banda de un componente constante; tiene como propiedad que el área bajo la curva se convierte en la misma para todas las muestras.
- **Normalización por rangos:** En esta transformación se normaliza un espectro  $X_i$  calculando el área bajo la curva del espectro. Se intenta corregir el espectro de longitud de la trayectoria indeterminada cuando no hay forma de medirla, o aislar a un grupo de un componente constante.
- **La media de Normalización:** Este es el caso más clásico de la normalización. Consiste en dividir cada fila de una matriz de datos por su media, neutralizando así la influencia de los factores ocultos. Es equivalente a la sustitución de las variables originales por un perfil centrado alrededor de 1: sólo los valores relativos de las variables que se utilizan para describir la muestra, y la información correspondiente a su nivel absoluto se ha abandonado. Esto se indica en el caso concreto cuando todas las variables se miden en la misma unidad, y sus valores se supone que es proporcional a un factor que no puede ser directamente tomado en cuenta en el análisis.
- **Máxima normalización:** Esta es una alternativa a la normalización clásica que divide cada fila por un valor máximo absoluto en lugar de la media. Las Propiedad de un máximo de muestras normalizadas son:

Si todos los valores son positivos: el valor máximo se convierte en 1.

Si todos los valores son negativos: el valor mínimo se convierte en -1.

Si el signo de los cambios de valores en la curva: o bien el valor máximo se convierte en 1 o el mínimo valor se convierte en -1.<sup>[34]</sup>.

**1.3.3 Leverage.** Es una medida de la posición (o influencia) de una muestra en relación al modelo.<sup>[35]</sup> Las muestras con un elevado valor de leverage están muy alejadas del centro del modelo, por lo que tendrán una influencia muy alta sobre el mismo. Este valor se calcula como:

$$h_i = 1 / (I + T_i^T (T^T T)^{-1} T_i) \quad \text{ecuación 8}$$

Donde  $t_i$ , representa el vector de scores de la muestra  $i$ ,  $T$ , la matriz de scores y  $I$  el número de muestras de calibración.<sup>[36]</sup>

**1.3.4. Análisis por componentes principales (PCA).** El PCA es una técnica para reducir la cantidad de datos cuando está presente la correlación. No es una técnica útil cuando las variables no están correlacionadas. La idea del PCA es encontrar componentes principales  $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$  que sean combinaciones lineales de las variables originales  $X_1, X_2, \dots, X_n$  que describen cada muestra (ecuación 9).

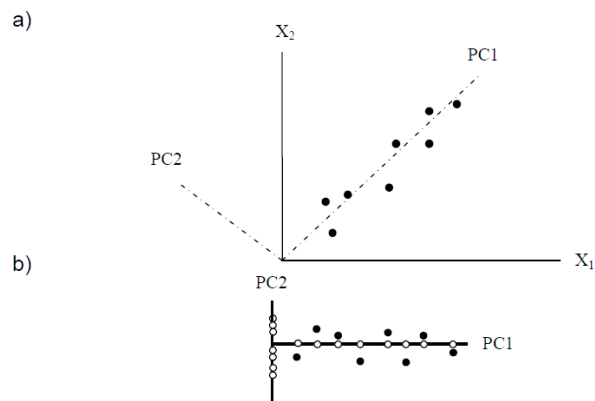
$$Z_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n \quad \text{ecuación 9}$$

Los coeficientes  $a_{11}, a_{12}$ , etc., se eligen de manera que las nuevas variables, a diferencia de las variables originales, no se encuentren correlacionadas unas con otras. De esta forma se obtienen  $n$  nuevas variables en lugar de las  $n$  originales, y en consecuencia hay una reducción en el conjunto de datos. Sin embargo los componentes principales se eligen de manera que la primera componente

principal (PC1),  $Z_2$ , recoge la siguiente mayor parte de la variación y así sucesivamente.

La figura 6 explica el método cuando sólo hay dos variables y, por tanto sólo dos componentes principales, se muestra que el PCA es equivalente a una rotación de los ejes originales, de tal manera que PC1 se encuentra en la dirección de la máxima variación, pero manteniendo el ángulo entre los ejes. Con más de dos variables no resulta posible ilustrar el método gráficamente pero de nuevo se puede especular el PCA como una rotación de los ejes de tal manera que PC1 se encuentre en la dirección de máxima variación y el PC2 se encuentra en la dirección de la siguiente mayor variación, así sucesivamente en la parte (a) se muestran los componentes principales, PC1 y PC2 mediante líneas de trazos suspensivos para dos variables,  $X_1$  y  $X_2$ . Los componentes principales forman ángulos rectos unas con otras, esta propiedad es conocida como ortogonalidad. En la parte (b) de esta figura se muestran los puntos referidos a estos dos nuevos ejes y también la proyección de los puntos sobre PC1 y PC2. Se puede ver que en este caso  $Z_1$  recoge la mayor parte de la variación y así sería posible la cantidad de datos a manejar trabajando con  $Z_1$  en una dimensión en lugar de trabajar en dos dimensiones con  $X_1$  y  $X_2$ .<sup>[37]</sup>

**Figura 6. Diagrama de componente principales PC1 y PC2**



Fuente: MILLER N. James. Estadística y Quimiometría para Química Analítica.

Cuando se emplean técnicas como la espectrometría de masas, como en este caso, cada muestra genera respuestas de relación a la  $m/z$  y intensidades. A partir de la matriz "X", que fue construida a partir de la información espectral obtenida, en las muestras, se realiza una descomposición por componentes principales que proporcionan una aproximación en la matriz X (matriz de puntuaciones, "scores"). La matriz X contiene información pertinente a las relaciones entre muestras y está constituida por S filas, que corresponden al número de muestras, y A columnas, que corresponden al número de componentes principales.

Los componentes principales se determinan con base en el criterio de varianza máxima. El primer componente es aquel que explica una mayor cantidad de la información contenida en la matriz X. Los componentes sucesivos explican cada vez menos información de los datos originales. En resumen, el análisis por componentes principales es un método que tiene como objetivo reducir la complejidad de una matriz de datos a partir de combinaciones lineales de las variables originales <sup>[38]</sup>.

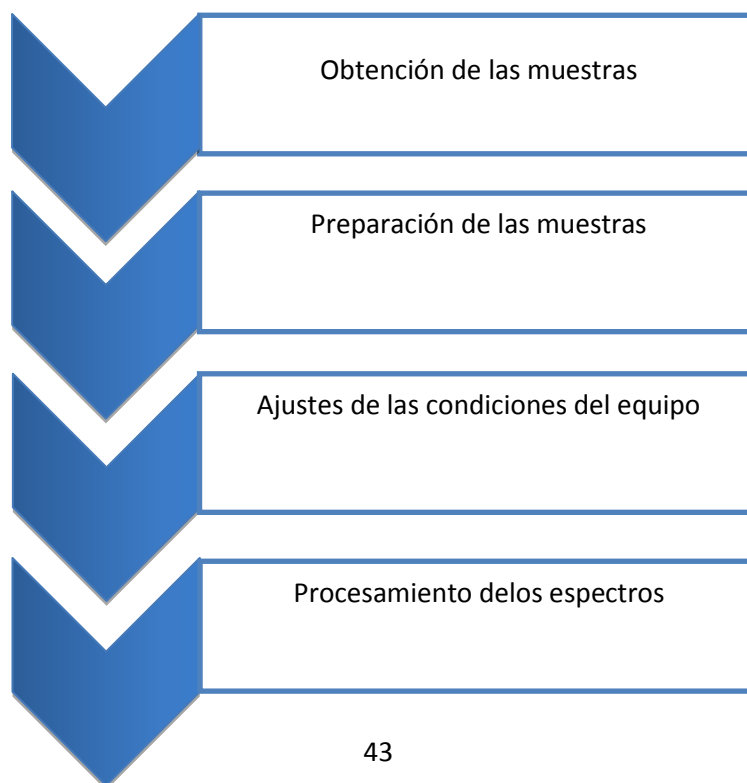
## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 MUESTRAS

Se estudiaron un total de 48 muestras (24 resinas y 24 asfaltenos), procedentes de petróleo crudo de diferentes zonas de explotación petrolífera de Colombia que fueron suministrados por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP) junto con su análisis de composición de cada una de las muestras, el cuál fue analizado por espectrometría de masa, utilizando Ionización por desorción con láser (LDI), con un analizador TOF/TOF; este proceso fue desarrollado en el laboratorio del LEAM aplicando los parámetros ya establecidos por el laboratorio.

En la figura 7 se muestra un esquema metodológico de los pasos que se realizaron para el desarrollo del proyecto

**Figura 7. Esquema metodológico**



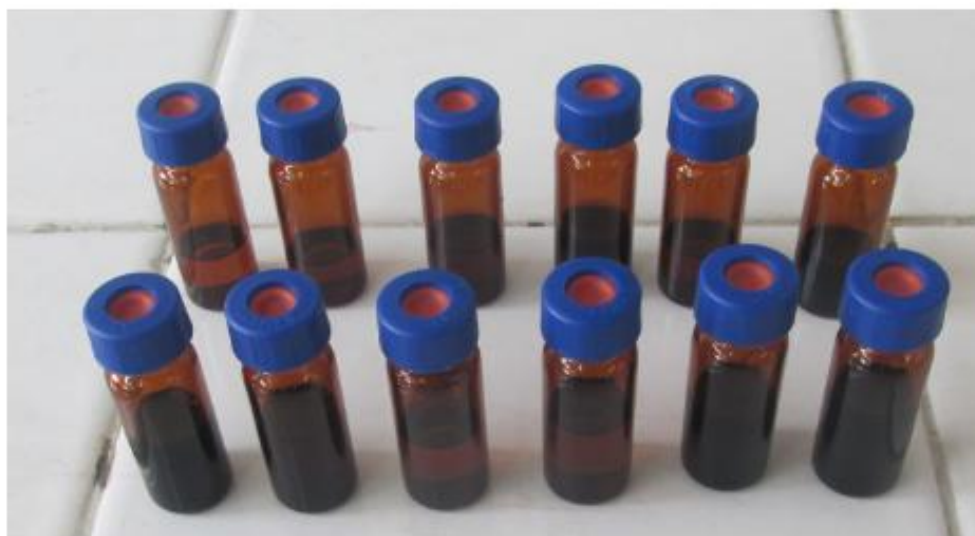
**2.1.1 Preparación de las muestras** Se prepararon 48 soluciones diluidas (24 resinas y 24 asfaltenos) en tres solventes diferentes. Cloroformo, tolueno y diclorometano. En donde el diclorometano presento menor relación señal ruido(S/N) y mayor intensidad en la obtención de los picos.

Para la preparación de la muestra se llevó a cabo de la siguiente forma:

- ✓ Se preparó las soluciones en diclorometano a una concentración de 1000 ppm.
- ✓ Se aplicaron 0,5-1,0  $\mu$ L de solución en cada spot del target de LDI
- ✓ Se colocó en un desecador con silica gel.

Las disoluciones que se obtuvieron se observan en la figura 8.

**Figura 8. Soluciones de asfaltenos y resinas.**



## 2.2 ESPECTROMETRIA DE MASAS LDI-TOF/TOF

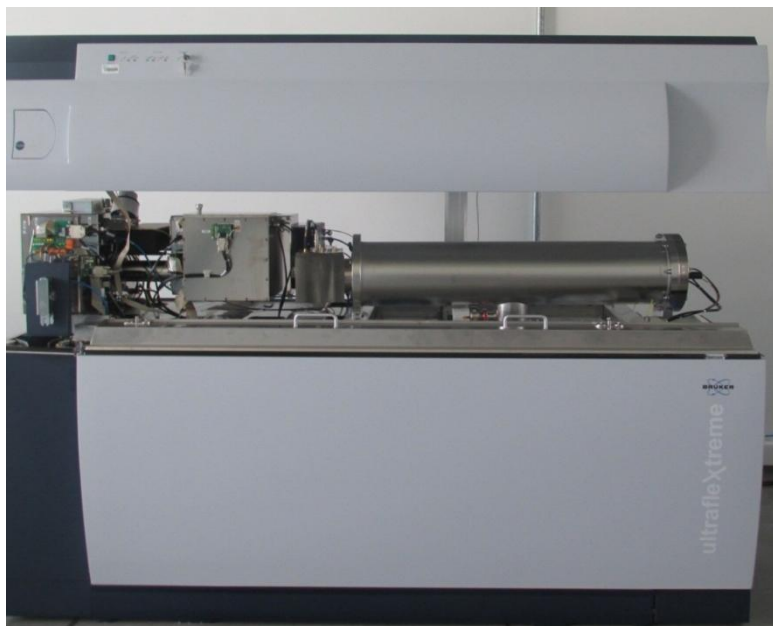
### 2.2.1 Instrumentación

Los espectros de masas se obtuvieron por medio de un instrumento de MALDI Ultraflextreme de Bruker Daltonics (figura 9), con un láser smartbeam II de Granate de Aluminio Nd-YAG a longitud de onda de 355 nm, utilizando un analizador de tiempo de vuelo (TOF/TOF) en modo de operación reflectrón. Además, este instrumento cuenta con el software FlexAnalysis 3.3 con el que se obtienen los espectros, permitiendo variar los parámetros de tal forma que se pueda obtener un espectro de masa de buena resolución.

Los parámetros que se fijaron para el espectrómetro de masas fueron:

- **Método empleado en el análisis.** Los espectros de cada una de las muestras se tomaron en modo positivo.
- **Rango de masas.** El rango de masa que se realizaron fue de 0 a 800 Da, en este rango se observaron las distribuciones de masas para estas fracciones pesadas
- **Potencia del láser.** La potencia del láser empleada en el análisis de las muestras fue del 40%, acumulando un total de 3000 disparos en diferentes lugares de las muestras, es importante tener en cuenta que un incremento de la potencia del láser puede producir fragmentación en la muestra.<sup>[39]</sup>

**Figura 9. Espectrometría de masas LDI-TOF/TOF.**



**2.2.2 Procesamiento del espectro.** La lectura de los espectros se realizó por medio del software FlexAnalysis 3.3, en el cual se realizó la calibración de los espectros utilizando el calibrante PeptideCalibStandard mono (mezcla de péptidos). Posteriormente se exportaron los datos en un archivo ASCII y a través de Excel se calculó el peso molecular promedio en número  $M_n$  y el peso molecular promedio en peso  $M_w$  de las muestras.

Para el Análisis por PCA se usó el software Unscrambler X 10.2 estableciendo de esta manera una matriz compuesta por las muestras, posteriormente se realizó un pretratamiento con las diferentes normalizaciones con el fin de encontrar que los datos de todas las muestras estén aproximadamente a la misma escala. En los asfaltenos se utilizó una máxima normalización el cual consiste en dividir cada punto del espectro en el valor máximo y para las resinas se utilizó la normalización por área el cual consiste en calcular el área bajo la curva del espectro convirtiendo de esta manera en la misma para todas las muestras.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

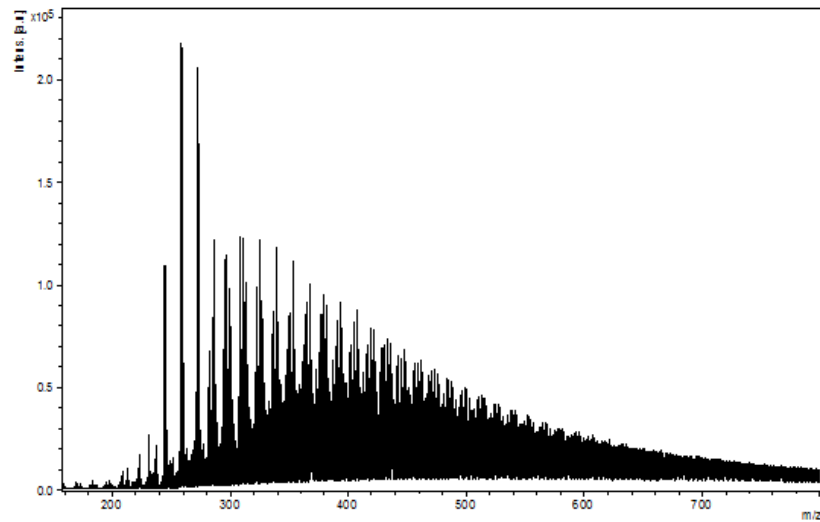
#### 3.1. ANÁLISIS DEL PESO MOLECULAR PROMEDIO DE FRACCIONES PESADAS

**3.1.1 Distribución del Peso molecular por LDI-TOF/TOF.** En las figuras 10 y 11 se muestra los espectros masas de la muestra 3 de resinas y la muestra 10 de asfaltenos respectivamente. En estos espectros de masas vemos la representación bidimensional donde las intensidades de la señales se encuentran en las ordenadas y la relación masa/carga en las abscisas. Para el espectro de masas de la muestra 3 de resinas (figura 10) vemos que las señales de los picos más intensidades se encuentran a bajos valores de relación  $m/z$ , donde estos reflejan directamente la abundancia de especies iónicas respecto a la relación  $m/z$ . En el caso del espectro de masas de la muestra 10 para los asfaltenos (figura 11) vemos que presentan una mejor distribución tipo gaussiana donde las señales de los picos más intensas se encuentran distribuidas en valores mayores de relación  $m/z$ , donde estos reflejan directamente la abundancia de especies iónicas respecto a la relación  $m/z$ .<sup>[19]</sup>

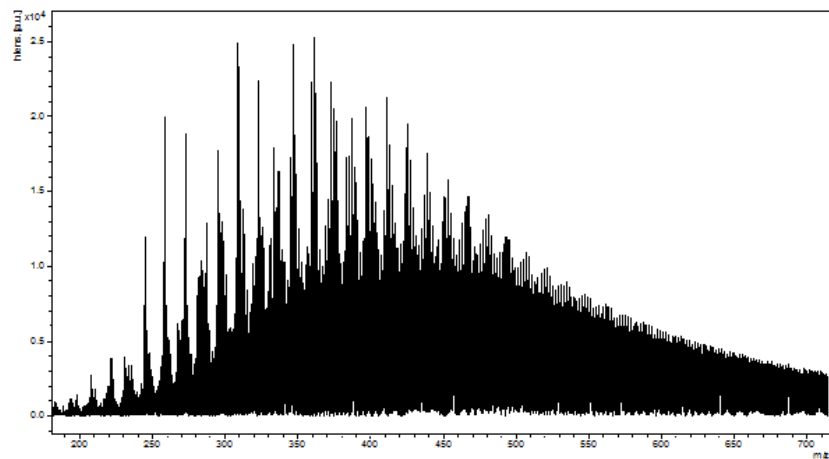
A continuación describiremos los resultados obtenidos a partir de las ecuaciones del peso molecular promedio en número  $M_n$  y el peso molecular promedio en peso  $M_w$  de las muestras de asfaltenos y resinas donde el valor del promedio de  $M_n$  y  $M_w$  de los asfaltenos fue mayor que las de las resinas esto es debido a que las señales de los picos aparecieron a valores mayores de relación masa/carga donde la abundancia de los iones se encuentran en dicha región. Como vemos el peso molecular promedio tanto en número como en peso de los asfaltenos y resinas es menor a lo que se pensaba ya que esta técnica LDI junto con el analizador TOF/TOF nos proporciona información valiosa acerca de su peso molecular

promedio donde esta tecnica permite la determinacion de masas en un amplio intervalo y posee una sensibilidad elevada dando de esta manera resultados óptimos.

**Figura 10. Espectro de masas para la muestra 3 de resina**



**Figura 11. Espectro de masas para la muestra 10 de asfaltenos.**



**Tabla 2. Peso molecular promedio de crudos Colombianos a) Asfaltenos, b) Resinas.**

Muestras	Mn	Mw
1	485,720	520,339
2	484,686	516,620
3	493,796	523,413
4	493,184	495,300
5	463,944	498,009
6	487,618	517,401
7	483,527	515,553
8	489,183	522,674
9	493,026	524,151
10	470,328	502,124
11	465,562	499,985
12	493,203	524,102
13	497,554	523,663
14	494,941	527,785
15	489,550	518,972
16	481,253	512,768
17	482,648	513,665
18	492,987	523,932
19	481,023	511,456
20	487,203	519,388
21	473,570	505,215
22	475,957	511,383
23	458,886	482,730
24	514,283	541,444
<b>PROMEDIO</b>	484,734	514,675

Muestras	Mn	Mw
1	451,282	480,803
2	450,649	480,692
3	4467,36	476,310
4	451,314	481,888
5	447,827	477,105
6	448,041	477,929
7	446,195	476,238
8	444,182	472,999
9	440,508	467,287
10	450,279	478,195
11	452,701	481,963
12	449,593	479,322
13	447,978	476,372
14	447,307	477,264
15	446,167	475,668
16	446,796	476,778
17	445,666	475,576
18	454,423	482,990
19	451,028	480,195
20	450,585	479,984
21	447,627	476,957
22	447,400	477,224
23	453,941	482,617
24	446,167	475,668
<b>PROMEDIO</b>	430,088	477,834

### 3.1. ANÁLISIS POR LOS COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

Para el análisis por PCA se estableció una matriz, compuestas por las muestras y las intensidades de los espectros, en donde permitio identificar claramente las muestras que están correlacionadas entre si y aquellas que se alejan del grupo.

Al realizar el análisis de componentes principales de los espectros previamente normalizados (por maxima normalizacion) para los asfaltenos y para las resinas (por normalizacion de area), se obtiene los siguientes valores de varianza explicada según las tablas 3 y 4.

**Tabla 3. Valores de la varianza explicada y acumulada para la muestras de asfaltenos.**

Componente principal	Varianza Explicada %	Varianza Explicada Acumulada %
PC-1	80	80,0295
PC-2	12	91.8993
PC-3	3	95.3340
PC-4	1	96.5807
PC-5	1	97.4064
PC-6	1	98.0139
PC-7	0	98.5037

**Tabla 4. Valores de la varianza explicada y acumulada para la muestras de resinas**

<b>Componentes Principales</b>	<b>Varianza Explicada (%)</b>	<b>Varianza Acumulada (%)</b>
<b>PC-1</b>	61	60,9156
<b>PC-2</b>	24	84,7912
<b>PC-3</b>	6	91,0518
<b>PC-4</b>	3	94,4160
<b>PC-5</b>	1	95,8250
<b>PC-6</b>	1	97,1604
<b>PC-7</b>	1	98,0162

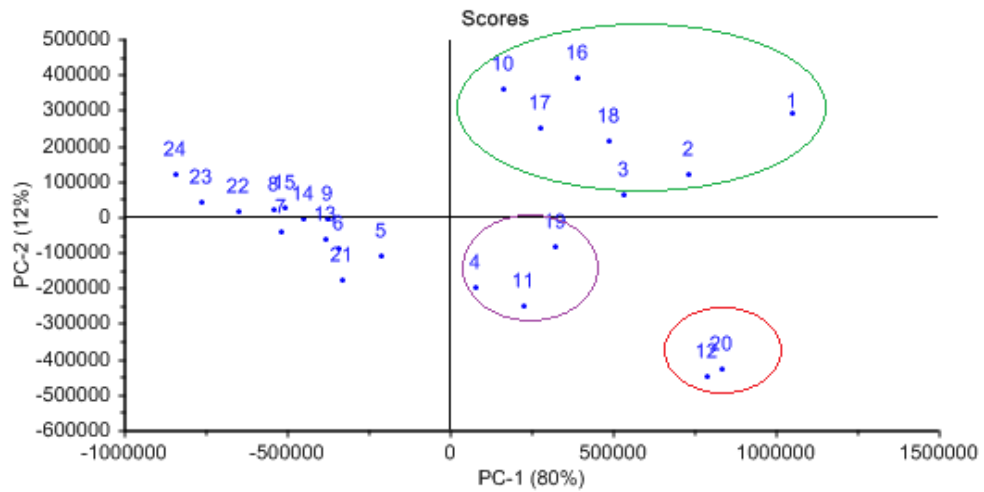
En estas tablas se observa el porcentaje de varianza de los datos para los asfaltenos (tabla 3) y para las resinas (tabla 4) donde su varianza explicada fija los datos de las variables analizadas que queremos que sean explicadas por factores y la varianza acumulada fija todos los datos de las variables analizadas.

En el caso de los asfaltenos (tabla 3) explica los primeros siete componentes principales donde se determinó que a partir del sexto componente principal es el número máximo de componentes a utilizar en la matriz donde explica la variación de los datos espectrales ya que en el séptimo componente principal el porcentaje de la varianza explicada es nulo.

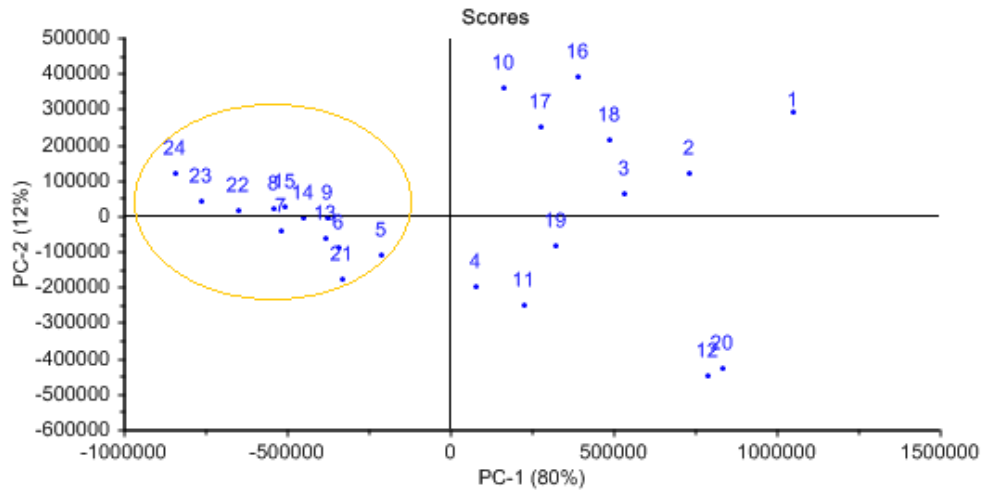
Para el caso de las resinas (tabla 4) los componentes principales a utilizar en la matriz son siete ya que en el porcentaje de la varianza explicada en el séptimo componente principal no es menor a uno los cuales explica la variación de los datos espectrales.

Teniendo en cuenta el análisis de la composición elemental de cada una de las muestras nos permitió ver de una manera clara las muestras que se están agrupando, a través de la gráfica de Scores donde se observa la relación entre PC1 y PC2.

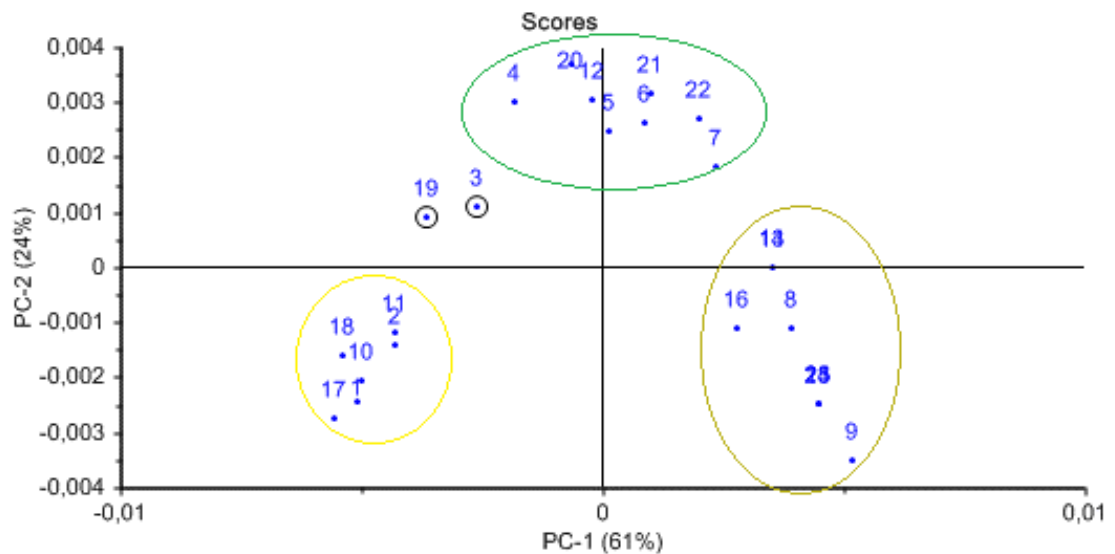
**Figura 12. Gráfica de Scores de los primeros componentes principales de las muestras de asfaltenos cuadrante I y IV.**



**Figura 13 .Gráfica de Scores de los primeros componentes principales de las muestras de asfaltenos entre los cuadrante II y III**



**Figura 14. Gráfica de Scores de los primeros componentes principales de las muestras de resinas para los cuadrantes I, II, III y IV**



La figura de scores, es un gráfico de dispersión en dos dimensiones de los componentes principales PC-1 Y PC-2. Se observa que en los asfaltenos (figura

12) acumula un 92% de la varianza total de las intensidades espectrales las cuales estan indicadas por el 80% y el 12% de varianza respectivamente. En el caso de las resinas (figura14), acumulan el 61% y el 24% de la varianza, indicando que estos dos componentes contienen un 85% de la varianza total de las intensidades espectrales. Además nos permite establecer las relaciones entre las muestras según su cercanía en el plano PC-1 Y PC-2 ya que en cuanto más cerca están las muestras al eje de coordenadas del gráfico, más similares son con respecto a los dos componentes en cuestión.

Comparando las muestras cercanas con las propiedades disponibles, se determinó que las muestras se estan agrupando dependiendo a su estructura molecular. Ali y colaboradores,<sup>40</sup> señalaron que algunos de los átomos de carbono e hidrógeno se ligan formando grupos aromáticos de tipo anillo, que también contienen heteroátomos, tales como azufre, nitrógeno, oxígeno, vanadio y níquel, que pueden residir en los anillos aromáticos. Con base a lo enunciado anteriormente y realizando el análisis a los gráficos de scores para las muestras cercanas de asfaltenos y resinas, con respecto a su porcentaje en peso de heteroátomos, se observan que las muestras de asfaltenos (figura 12) se están agrupando por su contenido de azufre como se presenta en el cuadrantes I y IV donde en el cuadrante I presenta mayor porcentaje de azufre que el cuadrante IV. En la figura 13 se observa que las muestras se agrupan por su porcentaje en metales (Fe, Mg, Na y Al) observándose similitudes en el porcentaje en peso. Para el caso de las muestras de resinas en el cuadrante III (figura 14) estas se agrupan por su contenido de níquel. A diferencia entre los cuadrantes I y II se están agrupando por porcentaje en hierro, en el cuadrante IV por su contenido de cobre y en el cuadrante II por su porcentaje en peso (mg/kg) de magnesio.<sup>[41,42]</sup>

Figura 15. Gráfica de influencia para las 24 muestras de asfaltenos

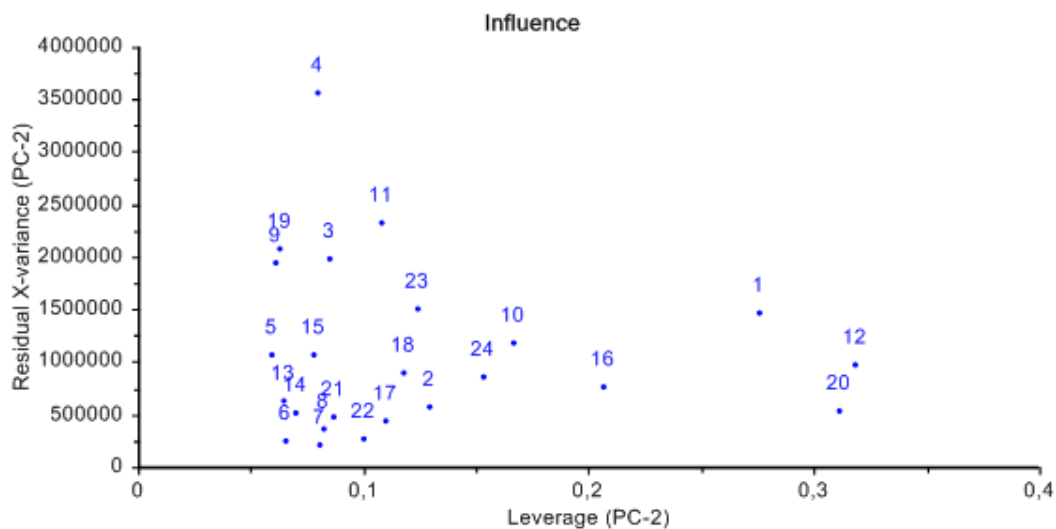
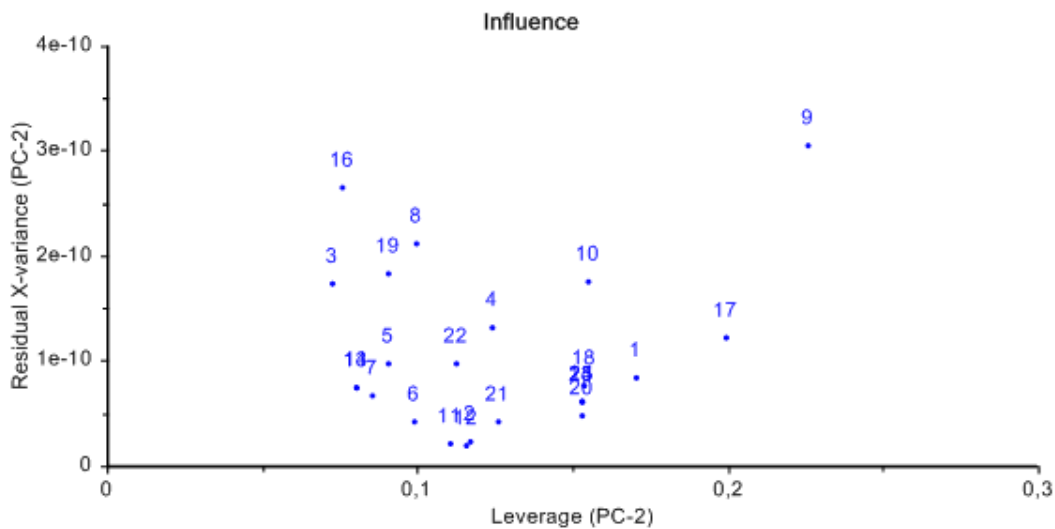


Figura 16. Gráfica de influencia para las muestras de resinas

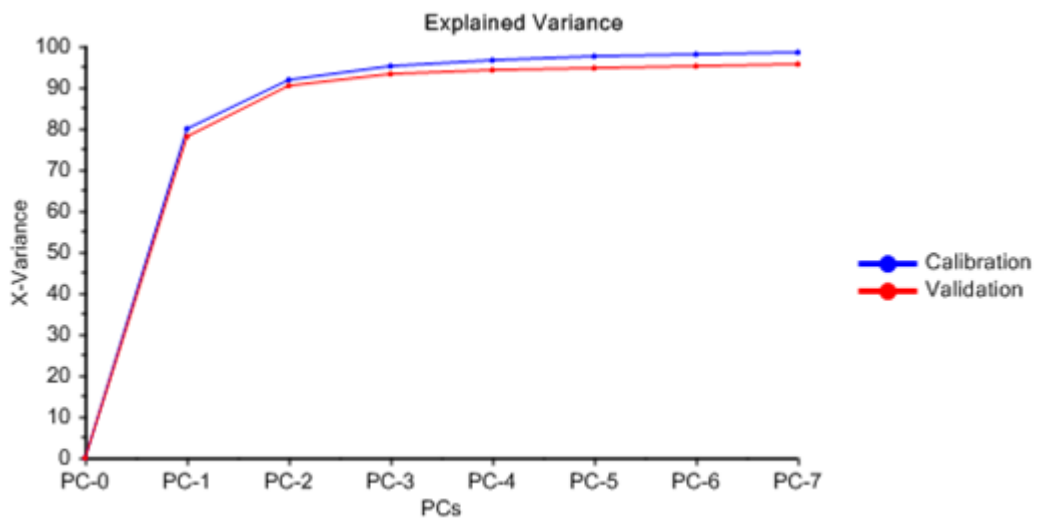


El gráfico de influencia (figura 15 y 16) se muestra la influencia de la varianza residual vs el leverage, en la figura 15 la muestra 12 en la figura 16 la muestra 17

presentan alto leverage, es decir que se extiende a la derecha de la gráfica, lo que indica que de alguna manera atraía al modelo para que fuera descrito de una mejor forma respecto a las otras muestras. En la figura 16, la muestra 9 presenta un alto leverage y alta varianza residual debido a que están muy alejadas del centro de la matriz

Las figura 17 y 18 muestra el porcentaje de varianza explicada de la calibración (línea azul), y la validación (línea roja) de las muestras para cada uno de los componentes principales, de manera acumulativa, logrando de esta manera que sea fácil de ver cuánto de la variación total se presentan en los datos.

**Figura 17. Varianza explicada de las muestra de asfaltenos.**



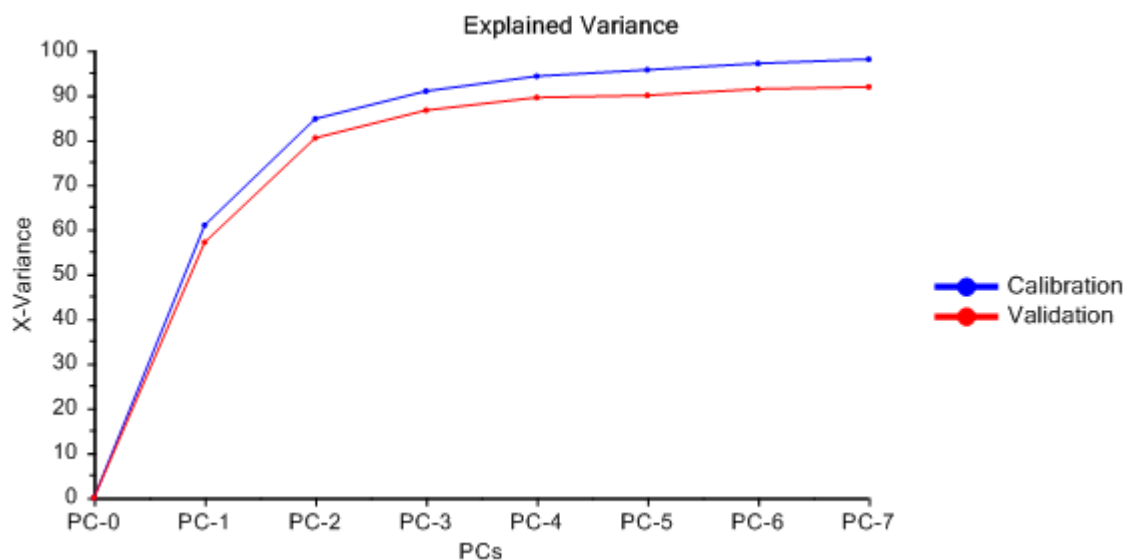
**Tabla 5. Valores de la Varianza explicada de las muestras de asfaltenos**

Explained X	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
Calibración	80.0295	91.8993	95.3340	96.5807	97.4067	98.0139	98.5035
Validación	78.2677	90.2909	93.4404	94.2692	94.9007	95.3246	95.9344

Como se observa en la tabla 5, el PC-2 tiene una varianza explicada de 91.8993% en la calibración total, indicando que el 91.8993% de la variación de los datos es descrito por el PC-2, y el restante 8.1007%, podría ser ruido o también puede proceder de errores.

En la tabla 6 de la varianza explicada para la calibración se observa que para el PC-2 tiene un valor del 84,7912% de la calibración, indicando que solo el 15,20% podría ser ruido o también puede proceder de errores.

**Figura 18 Varianza explicada de las muestras de resinas**



**Tabla 6. Valores de la Varianza explicada de las muestras de resinas.**

Explained X	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
Calibración	60,9156	84,7912	91.0518..	94.4160	95.8250	97.1604	98.0162
Validación	57.3356	80.6873	86.8928	89.7186	89.9482	91.4763	91.8902

#### 4. CONCLUSIONES

El presente trabajo permitió determinar la distribución de masas para las fracciones pesadas del petróleo que se extiende hasta los 800 Da. A su vez calcular la masa molecular promedio en peso ( $M_w$ ) para los asfaltenos y resinas.

La espectrometría de masas LDI-TOF/TOF demostró ser un método eficaz para detectar y cuantificar las fracciones pesadas del petróleo.

Se demostró por medio de este trabajo, que la metodología propuesta para determinar los pesos moleculares de las muestras de resinas y asfaltenos a partir de la distribución de los pesos moleculares por LDI-TOF/TOF es válido, ya que esta técnica nos proporcionó información valiosa acerca de sus pesos moleculares debido a que posee alta resolución, elevada sensibilidad y permite la determinación de masas en un amplio intervalo.

Se pudo determinar que el promedio del peso molecular de los asfaltenos oscila entre los 482 Da a 527 Da por lo tanto no son fracciones tan pesadas como se reportaba en la literatura.

El análisis por componentes principales (PCA), nos permitió observar las diferentes similitudes en las muestras de asfaltenos y resinas a partir de los datos obtenidos por LDI-TOF/TOF.

## 5. RECOMENDACIONES

Adquirir un calibrante que cubra todo el rango de masas, optimizar la adquisición de los espectros de LDI-TOF/TOF de las fracciones pesadas.

Realizar pruebas de modelos de predicción para las propiedades fisicoquímicas de las fracciones pesadas partiendo de los datos obtenidos a través de los espectros de masas (LDI-TOF/TOF)

Ampliar el número de muestras de resinas y asfaltenos para obtener un mayor resultado de confiabilidad con respecto a las agrupaciones presentadas por el PCA teniendo en cuenta las propiedades de las muestras

Obtener mayor información con respecto a la composición elemental de los crudos para observar las agrupaciones teniendo en cuenta estos parámetros

## CITAS BIBLIOGRAFICAS

1. FIGUERAS, A., TAMAYO LORA, E., SÁNCHEZ ALBAIGÉS, J., PEREZ, F. F., MURANO GARCIA, A. M., & RODRIGUEZ MERINO, E. E. El petróleo como contaminante a medio camino entre lo homioibiótico y lo xenobiotico. España: Servicios integrales de edición távara, 2006
2. ACEVEDO, S., CASTRO, A., NEGRIN, J. G., FERNÁNDEZ, A., GASTÓN, E., & PISCITELLI, V. Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties. En: Energy & Fuels . 2007. Vol.21,. p 2165-2175
3. SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum. USA: Chemical Industries Series, 2006.
4. ALBOUDWARJ, H., FELIX, J., & TAYLOR, S. La importancia del petróleo pesado. En: Oilfield Review. 2006,. p 38-58.
5. ALTGELT, K. H., & BODUSZYNISKI, M. M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. New York: Marcel Dekker, 1995.
6. CONAWAY, C. The petroleum industry: Pennwell Publishing Co, 1999.
7. LUNA C, S., & LIPEZ P, Y. Algoritmo para la diferencia de la propiedad fisicoquímica gravedad API de crudos a partir de la lectura de RMN utilizando redes neuronales artificiales con entrenamiento basado en optimización bioinspirada. Tesis de Grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2011.
8. LEGUIZAMO CASTELLANO, C. F., ORREGO, J. A., & MEJIA OSPINO, E. Predicción del análisis elemental por espectroscopia fotoacústica en la región del infrarrojo medio y métodos quimiométricos a las fracciones de los fondos de vacío. Tesis de Grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2012.
9. WAUQUIER, J. P. Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquema de fabricación. en: Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos. España: Diaz de Santos, 2004.
10. YEN, T. F. Use of the data the structure of petroleum asphaltene and its significance. En: Energy Sources. 2006. Vol. 1,. p 447-463.

11. WAIQUIER, J. P. Petroleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación. España: Instituto Superior de la Energia (ISE), 1993.
12. ISLAS, F. E., GONZALEZ, E., & LIRA GALEANA, C. Comparisons between open column chromatography and HPLC SARA fractions in petroleum. En: Energy Fuels. 2005. Vol. 19 N°5., p 2080-2088.
13. AKBARZABEH, K., HAMMAMI, A., KHARRAT, A., & ZHANG, D. Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencia. En: Oilfield Review. 2007., p 24-47.
14. MARTINEZ, A., & MARTIN, N. Betunes asfálticos: materiales muy utilizados poco conocidos químicamente. España: Anales de la real sociedad española de química, 2003.
15. WADE, L. G. Química Orgánica. Madrid: Pearson Prentice, 2004.
16. PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS. Hidrocarburos aromáticos. Disponible en: (<http://www.facmed.unam.mx/deptos/salud/censenanza/spivst/2012/104-07.pdf>) Consultada: 28 de Julio de 2014.
17. URPÍ, J. L. Visbreaking ISE (Instituto Superior de la Energía). Madrid:, Diaz de Santos S.A, 2008.
18. TREJO, F., & ANCHEYTA, J. Characterization of Asphaltene Fractions from Hydrotreated Maya Crude Oil. En: Eng Chem. 2007. Vol 23., p 7571-7579.
19. RUBINSON, K. A., & RUBINSON, J. F. Análisis Instrumental. Madrid: Prentice Hall/ Pearson Educacion, 2001.
20. GROSS, J. H. Mass Spectrometry A Textbook. New York: Sprinder, 2004.
21. HERBERT, C. G., & JHONSTONE, R. A. Mass Spectrometry Basic. USA: CRC PRESS, 2003
22. STEINER, J., TERMONIA, Y., & DELTOUR, J. (s.f.). Chemometrics. En: Anal. Chim. 1972., p 1906-1972.
23. EDMON, D. H., & VICENT, S. Mass spectrometry principles and applications: Wiley Interscience, 2007.
24. GÓMEZ, M., & BALLESTEROS GONZÁLEZ, M. (s.f.). Espectrometría de masas y análisis de biomarcadores. Disponible en:

([www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/1066/1063](http://www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/1066/1063)) Consulta: 5 de Agosto de 2014.

25. RIVAS, O. Desarrollo de una Metodología Sistemática para el Control de la Precipitación de Asfaltenos. En: *Visión Tecnológica*. 1995. Vol.2 N°2,. p 4-17.
26. ALTGELT, K. H., & BODUSZYNISKI, M. M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. New York: Marcel Dekker, 1995.
27. LAYRISSE, I., & RIVAS, H. Composición y Características Fisicoquímicas De Crudos Extrapesados. En: *Revista Técnica Intevep*. 1984. Vol. 4 N°1,. p 3-18.
28. CARRILLO, J. A., & PANTOJA, E. A. Procesamiento del fondo del Barril: Ecopetrol ICP, 1999.
29. MURGICH, J., RODRIGUEZ, J., & ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of some Model Asphaltenes and Resins. En: *Energy & Fuegos*. 1996. Vol. 10 N°1,. p 68-76.
30. TRILLOS, Jose Angel. Estudio de la estructura y composición química de los crudos castilla y cocorna y de los asfaltos de las refineries de Barrancabermeja y Cartajena por métodos de análisis instrumental. Tesis de Grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander , Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 1994
31. CYR, N., MCINTYRE, D., & STRAUZ, O. Hydrocarbon Structural group analysis of Athabasca Asphaltene and its g.p.c Fractions by C N.M.R. En: *Energy & Fuels Fuel*. 1987. Vol. 66 N° 12., p 1709-1714.
32. PERAMANU, S., PRUDEN, B., & RAHIMI, P. Molecular weight and specific gravity distribution for Athabasca and cold lake bitumens and their sature, aromatic, resin, and asphaltene fractions. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1999. Vol. 38 N°8,. p 3121-3130.
33. WALLACE, D., HENRY, D., & al, e. Evaluation of some Open Column Chromatographic Methods for Separation of Bitumen Components. En: *Fuel*. 1987. Vol. 66 N°1,. p 44-50.
34. ACEVEDO, S., MENDEZ, B., ROJAS, A., & LAYRISSE, I. (1985). Asphaltenes and resins from the Orinoco basin. En: *Fuel*. 1985. Vol. 64 N°12,. p 1741-1747.

35. STEINER, J., TERMONIA, Y., & DELTOUR, J. (s.f.). Chemometrics. En: Anal. Chim. 1972,. p 1906-1972.
36. ABBAS, O., REBUFA, C., DUPUY, N., & PERMANYER, A. K.. Assesing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data. En: Talanta. 2008. Vol.75,. p 857-871.
37. MILLER, J. N., & MILLER, J. C. Estadística y Quimiometría para química analítica. España: Prentice Hall, 2002
38. FERNANDEZ, C. M. Quimiometría. España: Publicaciones Universidad de Valencia, 2005.
39. Universitat de Giroma. (s.f.). Disponible en: ([www.udg.edu/tabid/13252/language/es-ES/default.aspx](http://www.udg.edu/tabid/13252/language/es-ES/default.aspx) ) Consultada: 5 de Octubre de 2014.
40. ALI, F., PERZANOWSKI, H., BUKHARI, A., & AL-HAJI, A. Nickel and Vanadyl Porphyrins in Saudi Arabian Crude Oils. En: Energy & Fuels . 1993. Vol. 7,. p 179-184.
41. OVALLES, C., ROJAS, I., ACEVEDO, S., ESCOBAR, G., GUTIERREZ, J. G., RINCON, A., y otros. Mejoramiento de la faja del Orinoco de petróleo crudo y sus fracciones por un sistema electroquímico en la presencia de agentes de protonación. Proceso de combustible. En: Technol. 1996. Vol. 48,. p 159-172.
42. SPIECKER, P., GAMRYS, K., & KILPATIRCK, P. The role of asphaltene solubility and chemical composition on asphaltene aggregation. En: Petroleum Science and Technology. 2003. N° 267,. p 178-193.

## BIBLIOGRAFÍA

- ABBAS, O., REBUFA, C., DUPUY, N., & PERMANYER, A. K.. Assesing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data. En: Talanta. 2008. Vol.75,. p 857-871.
- ACEVEDO, S., CASTRO, A., NEGRIN, J. G., FERNÁNDEZ, A., GASTÓN, E., & PISCITELLI, V. Relations between Asphaltene Structures and Their Physical and Chemical Properties. En: Energy & Fuels . 2007. Vol.21,. p 2165-2175
- ACEVEDO, S., MENDEZ, B., ROJAS, A., & LAYRISSE, I. (1985). Asphaltenes and resins from the Orinoco basin. En: Fuel. 1985. Vol. 64 N°12,. p 1741-1747.
- AKBARZABEH, K., HAMMAMI, A., KHARRAT, A., & ZHANG, D. Los asfaltenos: Problemáticos pero ricos en potencia. En: Oilfield Review. 2007., p 24-47.
- ALBOUDWARJ, H., FELIX, J., & TAYLOR, S. La importancia del petróleo pesado. En: Oilfield Review. 2006,. p 38-58.
- ALI, F., PERZANOWSKI, H., BUKHARI, A., & AL-HAJI, A. Nickel and Vanadyl Porphyrins in Saudi Arabian Crude Oils. En: Energy & Fuels . 1993. Vol. 7., p 179-184.
- ALTGELT, K. H., & BODUSZYNISKI, M. M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. New York: Marcel Dekker, 1995.
- ALTGELT, K. H., & BODUSZYNSKI, M. M. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. New York: Marcel Dekker, 1994.
- CARRILLO, J. A., & PANTOJA, E. A. Procesamiento del fondo del Barril: Ecopetrol ICP, 1999.
- CONAWAY, C. The petroleum industry: Pennwell Publishing Co, 1999.
- CYR, N., MCINTYRE, D., & STRAUSZ, O. Hydeocarbon Structural group anaysis of Athabasca Asphaltene and its g.p.c Fractions by C N.M.R. En: Energy & Fuels Fuel. 1987. Vol. 66 N° 12., p 1709-1714.
- EDMON, D. H., & VICENT, S. Mass spectrometry principles and applications: Wiley Interscience, 2007.

PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS. Hidrocarburos aromáticos. Disponible en: (<http://www.facmed.unam.mx/deptos/salud/censenanza/spivst/2012/104-07.pdf>) Consultada: 28 de Julio de 2014.

FERNANDEZ, C. M. Quimiometria. España: Publicaciones Universidad de Valencia, 2005.

FIGUERAS, A., TAMAYO LORA, E., SÁNCHEZ ALBAIGÉS, J., PEREZ, F. F., MURANO GARCIA, A. M., & RODRIGUEZ MERINO, E. E. El petróleo como contaminante a medio camino entre lo homoioibiótico y lo xenobiotico. España: Servicios integrales de edición távara, 2006

GÓMEZ, M., & BALLESTEROS GONZÁLEZ, M. (s.f.). Espectrometría de masas y análisis de biomarcadores. Disponible en: ([www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/1066/1063](http://www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/1066/1063)) Consulta: 5 de Agosto de 2014.

GROSS, J. H. Mass Spectrometry A Textbook. New York: Sprinder, 2004.

HERBERT, C. G., & JHONSTONE, R. A. Mass Spectrometry Basic. USA: CRC PRESS, 2003.

ISLAS, F. E., GONZALEZ, E., & LIRA GALEANA, C. Comoparasons between open column chromatography and HPLC SARA fractions in petroleum. En: Energy Fueles. 2005. Vol. 19 N°5,. p 2080-2088.

LAYRISSE, I., & RIVAS, H. Composición y Características Fisicoquímicas De Crudos Extrapesados. En: Revista Técnica Intevep. 1984. Vol. 4 N°1,. p 3-18.

LEGUIZAMO CASTELLANO, C. F., ORREGO, J. A., & MEJIA OSPINO, E. Predicción del análisis elemental por espectroscopia fotoacústica en la región del infrarrojo medio y métodos quimiométricos a las fracciones de los fondos de vacío. Tesis de Grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2012.

LUNA C, S., & LIPEZ P, Y. Algoritmo para la diferencia de la propiedad fisicoquímica gravedad API de crudos a partir de la lectura de RMN utilizando redes neuronales artificiales con entrenamiento basado en optimización bioinspirada. Tesis de Grado Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, 2011.

MARTINEZ, A., & MARTIN, N. Betunes asfálticos: materiales muy utilizados poco conocidos químicamente. España: Anales de la real sociedad española de química, 2003.

MILER, J. N., & MILLER, J. C. Estadística y Quimiometría para química analítica. España: Prentice Hall, 2002.

MURGICH, J., RODRIGUEZ, J., & ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of some Model Asphaltenes and Resins. En: Energy & Fuegos. 1996. Vol. 10 N°1, p 68-76.

OVALLES, C., ROJAS, I., ACEVEDO, S., ESCOBAR, G., GUTIERREZ, J. G., RINCON, A., y otros. Mejoramiento de la faja del Orinoco de petróleo crudo y sus fracciones por un sistema electroquímico en la presencia de agentes de protonación. Proceso de combustible. En: Technol. 1996. Vol. 48, p 159-172.

PERAMANU, S., PRUDEN, B., & RAHIMI, P. Molecular weight and specific gravity distribution for Athabasca and cold lake bitumens and their saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 1999. Vol. 38 N°8, p 3121-3130.

QIAN, K., KATHLEEN, E. E., SISKIN, M., OLMSTEAD, W. N., MENNITO, A. S., DECHERT, G. J., y otros. Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. En: Energy & Fuels. 2007. Vol. 21, p 1042-1047.

RIVAS, O. Desarrollo de una Metodología Sistemática para el Control de la Precipitación de Asfaltenos. En: Visión Tecnológica. 1995. Vol.2 N°2, p 4-17.

RUBINSON, K. A., & RUBINSON, J. F. Análisis Instrumental. Madrid: Prentice Hall/ Pearson Educación, 2001.

SISKIN, M., N, W., OLMSTEAD, W. N., MENNITO, A. S., DECHERT, G. J., & HOOSAIN, N. E. Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. En: Energy & Fuegos. 2007. Vol 21, p 1042-1047.

SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum. USA: Chemical Industries Series, 2006.

SPIECKER, P., GAMRYS, K., & KILPATIRCK, P. The role of asphaltene solubility and chemical composition on asphaltene aggregation. En: Petroleum Science and Technology. 2003. N° 267, p 178-193.

STEINER, J., TERMONIA, Y., & DELTOUR, J. (s.f.). Chemometrics. En: Anal. Chim. 1972,. p 1906-1972.

STEINIER, J., TERMONIA, Y., & DELTOUR, J. Smoothing and differentiation of data by simplified least square procedure. En : Analytical Chemistry. 1972. Vol.44 N° 11,. p 1906-1909

TREJO, F., & ANCHEYTA, J. Characterization of Asphaltene Fractions from Hydrotreated Maya Crude Oil. En: Eng Chem. 2007. Vol 23,. p 7571-7579.

TRILLOS, Jose Angel. Estudio de la estructura y comosicion quimica de los crudos castilla y cocorna y de los asfaltos de las refineries de Barrancabermeja y Cartajena por metodos de analisis instrumental. Tesis de Grado Quimico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander , Facultad de Ciencias,Escuela de Quimica,1994.

Universitat de Giroma. (s.f.). Disponible en: ([www.udg.edu/tabid/13252/language/es-ES/default.aspx](http://www.udg.edu/tabid/13252/language/es-ES/default.aspx) ) Consultada: 5 de Octubre de 2014.

URPÍ, J. L. Visbreaking ISE (Instituto Superior de la Energía). Madrid:, Diaz de Santos S.A, 2008.

WADE, L. G. Química Orgánica. Madrid: Pearson Prentice, 2004.

WAIQUIER, J. P. Petroleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación. España: Instituto Superior de la Energia (ISE), 1993.

WALLACE, D., HENRY, D., & al, e. Evaluation of some Open Column Chromatographic Methods for Separation of Bitumen Components. En: Fuel. 1987. Vol. 66 N°1,. p 44-50.

WAUQUIER, J. P. Petróleo crudo, Productos petrolíferos, Esquema de fabricación. en: Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos. España: Diaz de Santos, 2004.

YEN, T. F. Use of the data the structure of petroleum asphaltene and its significance. En: Energy Sources. 2006. Vol. 1,. p 447-463.