

CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA A NIVEL MOLECULAR DE FONDOS DE
VACÍO COLOMBIANOS Y SUS FRACCIONES DE DESTILACIÓN MOLECULAR POR
FT-ICR-MS

Diana Catalina Palacio Lozano

Trabajo de Grado para Optar el título de Doctora en ciencias naturales-Física

Director

Enrique Mejía Ospino

PhD Ciencias químicas

Codirectores

Juan Carlos Poveda Jaramillo

PhD Ciencias químicas

Alexander Guzmán Monsalve

PhD Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

Doctorado en ciencias naturales-física

Bucaramanga

2018

Dedicatoria

“I'm comfortable with the unknown -- that's the point of science. There are places out there, billions of places out there, that we know nothing about. And the fact that we know nothing about them excites me, and I want to go out and find out about them.

And that's what science is.

So I think if you're not comfortable with the unknown, then it's difficult to be a scientist... I don't need an answer. I don't need answers to everything. I want to have answers to find.”

— Brian Cox

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todas las personas que de una u otra manera ayudaron para el desarrollo de los resultados de este trabajo. En particular agradezco a mis compañeros y amigos Juan Pablo Arenas y Ximena Ramírez por su gran apoyo en el laboratorio y en las discusiones de análisis de resultados.

Agradezco igualmente al ingeniero Mario Raúl Eraso quien ayudó con el desarrollo del software Dist.exe para realizar análisis PLS a partir de los datos FT-ICR MS y quién, en general, me ayudó a solventar todos los problemas informáticos.

Agradezco a todos los integrantes del grupo LEAM de la Universidad Industrial de Santander quienes prestaron toda la ayuda técnica y me colaboraron en todo momento. Igualmente agradezco a los integrantes del grupo de Peter O'Connor y Mark P. Barrow quienes estuvieron siempre dispuestos a colaborar. Un particular agradecimiento a Federico Floris y Remy Gavard por su gran apoyo y compañía durante mi estadía en la Universidad de Warwick.

También agradezco la asesoría prestada por mi director de tesis y codirectores, quienes ayudaron en la interpretación de resultados y fueron de gran apoyo a lo largo de la tesis.

Agradezco al personal del ICP y a Ecopetrol que a través del convenio de cooperación número 5211770 proporcionó las muestras que fueron analizadas en este trabajo y su respectivo ASSAY. También agradezco al personal del Laboratorio de Petroléomica FT-MS que permitieron el uso del equipo FT-ICR MS ubicado en las instalaciones del ICP en Piedecuesta. Agradezco igualmente al personal del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la UIS que a través del convenio

de cooperación UIS-ICP proporcionó los datos de resonancia magnética nuclear utilizada para complementar la información analítica de las muestras.

Agradezco a Colciencias por el apoyo económico prestado durante los últimos cinco años y al Global Challenges Research Fund quienes financiaron mi segundo semestre de pasantía en la Universidad de Warwick para el desarrollo del análisis de aguas de pozos de crudo colombianos. Se agradece el apoyo económico tanto de la Universidad Industrial de Santander como de la Universidad de Warwick para la presentación de diferentes ponencias a lo largo del desarrollo de esta tesis.

El desarrollo de esta tesis no hubiera sido el mismo sin el apoyo del Dr. Mark P. Barrow de la Universidad de Warwick. Un especial agradecimiento por toda su ayuda y discusiones generadas en torno al análisis de las muestras más complejas de este trabajo.

Un agradecimiento especial a las muestras 687+ °C AET, que, a pesar de ser un dolor de cabeza, fueron mi compañía de laboratorio durante años.

Finalmente, agradezco el enorme apoyo de toda mi familia y amigos. En particular a mi hermana Ana Milena Palacios quién ha colaborado con el diseño de imagen de mis ponencias internacionales.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	27
1. Objetivos.....	30
1.1 Objetivo General.....	30
1.2 Objetivos Específicos	30
Capítulo 1. Marco Teórico.....	32
Resumen	32
Introducción.....	33
1.1 Clasificación Y Composición De Los Crudos.....	35
1.1.1 Clasificación	35
1.1.2 Representaciones moleculares propuestas para los asfaltenos	42
1.2 Fracciones del crudo y productos	43
1.2.1 Destilación molecular (DM).....	45
1.2.2 Ventajas de la separación por destilación.....	47
1.3 Espectrometría de masas	51
1.3.1 Espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF/TOF MS)	53

1.3.2 Espectrómetro de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR MS)	58
1.3.3 Efectos desfavorables en la señal FT-ICR MS: interacciones ion-ion	83
1.3.4 Descripción general del instrumento	100
1.4 Metodologías De Caracterización De Crudo Mediante Técnicas De Espectrometría De Masas De Ultra Alta Resolución	104
1.4.1 Masa de Kendrick y gráficas de Kendrick.....	107
1.4.2 DBE y número Z.....	111
1.5 Descripción general de las muestras.....	113
Parte I: Espectrometría De Masas De Alta-Resolución.....	119
Capítulo 2. Peso Molecular Medio Mediante Ionización/Desorción Laser Con Analizador De Tiempo De Vuelo (LDI TOF/TOF).....	119
Resumen	119
2.1 Introducción.....	120
2.2 Sección experimental.....	122
2.2.1 Muestras.....	122
2.2.2 Instrumentación	127
2.2.3 Análisis multivariable.....	127
2.3 Resultados y discusión.....	128
2.3.1 Efecto de las condiciones de ionización en la distribución de masas obtenidas por LDI TOF/TOF MS.	129
2.3.2 Espectros de masas LDI TOF/TOF MS	134
2.3.3 Análisis quimiométrico.....	137

2.4 Conclusiones.....	144
Parte II: Espectrometría De Masas De Ultra-Alta Resolución	147
Capítulo 3. Parámetros De Adquisición De Los Espectros De Ultra-Alta Resolución: Efectos De Espacio Carga.	147
Resumen	147
3.1 Introducción.....	148
3.2 Parámetros significativos en APPI FT-ICR MS: aplicación de diseño de experimentos.....	151
3.2.1 Sección experimental- Diseño de experimentos.....	155
3.2.2 Resultados y discusión – Diseño de Experimentos	159
3.3 Espectrometría de masas FT-ICR MS y efectos de espacio-carga en la celda ICR	177
3.3.1 Resolución y relación señal a ruido de los espectros FT-ICR MS	196
3.4 Repetibilidad.....	204
3.4.1 Repetibilidad de espectros FT-ICR MS.....	204
3.5 Conclusiones.....	213
Capitulo 4. Caracterización Fisico-Química De Fondos De Vacío Colombianos	216
Resumen	216
4.1 Introducción.....	216
4.2 Metodología experimental.....	221
4.2.1 Muestras.....	221
4.2.2 Curva de destilación real (True boiling point).....	223
4.2.3 Espectroscopía NMR.....	223
4.2.4 FT-ICR MS.....	225

4.3 Análisis de resultados	228
4.3.1 Análisis elemental.....	228
4.3.2 Espectroscopía NMR.....	230
4.3.3 Curvas de destilación simulada (TBP)	237
4.3.4 Espectrometría de masas de ultra-alta resolución.....	239
4.3.5 Porfirinas de Vanadio	249
4.3.6 Perspectiva: la necesidad de fraccionamiento	251
4.3.7 Síntesis de la información proporcionada por las técnicas analíticas.....	255
4.4 Conclusiones.....	263
Capítulo 5. Caracterización De Fracciones De Fondos De Vacío Obtenidas Por Destilación Molecular.....	
Molecular	266
Resumen	266
5.1 Introducción.....	267
5.2 Desarrollo experimental	268
5.2.1 Muestras.....	269
5.2.2 Espectroscopía ^1H y ^{13}C NMR	271
5.2.3 FT-ICR MS.....	272
5.3 Análisis de resultados	273
5.3.1 Curva real de destilación de las fracciones obtenidas por destilación molecular.....	275
5.3.2 Espectroscopía NMR.....	276
5.3.3 Espectrometría de masas FT-ICR aplicada a las fracciones DM	281
5.3.4 Síntesis de la información proporcionada por las técnicas analíticas.....	300
5.4 Conclusiones.....	308

Capítulo 6. Núcleos constituyentes de las fracciones polares de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular - Metodología IRMPD FT-ICR MS	311
Resumen	311
6.1 Introducción.....	312
6.2 Metodología experimental.....	316
6.2.1 Preparación de muestras	316
6.2.2 CID FT-ICR MS	317
6.2.3 IRMPD FT-ICR MS/MS	317
6.2.4 Análisis de datos	319
6.3 Análisis y discusión	320
6.3.1 Comparación CID y IRMPD	321
6.3.2 IRMPD APPI FT-ICR MS Fondos de vacío	325
6.3.3 IRMPD APPI FT-ICR MS Fracciones obtenidas por destilación molecular de los fondos de vacío.....	337
6.4 Conclusiones.....	351
Capitulo 7. Perspectivas A Futuro En El Análisis De La Fracción No Destilable De Los Fondos De Vacío	354
Resumen	354
7.1 Introducción.....	355
7.2 Metodología experimental Propuesta	358
7.2.1 Muestras.....	358
7.2.2 Espectrometría de masas de ultra alta resolución FT-ICR MS	360
7.3 Discusión de resultados preliminares	360

7.3.1 Análisis de la fracción aromática del residuo no destilable.....	363
7.3.2 Limitaciones y sugerencias a futuro en el análisis de las fracciones polares del residuo 687+	367
7.4 Conclusiones.....	369
8. Conclusiones.....	372
Bibliografía.....	375
Apéndices	397

Lista de Tablas

Tabla 1 Clasificación de crudos de acuerdo con su gravedad API.....	35
Tabla 2 Diferentes grupos de componentes encontrados en crudos.	37
Tabla 3 Diferentes componentes que contienen azufre encontrados en crudos pesados	38
Tabla 4 Diferentes componentes que contienen oxígeno encontrados en crudos.....	39
Tabla 5 La quinolina es un ejemplo de una piridina fusionada a un anillo de benceno y el indol es un pirrol fusionado a un anillo de benceno	40
Tabla 6 Ejemplo de diferentes series homólogas de moléculas orgánicas	108
Tabla 7 Cálculo de la masa de Kendrick y el defecto de masa de Kendrick	109
Tabla 8 Algunas fracciones de petróleo obtenidas a partir de columnas de destilación.	115
Tabla 9 Análisis elemental de los fondos de vacío teca y san Fernando (VR-TK y VR-SFDO, respectivamente) y sus fracciones obtenidas por destilación molecular.....	124
Tabla 10 Nombres teóricos de las muestras utilizadas para análisis multivariado y sus condiciones de temperatura de destilación	126
Tabla 11 Gravedad API de las muestras utilizadas en el análisis multivariado.....	126
Tabla 12 Peso molecular medio de los fondos de vacío palagua, teca y san fernando y sus fracciones obtenidas por destilación molecular.....	136
Tabla 13 Detalle de alguno de los parámetros del FT-ICR MS que permanecieron constantes durante el diseño de experimentos para el destilado IBP-687 y el residuo 687+ de Palagua	157
Tabla 14 Lista de factores y los motivos por los cuales fueron considerados en el diseño de experimentos factorial.	158
Tabla 15 Factores y niveles escogidos en el diseño 2 ⁴ para el destilado y el residuo del fondo de vacío Palagua. .	159
Tabla 16 Diseño experimental 2 ⁴ del destilado	166
Tabla 17 Análisis de varianza del diseño de experimento de la muestra IBP-687 del fondo de vacío Palagua.	167
Tabla 18 Variable de respuesta R ² obtenido para los destilados (y) y su valor calculado a partir del modelo obtenido por el diseño de experimentos 2 ⁴ para destilados.	170
Tabla 19 Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño de experimento aplicado a la muestra 687+ del fondo de vacío Palagua.	172
Tabla 20 Residuales obtenidos a partir del modelo de la Ecuación 41.....	173
Tabla 21 Condiciones de adquisición y preparación de muestras de las fracciones DM de los fondos de vacío	190
Tabla 22 Condiciones de adquisición de los espectros APPI(+) del FV- Palagua	205
Tabla 23 Condiciones de preparación, ionización y adquisición de los espectros nESI FT-ICR MS	209
Tabla 24 Descripción de las condiciones de adquisición de los espectros de repetibilidad obtenidos por ESI(-) para el fondo de vacío Palagua.....	212
Tabla 25 Propiedades y distribución elemental heteroatómica de los fondos de vacío	222
Tabla 26 Asignaciones estructurales para 13C RMN.....	224
Tabla 27 Asignaciones estructurales para 1H RMN	225
Tabla 28 Condiciones de preparación de muestra, ionización y adquisición de los fondos de vacío en APPI(+).	226
Tabla 29 Condiciones de preparación de muestra, ionización y adquisición de los fondos de vacío en ESI(+)	227
Tabla 30 Condiciones de adquisición de los fondos de vacío en ESI en modo de iones negativos.....	227
Tabla 31 Propiedades de algunas estructuras con pesos moleculares similares y diferentes estructuras	229

Tabla 32 Parámetros estructurales de los fondos de vacío obtenidos por espectroscopía NMR	236
Tabla 33 Peso molecular medio de los fondos de vacío obtenido por las diferentes técnicas analíticas	258
Tabla 34 Comparación de la relación C/H obtenida por la norma ASTM y APPI FT-ICR MS	261
Tabla 35 Análisis elemental de las fracciones obtenidas por destilación molecular.	270
Tabla 36 Porcentaje en peso de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de las fracciones obtenidas por destilación molecular.....	271
Tabla 37 Condiciones de adquisición de los espectros obtenidos por destilación molecular	273
Tabla 38 Parámetros estructurales de las fracciones obtenidas por destilación molecular de VR	280
Tabla 39 Resumen del rango de DBE y número de carbono de las fracciones obtenidas por destilación molecular.....	307
Tabla 40 Parámetros de adquisición de los espectros APPI FT-ICR MS de los iones precursores y los fragmentos	319
Tabla 41 Línea planar de la clase HC de los fragmentos obtenidos por IRMPD APPI FT-ICR MS de los fondos de vacío	335
Tabla 42 Cálculo de las líneas planares de la clase HC obtenida por IRMPD APPI FT-ICR MS de cada una de las fracciones de destilación molecular.....	348
Tabla 43 Parámetros de solubilidad de algunos solventes, asfaltenos y resinas de un crudo pesado (8 °C)	357

Lista de Figuras

Figura 1. Ejemplo de una molécula tipo archipiélago (izquierda)(L. Zhang et al., 2014a) y tipo isla (derecha).....	43
Figura 2. Proceso de destilación atmosférica y al vacío típicas en los procesos de refinamiento de crudo.....	44
Figura 3. Esquema de un destilador molecular de película descendente.....	46
Figura 4. Moléculas con diferentes atracciones intermoleculares, su peso molecular y punto de ebullición.....	48
Figura 5. Comparación de la temperatura de ebullición de diferentes isómeros.....	49
Figura 6. Efecto de la estructura molecular y peso molecular en la temperatura de ebullición de diferentes estructuras moleculares	50
Figura 7. Representación esquemática de un espectrómetro de masas.....	53
Figura 8. Esquema de una fuente de ionización MALDI	55
Figura 9. Esquema de un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo.....	57
Figura 10. Fuente de ionización APPI de Syagen Technology.	59
Figura 11. (a) Fuente de ionización por electrospray e interface hacia el espectrómetro de masas (b) Producción de las gotas cargadas en ESI.	63
Figura 12. Esquema de una fuente nano-ESI, a diferencia del ESI estándar.....	64
Figura 13. Ejemplos de distintas configuraciones de celdas que han sido utilizadas en FT-ICR MS	66
Figura 14. Izquierda: foto de una celda infinity manufacturada por Bruker Daltonics, derecha: detalle de la placa de atrapamiento.	67
Figura 15. Celda cilíndrica para la detección de iones.	68
Figura 16. Izquierda: potencial axial, correspondiente a un movimiento parabólico. Derecha: potencial perpendicular al campo magnético (azimutal).....	69
Figura 17. Isopotenciales de un campo electrostático cuadrupolar tri-dimensional debido al atrapamiento de los iones en un espacio finito.	70
Figura 18. Izquierda, contornos isopotenciales de un potencial de excitación dipolar. Derecha: contornos isopotenciales de un potencial electrostático de atrapamiento cuadrupolar en una celda ICR.....	71
Figura 19. (a)Movimiento ion-ciclotrón. (b) movimiento ciclotrónico, de atrapamiento y magnetrónico.....	73
Figura 20. Gráfico del potencial debido al voltaje de atrapamiento aplicado a una celda cúbica	75
Figura 21. En esta gráfica se muestra el movimiento ciclotrónico y magnetrónico para un ion de 500 Da.....	76
Figura 22. (a) perfil en el dominio del tiempo del potencial de radiofrecuencias de un barrido de frecuencias paso a paso (frequency sweep). (b) frecuencia de barrido linealmente polarizado.....	79
Figura 23. Señal FT-ICR MS (arriba) Corriente imagen detectada en dominio temporal.....	81
Figura 24. Efecto del voltaje de atrapamiento en la coalescencia de iones con diferencia masa/carga cercana.....	89
Figura 25. FID observada (a) cuando se observa un decaimiento exponencial hipotético, (b) FID observada bajo condiciones de adquisiciones cercanas a la ideal y (c) FID donde un decaimiento exponencial es seguido de un decaimiento rápido no correlacionado.....	91

Figura 26. Configuración de la nube iónica después de la excitación cuando los iones.....	95
Figura 27. Evolución de la trayectoria en el plano xy de 50,000 iones durante el periodo de detección cuando los iones se encuentra: (a) en el centro de la celda (b) a lo largo del eje z.....	97
Figura 28. Simulación de iones de citocromo. (a) 50,000 cargas, (b) 200,000 cargas, (c) 300,000 cargas y (d) 350,000 cargas.....	98
Figura 29. Esquema de un espectrómetro de masas FT-ICR MS solariX	100
Figura 30. Ejemplos de una señal transient ideal y una señal no-ideal. Adaptada de training course solariX and solariXcontrol 2009.....	102
Figura 31. Secuencia de eventos típicos llevados a cabo en la obtención de un espectro de masas FT-ICR MS ...	104
Figura 32. Espectro de masas FT-ICR de arenas petrolíferas.....	105
Figura 33. A la izquierda, ampliación de un espectro de masas. A la derecha, ampliación del espectro de dos regiones separadas por una diferencia en masa de CH_2	106
Figura 34. Ampliación de una región de un espectro de masas ESI(+) FT-ICR MS. Al A la derecha, ampliación del espectro de dos regiones separadas por una diferencia en masa de H_2	107
Figura 35. Gráfica de Kendrick de la clase N obtenida por ESI para un crudo Colombino.	110
Figura 36. En espectrometría de masas de ultra-alta resolución es común representar las diferentes clases y las distribuciones de DBE versus número de carbonos	112
Figura 37. Propiedades de los crudos Palagua (Pal), teca (TK) y San Fernando (SFDO).....	114
Figura 38. Productos y composición de los crudos Palagua, Teca y San Fernando	115
Figura 39. Esquema de fracción de los fondos de vacío en la unidad de destilación molecular. Temperaturas en AET	117
Figura 40. Muestras analizadas en esta tesis	118
Figura 41. Fraccionamiento SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de los fondos de vacío y las fracciones DM	125
Figura 42 . Distribución del peso molecular medio del destilado IBP-687 y el residuo 687+ del fondo de vacío TK a diferentes energías láser (LDI TOF/TOF).	130
Figura 43. Dependencia del peso molecular medio con la energía de ionización láser para el destilado IBP-603, residuo 687+ y el VR TK.	131
Figura 44. Espectros LDI TOF/TOF MS del residuo 687+ y el destilado IBP-603 del VR SFDO obtenidos a energía láser del (a) 80% y (b) 55%. A la derecha: ampliación del espectro (~6 Da).....	132
Figura 45. Espectro obtenido por Barrow et. al, se observa la formación de clusters de carbono tales como C_{60} . .	133
Figura 46. Espectros de masas LDI TOF/TOF de los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por DM. Las distribuciones de las fracciones fueron normalizadas con respecto al rendimiento de la Tabla 9.	137
Figura 47. Correlación entre el peso molecular promedio (M_n y M_w) y la gravedad API para el fondo de vacío R y sus fracciones de destilación molecular.	138
Figura 48. Gráfica de scores. Análisis por componentes principales de los espectros LDI TOF/TOF MS.....	140
Figura 49. Distribución de los espectros de masas LDI TOF/TOF MS de las muestras C2R, C4R y C6R. A la derecha- zoom del espectro de masas en un rango de ~4 Da.	140
Figura 50. Estadística T^2 aplicado a la gráfica de scores de las 27 muestras de la Tabla 11 (fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular).	141
Figura 51. Gráfico de influencias de 27 muestras que incluyen fondos de vacío, destilados y residuos.....	142
Figura 52. Gráfica X-loadings de PC1.	143
Figura 53. Gráfica del valor predicho y medido para la densidad obtenidos a partir del modelo de regresión PLS obtenido con tres variables latentes.	144
Figura 54. Esquema de un espectrómetro solariX FT-ICR MS con esquema de la fuente de iones.	149
Figura 55. Espectro de masas del destilado IBP-603 de Palagua obtenido a diferentes condiciones experimentales.	162

Figura 56. Espectro de masas obtenidos para el residuo 687+ de Palagua por APPI FT-ICR MS para el experimento número 15 y 19 del diseño de experimentos	162
Figura 57. Distribuciones de DBE versus número de carbonos adquiridos con diferentes condiciones experimentales:	164
Figura 58. Detalle de la distribución de DBE versus número de carbonos para la clase HC de los experimentos 8 y 19 del diseño de experimento del residuo 687+ Palagua.....	164
Figura 59. Ejemplos del cálculo de la variable de respuesta escogida para el diseño de experimentos. El valor del estadístico R^2 es utilizado como parámetro de medición de la continuidad espectral.	165
Figura 60. Gráfica de probabilidad normal de los efectos (izquierda) Derecha, gráfica de barras de Pareto obtenida en el diseño de experimentos del destilado IBP-687 Pal.....	168
Figura 61. Gráfico de efectos principales obtenidos para el diseño de experimentos del destilado.	169
Figura 62. Gráfica de la probabilidad normal del residual del diseño de experimentos para el destilado.....	170
Figura 63. Gráfica de distribución normal de los efectos y diagrama de Pareto obtenido para el diseño factorial 2^4 del residuo 687+ Palagua.	173
Figura 64. Gráfico de probabilidad normal del residual del diseño factorial 2^4 del residuo 687+ de Palagua.	174
Figura 65. Espectros APPI FT-ICR MS continuos obtenidos en el diseño de experimentos del destilado (a) y del residuo (b)	176
Figura 66. Ampliación en un rango de masas de 50 mDa de los espectros adquiridos en modo de acumulación selectiva por 3 s ESI(+) FT-ICR MS (12T) de las muestras IPB-603 TK y 687+ TK.	181
Figura 67. Ampliación de los espectros adquiridos en modo de acumulación selectiva usando APPI(+) FT-ICR MS (12T).....	181
Figura 68. Espectros ESI(+) FT-ICR MS selectivamente acumulados a diferentes anchos de ventana (a): residuo 687+ TK, (b) IBP-603 TK.....	184
Figura 69. Ampliación de los espectros ESI(+) FT-ICR MS de los espectros mostrados en la Figura 68 (Izquierda, residuo 687+ y derecha IBP-603 TK).	185
Figura 70. Espectro de masas 12T ESI(+) FT-ICR del residuo 687+ TK adquirido bajo condiciones de alta densidad iónica. Efecto SLCC.....	187
Figura 71. Espectro ESI(+) 12T FT-ICR MS de la fracción IBP-603 TK.....	188
Figura 72. Doblete típico CH ($C_{42}H_{54}$), CHS ($C_{39}H_{58}S$), de las muestras analizadas en este trabajo. (a) en negro señal asimétrica, (b) Señales con picos no resueltos, (c) señales simétricas y resultados.	199
Figura 73. (a) Ejemplo de señales donde se observa “peak splitting” (b) la misma señal de la figura izquierda pero adquirida a condiciones ideales.	199
Figura 74. Arriba (a) espectro del experimento # 11 del diseño de experimentos. Arriba (b) espectro obtenido tras la optimización modificando un parámetro a la vez.....	200
Figura 75. Izquierda- Resolución y relación señal/ ruido (S/N) obtenidos en el experimento 11 del destilado. Derecha- Resolución y señal/ruido del espectro APPI(+) optimizado.	201
Figura 76. Resolución y relación señal a ruido obtenida para el residuo 687+ de Palagua al optimizar los parámetros de adquisición.....	202
Figura 77. Ampliación del espectro de masas del residuo 687+ Palagua obtenido por APPI(+) antes (arriba) y después (abajo) de la optimización de resolución.	202
Figura 78. Resolución y relación señal a ruido (S/N) del destilado IBP-603 y el residuo 687+ obtenidos del VR-TK en modo de iones ESI(+) FT-ICR MS.....	203
Figura 79. Asignación de las clases encontradas en el fondo de vacío Palagua en APPI FT-ICR MS.	206
Figura 80. DBE y número de carbono medio de las asignaciones encontradas en los espectros de repetibilidad APPI-FT-ICR MS del fondo de vacío Palagua.	207
Figura 81. A la izquierda: Fuente nESI acoplada. A la derecha fuente NanoMate (ESI). Ambas fuentes acopladas a un solarix 12T FT-ICR MS.	208
Figura 82. Repetibilidad de la fuente nano-spray y NanoMate en modo de iones positivos aplicada a la muestra IBP-603 TK.....	210

Figura 83. Espectro nESI(+) obtenido con la nanoMate para la muestra IBP-603 de VR-TK.....	211
Figura 84. Comparación de la distribución DBE vs #C de la clase N[H] obtenida usando una fuente electrospray, nano-spray y NanoMate en modo de iones positivos.	211
Figura 85. Distribución de clases obtenida para el fondo de vacío Palagua con una fuente de ionización ESI(-) acoplada a un FT-ICR MS de 15 T.	213
Figura 86. Número de anillos y dobles enlaces (DBE) medio y número de carbono medio obtenido para los espectros de repetibilidad del fondo Palagua en modo de ionización ESI(-).....	213
Figura 87. Porcentaje asignado a cada área del espectro ^1H NMR de los fondos de vacío TK y SFDO.....	233
Figura 88. Porcentaje asignado para cada área en el espectro ^{13}C -RMN de los fondos de vacío.....	234
Figura 89. Curva TBP extrapolada de los fondos de vacío analizados en este trabajo.....	238
Figura 90. Espectros de masas obtenidos en modo APPI de iones positivos acoplado a un 15T FT-ICR MS.....	240
Figura 91. Espectros ESI(+) FT-ICR de los fondos de vacío.....	241
Figura 92. Espectros ESI(-) FT-ICR de los fondos de vacío.....	241
Figura 93. Distribución de clases obtenida para los fondos de vacío mediante electrospray en modo de iones positivos y negativos y APPI(+).	243
Figura 94. Distribución de la Clase N obtenida mediante los diferentes métodos de ionización.	244
Figura 95. Distribución de DBE versus número de carbonos para la clase HC en modo APPI(+) y la clase N[H] ionizada en modo de iones positivos y negativos para todos los fondos de vacío.....	246
Figura 96. DBE _{medio} (izquierda) y #C _{medio} (derecha) para las clases obtenidas para los fondos de vacío.....	247
Figura 97. Distribución de DBE versus número de carbonos para la clase O2[H] de los fondos de vacío TK y Pal obtenidas por medio de ESI en modo de iones negativos.	248
Figura 98. Distribución de DBE versus número de carbonos para el VR-SFDO y TK encontrados por ESI(+) FT-ICR MS.	250
Figura 99. Posibles estructuras de las porfirinas de vanadio encontradas en crudos.....	251
Figura 100. (arriba) Espectro del VR-Pal. (centro) Maltenos del VR-Pal y (abajo) Asfaltenos del VR-Pal , todos obtenidos por ESI(+) FT-ICR MS. A la derecha: ampliación del espectro.	253
Figura 101. Distribución de clases encontrada para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones maltenos/asfaltenos obtenidas por ESI FT-ICR MS.	253
Figura 102. Distribución de DBE versus número de carbonos superpuesta para la clase N[H] ionizada para las fracciones malteno/asfaleno(encerrada en el círculo rojo) del VR-Pal.	254
Figura 103. Distribución del DBE versus número de carbonos de la clase NS para mezclas de maltenos/asfaltenos del VR-Pal.	255
Figura 104. Porcentaje elemental atómico de C, H, S y N obtenido para los fondos de vacío por APPI FT-ICR MS y análisis elemental.	261
Figura 105. Adaptación del esquema de fraccionamiento de los fondos de vacío en la unidad de destilación molecular.	269
Figura 106. Curva real de destilación de los cortes DM de los fondos de vacío. Fuente: ASSAY de análisis proporcionado por el ICP como parte del convenio de cooperación UIS-ICP.	276
Figura 107. Áreas de los espectros ^{13}C NMR de las fracciones DM obtenidas del fondo de vacío TK.	277
Figura 108. Áreas calculadas de los espectros ^1H NMR de las fracciones DM obtenidas para el VR-TK.	277
Figura 109. Áreas calculadas de los espectros ^{13}C NMR de las fracciones DM obtenidas del fondo de vacío SFDO.	278
Figura 110. Áreas asignadas en el espectro ^1H NMR de las fracciones DM del fondo de vacío SFDO.	278
Figura 111. Espectros APPI-FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-TK.....	282
Figura 112. Distribución normalizada de los espectros de masa ESI FT-ICR MS de los VR y sus respectivas fracciones DM.	284
Figura 113. Distribución de clases obtenidas por APPI FT-ICR MS de las fracciones DM.	285
Figura 114. Dependencia del punto de ebullición con la masa molecular de hidrocarburos; usando como parámetro el DBE.....	285

Figura 115. Ampliación del espectro APPI FT-ICR MS de las fracciones del FV-SFDO	288
Figura 116. Gráfica de la contribución de nuevas fórmulas moleculares por corte DM para la clase N.....	288
Figura 117. Aromaticidad media y número de carbono medio de las fracciones de destilación molecular de las fracciones obtenidas por destilación molecular.....	290
Figura 118. Distribución de DBE versus número de carbonos de la clase HC de las fracciones obtenidas por destilación molecular de los fondos de vacío	291
Figura 119. Distribución de clases obtenidas por ESI(+) y ESI(-) FT-ICR MS de las fracciones DM del fondo de vacío Palagua.	292
Figura 120. Distribución de DBE vs Número de carbonos para las clases N ₂ [H] y NS[H] para las especies obtenidas por ESI(+) FT-ICR MS.	293
Figura 121. Distribución de DBE vs Número de carbonos para la clase N ₂ H] y NO[H] para las especies obtenidas por ESI(+) FT-ICR MS. A la derecha – distribución de masas obtenida para la clase N[H].	294
Figura 122. Ejemplo típico de una estructura de asfalteno tipo isla descrita por el modelo de Yen-Mullins. Centro: nanoagregado formado por cinco moléculas.....	295
Figura 123. Aromaticidad media y longitud de cadena promedio de algunas clases representativas ionizadas por ESI(+) y ES(-).	297
Figura 124. Distribución de clases obtenidas por ESI en modo de iones positivos y negativos para las fracciones DM del VR-TK y VR-SFDO.	298
Figura 125. Distribución de la clase O ₂ [H] encontrada por ESI(-) FT-ICR MS de las fracciones DM del VR-TK. No se obtuvieron señales de la clase O ₂ [H] para la muestra 645-687 °C AET.	299
Figura 126. Porphirinas de vanadio detectadas en los espectros ESI(+) FT-ICR MS de la fracción 687+ de los fondos de vacío.	300
Figura 127. Peso molecular medio reportado por las diferentes técnicas analíticas.....	301
Figura 128. Espectro de masas ampliado a 742 Da en un ancho de ventana de 0.5 Da. Los espectros corresponden a las fracciones del VR-Pal y fueron adquiridos por APPI FT-ICR MS.	303
Figura 129. Curvas de destilación de los fondos de vacío complementada con la información obtenida con la curva real de destilación y el número máximo de carbonos obtenidos por FT-ICR MS.....	304
Figura 130. Porcentaje elemental de las fracciones obtenidas por destilación molecular de los fondos de vacío... 305	305
Figura 131. Estructuras hipotéticas con la misma fórmula molecular C ₅₅ H ₆₂ S ₂ (a) isómero tipo isla y (b) isómero tipo archipiélago con dos núcleos.....	314
Figura 132. Esquema de un solariX FT-ICR MS con esquema de los mecanismos de disociación acoplados.	314
Figura 133. Ampliación de los espectros de masas APPI FT-ICR MS del VR-SFDO para arriba- Espectro de los iones precursores y abajo- Espectro de masas en modo de adquisición estándar.....	320
Figura 134. Espectro nESI(+) de 645-687 del VR-TK obtenido usando energías de colisión E _{lab} : 30-80 eV.....	322
Figura 135. Distribución de clases de los espectros obtenidos por CID FT-ICR MS utilizando la fuente de ionización nESI(+) para la fracción 645-687 del VR-TK.	322
Figura 136. DBE vs. Numero de carbonos de la clase N (radical) y N[H] a las diferentes energías de colisión para la muestra 645-687 de TK obtenida por nESI(+).	324
Figura 137. Espectros de la fracción 645-687 del VR-TK obtenidos con iones precursores centrados en 830 Da con un ancho de 30 Da -arriba con CID a 70 eV(energía del laboratorio) y -abajo obtenido con IRMPD.....	324
Figura 138. Distribución de clases de los espectros nESI(+) de la muestra 645-687 TK bajo dos mecanismos diferentes de disociación.	325
Figura 139. Espectro IRMPD APPI-FT-ICR MS del VR-SFDO (a) y el espectro de sus iones precursores.	326
Figura 140. Ampliación de los espectros de masas APPI FT-ICR MS del VR-TK cuando los iones precursores fueron: (a) aislados y acumulados durante 0.5 s (b) modo de adquisición estándar.....	327
Figura 141. Distribución de clases del VR-SFDO obtenido en un espectro APPI FT-ICR MS en un rango de masas completo.....	329
Figura 142. Distribución de clases de los fondos de vacío antes y después de los experimentos de disociación IRMPD APPI FT-ICRMS.	331

Figura 143. Distribución del número de carbonos y DBE para la clase HC de todos los fondos obtenidos antes y después de IRMPD.....	333
Figura 144. Distribución del número Z antes y después de la disociación IRMPD para la clase HC.	334
Figura 145. Límite planar definido para diferentes estructuras aromáticas de hidrocarburos.	335
Figura 146. Distribución de DBE vs. Número de carbonos para la clase S obtenida por APPI FT-ICR MS.....	336
Figura 147. Distribución del número Z de las clases N y S obtenidas por IRMPD APPI FT-ICRMS antes y después de la disociación IRMPD.	337
Figura 148. Espectro de masas obtenido para las fracciones DM del VR-SFDO en modo IRMPD APPI(+) FT-ICRMS.	338
Figura 149. Ampliación del espectro de masas obtenido para la fracción 687+ del VR-TK	339
Figura 150. Espectro de la fracción 687+ SFDO obtenido por APPI- FT ICR MS de un rango de masas de 30 Da de ancho acumulada selectivamente por un periodo de (a)0.4 s y (b) 2.00 s.	340
Figura 151. Espectro de masas APPI FT-ICR MS de asfaltenos mexicanos de crudos extra-pesados	342
Figura 152. Distribución de clases APPI FT-ICR MS del destilado IBP-603 y el residuo 687+ del VR-TK en método de acumulación selectiva y en un rango espectral completo.	342
Figura 153. Distribución de clases obtenida tras la disociación IRMPD de las clases ionizadas por APPI(+) FT-ICR MS de las fracciones de destilación de todos los fondos.....	345
Figura 154. Distribución de los DBE y número de carbonos de la clase HC obtenida antes y después de IRMPD APPI FT-ICR MS.....	346
Figura 155. Distribución DBE vs número de carbonos de los fragmentos del destilado IBP-603 y el residuo no destilable del VR- SFDO con histograma para cada DBE.	347
Figura 156. Distribución de la clase S de las fracciones DM del VR-SFDO obtenidas por APPI FT-ICR MS antes y después de la disociación por IRMPD.....	349
Figura 157. Distribución de DBE vs número de carbonos para la clase O[H] obtenida por APPI FT-ICR MS para las fracciones DM del VR-TK con disociación IRMPD.	350
Figura 158. Distribución de fragmentos di-oxigenados en las fracciones de destilación del VR-TK. Método de ionización APPI(+) FT-ICR MS.	351
Figura 159. Diagrama del extractor Soxhlet utilizado en la separación de las fracciones 687+ del VR-Pal.....	359
Figura 160. Esquema de separación de la muestra 687+ °C AET.....	360
Figura 161. Espectros nESI(+) de la fracción de maltenos del residuo 687+ VR-Pal a diferentes concentraciones.	362
Figura 162. Distribución de masas obtenida por ESI(+) para las resinas obtenidas del residuo 687+ del VR-TK a diferentes tiempos de acumulación de iones.	363
Figura 163. Distribución de masas APPI (+) FT-ICR MS (IAT = 500 ms) de la fracción aromática de los residuos 687+ Pal y 687+ del VR-TK.	364
Figura 164. Distribución de clases de los aromáticos de la fracción 687+ de Vr-TK encontrados por APPI(+) FT-ICR MS.	364
Figura 165. Ampliación del espectro obtenido para la fracción aromática del 687 VT-TK por APPI(+) FT-ICR MS. Abajo: distribución de clases.....	366
Figura 166. Distribución del número de carbonos y DBE de las clases más representativas de la fracción aromática 687+ de TK obtenida antes y después de colisiones IRMPD.....	366
Figura 167 Espectros nESI(+) FT-ICR MS de las fracciones F1, F2 y F3 del VR-Pal.	368
Figura 168. Espectros adquiridos en modo de acumulación selectiva centrada a 520 Da.....	369

Lista de Apéndices

Apéndice A. Quimiometría: consideraciones teóricas.....	397
Apéndice B Espectros LDI TOF-TOF MS complementarios.	402
Apéndice C Propiedades de las muestras utilizadas en el modelo PLS.....	404
Apéndice D. Arreglo experimental del diseño de experimentos tipo factorial 2 ⁴	404
Apéndice E. Descripción básica del programa Composer.....	407
Apéndice F. Resolución y relación señal a ruido (S/N).....	410
Apéndice G. Espectro ¹³ C NMR, típico encontrado para los fondos de vacío.	410
Apéndice H. Asignación de vanadyl porfirina encontrada en los VR-SFDO y TK usando ESI(+) FT-ICR MS.....	411
Apéndice I. Cálculo del porcentaje elemental utilizando las salidas obtenidas por FT-ICR MS.	413
Apéndice J. Áreas asignadas en los espectros NMR de las fracciones obtenidas por destilación molecular	414
Apéndice K. Ajuste Log-Normal de los espectros FT-ICR MS.....	414
Apéndice L. Acumulación selectiva de señales de los espectros ESI FT-ICR MS	416
Apéndice M. Espectros de masa APPI FT-ICR MS de todas las fracciones DM de los fondos de vacío Pal y SFDO.	417
Apéndice N. Espectros obtenidos por ESI en modo de iones positivos de las fracciones obtenidas por destilación molecular de los VR-Pal, VR-TK.	418
Apéndice O. Espectros de masas obtenidos en ESI(-) de las fracciones DM de los VR-Pal, VR-TK y VR- SFDO.	419
Apéndice P. Distribución de DBE versus número de carbonos para las clases más representativas encontradas en las fracciones DM obtenidas por APPI.....	421
Apéndice Q. Distribución DBE vs.# C de las fracciones DM del fondo de vacío Palagua obtenidas por ESI(-)	423
Apéndice R. Distribuciones DBE vs #C de algunas clases encontradas por ESI(+) y ESI(-) de las fracciones DM de los VR-TK y VR SFDO.	424
Apéndice S. Espectros IRMPD de las fracciones DM de los fondos de vacío Palagua y Teca.....	425
Apéndice T. IRMPD de las fracciones DM de los fondos de vacío	426
Apéndice U. Núcleos más representativos de las fracciones DM.	427

Lista de abreviaturas

a.c.	Corriente alterna
AET	Atmospheric equivalent temperature
API	American Petroleum Institute
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
APPI	Atmospheric Pressure Photo-Ionisation
CASI	Continuous Accumulation of Selected Ions
CCR	Carbon Conradson Residue
CID	Collisionally Induced Dissociation
CNAC	Critical Nano-Aggregate Concentration
d.c.	Corriente directa
DBE	Double Bond Equivalent
DOE	Design of Experiments
ESI	Electrospray Ionisation
eV	electron Volt
FBP	Final Boiling Point
FID	Free Induction Decay
FR	Flow Rate
FT	Fourier Transform

FT-ICR	Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance
GPC	Gel Permeation Chromatography
IBP	Initial Boiling Point
IP	Ion precursor
ICR	Ion cyclotron Resonance
IR-	Infra-Red
IRMPD	Infra-Red Multi-Photon Dissociation
KMD	Kendrick Mass Defect relación masa a carga
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation
MD	Molecular distillation
MeOH	Metanol
Mn	Peso molecular medio en número
Mw	Peso molecular medio en peso
MS	Mass spectrometry
MS/MS	Tandem Mass Spectrometry
Na-TFA	Sodium trifluoroacetate
nESI	nano-Electrospray Ionisation
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
LDI	Laser Desorption Ionization
PCA	Principal Component Analysis
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
PASH	Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles

PLS	Partial Least Squares
ppm	part-per-million
r.f.	Radio Frecuencia
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos
SEC	Size Exclusion Chromatography
SEF	Sequential Elution Fractions
SLCC	Spontaneous Loss of Coherence Catastrophe
S/N	Signal-to-Noise ratio
SWIFT	Stored-Waveform Inverse Fourier Transform
TAN	Total Acid Number
TBP	True Boiling Point
TOF	Time of Flight
VPO	Vapor Pressure Osmometry
Vp-p	Voltage pico a pico
VR	Vacuum residue
VT	Vaporizer temperature
Vtrap	Voltaje de atrapamiento

Resumen

TÍTULO: CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA A NIVEL MOLECULAR DE FONDOS DE VACÍO COLOMBIANOS Y SUS FRACCIONES DE DESTILACIÓN MOLECULAR POR FT-ICR-MS*

AUTOR: DIANA CATALINA PALACIO LOZANO**

PALABRAS CLAVE: FONDO DE VACIO, CRUDOS PESADOS, ULTRA ALTA RESOLUCION, ESPECTROMETRIA DE MASAS, FTICR MS.

DESCRIPCIÓN:

Este trabajo es el primero que utiliza la espectrometría de masas de ultra alta resolución y técnicas analíticas convencionales: análisis elemental, curvas de destilación y espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^{13}C NMR, para llevar a cabo un análisis detallado a nivel molecular de los fondos de vacío. Particularmente, este es el primer análisis de espectrometría de masas de resonancia ion ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR MS) llevado a cabo sobre los residuos no destilables $687^+ \text{ }^{\circ}\text{C}$ AET (temperatura equivalente a la atmosférica). FT-ICR MS es la técnica analítica más avanzada hasta la fecha para el análisis de muestras pesadas de crudo. Proporciona información de las clases heteroatómicas, el número de anillos más dobles enlaces y el número de carbono por molécula. La alta aromaticidad del fondo de vacío San Fernando (SFDO) y sus fracciones fue confirmada mediante técnicas ^{13}C NMR y FT-ICR MS. FT-ICR permitió confirmar que el peso molecular medio, la cantidad de clases heteroatómicas, el grado de aromaticidad y longitud de cadenas alquílicas laterales aumenta a medida que aumenta la temperatura del corte de destilación. Las temperaturas finales de ebullición obtenidas por la extrapolación sugieren que la temperatura de ebullición de las moléculas del crudo puede ser de hasta $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ AET. Al aplicar la metodología de disociación por medio de un haz láser infrarrojo, IRMPD, se encontró que los destilados están constituidos por estructuras principalmente tipo isla y los residuos son una combinación de estructuras tipo archipiélago y tipo isla. Los núcleos de los fondos de vacío pueden estar constituidos por hasta 8 anillos aromáticos fusionados. Igualmente, en este trabajo se revela la alta complejidad de los residuos no destilables, con hasta 200 señales encontradas en un rango de 1 Da y su efecto en las condiciones de adquisición de espectros de alta resolución.

*Trabajo de grado

**Facultad de ciencias. Escuela de Física. Director: Enrique Mejía Ospino, PhD en Química.

Abstract

TITLE: PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION AT MOLECULAR LEVEL OF COLOMBIAN VACUUM RESIDUES AND THEIR GRACTIONS OBTAINED BY MOLECULAR DISTILATION BY FT-ICR MS*

AUTHOR: DIANA CATALINA PALACIO LOZANO**

KEYWORDS: VACUUM RESIDUES, HEAVY CRUDE OIL, ULTRA HIGH RESOLUTION, MASS SPECTROMETRY, FTICR MS.

DESCRIPTION:

This is the first work that uses ultra-high resolution mass spectrometry and conventional analytical techniques: elemental analysis, distillation curves and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), to carry out a detailed molecular analysis of vacuum residues. Particularly, this is the first analysis carried out on the non-distillable residues 687+ ° C AET (temperature equivalent to atmospheric), using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS). FT-ICR MS is the state of the art for the analysis of heavy crude samples and petroleum-related samples. It provides information of the heteroatomic classes, the number of rings plus double bonds and the number of carbon per molecule. The high aromaticity of the vacuum residue San Fernando (SFDO) and its fractions was confirmed by NMR and FT-ICR MS techniques. FT-ICR confirmed that the average molecular weight, the number of heteroatomic classes, the degree of aromaticity and length of lateral alkyl chains increases as the temperature of the distillation cut increases. The final boiling temperatures obtained by extrapolation suggest that the boiling temperature of the crude molecules can be up to 1000 ° C AET. When applying the methodology of infrared multiphoton dissociation, IRMPD, it was found that the distillates are constituted by mainly island-like structures and the residues are a combination of archipelago-like and island-like structures. The nuclei of the vacuum residues can consist of up to 8 fused aromatic rings. Likewise, in this work the high complexity of the non-distillable residues is revealed, with up to 200 signals found in a range of 1 Da and their effect in the conditions of acquisition of ultra-high resolution spectra.

*Work degree

**Facultad de ciencias. Escuela de Física. Director: Enrique Mejía Ospino, PhD en Química.

Introducción

Los fondos de vacío representan entre el 40-60% de los crudos pesados y extrapesados y están compuestos de moléculas con puntos de ebullición superiores a 540°C [1]. La principal característica de las fracciones de crudo con alto punto de ebullición es la alta presencia de componentes tales como resinas y asfaltenos, quienes constituyen la fracción más polar de estos productos y su estructura es, probablemente, la responsable de la alta viscosidad de estos materiales [2]. Para poder transformar crudos pesados con mejores márgenes de rentabilidad, es necesario desarrollar tecnologías que permitan una mayor conversión a productos livianos. Dentro de este contexto, la caracterización de fondos de vacío obtenidos de crudos extrapesados toma gran relevancia ya que en la medida que se tenga una visión más cercana de la composición química y el comportamiento físico de estos, se podrán optimizar o mejorar las tecnologías actuales o desarrollar nuevas tecnologías para el procesamiento, refinación de crudos extrapesados y simulación de procesos.

Los procesos de refinación de crudos pesados de Ecopetrol necesitan de un mayor conocimiento de la composición molecular de las fracciones más pesadas de los crudos. Para esto, se propone el uso de la Petroleómica como herramienta principal de análisis.

La petroleómica es la caracterización del petróleo a nivel molecular [3]. Actualmente, los espectrómetros de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR MS) son los equipos con mayor poder de resolución y precisión de masa. Debido a esto, es la técnica

más apropiada para la caracterización detallada de fracciones pesadas del crudo [4]. Gracias a la ultra-alta resolución y precisión de masa, FT-ICR MS permite identificar una fórmula molecular única para cada señal, y en conjunto con los valores de los dobles enlaces equivalentes, permite elucidar la aromaticidad de los componentes del crudo [5], [6]. Los espectros de masa obtenidos por esta técnica son complejos ya que pueden tener decenas de miles de señales por espectro [7], lo que dificulta significativamente su análisis. Una asignación adecuada dependerá, entre otros, de la calibración de los espectros, la precisión de la masa y del entendimiento de la relación del analito con el sistema de ionización, análisis y detección.

Con el fin de caracterizar de manera detallada las fracciones más pesadas de crudo colombiano, Ecopetrol propuso un convenio macro de cooperación entre el Instituto Colombiano del Petróleo y la Universidad Industrial de Santander que consta de cuatro tesis de doctorado. Dos de ellas enfocadas en el análisis cualitativo de fondos de vacío y sus fracciones por destilación molecular y por extracción supercrítica. Otra tesis fue planteada con el objetivo de estudiar la reactividad de fondos de vacío bajo procesos de craqueo térmico y adición de hidrógeno y, una última tesis con el fin de desarrollar modelos de predicción composicionales de hidrocarburos usando la información obtenida por petroleómica.

Esta tesis comprende el desarrollo de uno de los objetivos principales planteados por Ecopetrol en el convenio macro: el análisis cualitativo de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular, es decir, el fondo de vacío es separado de acuerdo con la volatilidad de sus componentes. Para el desarrollo de esta tesis se utiliza la petroleómica como herramienta principal de análisis, manejando la hipótesis de que las condiciones de adquisición de espectros de masas de ultra alta resolución FT-ICR que permitan una caracterización veraz y detallada de los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular dependen de las propiedades físico-

químicas de las muestras, las cuales están relacionadas con la temperatura de destilación molecular, obteniéndose residuos de destilación con compuestos más pesados y complejos a altas temperaturas.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Caracterizar a nivel molecular tres fondos de vacío de crudos colombianos extrapesados y sus fracciones obtenidas por destilación molecular mediante el uso de la espectrometría de masas de ultra-alta resolución FT-ICR y obtener las mejores condiciones que permitan ionizar la mayor cantidad de los componentes presentes en las muestras bajo los modos de ionización APPI, ESI y LDI y de los sistemas de detección y análisis del FT-ICR MS y LDI TOF/TOF.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar las mejores condiciones de preparación de muestras y de las condiciones de adquisición y análisis del equipo LDI TOF/TOF que permitan obtener distribuciones de masas moleculares evitando fragmentación y formación de clusters moleculares.
- Establecer las condiciones de preparación de muestras y parámetros de la celda de resonancia ion-ciclotrón del espectrómetro de masas de ultra-alta resolución FT-ICR MS para las técnicas de ionización ESI($\pm$) y APPI($\pm$) que permitan la obtención de espectros con distribuciones continuas.
- Estudiar el efecto de las propiedades fisicoquímicas de las muestras en el proceso de ionización, adquisición y detección de los espectrómetros de masas LDI TOF/TOF y FT-ICR.

Logrando con esto identificar la correlación entre las propiedades de la muestra y las condiciones de adquisición e ionización.

- Comparar los compuestos ionizados mediante las técnicas de ionización ESI ($\pm$) y APPI ($\pm$) en el espectrómetro de masas FT-ICR con el objetivo de identificar el aporte de cada una de ellas en la caracterización completa a nivel molecular de las muestras bajo estudio.
- Complementar los resultados de caracterización obtenidos mediante la espectrometría de ultra alta resolución con técnicas espectroscópicas convencionales como RMN, FT-IR, análisis elemental y fraccionamiento SARA con el objetivo de obtener información media y estructural de las muestras.

Capítulo 1. Marco Teórico

Resumen

En este capítulo se describen algunos conceptos claves que permiten entender el origen y la complejidad de las muestras analizadas en el transcurso de este trabajo. Los fondos de vacío corresponden a fracciones de crudo que no destilan a temperaturas inferiores a 537 °C (temperatura equivalente a la atmosférica). Esta muestra es altamente compleja ya que tiene una gran cantidad compuestos heteroatómicos (N, S, O y complejos metálicos), además se estima que sus constituyentes tienen en promedio 50 átomos de carbono y su temperatura final de ebullición debe ser determinada mediante metodologías de destilación de alta temperatura. Se describe adicionalmente el método de fraccionamiento por destilación molecular utilizado para llevar a cabo una caracterización más detallada del fondo de vacío. En este proceso de separación, se concentran las moléculas poliaromáticas altamente condensadas con múltiples grupos funcionales. La técnica principal de análisis utilizada en este trabajo es la espectrometría de masas de ultra alta resolución usando un espectrómetro de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier FT-ICR MS. En este capítulo encontrará información relevante sobre esta técnica y la metodología de análisis de datos de espectrometría de ultra alta resolución.

Introducción

Actualmente, las fuentes de energía primaria están compuestas por carbón, gas natural, bio-combustibles, hidroeléctricas, nucleares, petróleo, entre otras. En el 2014, el crudo representaba el 31.3% del consumo energético a nivel mundial, y aunque bajó casi 15 puntos porcentuales en las últimas cuatro décadas, sigue siendo la fuente de energía por excelencia a nivel mundial.(International Energy Agency, 2016) Además, se ha observado que la demanda de crudo, y en general, el aumento de la demanda energética, va a continuar aumentando en la próxima década por lo que la producción de energía necesaria para suplir esta demanda es una de las principales problemáticas a nivel mundial.

De acuerdo con la Administración de Información Energética de Estados Unidos (EIA), Colombia produjo 1 millón de barriles por día en 2015. Esta producción aumentó en promedio un 11% entre 2008 y 2013 pero decayó en los últimos años debido a la caída de precios del petróleo, al declive natural en los campos naturales existentes y la falta de nuevos descubrimientos de pozos petroleros (U.S Energy Information Administration, 2016). Debido a que la relación consumo/producción es baja, Colombia cuenta con una exportación neta de crudo de unos 700.000 barriles por día de los cuales un 53% fue exportado hacia los estados unidos (U.S Energy Information Administration, 2016). Debido a esto, la producción neta y el precio del crudo tienen un importante impacto económico y fiscal para Colombia. Es decir, una alta producción de fracciones de crudo con alto valor agregado representa para la industria y el país un mayor flujo de impuestos y regalías que impulsan a los sectores públicos que desarrollan actividades en el sector (Ramos-forero, Parrado-galvis, Zarate-solano, & Ramos-forero, 2016).

Según CAMPETROL, el 55% de las reservas de crudo en Colombia corresponden a crudos pesados y extra-pesados (CAMPETROL, 2015). La principal característica de estos crudos es su alto porcentaje de fracciones no destilables (fondos de vacío). Se estima que el porcentaje de recuperación de esta fracción en crudos pesados y extra pesados está alrededor del 40 – 60 %. Esto representa grandes pérdidas económicas para la industria ya que esta fracción debe ser adicionalmente procesada en unidades de refinamiento como hidro craqueo y termocraqueo. Además, la poca información fisicoquímica de los fondos de vacío puede generar grandes sobre costos en el proceso de producción, transporte y refinación de los crudos. Debido a esto, es importante llevar a cabo una caracterización detallada a nivel fisicoquímico de los compuestos que constituyen los fondos de vacío.

Las técnicas analíticas convencionales han mostrado proporcionar información de las propiedades medias de la muestra. En contraste, la espectrometría de masas de ultra-alta resolución es una técnica que permite determinar la composición molecular detallada de crudo y fracciones de crudo, actualmente esta metodología es conocida como: *petroleómica* y es a la fecha, el estado de arte para el análisis de muestras altamente complejas de crudo. En este capítulo, el lector encontrará la descripción teórica de los conceptos más importantes. Para esto, el capítulo está dividido en cinco secciones principales: clasificación y composición de crudos, fraccionamiento de crudos, espectrometría de masas, metodología utilizada para la caracterización de crudos por ultra-alta resolución y descripción general de las muestras.

1.1 Clasificación Y Composición De Los Crudos

1.1.1 Clasificación

Los crudos se pueden clasificar de acuerdo con su gravedad API (Speight, 2006), en: livianos, medios, pesados y extra-pesados. Los crudos livianos tienen baja viscosidad y baja cantidad de compuestos heteroatómicos como azufre, nitrógeno y oxígeno (S, N, O). Igualmente contienen un alto porcentaje de fracciones con bajo punto de ebullición como parafinas, nafta y gasolina.

La gravedad API (American Petroleum Institute), que es calculada a partir de la densidad o gravedad específica del crudo en comparación con el agua (Ver Ecuación 1) (Fahim, Al-Sahhaf, & Elkilani, 2009). Como se puede ver en la Tabla 1, el término “pesado” se refiere a materiales de alta **densidad**.

$$API^{\circ} = \frac{141.5}{GE} - 131.5 \text{ (a } 15^{\circ}\text{C)} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde GE es la gravedad específica a 15°C. Así, los compuestos con mayor gravedad API tienen menor densidad y viceversa, los compuestos más densos tienen baja densidad API.

Tabla 1
Clasificación de crudos de acuerdo con su gravedad API

Crudo	Densidad (g/cm ³)	API°
Extra pesado	>1	<10
Pesado	1.0 – 0.92	10- 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39.0
Super ligero	< 0.83	39

Fuente (Fahim et al., 2009)

Los crudos pesados y extra pesados son altamente viscosos, tienen la mayor concentración de heteroátomos, incluyendo metales como níquel y vanadio y tienen altos puntos de ebullición.

Composición

Los componentes del petróleo pueden ser clasificados en dos grupos principales, hidrocarburos y heterocomponentes (Fahim et al., 2009). Los hidrocarburos están compuestos únicamente por hidrógeno y carbono. Aquellos compuestos constituidos además con átomos de nitrógeno, oxígeno, vanadio, níquel, hierro, entre otros, son conocidos como compuestos heteroatómicos. Todos los componentes del petróleo pueden ser descritos por la fórmula general:

$$C_cH_{2c+Z}X_x \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde, c es el número de átomos de carbono, Z es la deficiencia de hidrógeno y X representa la composición heteroatómica, en general, $X_x = N_nS_sO_o$ donde n , s y o corresponden al número de átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno respectivamente.

Los crudos están constituidos de las siguientes clases de compuestos (Speight, 1997, 2006):

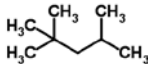
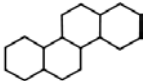
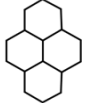
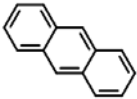
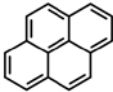
Alcanos acíclicos o también conocidos como parafinas (C_nH_{2n+2}), donde n es el número de átomos de carbono. Las parafinas son componentes saturados que pueden estar presentes como parafinas normales (Tabla 2), caracterizadas por ser moléculas lineales no ramificadas, o como isoparafinas. Las isoparafinas, son hidrocarburos de tipo ramificado (Tabla 2), que presentan isomerización estructural. Esta isomerización ocurre cuando las moléculas tienen la misma fórmula molecular pero diferente arreglo de átomos.

Alquenos u olefinas son aquellos que tienen al menos un doble enlace no aromático en su estructura. Es decir, son hidrocarburos insaturados que contienen dobles enlaces de carbón. Estos compuestos son escasos en crudos y pueden ser despreciados.

Cicloalcanos, también llamados naftenos, son hidrocarburos saturados que contienen uno o más anillos de átomos de carbono, los cuales tienen normalmente sustituyentes alquílicos unidos a ellos. Un cicloalcano con un solo anillo tiene la fórmula general C_nH_{2n+0} . El punto de ebullición de los naftenos es mayor que el de los alcanos que tienen el mismo número de átomos de carbono. En fracciones pesadas de crudo es común encontrar múltiples anillos nafténicos fusionados. En los cicloalcanos, el valor Z decrece en 2 con cada anillo nafténico adicional. Si existen átomos comunes entre tres anillos se dice que la molécula es de tipo peri-condensada ($C_{16}H_{26}$ en Tabla 2) y en el caso de que los átomos de carbono no pertenezcan a más de dos anillos se dice que la molécula es cata-condensada ($C_{18}H_{30}$ en Tabla 2).

Tabla 2

Diferentes grupos de componentes encontrados en crudos. Los valores de temperatura corresponden a la temperatura de ebullición de la molécula

	Estructura molecular	Propiedades	Estructura molecular	Propiedades
Benceno		C_6H_6 $T_{eb} 80\text{ }^{\circ}C^*$		
Parafinas		C_8H_{18} $T_{eb} 126.4\text{ }^{\circ}C^*$ Parafina normal		C_8H_{18} $T_{eb} = 98\text{ }^{\circ}C^*$ Iso-parafina
Naftenos		$C_{18}H_{30}$ $T_{eb} 353\text{ }^{\circ}C^*$		$C_{16}H_{26}$ $T_{eb} 318\text{ }^{\circ}C^*$
Aromáticos		$C_{14}H_{10}$ $T_{eb} 393\text{ }^{\circ}C$		$C_{16}H_{10}$ $T_{eb} 393\text{ }^{\circ}C$

Nota: Chemspider, search and share chemistry. Los valores con (*) corresponden a valores predichos encontrados en la misma fuente.

Aromáticos (Tabla 2): son componentes cíclicos insaturados compuestos de uno o más anillos de benceno. Los anillos de benceno tienen tres enlaces dobles con arreglos electrónicos únicos que los hacen bastante estables (ver Tabla 2). Las fracciones de crudo más pesadas tienen

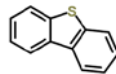
componentes aromáticos más complejos que consisten en un número de anillos de benceno fusionados o una combinación de anillos nafténicos (cicloalcanos) y aromáticos fusionados que poseen cadenas laterales lineales o ramificadas, lo que hace que el número de isómeros aumente de manera considerable. Los sistemas de anillos fusionados son conocidos como componentes aromáticos polinucleares. Su presencia es poco deseada ya que causan la desactivación de los catalizadores y deposición o formación de coque durante procesamiento.

Cuando se tienen compuestos heteroatómicos (S, N, O y algunos metales tales como vanadio y níquel), la combinación de múltiples heteroátomos y sus diferentes funcionalidades complica aún más la determinación de la estructura molecular debido a la enorme cantidad de isómeros. A continuación, se mostrarán algunos de los compuestos heteroatómicos típicamente encontrados en crudos.

Componentes que contienen azufre: los crudos con menos de 1% en peso (wt) son conocidos por ser bajos en azufre o dulces, en caso contrario, los crudos son conocidos como agrios por su alto contenido de azufre. Los constituyentes del crudo pesado que contienen azufre son conocidos como tiofenos (ver Tabla 3). Los tiofenos son componentes aromáticos en los que átomos de azufre reemplazan uno o más átomos de carbono en el anillo aromático.

Tabla 3

Diferentes componentes que contienen azufre encontrados en crudos pesados

	Estructura molecular	Propiedades
Benzotiofeno		C_8H_6S $T_{eb} 221\text{ }^{\circ}C$
Dibenzotiofeno		$C_{12}H_8S$ $T_{eb} 332\text{ }^{\circ}C$

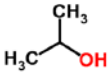
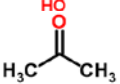
Nota: Chemspider, search and share chemistry.

Componentes que contienen oxígeno: el oxígeno puede estar presente en una gran variedad de formas. Estas incluyen alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, compuestos fenólicos, cetonas, entre

otros. Los alcoholes tienen la fórmula molecular $R - OH$ donde R es un grupo alquilo. En los fenoles, uno de los átomos de hidrógeno en un anillo aromático es reemplazado con un grupo hidroxilo ($-OH$). Los éteres tienen dos grupos orgánicos conectados a un átomo de oxígeno ($R - O - R'$). Los ácidos carboxílicos tienen un grupo carboxilo ($-COOH$) y su fórmula molecular general puede ser escrita como: $R - COOH$. La cetona está caracterizada por poseer un grupo funcional carbonilo unido a dos átomos de carbono. Un ejemplo de estas estructuras se puede encontrar en la Tabla 4.

Tabla 4

Diferentes componentes que contienen oxígeno encontrados en crudos

Nombre	Estructura molecular	Propiedades
Alcohol		C_3H_8O $T_{eb} 82\text{ }^{\circ}C$
Fenol		C_6H_6O $T_{eb} 182\text{ }^{\circ}C$
Éter cíclico		$C_5H_{10}O$ $T_{eb} 87\text{ }^{\circ}C$
Ácido carboxílico		$C_7H_6O_2$ $T_{eb} 249\text{ }^{\circ}C$
Cetona		C_3H_6O $T_{eb} 56\text{ }^{\circ}C$

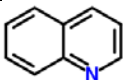
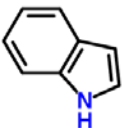
Nota: Los valores de temperatura corresponden a la temperatura de ebullición de la molécula.

Componentes que contienen nitrógeno: los crudos contienen muy poco porcentaje de nitrógeno, sin embargo, aún en bajas proporciones, el nitrógeno afecta significativamente las operaciones de refinería al envenenar los catalizadores usados en procesos como craqueo. Los componentes con nitrógeno en el crudo se pueden clasificar como básicos y no-básicos. Los compuestos básicos son conocidos como piridinas. La piridina es análoga al anillo aromático de benceno en la cual se ha intercambiado un CH por un átomo de nitrógeno. La estructura no es un hexágono perfecto debido al enlace C-N. La diferencia de electronegatividad entre el carbono y el nitrógeno provoca la

formación de un dipolo permanente. Cuando la piridina está fusionada con anillos de benceno, las piridinas se convierten en componentes heterocíclicos policíclicos. Los componentes de nitrógeno no-básicos son conocidos como pirroles. El pirrol es un heterociclo aromático con cuatro átomos de carbono y uno de nitrógeno. Un ejemplo de estos componentes se encuentra en la Tabla 5.

Tabla 5

La quinolina es un ejemplo de una piridina fusionada a un anillo de benceno y el indol es un pirrol fusionado a un anillo de benceno

Nombre	Estructura molecular	Propiedades
Quinolina		C_9H_7N $T_{eb} 237\text{ }^{\circ}C$
Indol		C_8H_7N $T_{eb} 253\text{ }^{\circ}C$

Separación SARA

El petróleo se puede clasificar de acuerdo con el contenido de cuatro tipos de hidrocarburos (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) (Ancheyta, Trejo, & Rana, 2010) que pueden ser definidos de acuerdo con su solubilidad, polaridad y peso molecular. Los saturados son compuestos no polares tales como alcanos normales (n-parafinas), alcanos ramificados (iso-parafinas) y ciclo-alcanos (también conocidos como naftenos). Las ceras de petróleo están principalmente constituidos por este tipo de compuestos (Mullins, Y., Ahmed., & G., 2013). Los compuestos aromáticos son hidrocarburos, estos compuestos contienen una o más anillos aromáticos similares al benceno. Los aromáticos incluyen componentes con dobles enlaces $C = C$, es decir, sitios de insaturación. Las resinas incluyen componentes con sistemas aromáticos grandes o hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), comúnmente con sustituyentes alcanos

en su periferia (alcanos enlazados alrededor del perímetro del sistema de anillos aromáticos) (Mullins, Pomerantz, Andrews, & Zuo, 2015). Las resinas también pueden contener heteroátomos pero, al contrario de los asfaltenos, las resinas son solubles en n-alcanos. Actualmente se cree que las resinas estabilizan la dispersión de moléculas de asfaltenos y pueden ser convertidas a asfaltenos por oxidación. (Mullins et al., 2013). La fracción del crudo soluble en pentano o heptano está constituida por una mezcla de saturados, aromáticos y resinas y es conocida como maltenos.

Los asfaltenos son arbitrariamente definidos como la fracción no soluble en solventes parafínicos tales como pentano o heptano, pero soluble en solventes aromáticos tales como tolueno.(Mullins et al., 2015, 2013). Estos constituyentes tienen estructuras que comprenden anillos aromáticos pericondensados con heteroátomos incluyendo complejos metálicos (Chacón-Patiño, Blanco-Tirado, Orrego-Ruiz, Gómez-Escudero, & Combariza, 2015). Debido a estas características, los asfaltenos tienen una fuerte tendencia de agregación a bajas concentraciones en incluso en solventes como tolueno. (Hortal, Hurtado, Martínez-Haya, & Mullins, 2007) Se estima que la nanoagregación crítica (CNAC) está alrededor de 50-150 mg/ml (Ga??lle Andreatta, Bostrom, & Mullins, 2005; Hoepfner & Fogler, 2013). Los modelos de los mecanismos de agregación propuestos para asfaltenos sugieren que la asociación de estas moléculas se debe a múltiples interacciones que incluyen los enlaces π entre grupos de hidrocarburos aromáticos policíclicos, grupos funcionales nitrogenados(Tan, Fenniri, & Gray, 2008, 2009), cetonas y grupos hidroxilo(Akbarzadeh et al., 2005), enlaces de hidrógeno. Interacciones que, al combinarse, pueden dar una fuerte tendencia de asociación molecular (Dechaine & Gray, 2010; Gray, Tykwinski, Stryker, & Tan, 2011).

1.1.2 Representaciones moleculares propuestas para los asfaltenos

Se han propuesto dos modelos para la estructura de los asfaltenos (ver Figura 1). Uno considera que los constituyentes de estos compuestos son tipo archipiélago. Donde varios anillos aromáticos fusionados, también llamados “aromatic moieties” están unidos entre sí por cadenas alifáticas. El segundo modelo considera que los asfaltenos son tipo “isla”, es decir, las moléculas tienen un núcleo poliaromático con cadenas alifáticas laterales y es conocido como el modelo de Yen-Mullins (Mullins, 2010; Mullins et al., 2013; Sabbah, Morrow, Pomerantz, & Zare, 2011).

En el modelo de Yen, la estructura molecular predominante es un sistema con hasta ~7 anillos aromáticos fusionados por PAH y con cadenas alquílicas laterales en la periferia del anillo. Estas moléculas pueden formar nanoagregados debido al apilamiento de entre 4-10 PAHs (Mullins, 2010). Por encima de este valor, la repulsión estérica debida a las cadenas laterales evita que el nanoagregado siga aumentando su tamaño. Los agregados pueden, a su vez, formar clusters de mayor tamaño molecular en crudos y en tolueno a altas concentraciones ~ 2-5g/L (Mullins, 2010).

Experimentos MS/MS con espectrometría de masas de ultra alta resolución (Podgorski et al., 2013a) y las tendencias composicionales de asfaltenos antes y después de procesos de hidroconversión y termo craqueo también obtenidas con espectrometría de masas de ultra alta resolución (Chacón-Patiño, Blanco-Tirado, et al., 2015), son ejemplos de estudios recientes que sugieren que los asfaltenos están compuestos por una mezcla de estructuras tipo isla y tipo archipiélago. Actualmente, uno de los mayores debates consiste en determinar la proporción de estructuras tipo isla frente a estructuras tipo archipiélago en el crudo, lo cual parece depender de la naturaleza del crudo (A. A. Herod, Bartle, Morgan, & Kandiyoti, 2012).

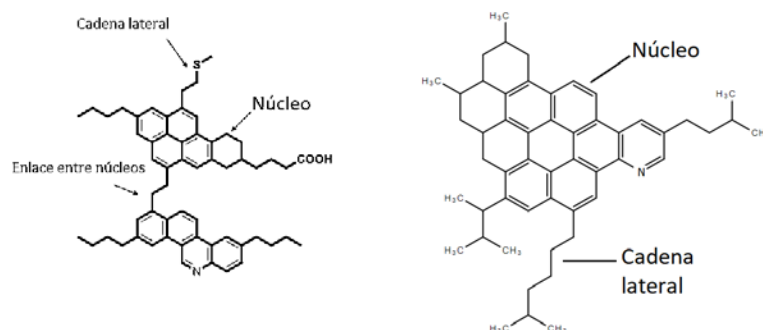


Figura 1. Ejemplo de una molécula tipo archipiélago (izquierda)(L. Zhang et al., 2014a) y tipo isla (derecha).
Fuente Mullins 2012 (Mullins et al., 2012).

1.2 Fracciones del crudo y productos

Los crudos son llevados a procesos de refinación donde son procesados y convertidos en diferentes sub-productos de gran utilidad industrial. Los procesos de refinación pueden ser divididos en tres grupos principales: separación, conversión y refinamiento final. El proceso de separación más común es destilación atmosférica donde los crudos son separados de acuerdo con su punto de ebullición.

Brevemente, los crudos vírgenes son enviados a una unidad de desalinizado y seguido, ingresan a una unidad de destilación que evapora los componentes a presión atmosférica y a temperaturas inferiores a 350 °C, esto con el fin de evitar el craqueo de los enlaces C-C. De este proceso, son extraídos productos de alto valor agregado para la industria (ver Figura 2). La fracción de crudo que no evapora bajo estas condiciones es conocida como *residuo atmosférico*. A continuación, el residuo atmosférico es enviado a otra unidad de destilación que opera a baja presión, normalmente entre 50 – 100 mm Hg, donde los compuestos de la mezcla son evaporados a más bajas temperaturas, 537 °C AET (*temperatura equivalente a la atmosférica*, por sus siglas en inglés).

De este proceso, se obtienen gasóleos livianos y pesados. Los residuos recolectados al fondo de esta unidad de destilación son conocidos como *fondos de vacío* (VR, por sus siglas en inglés).

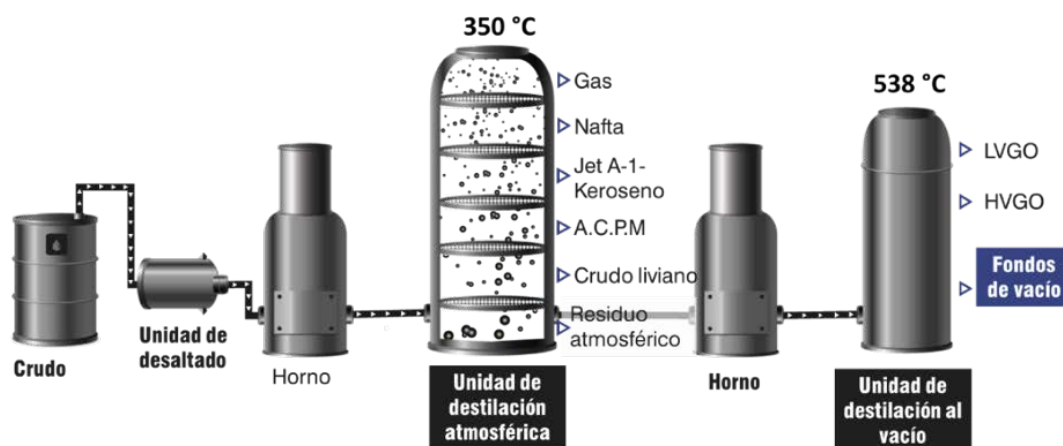


Figura 2. Proceso de destilación atmosférica y al vacío típicas en los procesos de refinamiento de crudo. Adaptada de <http://manejodepetroleoygas.blogspot.com.co/2013/12/generalidades-de-refinacion-de.html>

Durante el proceso de destilación el crudo es convertido en una serie de fracciones de petróleo que están limitadas por un número de carbonos con un rango específico de puntos de ebullición. Todas las fracciones obtenidas de destilación tienen rangos de puntos de ebullición conocidos, excepto los fondos de vacío que tienen un punto de ebullición superior desconocido. Teóricamente, se puede asumir que el componente más pesado de un crudo puede tener temperatura infinita (Chang, Pashikanti, & Liu, 2012; M. R. Riazi, 2005). De acuerdo con la definición de Riazi, los residuos atmosféricos tienen un número de carbonos mayores a 25 mientras el fondo de vacío tiene números de carbono promedio de 50, esto considerando una masa molecular media de 800 Da (M. R. Riazi, 2005).

1.2.1 Destilación molecular (DM)

Para evitar la degradación de la muestra a temperaturas superiores a 537 °C AET, se utiliza el método de destilación molecular (DM). Este método usa alto vacío, temperaturas reducidas y bajos tiempos de exposición del material a las temperaturas de operación para fraccionar los fondos de vacío (Liñan et al., 2010). En el proceso de destilación molecular las moléculas evaporadas escapan del evaporador hacia el condensador donde ocurre la condensación, ver Figura 3. La presión debe ser baja y el condensador debe estar separado del evaporador por una distancia más corta que el camino libre medio de las moléculas evaporadas. Bajo estas condiciones, teóricamente, el regreso de las moléculas de vapor a la fase líquida no debería ocurrir y la tasa de evaporación sólo debe ser gobernada por la velocidad de las moléculas que se escapan de la superficie del líquido. No obstante, dichas condiciones no se cumplen en la práctica y las colisiones intermoleculares en la fase de vapor son considerables, por lo que la destilación es un proceso llevado a cabo por fuera del equilibrio de fases (Batistella, Maciel, & Maciel Filho, 2000). La destilación ocurre en un estado estacionario, que continuamente genera dos productos: cortes de destilados, compuestos de moléculas condensadas, y los residuos de la destilación molecular compuestos de las moléculas no evaporadas. (Lima et al., 2011; Orrego-ruiz, 2013; Oscar Fernando, 2014; Zuñiga Liñan et al., 2012)

La característica más importante de la destilación molecular es el muy alto vacío de al menos 10^{-3} mmHg. En este, se asegura que la longitud de camino libre medio de la fase evaporada sea de unos cuantos centímetros que es la distancia entre el evaporador y la superficie del condensador. Esto permite asegurar que las temperaturas de destilación sean mucho más bajas que las logradas en las columnas tradicionales.

El proceso de destilación molecular es un método eficiente en la separación, purificación y concentración de productos naturales que usualmente están compuestos de moléculas complejas y térmicamente sensibles. Adicionalmente ha sido usada eficientemente para la caracterización y fraccionamiento de crudo pesado con la ventaja de no contaminar la muestra con solventes en el proceso de separación.

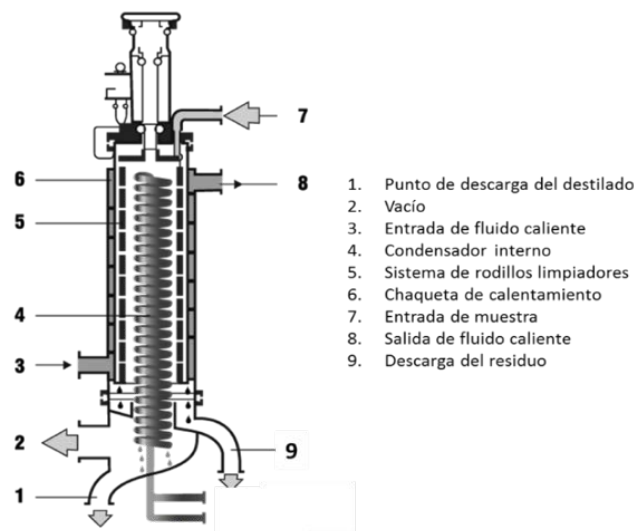


Figura 3. Esquema de un destilador molecular de película descendente. Fuente: Boduszynski 1994 (K H Altgelt & Boduszynski, 1993)

Los fondos de vacío pueden ser fraccionados usando una metodología conocida como “destilación por lotes” donde son obtenidos un destilado y un residuo para tres temperaturas de destilación: 603 °C, 645 °C y 687 °C (AET, temperatura de ebullición equivalente a presión atmosférica). Es común denotar los residuos como T^+ °C, donde “+” significa que el punto final de ebullición (FBP) es desconocido o incluso infinito ya que el componente más pesado puede no destilar nunca, y T es la temperatura (Rocha, Lopes, Wolf MacIel, MacIel Filho, & Medina, 2013). Por otra parte, el destilado es denotado como IBP- T donde IBP es el punto inicial de ebullición, en este caso el punto de obtención de los fondos de vacío (~537 °C AET). La destilación molecular también puede llevarse a cabo usando un método continuo donde se obtienen tres destilados: IBP-

603, 603-645 y 645-687 y un residuo 687+ °C. El residuo 687+ °C es conocido como el *residuo realmente no destilable* y es la fracción más difícil de analizar ya que su baja volatilidad y limitada solubilidad complica el uso de las técnicas analíticas convencionales. (K H Altgelt & Boduszynski, 1993; Boduszynski, 1987, 1988) Un mayor detalle del proceso de destilación molecular lo podrá encontrar en la sección 1.5 de este capítulo.

En este libro, las temperaturas reportadas equivalen a temperaturas equivalentes a presión atmosférica, a menos que se especifique lo contrario.

1.2.2 Ventajas de la separación por destilación

El punto de ebullición es la temperatura en la cual la presión de vapor del líquido iguala a la presión de vapor del medio en el que se encuentra, en la mayoría de los casos la presión atmosférica. El punto de ebullición es más alto a interacciones intermoleculares más altas (Mullins et al., 2015). En una molécula polar, cada enlace entre átomos de diferentes electronegatividades es un dipolo, en este caso los dipolos tienden a alinearse de tal manera que se incrementa la fuerza de atracción intermolecular. En moléculas no-polares, actúan fuerzas de interacción más débiles conocidas como fuerzas de London o fuerzas de dispersión. En este caso, las nubes electrónicas se deforman mutuamente creando un momento dipolar, se dice entonces que la molécula es polarizable ya que se puede formar un momento dipolar eléctrico temporal en la molécula. Es decir, la polaridad de una molécula y su momento dipolar aumentan las energías de atracción intermolecular. (Bang, Lim, & Yoon, 2014; Prahlada Rao & Sunkada, 2007) Considere por ejemplo las moléculas con peso molecular comparable de la Figura 4. El n-butano tiene solo fuerzas de interacciones de London y por eso tiene el menor punto de ebullición, la fuerza dipolo-

dipolo del propanal es mayor que la del etil metil éter, por lo que su temperatura de ebullición es mayor. Finalmente, el propanol y el ácido acético tienen enlaces de hidrógeno adicionales (O—H), que contribuyen más que las otras fuerzas e incrementan significativamente su punto de ebullición.

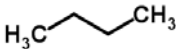
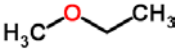
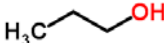
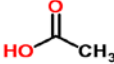
				
n-butano	Etil metil éter	Propanal	Propanol	Ácido acético
58.07	M _w = 60.09	M _w = 58.07	M _w = 60.09	M _w = 60.05
	Da	Da	Da	Da
-0.5 °C	16 °C	46 °C	97 °C	118 °C

Figura 4. Moléculas con diferentes atracciones intermoleculares, su peso molecular y punto de ebullición.
Fuente: Prahlada Rao 2007 (Prahlada Rao & Sunkada, 2007)

El peso molecular también es un factor que contribuye al alto punto de ebullición de una molécula. Este factor es importante especialmente para las moléculas no-polares, como los hidrocarburos, donde solo operan las fuerzas de London. Estas fuerzas incrementan si la molécula tiene mayor polarizabilidad. Es decir, a medida que incrementa el área superficial de la molécula, mayor es la fuerza de interacción ya que incrementa la cantidad de puntos de “contacto”. Así, una estructura cíclica tiene más área superficial efectiva que un isómero acíclico, por lo tanto, tendrán una mayor temperatura de ebullición.

Igualmente, una estructura lineal tiene puntos de ebullición mayor que la temperatura de un isómero ramificado (ver Figura 5) y un carbono con dos cadenas ramificadas disminuye la temperatura de ebullición que dos cadenas ramificadas por separado (ver el neoxano y 2,3 dimetil butano de la Figura 5).

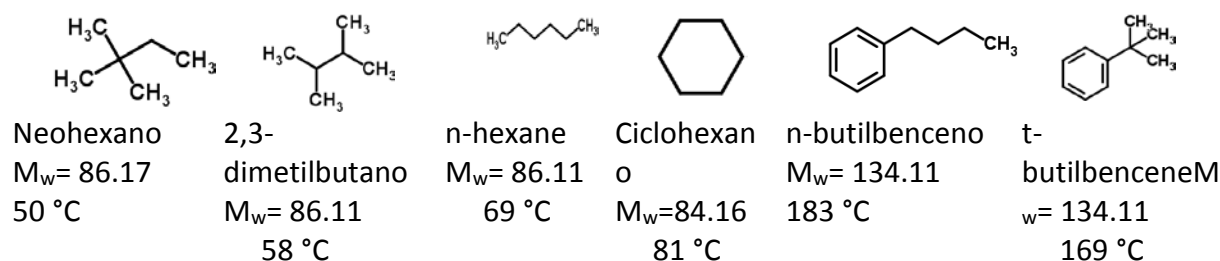


Figura 5. Comparación de la temperatura de ebullición de diferentes isómeros. Fuente: Prahlada Rao 2007 (Prahlada Rao & Sunkada, 2007)

En resumen, las fuerzas de atracción intermolecular más fuertes se deben a iones, normalmente no presentes en un crudo virgen, seguido de interacciones dipolo-dipolo entre moléculas polares y las fuerzas más débiles son las inducidas entre las cargas parciales en moléculas polarizables. El grupo químico más polarizable en crudos es el anillo aromático. Debido a esto, se ha observado que a medida que aumenta el corte de ebullición, mayor es la cantidad de estructuras aromáticas y altamente polares tales como resinas y asfaltenos.

Adicionalmente, el incremento de la complejidad estructural a medida que aumenta el punto de ebullición es continuo. En la Figura 6, se ilustra la gran complejidad estructural que se pueden encontrar en un crudo a diferentes puntos de ebullición (Klaus H. Altgelt & Boduszynski, 1994). Las moléculas con menor punto de ebullición a un número de carbono dado corresponden a las iso-parafinas (no mostradas en la Figura 6) que se encontrarían a la izquierda del límite superior dado por las iso-parafinas nC_6 , nC_{10} , etc. Los naftenos se encuentran ubicados en su propia curva a mano derecha de las parafinas ya que tienen puntos de ebullición superior. Los aromáticos se encuentran aún más a la derecha de las parafinas y de los naftenos debido a su alto punto de ebullición, seguido por los compuestos polares no-sustituídos, quienes tendrían la mayor temperatura de ebullición. Entonces, el desplazamiento hacia temperaturas más altas es mayor cuando la aromaticidad y el grado de polaridad de la molécula aumentan. También se observa que

las moléculas poliaromáticas con gran diversidad heteroatómica y con pocos sustituyentes alquílicos son los compuestos con mayor punto de ebullición.

De manera similar, a un rango de temperatura dada es posible tener diversas estructuras moleculares. El menor peso molecular a una temperatura dada correspondería a las moléculas con grupos polares con pocas (o sin) cadenas laterales, seguido de los compuestos aromáticos, nafténicos y finalmente las parafinas. Esto demuestra que: *“diversos componentes con pesos moleculares similares cubren un amplio rango de puntos de ebullición. Y de manera inversa, un corte de destilación puede contener un amplio rango de pesos moleculares”* (K H Altgelt & Boduszynski, 1993).

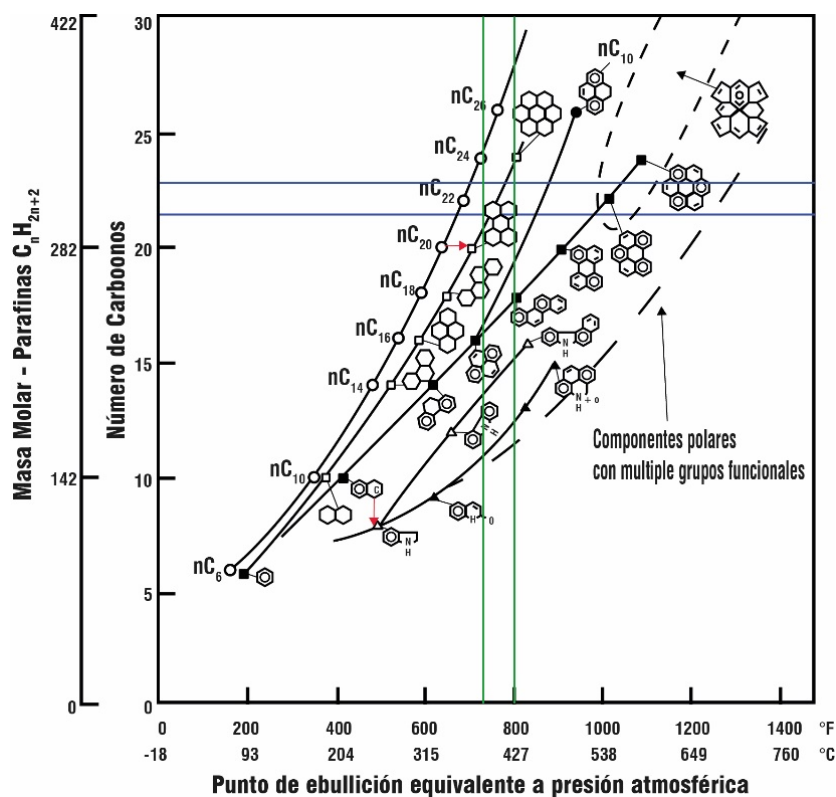


Figura 6. Efecto de la estructura molecular y peso molecular en la temperatura de ebullición de diferentes estructuras moleculares. Fuente: Boduszynski (Klaus H. Altgelt & Boduszynski, 1994)

De esta manera, el punto de ebullición de un componente a una presión dada es una medida aproximada de las fuerzas de interacción entre las moléculas. La cual varía con la estructura molecular, lo que lleva a que componentes de una masa molecular dada, pero con estructuras moleculares diferentes, tengan grandes diferencias de puntos de ebullición (Boduszynski, 1987). Para una mezcla compleja como el crudo, el intervalo de masa molar por corte de destilación se ensancha rápidamente con el punto de ebullición. Por ejemplo, los gases ligeros con temperaturas de ebullición de aproximadamente $-90 - 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ tienen componentes con un número de carbonos cercanos a $\text{C}_2\text{-C}_4$ y los gasóleos ligeros con temperaturas de ebullición en un rango de $\sim 275\text{-}345\text{ }^{\circ}\text{C}$ tienen un rango de carbonos de aproximadamente $\text{C}_{16}\text{-C}_{21}$ (M. R. Riazi, 2005). Entonces, la destilación permite la simplificación del crudo o sus fracciones ya que reduce la complejidad molecular de los cortes, limitándolos de acuerdo con su peso (número de carbonos) y su diversidad estructural.

1.3 Espectrometría de masas

La técnica analítica principal utilizada en este trabajo para el análisis de los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular es la espectrometría de masas. De manera general un espectrómetro de masas consta de los siguientes componentes (Figura 7): un sistema de entrada de la muestra, una fuente de ionización, un analizador de masas y un detector. Es decir, la muestra ingresa, por inyección directa, a una fuente de iones donde la muestra es ionizada, posteriormente los iones son enviados a un sistema de análisis que separa los iones de acuerdo con su relación m/z , para ser finalmente detectados. El sistema de entrada, junto con la fuente de iones y el tipo de analizador de masas, definen el tipo de espectrómetro y su poder resolución.

La resolución de masa es definida como la mínima diferencia de masa, $m_2 - m_1$, entre dos picos del espectro, tal que el valle entre las dos señales del espectro equivale a una fracción específica (por ejemplo, el 50%) de la altura del pico de menor intensidad. Para dos picos con la misma altura $m_2 - m_1 \approx \Delta m_{50\%}$, donde $\Delta m_{50\%}$ es el ancho a mitad de la altura máxima de cualquiera de los dos picos. El poder de resolución está definido como $m_2/(m_2 - m_1)$. Para un pico aislado de masa, m , el poder de resolución (R) está dado por $m/\Delta m_{50\%}$, y para dos picos de la misma altura, el poder de resolución está definido como $m_2/\Delta m_{50\%}$ (Xian, Hendrickson, & Marshall, 2012). El poder de resolución es muy importante puesto que determina la habilidad del instrumento de distinguir composiciones elementales con masas muy cercanas entre sí, por ejemplo, dos señales con diferencia de masa $m_2 - m_1 = 0.0034 \text{ Da}$ que corresponden a iones con diferencia composicional dada por C_3 vs SH_4 , un doblete muy común en crudos. De acuerdo con la definición de R, es necesario un mayor poder de resolución para distinguir la misma diferencia de masas de iones de mayor peso molecular, por ejemplo, para separar el doblete $\text{C}_3\text{-SH}_4$ con una masa nominal de 300 Da se requiere un poder de resolución superior a 88,000, por otro lado, se requiere un poder de resolución de al menos $\approx 206,000$ para separar este mismo doblete con una masa nominal de 700 Da. En la práctica, los instrumentos con poder de resolución superior a 10,000 ($m/\Delta m_{50\%} > 10,000$) son considerados instrumentos de alta resolución, entre estos se encuentran algunos espectrómetros de masas con analizador de tiempo de vuelo. Por otro lado, los espectrómetros de ultra-alta resolución tienen un poder de resolución superior a 100,000, tal es el caso de los espectrómetros de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (Xian et al., 2012).

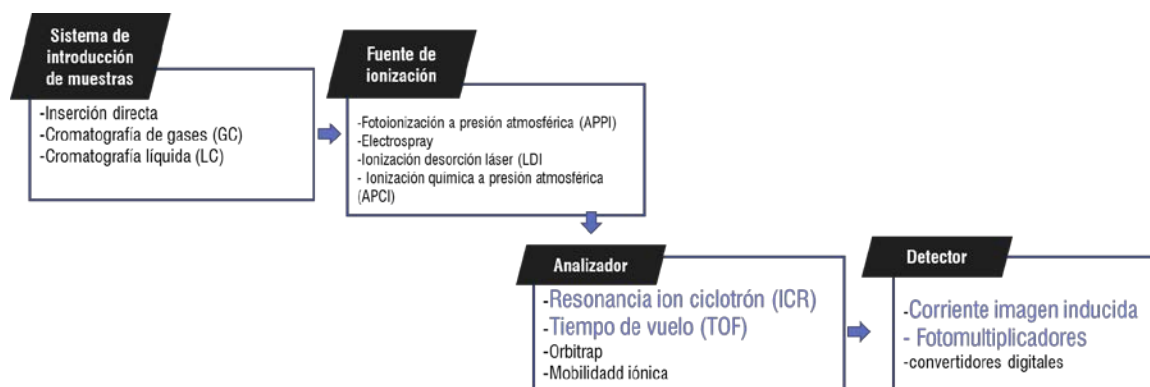


Figura 7. Representación esquemática de un espectrómetro de masas. Fuente: autor.

En esta tesis se analizarán las muestras utilizando un espectrómetro de masas de alta resolución, que consta de analizador de tiempo de vuelo en modo de reflectron (TOF/TOF por sus siglas en inglés), acoplado a un sistema de ionización LDI (ionización desorción láser), y un espectrómetro de masas de resonancia ion ciclón con transformada de Fourier (FT-ICR MS) acoplado a una fuente de ionización electrospray (ESI) y una fuente de fotoionización a presión atmosférica (APPI). A continuación, se discutirá brevemente el mecanismo de funcionamiento de estos espectrómetros de masas.

1.3.1 Espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF/TOF MS)

Comúnmente, los espectrómetros de masas con analizadores de tiempo de vuelo son acoplados a sistemas de desorción-ionización láser asistida por matriz (MALDI). MALDI, está constituido por procesos complejos que involucran fenómenos mecánicos y ópticos así como procesos termodinámicos y físico-químicos en la transición de fase e ionización.(Y. J. Bae & Kim, 2015)

La desorción de material de una muestra orgánica puede lograrse usando un láser pulsado de unos pocos nanosegundos que excita un material cristalino “matriz” que consiste en moléculas

volátiles pequeñas en las que son incrustadas las moléculas de la muestra (ver Figura 8). Esta técnica ha sido de gran utilidad en la detección de moléculas grandes, inestables y no volátiles. Sin embargo, los procesos de desorción e ionización de la muestra no han sido totalmente entendidos. Una de las principales razones por las que es muy difícil entender los mecanismos de ionización en MALDI es el hecho de que, muy probablemente, los iones observados no se deban a un mecanismo único de ionización (Michael Karas & Gl, 2000; Zenobi & Knochenmuss, 1998). Además, las diferentes condiciones experimentales tales como la longitud del pulso láser, las energías del pulso y los diferentes métodos de preparación de la muestra afectan de manera significativa los espectros de masas obtenidos usando MALDI (R Knochenmuss & Zenobi, 2003). El papel principal de la matriz es absorber la energía láser y convertir la mayor parte de ella en calor para transmitirla al analito de manera que ayude a desorber y posteriormente ionizar la muestra.

Cuando se analizan muestras de crudo con un alto contenido de moléculas aromáticas policondensadas, el uso de una matriz no es necesario, puesto que ellas absorben la energía de los fotones emitidos por la fuente láser actuando como “auto-matrices”, en estos casos la técnica es llamada simplemente LDI (laser desorption ionization, por sus siglas en inglés) (V. G. Santos et al., 2016). Es decir, LDI es una técnica apropiada para ionizar hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y componentes heterocíclicos policíclicos, en particular nitrógeno básico (Cho et al., 2014; Terra et al., 2015).

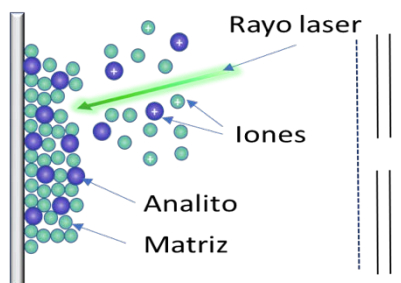


Figura 8. Esquema de una fuente de ionización MALDI. Adaptado de <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/maldi-ionisation.xhtml>.

Una vez ionizada la muestra, los iones pasan a la región de análisis donde los iones de diferente relación masa/carga son separados. Un espectrómetro con analizador de tiempo de vuelo separa los iones de acuerdo con sus tiempos de vuelo en una región libre de campo (tubo de vuelo de la Figura 9). En este espectrómetro todos los iones adquieren la misma energía cinética cuando son acelerados desde la fuente de iones mediante un campo eléctrico uniforme E , el tiempo de llegada de los iones será proporcional a la raíz cuadrada de la relación masa a carga (Guilhaus, Selby, & Mlynski, 2000). En los analizadores de tiempo de vuelo más simples, un ion de masas m , y una carga total $q = ze$ (donde q es la carga total en Coulombs, z es el número de cargas y e es la carga de un electrón en Coulombs), es acelerado por un potencial V_s . La velocidad adquirida por cada ion tras la aplicación del campo eléctrico está dada por:

$$v = (2zeV_s/m)^{1/2}$$

Para un ion viajando una distancia L antes de alcanzar el detector (normalmente un fotomultiplicador), el tiempo de vuelo está dado por:

$$t^2 = \frac{m}{z} \left(\frac{L^2}{2eV_s} \right)$$

Esta ecuación demuestra que los iones más livianos tienen un tiempo de vuelo más corto que los iones pesados. En un caso ideal, los iones de la misma relación m/z tendrán el mismo tiempo de vuelo, sin embargo, en la práctica, un número de factores afectan la capacidad de resolución de un espectrómetro con analizador de tiempo de vuelo, tales como: campos eléctricos no ideales y la dispersión de la energía cinética inicial de los iones.

El poder de resolución de un analizador de tiempo de vuelo está definido como: $m/\Delta m_{50\%} = T/2\Delta t$, donde T es el tiempo total de vuelo, y Δt es el ancho espectral del pico (Xian et al., 2012). Esto muestra que el poder de resolución de este tipo de espectrómetro es proporcional al tiempo de vuelo, el cual está influenciado por la longitud del tubo de vuelo y el ensanchamiento temporal del paquete de iones de la misma m/z . Con el objetivo de mejorar la resolución de un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo, es común utilizar un espejo iónico, también llamado reflector (TOF/TOF), ubicado después de la región libre de campo en posición opuesta a la fuente de ionización (ver Figura 9). Un reflector simple consiste en un conjunto de rejillas a las que se aplica un potencial que incrementa gradualmente. Los iones, al penetrar en el reflector, alcanzan una energía cinética cero debida al potencial aplicado en las rejillas y son re-acelerados en la dirección opuesta hacia un detector. De esta manera, los iones que tengan mayor energía cinética necesitarán un potencial eléctrico mayor para perder su velocidad por lo que podrán penetrar más profundo y, por lo tanto, pasan más tiempo en el reflector que los iones con menor energía cinética. Así, los reflectores ayudan a corregir el tiempo de vuelo de iones de la misma m/z , pero que tienen una distribución en su energía cinética inicial, logrando así un mayor poder de resolución. (Gross, 2011). Los espectrómetros de masas de tiempo de vuelo comerciales tienen poderes de resolución de 10,000 – 20,000, no obstante, los espectrómetros más modernos pueden alcanzar una resolución de 50,000 – 100,000 (Klitzke et al., 2012). Su desempeño, en términos de poder de

resolución, es entonces mucho menor que el alcanzado por los FT-ICR MS. Sin embargo, son instrumentos mucho más económicos y tienen la ventaja de una velocidad de adquisición de datos más rápida, que puede ser significativa cuando se acoplan instrumentos con cromatografía o movilidad iónica.

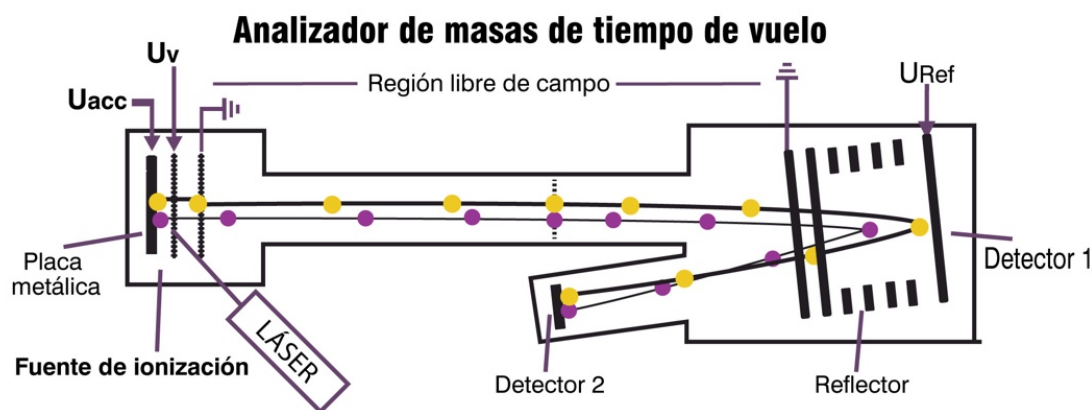


Figura 9. Esquema de un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Fuente: Adaptación de Proteomics: current techniques and potential applications to lung disease <http://ajplung.physiology.org/content/287/1/L1>

Pese a que la resolución de estos equipos no es suficiente para identificar de manera individual cada componente de una muestra tan compleja como el crudo, puede ser una técnica analítica alternativa para la determinación del peso molecular medio de fracciones de crudo pesado donde técnicas analíticas convencionales tales como GPC (gel permeation chromatography) no son adecuadas debido al alto contenido de asfaltenos de la muestra. Esto se mostrará en más detalle en el Capítulo 2.

1.3.2 Espectrómetro de masas de resonancia ion-ciclotrón con transformada de Fourier (FT-ICR MS)

Los eventos más importantes en la obtención de un espectro FT-ICR MS son la ionización, detección, excitación y análisis-procesamiento de los datos. A continuación, se llevará a cabo la descripción de estos procesos.

Sistemas de ionización

Los FT-ICR MS pueden ser acoplados a una gran variedad de fuentes de ionización. Por ejemplo, ionización por electrospray (ESI), fotoionización a presión atmosférica (APPI), ionización química a presión atmosférica (APCI), desorption/ionización por láser con o sin matriz (MALDI o LDI respectivamente). En adelante se describirán las fuentes de ionización utilizadas en este trabajo.

- Fotoionización a presión atmosférica (APPI)

Este mecanismo de ionización fue introducido en el año 2000 por los trabajos independientes de Bruins y Syage (Raffaelli & Saba, 2003), donde la fotoionización de la muestra es llevada a cabo por la absorción de un fotón generado por una lámpara de descarga de kriptón que emite fotones con energías de 10,0 y 10,6 eV (ver Figura 10). En APPI la muestra líquida es introducida a un nebulizador neumático donde es convertida en una niebla muy fina por un haz de nitrógeno de alta velocidad. Las pequeñas gotas son desplazadas por el flujo de un gas a través de la llamada cámara de desolvatación/vaporización. El calor transferido a las gotas en esta cámara permite la

vaporización de la fase móvil y de la muestra. Una vez ocurre la vaporización, la muestra interactúa con fotones emitidos por una lámpara de descarga. La energía de los fotones es superior a la energía de ionización de la muestra bajo estudio, de manera que la absorción de un solo fotón pueda ionizar la molécula.

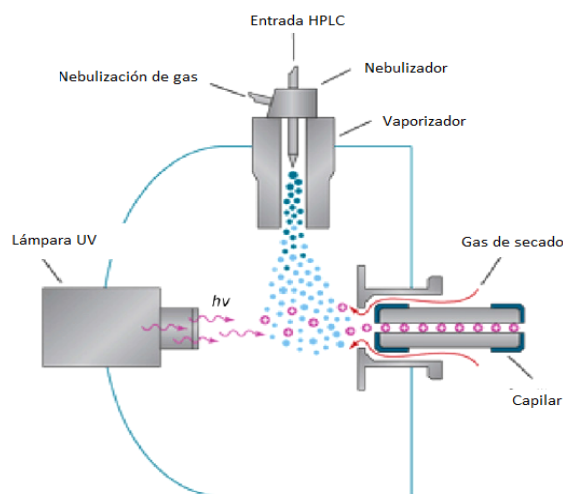


Figura 10. Fuente de ionización APPI de Syagen Technology (Photo-Mate) (Raffaelli & Saba, 2003).

En el transcurso de sus investigaciones, Bruins encontró que la intensidad de la radiación convencional de una lámpara de descarga no es suficiente para lograr una fotoionización eficiente de la muestra, pero es posible intensificar entre dos y tres órdenes de magnitud la eficiencia de ionización si se agrega a la muestra una gran cantidad de otra sustancia fácilmente fotoionizable (“dopante”). Las reacciones entre los iones del dopante y la molécula, ambos en fase gaseosa, logran la ionización indirecta de la muestra. El agente fotoionizable puede ser un componente del solvente de la muestra o un compuesto complementario (dopante) agregado a propósito. Cuando se ionizan muestras de crudo por APPI, estos son comúnmente disueltos en tolueno, debido a que la energía de ionización del tolueno es menor a la energía de la lámpara (8.828 eV). De esta manera, el tolueno actúa como dopante y solvente de la muestra.

La ventaja de APPI es que ioniza las moléculas polares por transferencia de protones entre la muestra y los iones del dopante y/o solvente; y también puede ionizar de manera eficiente las moléculas no polares mediante la transferencia de carga en las reacciones entre ion-molécula ya que no aceptan o donan protones con facilidad y por tanto son ineficientemente ionizadas por otros modos de ionización (Vaikkinen et al., 2012).

Esta técnica ha sido ampliamente usada para el análisis de las moléculas no-polares de crudos, tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y azufre aromático policíclico (PASH).(Chiaberge et al., 2013; Giraldo-Dávila, Chacón-Patiño, Orrego-Ruiz, Blanco-Tirado, & Combariza, 2016; Griffiths, Campo, Connor, & Barrow, 2014; Palacio Lozano, Orrego-Ruiz, Cabanzo Hernández, Guerrero, & Mejía-Ospino, 2017) Esto, debido que estos compuestos tienen bajos potenciales de ionización inherentes a los sistemas de anillos altamente conjugados lo que aumenta su eficiencia de fotoionización (Kekalainen et al., 2013). APPI ha mostrado igualmente una ionización eficiente de componentes nitrogenados tipo pirrólicos por medio de un catión radical, $[M]^+$, y compuestos nitrogenados tipo piridínicos por la adición de un protón $[M+H]^+$ (Purcell, Rodgers, Hendrickson, & Marshall, 2007). También puede ionizar componentes heterocíclicas poliaromáticas que contienen oxígeno, ácidos carboxílicos, entre otros. Comparada con ESI e ionización química a presión atmosférica (APCI), APPI ioniza el más amplio rango de compuestos con una menor supresión de iones (Katarina, Huba, & Gardinali, 2016).

- Ionización por Electrospray (ESI)

En ESI, se inyecta una muestra diluida (en un solvente polar volátil a menos de mM) a través de un capilar a muy baja velocidad de flujo (0,1- 10 $\mu\text{L}/\text{min}$). Se aplica un alto voltaje, de 2- 5 kV, a un capilar, este voltaje puede ser positivo o negativo, dependiendo del tipo de analito escogido

para analizar. El voltaje aplicado proporciona el gradiente eléctrico requerido para producir la dispersión de la solución de muestra en un aerosol de pequeñas gotas altamente cargadas (Kearle & Verkerk, 2009).

Para una mejor nebulización de la muestra fluye un gas (N_2 seco) alrededor del capilar. Este flujo de gas también ayuda a dirigir los iones pulverizados que emergen del capilar hacia el espectrómetro de masas y a evaporar el solvente disminuyendo con esto el tamaño de las gotas cargadas. Las gotas que salen del capilar pueden estar aglomeradas con moléculas de solventes u otros aditivos por lo que se usa un segundo capilar caliente cuya temperatura puede ir desde 100-300 °C y que ayuda a desaglomerar o “limpiar” las gotas cargadas. La cámara donde se encuentra este capilar se encuentra a vacío parcial. Se realiza una segunda limpieza aplicando una diferencia de potencial eléctrico entre la salida del capilar y el skimmer que lleva a una segunda cámara encontrada a alto vacío donde se ubica el sistema de análisis y detección de las masas, ver Figura 11.

Hay tres procesos principales en ESI: la producción de gotas cargadas del electrolito disuelto en un solvente; disminución del tamaño de las gotas por evaporación del solvente y desintegraciones repetidas de las gotas (fisiones), dejando finalmente gotas muy pequeñas y altamente cargadas capaces de producir iones en fase gaseosa.

Como se muestra en la Figura 11, se aplica un voltaje V_c de 2-3 kV al capilar metálico, que normalmente tiene un diámetro interno de 0,1 mm y externo de 0,2 mm, y que se encuentra localizado entre 1- 3 cm de un contra electrodo plano y largo. En ESI-MS este contra electrodo tiene un orificio que permite el paso de la muestra hacia el espectrómetro de masas. Ya que la punta del capilar es muy estrecha, el campo eléctrico en la punta del capilar es muy alto ($E \approx 10^6$ V/m). El campo eléctrico es inversamente proporcional al radio del capilar, pero decrece muy

lentamente con la separación entre el capilar y el electrodo. Normalmente la solución usada en ESI-MS consiste en un solvente dipolar en el que se agregan algunos electrolitos que son solubles en él. La concentración de electrolito requeridos para la operación de ES varía en rangos de 10^{-5} – 10^{-3} M.

El campo E aplicado penetrará parcialmente el líquido en la punta del capilar. Cuando el sistema experimental se encuentre en modo de detección de iones positivos (capilar con potencial positivo), algunos iones positivos en el líquido puedan ubicarse en la superficie libre del líquido y los iones negativos alejarse de esta hasta que el campo eléctrico impuesto en el líquido es esencialmente contrarrestado por la redistribución de carga. La acumulación de carga sobre la superficie libre del líquido hace que aparezcan esfuerzos eléctricos superficiales, que se compensan con la viscosidad y la tensión superficial del líquido. La superficie del menisco se deforma para que la tensión superficial compense los esfuerzos eléctricos generados en la superficie libre del líquido. La deformación tiene el aspecto de un cono llamado cono de Taylor, ver Figura 11. Cuando el campo eléctrico aplicado es lo suficientemente fuerte, el cono se desestabiliza y emite un chorro muy fino con un diámetro de unos pocos micrómetros, cuya superficie contiene una alta cantidad de iones positivos. A cierta distancia, el chorro también se desestabiliza y forma gotas cargadas más pequeñas (Kearle & Verkerk, 2009).

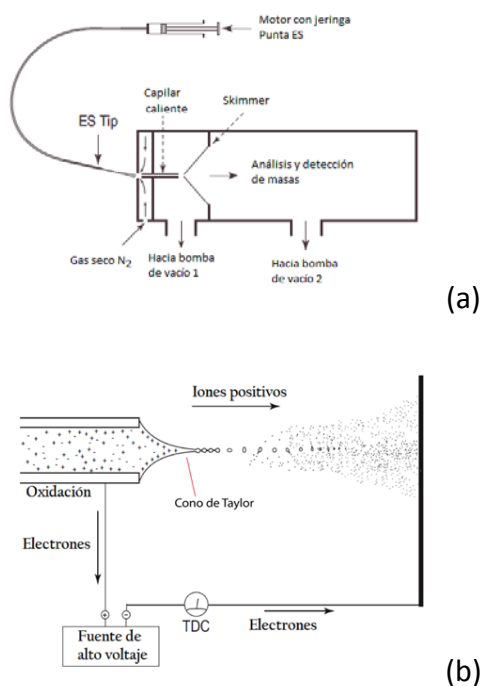


Figura 11. (a) Fuente de ionización por electrospray e interface hacia el espectrómetro de masas (b) Producción de las gotas cargadas en ESI. Fuente: Kobarle, 2009 (Kobarle & Verkerk, 2009).

Una variación de la fuente electrospray comúnmente utilizada en el análisis de péptidos y proteínas, es la fuente nano-electrospray (nESI) (El-Faramawy, Siu, & Thomson, 2005) (ver Figura 12). Esta fuente de ionización está regida por los mismos procesos de producción de gotas, disminución del tamaño de gotas a través de múltiples fisiones y desorción del analito cargado descrito anteriormente. La diferencia entre ambas técnicas es el método de producción de las gotas. En nESI, unos pocos microlitros de la muestra son depositados en un tubo de vidrio con un diámetro del orden de $1\mu\text{m}$ y es atomizado de la punta de la aguja al aplicar un voltaje a la solución. La velocidad de flujo de estas fuentes es de unos cuantos nL/min, valor que es controlado por el diámetro de la punta de la aguja y el voltaje aplicado. Se atribuye la alta eficiencia de producción

de iones de esta técnica a la reducción del tamaño de las gotas producidas, lo que permite que el analito sea desolvatado más eficientemente. (M Karas, Bahr, & Dülcks, 2000) Debido a las bajas velocidades de flujo usadas, no se requiere un gas nebulizador adicional para formar el spray. En nESI es común usar capilares de vidrio Boro-silicate glass/metal/silica, los cuales son estirados por ambos extremos usando un P-97 Flaming/Brown Micropipette Puller, que por medio de temperaturas genera puntas como las mostradas en el esquema de la Figura 12. Las puntas del emisor nESI se recubren con un material conductor (por ejemplo, oro), o se unen a un cable conductor interno, para proporcionar contacto eléctrico con las soluciones de analito y completar el "circuito" de ESI.

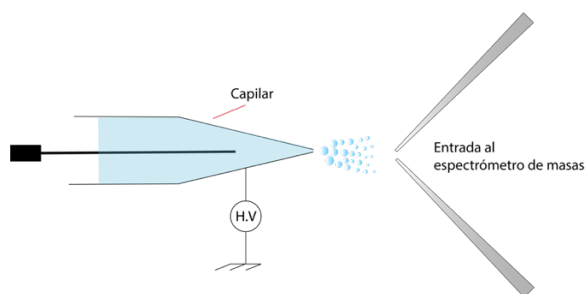


Figura 12. Esquema de una fuente nano-ESI, a diferencia del ESI estándar. Adaptado de Hiraoka et. al. (Mandal et al., 2012)

La ionización por electrospray (o nESI) de un analito neutro normalmente es llevada a cabo por la adición o pérdida de un protón. ESI no ioniza eficientemente especies que no contienen átomos o grupos con un momento dipolar permanente (no-polares, por ejemplo hidrocarburos) o aquellos a los que no se puede inducir un momento dipolar por una carga cercana (Zhan & Fenn, 2000). Debido a esto, esta fuente es utilizada para la ionización de las especies más polares del crudo. (E. Bae, Na, Chung, Kim, & Kim, 2010; Freitas et al., 2013; Headley, Peru, Barrow, & Derrick, 2007; L. Zhang et al., 2013). Los compuestos nitrogenados tipo piridina son ionizados por ESI en modo de iones positivos y los compuestos con nitrógeno tipo pirrólico, y ácidos

carboxílicos son una de las especies comúnmente ionizadas por electrospray en modo de iones negativos (Katarina et al., 2016; Purcell et al., 2007).

Analizador

El análisis de los iones en un equipo FT-ICR MS se lleva a cabo en la celda de resonancia ion ciclotrón, ICR, la cual tiene tres funciones principales: confinamiento de iones bajo la acción de un campo magnético uniforme y un potencial eléctrico de atrapamiento (de corriente continua d.c.); excitación iónica y/o eyección de iones por la acción de un campo alternante (campo r.f) y la detección de la carga imagen de un movimiento coherente ion-ciclotrón.

En un espectrómetro de masas el sistema de análisis (y corazón del equipo) es el encargado de separar los iones con diferente relación m/z . En particular un FT-ICR MS cuenta con una celda de resonancia ion ciclotrón (ICR), la cual puede tener una gran variedad de configuraciones (ver Figura 13). Las primeras celdas FT-ICR MS fueron basadas en la configuración cúbica (Figura 13 (a)), las cuales contaban con dos electrodos de excitación (E), dos de detección (D) y dos de atrapamiento (T) (ver Figura 13), todas con el mismo tamaño. Sin embargo, las celdas cúbicas tienen baja capacidad iónica y no fueron optimizadas para los equipos con magnetos superconductores comúnmente utilizados actualmente.

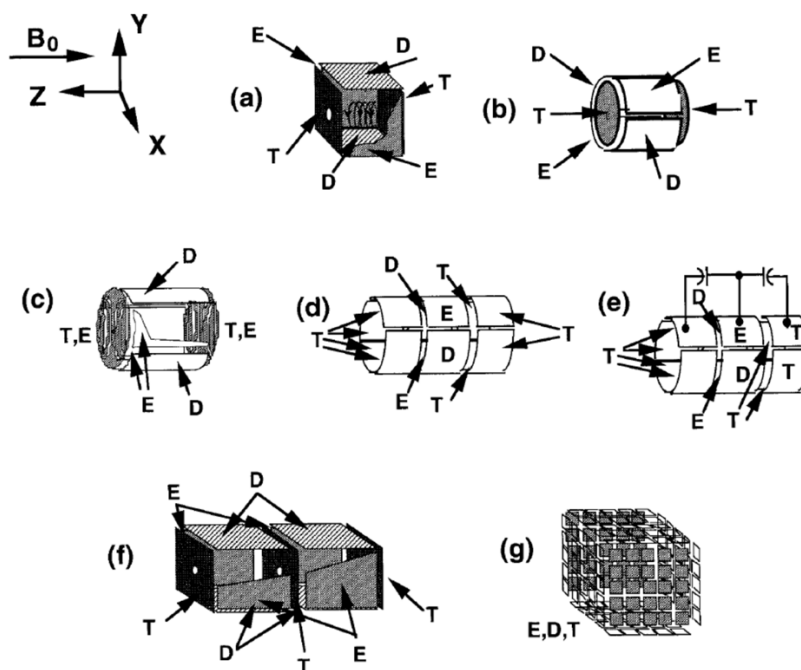


Figura 13. Ejemplos de distintas configuraciones de celdas que han sido utilizadas en FT-ICR MS, incluyendo celdas (a) cúbicas, (b) cilíndricas (c) infinity cell (d) celda cilíndrica abierta (e) celda cilíndrica acoplada con capacitores (f) celda cúbica dual y (g) celda “matrix shimmed”. Reproducida de Marshall et. al. (A. G. Marshall, Hendrickson, & Jackson, 1998)

Las celdas cúbicas fueron reemplazadas por celdas ICR cilíndricas, las cuales cuentan con placas de excitación y detección del tamaño de un cuarto de circunferencia, con electrodos de atrapamiento circulares (en el caso de celdas cilíndricas cerradas) o placas de atrapamiento cilíndricas (en las celdas cilíndricas abiertas). La celda conocida como “infinity cell” es la celda utilizada en los equipos Bruker Daltonics y tiene una medida de 6 cm de diámetro por 6 cm de longitud (ver Figura 14). Esta celda fue introducida por Caravatti et. al. (Caravatti & Allemann, 1991) en 1991, es una celda cilíndrica cerrada con placas de atrapamiento en una configuración especial que consiste en 11 segmentos que son posicionados y diseñados para imitar una trampa iónica infinitamente larga y por tanto este diseño minimiza o elimina, la pérdida axial de iones observada en las celdas abiertas, lo que se traduce en una mayor sensibilidad.

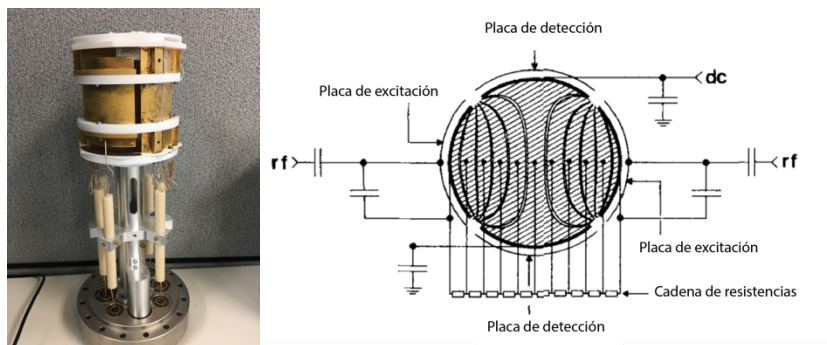


Figura 14. Izquierda: foto de una celda infinity manufacturada por Bruker Daltonics, derecha: detalle de la placa de atrapamiento. Fuente: Caravatti 1991 (Caravatti & Allemann, 1991).

- Celda ICR

El rango típico de frecuencias detectadas en una celda ICR es de varios kilo Hertz a mega Hertz, lo que corresponde a iones con relación masa a carga de $10 \leq m/z \leq 10^5 u$, por lo que la longitud de onda típica $c/\nu_c \approx 30m$ (para $m/z \approx 10$ en un campo magnético de 7 T (Guan & Marshall, 1995)) es mucho más grande que las dimensiones de la trampa. Entonces, el potencial espacial está bien descrito por la ecuación de Laplace. Por otro lado, los movimientos de los iones de interés, $m/z > 20$, no están afectados por efectos relativísticos y un tratamiento mecano-cuántico es injustificado para aplicaciones químicas debido a que un quantum de energía, $h\nu$, es menor a 10^{-7} eV para iones con $m/z > 10$ (Guan & Marshall, 1995). Los desarrollos que se mostrarán a continuación pueden ser encontrados en el artículo de Guan et. al. de 1995 (Guan & Marshall, 1995).

Un campo homogéneo estático axial $\mathbf{B} = -B\mathbf{k}$, como el que se muestra en la Figura 15, fuerza a los iones a moverse en el plano perpendicular al campo magnético (xy). No obstante, los iones son libres de moverse en ambas direcciones paralelas al campo magnético. Con el objetivo de restringir el movimiento de los iones a lo largo de la dirección del campo magnético, se aplica un potencial eléctrico en la dirección axial.

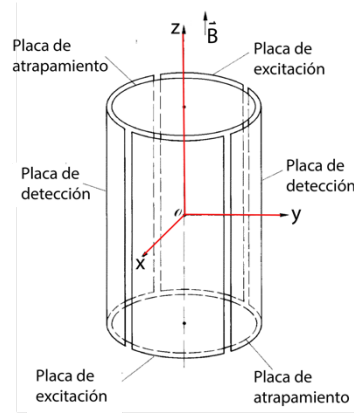


Figura 15. Celda cilíndrica para la detección de iones. Se detallan los ejes de coordenadas cartesianas del sistema.
Fuente: adaptado de Kofel et. al. 1986 (Kofel, Allemann, Kellerhals, & Wanczek, 1986).

El campo eléctrico potencial dentro de la celda ($\phi(x, y, z)$) debe satisfacer la ecuación de Laplace:

$$\nabla^2 \phi(x, y, z) = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \times \phi(x, y, z) = 0 \quad \text{Ecuación 3}$$

sujeta a las condiciones de frontera definidas por la geometría de la celda ICR.

Un potencial de atrapamiento ideal simple axial para restringir los iones en una dimensión corresponde al movimiento axial parabólico, también conocido como oscilador armónico:

$$\phi_z = \alpha z^2 + \chi \quad \text{Ecuación 4}$$

donde α y χ son constantes. Sin embargo, la ecuación anterior no cumple con la ecuación de Laplace (Ecuación 4). Debido a esto, es necesario aplicar un potencial con componentes en la dirección x y y . Se aplica entonces un potencial con simetría cilíndrica adicionando el segundo término al potencial de atrapamiento total (ϕ_T):

$$\phi_T(x, y, z) = \alpha z^2 + \beta(x^2 + y^2) + \chi \quad \text{Ecuación 5}$$

Al reemplazar la Ecuación 5 en la ecuación de Laplace se encuentra que $\beta = -\alpha/2$. Así, el potencial total aplicado se puede expresar como:

$$\phi_T(x, y, z) = \alpha \left(z^2 - \left(\frac{x^2 + y^2}{2} \right) \right) + \chi \quad \text{Ecuación 6}$$

donde α es una constante determinada por los voltajes aplicados a los electrodos y χ está determinada por el punto de referencia del potencial. La Figura 16 muestra las proyecciones isopotenciales axial (z^2) y azimutal ($-(x^2 + y^2)/2$) (Guan & Marshall, 1995).

Entonces, un campo electrostático de atrapamiento con una componente paralela al campo magnético (para confinar a los iones en la dirección z) debe, por la ecuación de Laplace, tener también las componentes (x, y) . Esto trae como consecuencia dos movimientos naturales: el movimiento de atrapamiento y el movimiento magnetrónico como se mostrará más adelante. Se dice entonces que el movimiento ion-ciclotrón es perturbado (A. G. Marshall & Schweikhard, 1992).

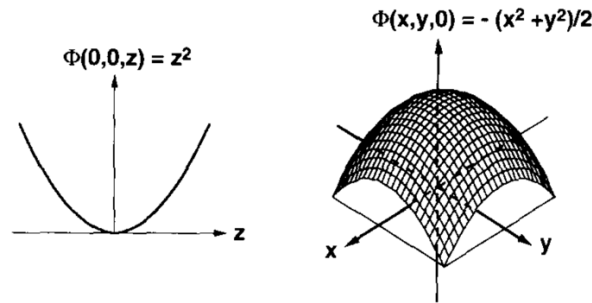


Figura 16. Izquierda: potencial axial, correspondiente a un movimiento parabólico. Derecha: potencial perpendicular al campo magnético (azimutal). Fuente: Guan 1995 (Guan & Marshall, 1995).

El potencial de la Ecuación 6 debe ser definido teniendo en cuenta las longitudes finitas de la celda. Suponga por ejemplo una celda cúbica con longitud a por cada cara. En este caso las condiciones de frontera del potencial vienen dados por:

$$x = \pm a/2, \quad y = \pm a/2, \quad z = \pm a/2 \quad \text{Ecuación 7}$$

Entonces, bajo estas condiciones de frontera, el potencial proyectado en la celda se puede escribir como:

$$\phi_T(x, y, z)_{x=a/2} = \alpha \left(z^2 - \frac{y^2}{2} \right) - \frac{\alpha a^2}{8} + \chi$$

$$\phi_T(x, y, z)_{z=a/2} = -\alpha \left(\frac{x^2 + y^2}{2} \right) - \frac{\alpha a^2}{4} + \chi \quad \text{Ecuación 8}$$

En la Figura 17, se muestran los contornos equipotenciales en un lado de la celda $z = a/2$ y $x = -a/2$.

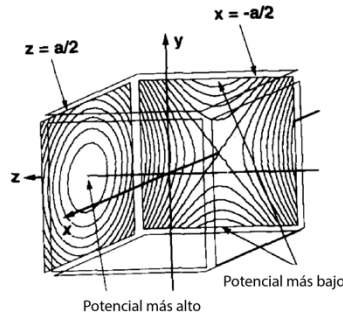


Figura 17. Isopotenciales de un campo electrostático cuadrupolar tri-dimensional debido al atrapamiento de los iones en un espacio finito. Fuente Guan et. al 1995 (Guan & Marshall, 1995).

El tratamiento anterior puede ser descrito para una celda cilíndrica, en este caso, la ecuación de Laplace debe ser reescrita en coordenadas cilíndricas. Los detalles se pueden encontrar en el trabajo de Kofel et. al (Kofel et al., 1986) y Guan et. al.(Guan & Marshall, 1995). Las isopotenciales electrostáticas de atrapamiento en el plano $y=0$ de una celda cilíndrica se ilustran en la Figura 18 (derecha). Igualmente, las líneas equipotenciales de una sección transversal de un cilindro infinitamente largo se pueden ver a la izquierda de esta figura.

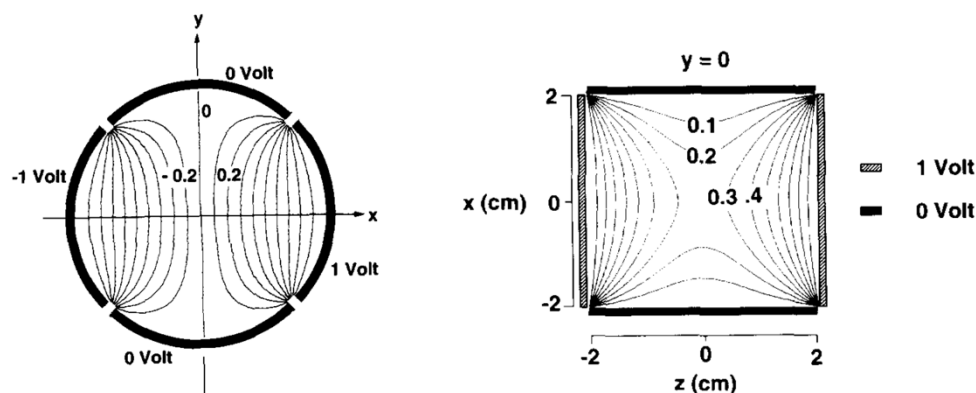


Figura 18. Izquierda, contornos isotenciales de un potencial de excitación dipolar. Derecha: contornos isotenciales de un potencial electrostático de atrapamiento cuadrupolar en una celda ICR. Fuente: Guan et. al. (Guan & Marshall, 1995).

El truncamiento de la longitud de la celda lleva a distorsiones del potencial de atrapamiento y excitación deseados. Esta distorsión puede ser reducida utilizando diferentes estrategias. Entre estas, Caravatti y Alleman en 1991 (Caravatti & Allemann, 1991) desarrollaron el concepto de la celda “*infinity*”, en el cual se reemplazan las placas de atrapamiento estándar por otras que, durante el proceso de excitación, exhiben las líneas equipotenciales-r.f. ilustradas en la Figura 18. Con esto, la celda se comporta, con respecto al campo de excitación r.f. como una celda infinitamente larga. Vista desde dentro de la celda, las dos placas de atrapamiento actúan como espejos r.f. y da a los iones la “ilusión” de una celda infinitamente larga. Para lograr esto, Caravatti y Alleman dividieron las placas de atrapamiento en una serie de segmentos, ver Figura 14, con contornos en la forma de las líneas equipotenciales mostrados en la Figura 18.

Entonces, con el advenimiento de diferentes desarrollos en la técnica FT-ICR MS, el desempeño de la celda se ve limitada, no por la homogeneidad del campo magnético, sino por la forma del potencial electrostático tanto el d.c. aplicado en las placas de atrapamiento, como el r.f. necesario para excitación y por tanto detección de los iones. Debido a la introducción (necesaria)

de los componentes del potencial eléctrico de atrapamiento en la dirección xy , se producen movimientos iónicos no deseados de los iones en la celda tal y como se discutirá a continuación.

- Movimiento iónico

El espectrómetro de masas FT-ICR MS desarrollado por primera vez por Comisarow y Marshall en 1974 (Comisarow & Marshall, 1974a, 1974b), separa los iones del analito basado en las frecuencias ciclotrónicas experimentadas por los iones de diferente m/z bajo el efecto de un campo magnético uniforme.

Como se discutió previamente, el movimiento de los iones en los analizadores de los FT-ICR MS está gobernado por campos magnéticos y eléctricos. Así, la fuerza que actúa sobre un ion de carga q , a una velocidad v , se debe a su interacción con campos eléctricos E y el campo magnético B (Ecuación 3). Las celdas ICR, se encuentran embebidas en el centro de un campo magnético homogéneo, uniforme y unidimensional, de manera que B es una constante en el volumen donde se encuentra ubicada la celda (centro) y adicionalmente, es constante con el tiempo. Actualmente, los instrumentos comerciales disponibles tienen imanes superconductores de intensidad de campo de 3 a 21 T.

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad \text{Ecuación 9}$$

El campo eléctrico al que están sometidos los iones se debe a potenciales de radio frecuencia (r.f.) y componentes de corriente directa (d.c.). Igualmente, aunque en una menor proporción, el campo eléctrico se puede ver afectado por los mismos iones atrapados dentro de la celda, efecto que cobra importancia a altas densidades iónicas. A continuación, se describirá en más detalle la celda ICR el movimiento iónico debido a los campos eléctricos y magnéticos aplicados en esta.

El campo magnético actúa sobre la componente del ion que es perpendicular al campo magnético y, en consecuencia, los iones experimentan una fuerza que es perpendicular tanto a la dirección de su velocidad como a la del campo magnético. Esta fuerza, llamada fuerza de Lorentz (Ecuación 10), causa que el ion se mueva en una órbita circular que es perpendicular al campo magnético, tal como se muestra en la Figura 19(a).

$$F_l = m \cdot a = qvB \quad \text{Ecuación 10}$$

La aceleración angular de los iones como una función de la velocidad en el plano xy se puede escribir como:

$$a = \frac{v_{xy}^2}{r} \quad \text{Ecuación 11}$$

donde v_{xy} es la velocidad del ion en el plano xy. Entonces, la frecuencia angular ciclotrónica, ω , de un ion de masa m , está dada por:

$$\omega = \frac{v_{xy}}{r} = \frac{qB}{m} \quad \text{Ecuación 12}$$

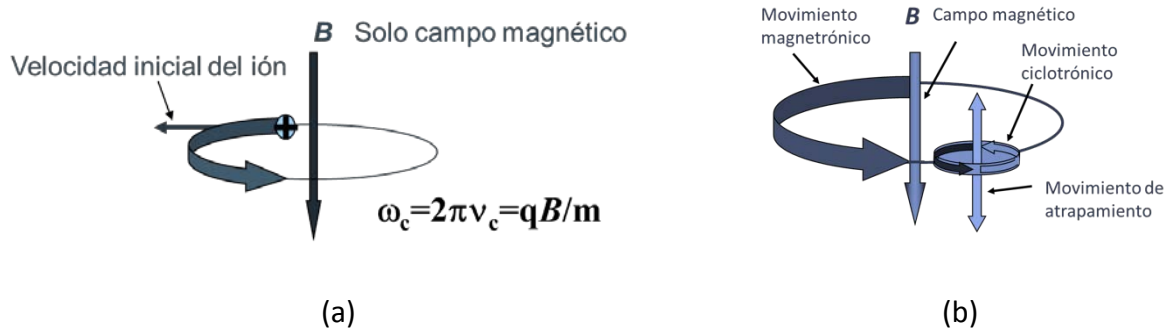


Figura 19. (a) Movimiento ion-ciclotrón. (b) movimiento ciclotrónico, de atrapamiento y magnetrónico. Fuente: Qi, 2014 (Qi & O'Connor, 2014).

La Ecuación 12, muestra que la frecuencia de los iones orbitando en el campo magnético con una frecuencia única está determinada por la relación m/q y la magnitud del campo magnético. Es decir, la frecuencia es inversamente proporcional a la relación m/q . De esta manera, al medir

la frecuencia ciclotrónica, m/q puede ser calculada (Cooper, 2010). Es importante notar de la Ecuación 12 que la frecuencia ciclotrónica es independiente de la velocidad del ion y por tanto de su energía cinética. Esta insensibilidad de la frecuencia ciclotrónica con la energía cinética es una de las principales razones por las que el FT-ICR logra ultra-altas resoluciones (Amster, 1996). Así, la Ecuación 1.12 describe la frecuencia del *movimiento ciclotrónico* de los iones en una celda ICR.

En la configuración descrita previamente, los iones no tienen ninguna restricción de su movimiento a lo largo del eje paralelo al campo magnético. Los primeros espectrómetros ICR usaban una celda de deriva que detectaba el haz de iones a medida que pasaban por la región de detección. Bajo estas condiciones, el tiempo de residencia de los iones dentro de la región de análisis era del orden de milisegundos (Amster, 1996). En 1970, McIver introdujo la celda cúbica de atrapamiento, en esta, dos placas son montadas perpendiculares al campo magnético para crear un pozo de potencial que atrapa los iones dentro de la celda cúbica (ver Figura 13). Entonces, un pequeño voltaje positivo es aplicado entre las placas para almacenar los iones positivos, y un voltaje negativo es aplicado para atrapar los iones negativos.

El campo eléctrico aplicado es un campo axial cuadrupolar tridimensional de corriente directa. Al aplicar este campo eléctrico, se observan dos tipos adicionales de movimiento de los iones. Como se observa en la Figura 19(b), los iones se mueven hacia adelante y hacia atrás paralelos al campo magnético, dicha oscilación de atrapamiento depende del tamaño y forma de la celda y es comúnmente llamado *movimiento de atrapamiento*.

El tercer movimiento fundamental de los iones es llamado *movimiento magnetrónico* y también se debe a la combinación del campo eléctrico y magnético. Para explicar este movimiento, considere el potencial de atrapamiento de la Figura 20. Para dibujar este potencial Amster propuso

un sistema de coordenadas rectangular cuyo origen es el centro del analizador y el eje z es paralelo al campo magnético (Amster, 1996), así, el campo magnético restringe el movimiento de los iones en el plano XY y el potencial de atrapamiento evita que los iones escapen de la celda a lo largo del eje-z. Como se observa en la Figura 20, el potencial tiene una magnitud máxima en el centro de la celda y el potencial en el centro de la celda es diferente de cero (1/3 del potencial de atrapamiento). Por la forma del potencial este actúa como una fuerza radial repulsiva de manera que expulsa a los iones del centro de la celda mientras que el campo magnético previene que los iones sean acelerados hacia las paredes del analizador. El campo eléctrico y magnético combinado produce el movimiento magnetrónico, una precesión del centro del movimiento ciclotrónico de un ion alrededor del centro de la celda (ver Figura 19).

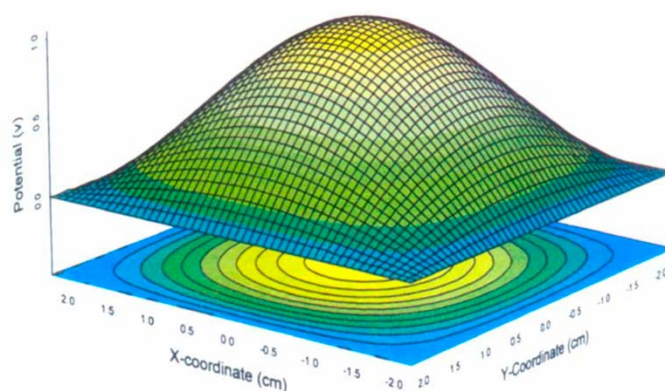


Figura 20. Gráfico del potencial debido al voltaje de atrapamiento aplicado a una celda cúbica. El campo magnético es perpendicular a este potencial. Fuente: Amster, 1996 (Amster, 1996).

La Figura 21, muestra en más detalle el movimiento magnetrónico y ciclotrónico de un ion dentro de una celda cúbica correspondiente a un ion de relación $m/q = 500$ con una energía cinética de 2 eV en el plano XY de una celda cúbica con un potencial de atrapamiento de 3V embedida en un campo magnético de 1T. En este gráfico, la relación de la magnitud de ambos movimientos fue exagerado para una mayor claridad. En las condiciones de operación normales, cuando los iones

son detectados, el radio del movimiento ciclotrónico es mucho más grande que el del componente magnetrónico. Como se observa en esta figura, el movimiento magnetrónico causa un desplazamiento de los iones del centro de la celda hacia uno de los contornos externos de las líneas equipotenciales producidas por el campo eléctrico de atrapamiento. El radio magnetrónico de un ion está determinado por su desplazamiento inicial del eje principal en la celda. Para obtener una mejor resolución, el radio magnetrónico debe ser minimizado. Así, el movimiento magnetrónico es una consecuencia de la curvatura del potencial eléctrico de atrapamiento debido a la longitud finita de los electrodos de la celda.

Desde el punto de vista teórico, el componente radial del potencial de atrapamiento produce una fuerza eléctrica hacia afuera sobre el ion, es decir, produciendo el movimiento magnetrónico. La fuerza radial que experimentan los iones en la celda ICR debido al voltaje de atrapamiento viene dada por la siguiente ecuación:

$$F_R = \frac{qV_{trap}\alpha}{a^2} r \quad \text{Ecuación 13}$$

donde, a es la distancia entre los electrodos, α es una constante determinada por la geometría de la celda, V_{trap} es el voltaje de atrapamiento y r es el radio.

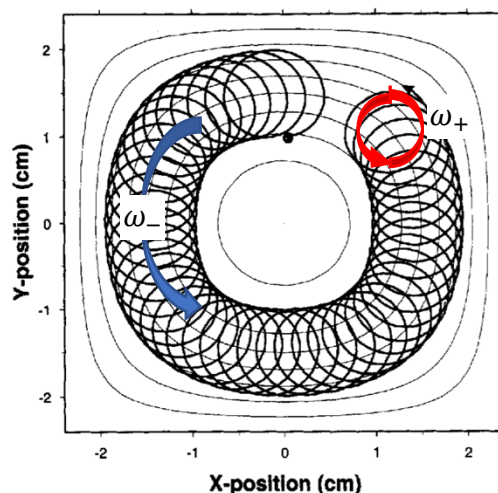


Figura 21. En esta gráfica se muestra el movimiento ciclotrónico y magnetrónico para un ion de 500 Da. Fuente: Amster 1996 (Amster, 1996).

Este campo eléctrico radial actúa en la dirección opuesta a la fuerza de Lorentz, de manera que la fuerza total sobre el ion viene dada por:

$$F = m\omega^2 r = qB\omega r - \frac{qV_{trap}\alpha}{a^2} r \quad \text{Ecuación 14}$$

entonces:

$$\omega^2 - \frac{qB_0\omega}{m} + \frac{qV_{trap}\alpha}{ma^2} = 0 \quad \text{Ecuación 15}$$

De acuerdo con la Ecuación 15, la frecuencia de los iones es independiente de r , es decir, es independiente de la posición inicial de los iones. Resolviendo la Ecuación 15 se obtiene que la frecuencia medida de los iones es:

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_c}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\omega_c}{2}\right)^2 - \frac{\omega_z^2}{2}} \quad \text{Ecuación 16}$$

donde ω_c , es la frecuencia ciclotrónica ($\omega_c = qB/m$) y ω_z , es la frecuencia de oscilación de atrapamiento, definida como $\omega_z = \sqrt{2qV_{trap}\alpha/ma^2}$. La solución ω_+ es la *frecuencia ciclotrónica reducida* y ω_- es conocida como la *frecuencia magnetrónica*. Si la frecuencia $\omega_+ \approx \omega_c$, entonces la frecuencia magnetrónica se puede escribir como:

$$\omega_- = \frac{\omega_z^2}{2\omega_+} \approx \frac{\omega_z^2}{2\omega_c} = \frac{V_{trap}\alpha}{a^2 B} \quad \text{Ecuación 17}$$

La frecuencia magnetrónica es entonces función de la magnitud del potencial de atrapamiento, la magnitud del campo magnético, la distancia entre las placas y la geometría de la celda y es independiente de la relación masa a carga. Aunque la frecuencia ion ciclotrón es invariante con la posición inicial del ion en un potencial cuadrupolar perfecto, la Ecuación 17 muestra que la frecuencia orbital ICR varía con el voltaje del potencial. Pese a los efectos adversos del potencial

de atrapamiento, éste es necesario para asegurar el almacenamiento de los iones por periodos de tiempo más largos.

Excitación y detección en una celda icr

El objetivo de FT-ICR MS es medir la frecuencia ciclotrónica al detectar la corriente imagen como un paquete de iones que pasan por una placa de detección y con esto calcular la relación masa-carga. Esto no se puede lograr atrapando los iones con el voltaje de atrapamiento descrito anteriormente debido a dos razones: primero, los iones no se encuentran necesariamente en fase entre ellos. Cuando llegan a la celda, el ion puede empezar su movimiento ciclotrónico en cualquier punto del camino ciclotrónico. La corriente imagen neta de dos iones fuera de fase por 180° es cero. Segundo, el radio ciclotrónico debe ser lo suficientemente grande para permitir la detección (Cooper, 2010).

Para lograr la detección, se aplica un potencial de radio frecuencias, r.f. (ver Figura 22(a)), a las placas de excitación con el fin de incrementar el radio ciclotrónico de los iones. Cuando la frecuencia de excitación r.f. iguala la frecuencia ciclotrónica de un ion (o un conjunto de iones) de relación m/q determinada, el ion absorbe la energía del campo eléctrico incrementando su energía cinética y por tanto su radio ciclotrónico, de manera que los iones alcanzan diámetros de 2-5 cm, dependiendo de la amplitud de excitación, parámetros geométricos de la celda, y el tiempo de excitación (Qi & O'Connor, 2014). El método comúnmente empleado para la excitación de los iones comprende la aplicación un barrido de frecuencias paso a paso o escalonado (“frequency sweep”) con un rango de frecuencias que abarcan el rango de masas de los iones de interés y con una amplitud que es usualmente constante (Figura 22 (b)) (Nathan K. Kaiser, McKenna, Savory,

Hendrickson, & Marshall, 2013; Qi & O'Connor, 2014). Durante el periodo de esta excitación, todos los iones que se encuentran fuera de resonancia con el potencial RF no absorben energía y permanecen en el centro de la celda ICR, mientras que los iones a una determinada relación m/z resonantes con la frecuencia de excitación son llevados en una espiral de manera coherente hacia un radio mayor. Después de la excitación, un segundo par de electrodos es usado para detectar la corriente imagen a medida que las nubes de iones giran alrededor de la celda. Los iones de la misma m/z y excitados coherentemente se mueven como paquetes de iones. Cada paquete de iones de diferente m/z , tiene una frecuencia de resonancia que genera una corriente imagen a medida que pasan cerca de las placas de detección, es decir, cada potencial inducido es registrado como una función del tiempo. Cada señal FT-ICR, es decir, la diferencia de potencial inducida entre las dos placas de detección es directamente proporcional al número de iones con una misma relación m/z y a su radio de órbita ciclotrónica (a. G. Marshall & Grosshans, 1991).

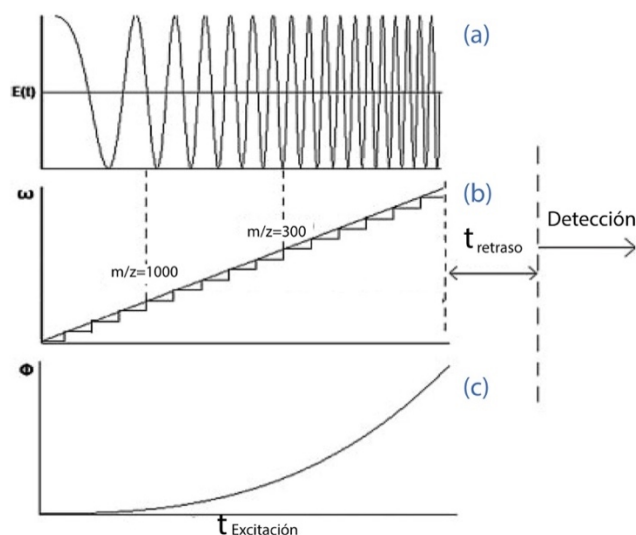


Figura 22. (a) perfil en el dominio del tiempo del potencial de radiofrecuencias de un barrido de frecuencias paso a paso (frequency sweep). (b) frecuencia de barrido linealmente polarizado (línea superior) o escalonado (línea inferior) (c) acumulación de fase cuadrática con el tiempo de excitación. Fuente: Qi, 2014 (Qi & O'Connor, 2014).

La señal registrada corresponde a una suma de N ondas sinusoidales con diferentes frecuencias en el dominio del tiempo, y la intensidad de la señal es amortiguada con el tiempo. Un modelo aproximado de la señal obtenida en función del tiempo se puede escribir como:

$$F(t) = \sum_{n=1}^N K_n \cdot e^{(-t/\tau_n)} \cdot \cos(\omega_n t + \varphi_0), \quad 0 < t < T \quad \text{Ecuación 18}$$

donde N es el número de ondas sinusoidales de diferentes frecuencias, K es un factor de escala proporcional al número de iones, T es el tiempo de adquisición de la señal, φ_0 es el corrimiento de fase inicial cuando los iones son transferidos a la celda ICR, τ_n es un factor que considera la amortiguación de la señal iónica principalmente causadas por colisiones con otros iones y partículas de gas. En esta ecuación, ω_n es la frecuencia ciclotrónica reducida ($\omega_+ = \omega_c - \omega_-$).

En la Figura 23, se observa un ejemplo de la señal sinusoidal registrada en el dominio temporal. Como se mencionó previamente, esta señal está compuesta de sumas de ondas sinusoidales superpuestas de cada paquete de iones (conocida como “transcient”). Para convertir la señal obtenida en el dominio temporal a un espectro de frecuencias, se aplica una transformada de Fourier. Finalmente, una vez obtenido el espectro de frecuencias, se utiliza una ecuación de calibración que relaciona las frecuencias y m/z (Ecuación 19) lo que lleva al espectro de masas (intensidad de la señal versus m/z).

$$\frac{m}{z} = \frac{A}{f} + \frac{B}{f^2} \quad \text{Ecuación 19}$$

donde f es la frecuencia de resonancia ciclotrónica y A y B son constantes obtenidas al ajustar un conjunto de frecuencias de al menos dos iones con m/z conocidas. La Ecuación 19 es válida en el caso en que no se presenten interacciones Coulómbicas entre las nubes de iones.

Es común realizar la calibración utilizando mezclas estándar tales como Agilent Tunning Mix con masas en un rango de 322 a 2722 (iones positivos) y m/z de 301-2833 (iones negativos) o

clusters de NaTFA con iones que permiten la calibración de 244-3000 y de 248-2000 en modo de iones positivos y negativos respectivamente.

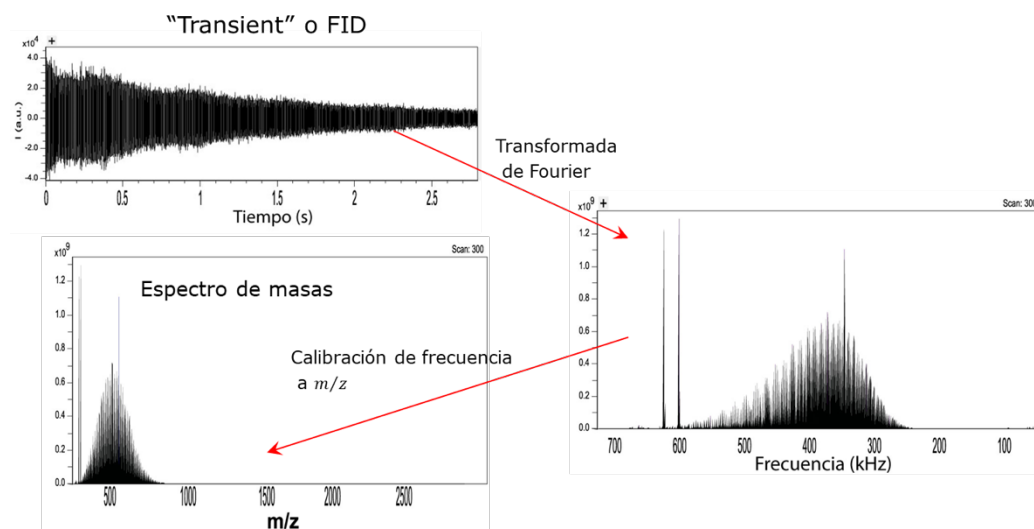


Figura 23. Señal FT-ICR MS (arriba) Corriente imagen detectada en dominio temporal. (centro) Señal obtenida en tras la aplicación de la transformada de Fourier. (abajo) Espectro de masas obtenido. Fuente: Autor.

Como se observa en la Figura 23 (arriba), la señal iónica de la transient se amortigua con el tiempo. Esta amortiguación se debe principalmente a colisiones y desfaseamiento de los iones (S. Kim et al., 2007). La caída de señal debido a la amortiguación por colisiones es resultado de las colisiones de los iones con el gas residual presente en la celda durante la detección. En este caso, el paquete de iones coherente pierde energía cinética a causa de las colisiones lo que trae en consecuencia radios ciclotrónicos más pequeños, los iones se ubican cada vez más lejos de las placas de detección y la señal decrece. Para evitar este tipo de efecto, la región donde está ubicada la celda ICR se encuentra a ultra-alto vacío.

Se dice que hay desfaseamiento cuando la nube de iones pierde coherencia y los iones de la misma m/z comienzan a distribuirse a diferentes ángulos de fase ciclotrónica en vez de permanecer como un paquete de iones coherentes. Los factores que contribuyen al desfaseamiento

de los iones son: densidad de la nube de iones, número total de cargas de la nube, velocidad de los iones, in-homogeneidades del campo magnético, efectos de la carga imagen, efectos de espacio-carga en el centro de la trampa y componentes asimétricos del potencial de atrapamiento (Nathan K. Kaiser & Bruce, 2007; Nathan Kenneth Kaiser, 2007).

Como se mostrará más adelante, en general hay dos restricciones opuestas que limitan el alto desempeño de los espectrómetros FT-ICR MS: la habilidad para atrapar suficientes iones con el fin de promover nubes iónicas estables durante la detección mientras se mantiene la población de los iones lo suficientemente pequeñas para evitar efectos de espacio-carga tales como coalescencia.

Precisión de masa y poder de resolución en FT-ICR MS

La determinación de la posición m/z de cada ion es uno de los parámetros más importantes en espectrometría de masas. La precisión de masa se define como la diferencia entre la masa teórica ($m_{teórica}$) del ion y su masa medida (m_{exp}) por el espectrómetro de masas:

$$Precisión\ de\ masa = \frac{m_{exp} - m_{teórica}}{m_{teórica}} \times 10^6 \quad \text{Ecuación 20}$$

La precisión de masa de la ecuación 1.20 está definida en partes por millón (ppm) (Qi & O'Connor, 2014). La precisión de masa es importante en la determinación de la composición iónica elemental de cada señal del espectro de masas. Los espectrómetros de masas FT-ICR pueden lograr precisiones de masa en sub-ppm o incluso en ppb (partes por billón). De manera que los iones pueden ser asignados a una composición molecular única. La precisión de la masa medida depende del poder de resolución y de la relación señal a ruido del espectro.

Como se mencionó anteriormente, la resolución en espectrometría de masas es una métrica de la habilidad de un espectrómetro de distinguir entre dos picos adyacentes. El poder de resolución está definido como:

$$R = \frac{m/z}{\Delta(m/z)_{FWHM}} \quad \text{Ecuación 21}$$

donde $\Delta(m/z)_{FWHM}$, es el ancho a la altura media del pico. En FT-ICR MS, $(m/z)/\Delta(m/z) = \omega_c/\Delta\omega_c = \nu/\Delta\nu$, donde ν es la frecuencia ciclotrónica en Hz. La resolución asumiendo el caso en el que no exista decaimiento de la transcient, se puede escribir como (Aizikov, 2010):

$$R = m/\Delta m = \nu/\Delta\nu = 1.2727 \times 10^7 \times \frac{zBT}{m} \quad \text{Ecuación 22}$$

donde T es la duración de la transcient y B es el campo magnético. Entonces, la Ecuación 22 indica que el poder de resolución depende de los parámetros experimentales, principalmente cabe resaltar que a mayor campo magnético y mayor longitud de la transcient, mayor poder de resolución. También se evidencia en la Ecuación 22 que R es inversamente proporcional a m/z , por lo que a mayores relaciones masa a carga menor es la resolución. También se puede decir que un poder de resolución mayor es necesario para resolver especies de mayor m/z .

1.3.3 Efectos desfavorables en la señal FT-ICR MS: interacciones ion-ion

Como se mostró previamente, la estabilidad de las frecuencias a lo largo del tiempo de adquisición es indispensable para la obtención de espectros con alta resolución y alta precisión de masa. Los dos factores que causan los efectos más desfavorables en estos parámetros son los efectos de espacio carga y la expansión del radio magnetrónico.

Los espectrómetros de masas FT-ICR, están usualmente limitadas por efectos de espacio-carga. Estos efectos provienen de la repulsión mutua entre nubes iónicas cargadas. De esta manera, cuando hay muchos iones en la celda, es necesario considerar los efectos dinámicos y estáticos de la repulsión ion-ion. Se pueden distinguir dos tipos de interacciones ion-ion: la interacción de iones de la misma relación m/z e interacciones de iones con diferente m/z (Eugene N. Nikolaev, Kostyukevich, & Vladimirov, 2013). El primer tipo de interacción causa la rotación de la nube de iones alrededor del eje de la nube paralelo a la dirección del campo magnético. La frecuencia de esta rotación depende de la densidad de la nube iónica y puede alcanzar hasta la mitad de la frecuencia ciclotrónica (Eugene N. Nikolaev et al., 2013). Esta interacción no influencia la rotación ciclotrónica, pero sí afecta la forma de la nube iónica. El segundo tipo de interacciones causa corrimientos de frecuencia, coalescencia e incluso la destrucción de la nube iónica. Esta interacción depende fuertemente de las diferencias de los radios ciclotrónicos de los iones con diferente m/z . Así, la coalescencia ocurre cuando dos nubes iónicas tienen grandes poblaciones de iones con m/z muy similares. (A. G. Marshall & Hendrickson, 2002) Otro fenómeno conocido debido a los fenómenos de espacio-carga es el de pérdida catastrófica de coherencia espontánea (SLCC por sus siglas en inglés, spontaneous loss of coherence catastrophe) . Este fenómeno se produce cuando la celda tiene un exceso de iones, y causa el colapso de la transcient en tiempos cortos durante la detección. Más detalles sobre estos fenómenos se desarrollarán a continuación.

Debe tener en cuenta que las investigaciones de coalescencia, condensación, estabilización y otros efectos de interacción ion-ion requiere el uso de softwares de simulación especializados. Actualmente, muchos de estos fenómenos (por ejemplo, la integración de la ecuación de movimiento) no pueden ser considerados teóricamente de manera precisa. (Eugene N. Nikolaev et al., 2013)

- Corrimientos de frecuencia

Las condiciones y parámetros instrumentales inevitablemente cambian de una medida a otra durante la adquisición de un espectro de masas. Esto se debe, por ejemplo, a ligeros cambios en el potencial de atrapamiento, estabilidad del campo magnético y variación de la población de iones (Qi & O'Connor, 2014). Esto trae en consecuencia errores de masa. Los principales factores que contribuyen a estos errores son los efectos de espacio carga. En general, la exactitud de la masa decrece significativamente a medida que la cantidad de iones atrapados en la celda aumentan. En casos extremos, el efecto de espacio carga puede ocasionar un colapso de la transient quien desaparece en un muy corto periodo de tiempo, fenómeno conocido como SLCC.

Para describir el efecto de los efectos de espacio carga en la frecuencia medida, primero consideremos el caso más simple: iones en un campo magnético. En este caso, la frecuencia del ion depende directamente del campo magnético y es inversamente proporcional a la relación m/q (Ecuación 1.12). Si la medida de la frecuencia se pudiera hacer en ausencia de cualquier otro campo, la precisión de la medida solo dependería de la precisión de medida del campo magnético (Easterling, Mize, & Amster, 1999). Sin embargo, como se discutió previamente, los iones deben ser atrapados por un potencial eléctrico en la zona de detección. Este potencial influencia el movimiento ciclotrónico y la frecuencia observada (Ecuación 16). Adicional al corrimiento de frecuencia debido al potencial de atrapamiento, el potencial eléctrico colectivo de los iones causa perturbaciones en el campo eléctrico de atrapamiento. McIver y colaboradores (Franci et al., 1983), desarrollaron la siguiente expresión que relaciona la frecuencia expandida en series de Taylor y la relación m/q cuando se consideran efectos de espacio carga:

$$\omega = \frac{qB}{m} - \frac{2\alpha V_{trap}}{a^2 B} - \frac{q\rho G_i}{\epsilon_0 B} \quad \text{Ecuación 23}$$

El primer término corresponde a la frecuencia ciclotrónica no perturbada, el segundo es el término que describe la frecuencia magnetrónica donde V_{trap} es la diferencia de potencial del voltaje de atrapamiento, α es un parámetro que depende de la geometría de la celda ICR, a es la separación entre las placas de detección y B es la magnitud del campo magnético. El último término expresa el corrimiento de la frecuencia debido a efectos de espacio carga, donde q es la carga elemental, ρ es la densidad iónica, G_i es la geometría de la nube iónica y ϵ_0 es la permitividad del espacio libre. Entonces, la Ecuación 23 predice un decrecimiento lineal en la frecuencia ciclotrónica que incrementa con el número de iones. Adicionalmente, la frecuencia depende no solo de la densidad iónica, sino también de su geometría. Los corrimientos de frecuencia traen como consecuencia “peak splitting” o división de los picos como resultado del desfasamiento de los paquetes iónicos individuales.

Otro factor que afecta la frecuencia observada de los iones se debe a la interacción entre el paquete de iones y su carga imagen (Gorshkov & Nikolaev, 1993; Xiang, Grosshans, & Marshall, 1993), la cual también depende de la densidad de iones (ρ). Este corrimiento en frecuencia se expresa como:

$$\Delta\omega = \frac{\rho}{4\pi^2 \epsilon_0 B (r_{trap}^2 - r_{ion}^2)} \quad \text{Ecuación 24}$$

donde r_{trap} y r_{ion} son los radios de la celda cilíndrica y el radio de movimiento de los iones respectivamente. Entonces, la frecuencia efectiva detectada, ω_{eff} , viene dada por:

$$\omega_{eff} = \omega_c - \omega_m - \frac{\rho}{4\pi^2 \epsilon_0 B (r_{trap}^2 - r_{ion}^2)} \quad \text{Ecuación 25}$$

donde ω_m es la frecuencia magnetrónica. Entonces, bajo efectos de espacio carga (alta densidad iónica ρ) el desfasamiento y la expansión decrece rápidamente la frecuencia efectiva.

- Coalescencia

Cuando dos nubes iónicas con pequeñas diferencias m/q rotan en sus órbitas ciclotrónicas, se puede llevar a cabo un movimiento colectivo de las dos nubes debido a la interacción Coulómbica, lo que conlleva a un entrelazamiento de fases cuando las velocidades de deriva $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ mutuas superan la diferencia de velocidades de ciclotrónicas de las nubes (Eugene N. Nikolaev, Kostyukevich, & Vladimirov, 2016). En este caso, el espectro de masa no contendrá dos picos correspondientes a la relación m/q de cada nube iónica, sino que se obtendrá una señal ubicada en el valor medio correspondiente a la m/q de las dos nubes de iones.

De acuerdo con el modelo predicho por Mitchell & Smith en 1995 (D. W. Mitchell & Smith, 1995), la coalescencia ocurre cuando:

$$\Delta\omega_c < \omega_d \quad \text{Ecuación 26}$$

donde $\Delta\omega_c$ es la diferencia de la velocidad ciclotrónica entre los iones y ω_d es la velocidad de deriva, que puede ser calculada a partir de la siguiente ecuación:

$$v_d = -\frac{[\mathbf{E} \times \mathbf{B}]}{B^2} = \frac{E}{B} \quad \text{Ecuación 27}$$

La frecuencia de deriva puede ser determinada como:

$$\omega_d = \frac{v_d}{\pi R_c} \quad \text{Ecuación 28}$$

donde R_c es el radio ciclotrónico.

Por otro lado, se debe considerar los efectos del campo eléctrico cuando las nubes interactúan entre sí. En este caso, Mitchell & Smith propusieron que este campo eléctrico viene dado por:

$$E = \frac{N_1 q_1 + N_2 q_2}{s_{eff}^2} = \frac{Nq}{s_{eff}^2} \quad \text{Ecuación 29}$$

Donde S_{eff} es la distancia efectiva de la separación entre las nubes y N es el límite de cargas al que ocurre la coalescencia. Entonces, combinando las ecuaciones 1.26-1.28 se tiene que:

$$\omega_d = \frac{Nq}{\pi R_c B S_{eff}^2} \quad \text{Ecuación 30}$$

Si las masas son muy cercanas entre sí, $m_1 \approx m_2 = m$, se tiene que:

$$\Delta\omega_c = \left(\frac{1}{m_1} - \frac{1}{m_2} \right) = \frac{qB\Delta m}{m} \quad \text{Ecuación 31}$$

por lo que la Ecuación 26 se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{qB\Delta m}{m^2} < \frac{Nq}{\pi R_c B S_{eff}^2} \quad \text{Ecuación 32}$$

De acuerdo con lo estimado por este modelo, la coalescencia ocurre cuando el número de iones en la celda es:

$$N > \text{const} \frac{R_c B^2 \Delta m}{m^2} \quad \text{Ecuación 33}$$

donde R_c es el radio ciclotrónico, B es la magnitud del campo magnético, m es la masa del ion, Δm es la diferencia entre las masas de los iones y const es una constante que depende de la forma de las nubes iónicas y puede ser calculada usando simulación computacional. Es decir, a mayor campo magnético y mayor diferencia de masa entre las nubes iónicas el umbral del número de iones al cual ocurre la coalescencia aumenta. Igualmente, este umbral depende cuadráticamente de la masa de los iones, a mayor masa, menor es el umbral para que ocurra la coalescencia. De acuerdo con un modelo más reciente desarrollado por Nikolaev (Boldin & Nikolaev, 2009), las condiciones de coalescencia no solo dependen de B , Δm , R_c y m , también dependen de la forma y el tamaño de las nubes iónicas interactuantes, lo que depende de la geometría de la celda y del número de iones en la trampa o celda ICR. Estos modelos teóricos solo contemplan dos nubes iónicas con igual cantidad de iones. Sin embargo, en un espectro de masas más complejo, como por ejemplo el de un crudo, puede haber decenas de miles de compuestos atrapados dentro de la

celda en el momento de la detección, por lo cual es posible que el límite de coalescencia difiera al predicho por la Ecuación 33.

Resultados experimentales y teóricos han demostrado que el tiempo necesario para que ocurra la coalescencia depende del número de iones en la celda, la amplitud del potencial de atrapamiento, el tamaño de la celda ICR y el radio de órbita de los iones (Amster, 1996; Nickolay V. Miluchihin, 1993; Qi, Barrow, et al., 2011). Por ejemplo, Amster J. muestra en su tutorial sobre espectrometría de masas FT-ICR que el voltaje de atrapamiento afecta considerablemente la distribución de picos de un oligómero de polietilén glicol (ver Figura 24). Se observa en este caso que a altos voltajes de atrapamiento los picos observados se ensanchan y emergen en un único pico principal, adicionalmente se observa un corrimiento hacia masas mayores a medida que el potencial de atrapamiento es mayor. Esto corresponde entonces a un corrimiento hacia frecuencias menores tal como es predicho por la Ecuación 23. Estos problemas pueden ser abordados disminuyendo la densidad de iones y reduciendo el voltaje de atrapamiento.

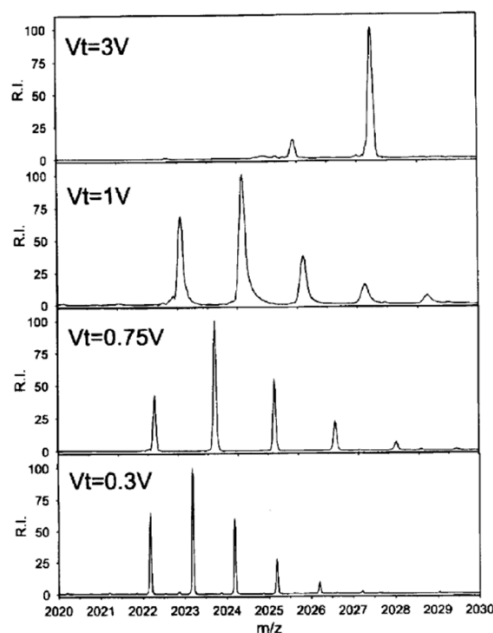


Figura 24. Efecto del voltaje de atrapamiento en la coalescencia de iones con diferencia masa/carga cercana..

Fuente: Jonathan Amster, 1996 (Amster, 1996)

- Catástrofe de pérdida espontánea de coherencia “SLCC”

Otro fenómeno importante que ocurre en la celda ICR es conocido como “catástrofe de pérdida espontánea de coherencia” (spontaneous loss of coherence catastrophe, SLCC, por sus siglas en inglés). En los experimentos ICR, la corriente imagen inducida por cada paquete de iones es registrada como datos en el dominio-temporal “transcient signal” también conocida como FID (free induction decay) y es transformada del dominio temporal al dominio de frecuencia por medio de una transformada de Fourier. Es decir, la compleja señal generada de la superposición de muchas frecuencias individuales de cada paquete de iones es de-convolucionada para revelar una frecuencia única para cada paquete iónico y su respectiva amplitud (Gross, 2004). En la práctica, la FID debe decaer suavemente de manera exponencial, tal como se observa en la Figura 25(a). No obstante, durante un SLCC, la FID decae abruptamente en un espacio temporal corto (Figura 25(c)) (Aizikov, Mathur, & O’Connor, 2009). Este fenómeno de espacio-carga depende del número de cargas en la celda y se observa cuando la celda se encuentra “sobrecargada”, es decir, cuando hay una alta densidad de iones en la celda.

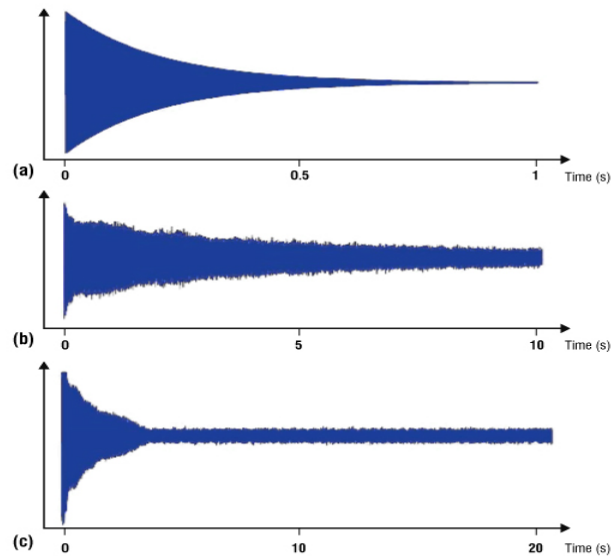


Figura 25. FID observada (a) cuando se observa un decaimiento exponencial hipotético, (b) FID observada bajo condiciones de adquisiciones cercanas a la ideal y (c) FID donde un decaimiento exponencial es seguido de un decaimiento rápido no correlacionado. Fuente: Aizikov et. al. 2009 (Aizikov et al., 2009) .

De acuerdo con Aizikov (Aizikov, 2010), el fenómeno SLCC puede ser explicado por una rápida expansión magnetrónica no correlacionada. Como se discutió anteriormente, el movimiento magnetrónico saca a los iones fuera del eje central del campo electrostático de atrapamiento, expandiendo el radio de los iones. Además, la velocidad de expansión es mayor a medida que el radio magnetrónico incrementa debido a que el gradiente del campo eléctrico incrementa. Entonces, a medida que los iones se mueven fuera del centro de la celda, se aproximan a regiones donde el campo eléctrico es inhomogéneo tanto en el eje axial como en el ciclotrónico (ver Figura 18). Las fluctuaciones del campo eléctrico tienen un efecto significativo en la frecuencia ω_+ (Ecuación 1.10) que producen fuertes desfases de la nube iónica que dependen en últimas de la densidad de la nube iónica.

Limitaciones del rango dinámico

El rango dinámico es la relación del máximo número de iones y el mínimo número de iones en la celda, tal que se obtenga una señal transitoria (FID) larga sin efectos de coalescencia y sin cambios de frecuencia pronunciados. El rango dinámico está limitado por las interacciones ion-ion descritas anteriormente.

Nikolaev estima que el rango dinámico está limitado por (E. N. Nikolaev, Vladimirov, & Boldin, 2013; Eugene N. Nikolaev et al., 2013):

1. Número mínimo de iones en una nube para que pueda ser detectados por la electrónica de detección. Es decir, hay un mínimo número de iones necesarios para que cada nube iónica sea estable. Este fenómeno es conocido como estabilización o condensación de la nube de iones.
2. Número de iones mínimo para su estabilización por interacciones Coulómbicas.
3. Máximo número de iones a los que la nube no coalesce.
4. El máximo número de iones para que los iones no sean destruidos debido a colisiones entre nubes iónicas.
5. La capacidad de la celda ICR determinada por la igualdad de las fuerzas repulsivas de coulomb y las fuerzas de atrapamiento de la celda.

Trayectoria de los iones en la celda icr – simulaciones computacionales

La simulación de la trayectoria de los iones en una celda ICR ha sido contemplada por diferentes autores. Muchos efectos en FT-ICR no pueden ser considerados teóricamente, por ejemplo la integración de la ecuación del movimiento no se puede llevar a cabo de manera exacta (Eugene N. Nikolaev et al., 2013). Debido a esto, se requieren algoritmos de simulación, softwares y equipos de cómputo especializados. Actualmente, muchas de estas simulaciones se llevan a cabo en el Instituto de problemas de energía de físico química de la academia Rusia de ciencias y son liderados por el profesor Evgeny N. Nikolaev. Su grupo cuenta con un algoritmo que permite simular la dinámica de muchas partículas dentro de la celda ICR y usan el equipo de cómputo más poderoso hasta la fecha (Eugene N Nikolaev, Vladimirov, Jertz, & Baykut, 2013).

Como se discutió previamente, en la celda ICR los iones rotan con una frecuencia efectiva ligeramente diferente a la frecuencia ciclotrónica debido a efectos en el corrimiento de la frecuencia cuando un campo eléctrico de atrapamiento es aplicado. Este corrimiento depende de la componente radial del campo eléctrico, lo que en últimas depende de la posición Z del ion (es decir, su posición a lo largo del eje del campo magnético). Los iones con una componente en Z mayor experimentan una mayor componente radial del campo eléctrico y su frecuencia efectiva media durante el periodo de oscilación en Z se hace más pequeña que la de los iones sin amplitud a lo largo de Z. La simulación que se mostrará a continuación fue llevada a cabo por Miluchihin en 1993 (Nickolay V. Miluchihin, 1993) y fue llevada a cabo para 512 iones de masa 28 u atrapadas en una celda cilíndrica 3x3cm por un campo eléctrico de atrapamiento $V = 1$ V, la celda está embebida en un campo magnético $B = 1$ T.

La simulación de la trayectoria de los iones mostrada en la Figura 26 muestra la configuración de la nube iónica después de 1 ms después de la excitación cuando los iones son (a) ubicados en el centro de la celda antes de la excitación y (b) cuando los iones se encuentran uniformemente distribuidos a lo largo del eje z antes de la excitación. Como se observa en esta gráfica, la posición inicial de los iones juega un papel muy importante en la trayectoria de los iones. Como se observa en la Figura 26(a)), los iones que fueron posicionados en el centro de la celda antes de la excitación se encuentran en fase (único paquete de iones que se mueve a lo largo del plano xy). En contraste, cuando los iones son posicionados a lo largo del eje-z se observa un fuerte desfaseamiento de los iones debida a la inhomogeneidad del campo eléctrico. La Figura 26(c) muestra el efecto de la interacción Coulombica de las partículas dentro de la celda ICR. En este caso se observa una redistribución de los iones a lo largo del plano xy es menor en este caso y la trayectoria de los iones tienen una forma de “cometa”, esta distribución ha sido obtenida en diferentes simulaciones más recientes (Eugene N. Nikolaev et al., 2013). Como se observa en el gráfico de frecuencias en la Figura 26, la coherencia de la frecuencia de los iones afecta significativamente la forma y posición de las señales. En el caso de iones distribuidos a lo largo del eje z, Figura 26(b), la modulación de la frecuencia afecta la forma de los picos de manera que aparece un pico adicional (*peak splitting*), lo que desmejora la resolución comparado con un caso ideal (Figura 26 (a)). Este efecto se hace más débil cuando los iones se encuentran en mayor densidad, Figura 26(c), efecto que se conoce actualmente como *condensación* y que corresponde al límite inferior del rango dinámico en un ICR para obtener una nube iónica estable. Desafortunadamente, incrementar demasiado la densidad iónica causa efectos de espacio-carga no deseados, por lo que otra posible solución es la de localizar los iones lo más cercano posible al centro de la celda.

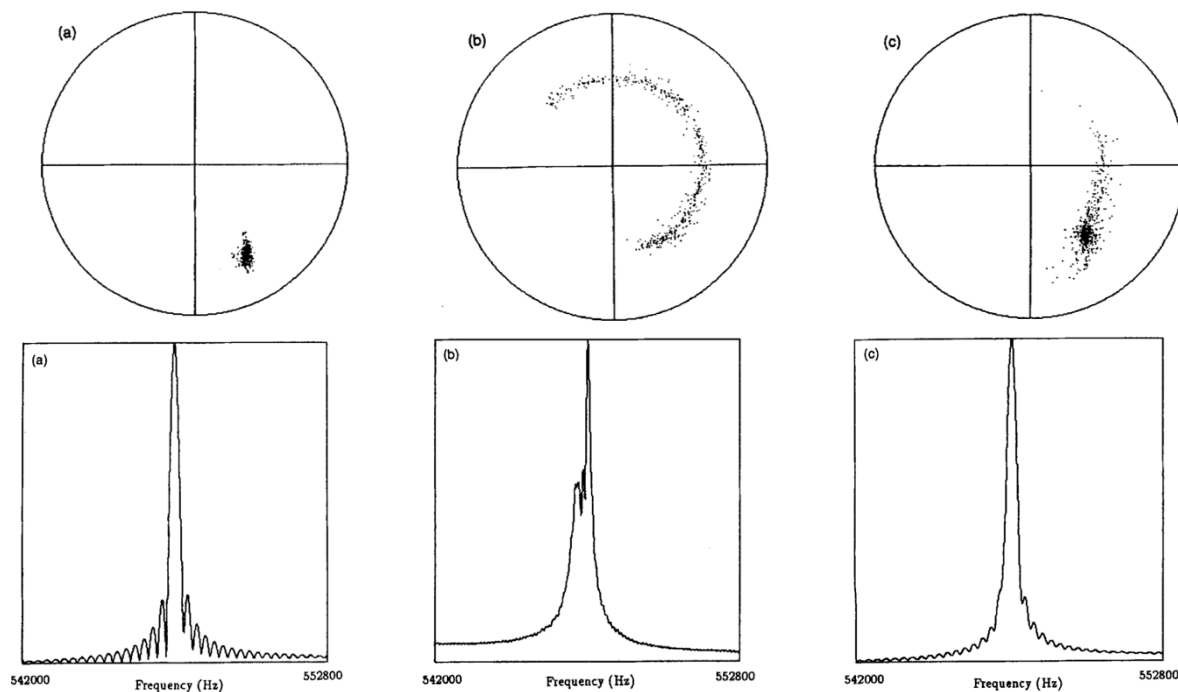


Figura 26. Configuración de la nube iónica después de la excitación cuando los iones se encuentran: (a) inicialmente en el centro de la celda, (b) uniformemente a lo largo del eje z y (c) uniformemente a lo largo del z . Fuente: Miluchihin, 1993 (Nickolay V. Miluchihin, 1993).

En 2007, Nikolaev et. al. simularon la trayectoria de 50,000 iones en una celda Penning de $2.5 \times 2.5 \times 2.5$ cm a la que se aplica un voltaje de atrapamiento d.c. de 1 V y un voltaje r.f de excitación, la celda se encuentra en un campo magnético de 1 T. Para iones ubicados en una región comprimida en el centro de la celda, Figura 27(a), se observa la formación de una cometa después de 0.8 ms de la excitación. La cabeza del cometa tiene una estructura elíptica y está constituida de iones en fase moviéndose ciclotrónicamente como un cuerpo rígido. Después de aproximadamente 4 ms la cabeza del cometa se separa de la cola, la cual pierde sincronía y forma un cilindro después de 8ms de empezado el evento de excitación, después de esto, la cabeza del cometa gira a lo largo del cilindro. La dispersión de la posición de los iones a lo largo del eje z muestra una trayectoria y forma de la nube iónica diferente a la observada cuando los iones se encuentran en la celda. En el caso de la Figura 27(b), a los 0.8 ms se forma una cometa mucho más distribuida a lo largo del

plano-xy y solo hasta los 2.4 ms se observa una clara separación de la cabeza y la cola del cometa. A los 4 ms la cabeza alcanza la cola, lo que indica una velocidad magnetrónica mayor.

Nikolaev también ha evaluado el papel del número de iones en la celda (Eugene N. Nikolaev et al., 2013). Considere por ejemplo la distribución isotópica obtenida de la proteína citocromo-c ($m/z \approx 512, z = 23$) cuando el número de cargas en la celda es aumentado de 50,000 a 350,000 (ver Figura 28). Se observa en este caso que, para baja cantidad de cargas en la celda, los iones se mueven en fase alrededor del plano xy y no se observa coalescencia de picos. No obstante, cuando la cantidad de cargas en la celda aumenta, se presenta coalescencia de los picos.

Hasta el momento, las simulaciones numéricas son las únicas capaces de investigar los efectos de interacción ion-ion, no existe teoría para la destrucción de nubes iónicas cuando una pasa sobre la otra y tampoco existe teoría que explique la condensación de iones. Igualmente, el corrimiento de frecuencia debido a efectos de espacio carga no pueden ser calculados de manera exacta y corresponden a estimaciones aproximadas de iones atrapados en campos electrostáticos armónicos y campos magnéticos uniformes. No obstante, estas simulaciones muestran al lector cuan complejo es el movimiento de los iones en la celda y como la trayectoria se ve afectada por múltiples factores. Más detalles de estos efectos y simulaciones se pueden encontrar en la literatura (Boldin & Nikolaev, 2009; Gorshkov & Nikolaev, 1993; Leach, Kharchenko, Heeren, Nikolaev, & Amster, 2010; Nickolay V. Miluchihin, 1993; E. N. Nikolaev et al., 2013; Eugene N. Nikolaev, Miluchihin, & Inoue, 1995; Evgene N Nikolaev et al., 2013).

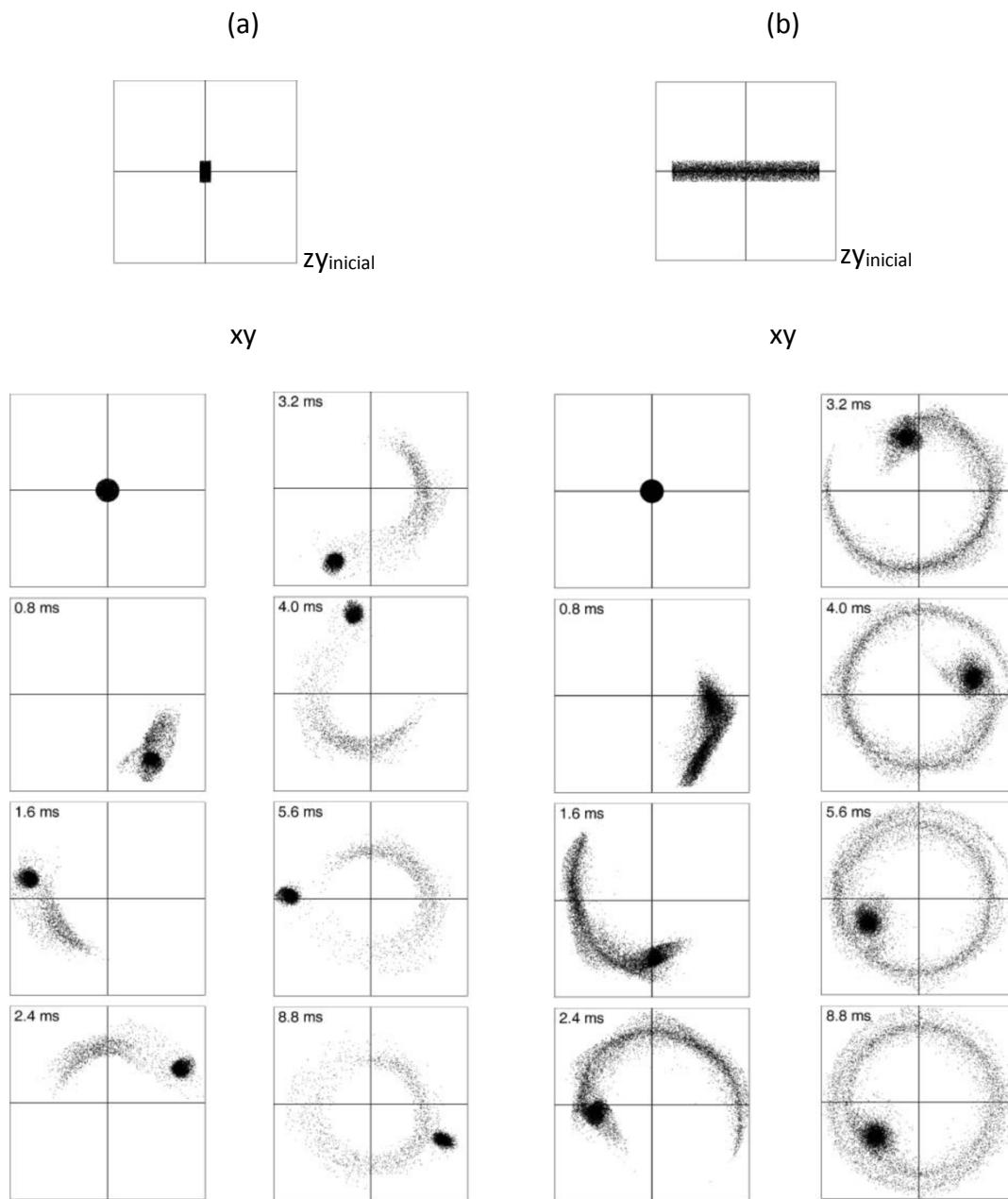


Figura 27. Evolución de la trayectoria en el plano xy de 50,000 iones durante el periodo de detección cuando los iones se encuentran: (a) en el centro de la celda (b) a lo largo del eje z . Fuente: Nikolaev 2007 (Eugene N. Nikolaev, Heeren, Popov, Pozdnev, & Ching, 2007).

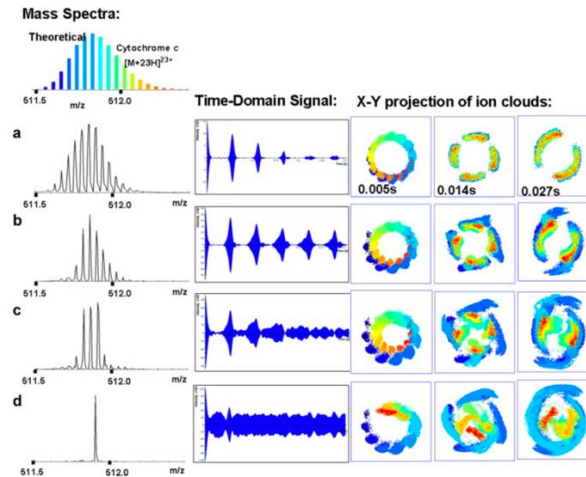


Figura 28. Simulación de iones de citocromo. (a) 50,000 cargas, (b) 200,000 cargas, (c) 300,000 cargas y (d) 350,000 cargas. Izquierda: espectro de masas del citocromo-c y su transient. Fuente: Nikolaev 2007 (Eugene N. Nikolaev et al., 2007).

El teorema nyquist y la adquisición de datos

Como se mencionó previamente, en FT-ICR la señal adquirida es llamada “transcient”, “time data domain” o “free induction decay (FID)”. La adquisición se lleva a cabo a ciertas frecuencias de adquisición para producir una transcient discreta que consiste en un número finito de datos. Es decir, el muestreo en un FT-ICR MS se lleva a cabo de manera discontinua, por lo que la frecuencia de muestreo juega un papel crucial para la reconstrucción de la señal original. El teorema de Nyquist-Shannon requiere que la señal sea muestreada con una frecuencia mayor al doble de la máxima frecuencia de la señal (correspondiente a la menor m/z registrada) (Eugene N. Nikolaev et al., 2013; Qi & O’Connor, 2014). La electrónica moderna tiene un tamaño limitado del búfer para registrar la señal discreta. Si la máxima frecuencia registrada es ω_m , entonces, la transcient más larga (T) que se puede adquirir esta dada por:

$$T = \frac{\text{Tamaño del búfer}}{4} \frac{2\pi}{2\omega} \quad \text{Ecuación 34}$$

El poder de resolución es proporcional a la longitud de la transcient y no depende de la frecuencia de muestreo si esta es mayor al doble de la frecuencia ciclotrónica máxima. Una forma elegante de incrementar significativamente la longitud de la transcient es haciendo muestreos en anchos de ventanas angostos (método conocido como “heterodyning”), en este caso, la señal es almacenada con frecuencias $2(\omega_2 - \omega)$, de manera que la frecuencia ω es cercana a ω_2 .

Promedio de la señal

Similar a muchas técnicas analíticas, aunque muchos picos sean visibles usando experimentos con un solo scan, la intensidad de muchos picos puede ser baja. Con el objetivo de incrementar la intensidad de los picos en el espectro de masas, sin acumular un excesivo número de iones en la celda, y en consecuencia incrementar los efectos de espacio-carga, los espectros FT-ICR pueden ser sumados durante largas adquisiciones de múltiples-espectros. La suma de una cierta cantidad de señales previo a la transformada de Fourier resulta en un incremento de la intensidad de todas las señales, incluyendo el ruido, y un incremento en la relación señal a ruido de los picos consistentes entre los diferentes scans. Es decir, las señales del ruido incrementan lentamente con la raíz cuadrada del número de scans ($\sqrt{n}$) pero permanecen relativamente a baja intensidad con respecto a la intensidad de los picos consistentes que crecerán de forma constante a lo largo de la adquisición. Este incremento en la relación señal a ruido es directamente proporcional a la raíz cuadrada del número de scans adicionados. Promediar señales por largos periodos de tiempo requiere de una ionización, transferencia y detección de iones estables entre scan-a-scan. Una variación en la población de iones entre diferentes scans resulta una un cambio de espacio carga y frecuencias magnetónicas, en consecuencia, cambios en la frecuencia reducida de los iones

produciendo “*peak splitting*”, o ensanchamiento de la señal a medida que múltiples iones con frecuencias similares son adicionados (Wootton, 2016).

1.3.4 Descripción general del instrumento

Los espectrómetros de masas FT-ICR MS son los instrumentos con mayor resolución y precisión de masa, por lo que es la técnica analítica utilizada por excelencia para la caracterización detallada de muestras de crudo (Barrow, 2010; Corilo et al., 2010; A. G. Marshall & Rodgers, 2008; A. Marshall & Rodgers, 2004; R. Rodgers, Schaub, & Marshall, 2005; Ryan P Rodgers & Marshall, 2007).

En un solariX FT-ICR MS como el ilustrado en la Figura 29, los iones tienen que superar cuatro etapas principales: primero los iones son generados en la fuente de ionización que se encuentra a presión atmosférica, después son enviados a la interface Qh (cuadrapolo-hexapolo). Seguido de esto, los iones pasan a una serie de instrumentos encargados de su transferencia y finalmente llegan al detector.

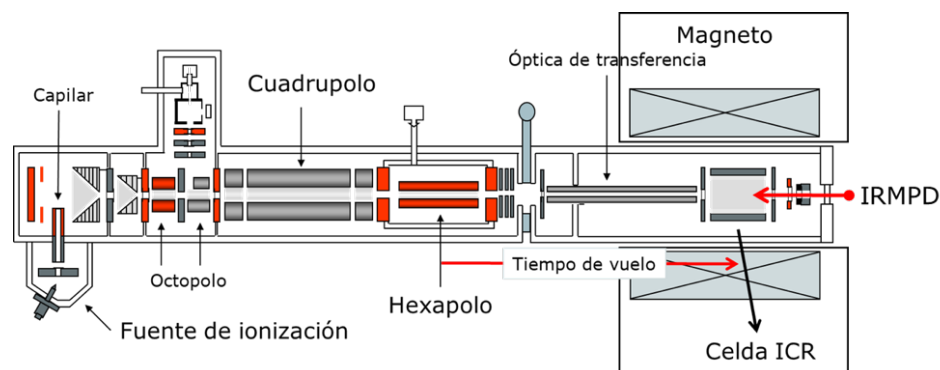


Figura 29. Esquema de un espectrómetro de masas FT-ICR MS solariX. Adaptado de: Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry training course **solariX** and **solariXcontrol** 2009.

Un poco más en detalle, los iones generados en la fuente de ionización son desolvatados usando un nebulizador y un gas de secado en contraflujo (normalmente N₂) en la cámara de ionización a presión atmosférica. Los iones pasan de la región a presión atmosférica a regiones de baja presión (~ 0.1 mbar) a través de embudos de iones y son dirigidos a un cuadrupolo que permite la selección de una ventana de masa deseada a un valor m/z que puede estar entre 1 amu-6,000 Da. Seguido de esto, los iones pasan a un hexapolo donde los iones pueden ser almacenados por un cierto tiempo (tiempo de acumulación de iones). En este hexapolo (a presión de $\sim 1 \times 10^{-3}$ mbar), es posible inducir fragmentación a los iones, técnica conocida como “fragmentación inducida por colisiones” (CID). Después de esto, los iones son extraídos del hexapolo y enfocados por diferentes sistemas de transferencia óptica hacia una región a ultra alto vacío ($\leq 1 \times 10^{-8}$ mbar), donde la celda ICR tipo “infinity cell (Figura 13)” se encuentra ubicada en un magneto superconductor. Una vez en la celda los iones pueden ser finalmente detectados. Ya que las fuentes de iones tipo ESI y APPI generan iones de manera continua, y el analizador detecta los iones de manera pulsada, el sistema almacena los iones generados en un octopolo. Los tiempos largos en esta fuente puede alterar la población de iones. Para evitar esto, los iones son removidos del octopolo antes de la siguiente acumulación y detección.

El equipo FT-ICR MS es controlado por el software FTMS control (Bruker Daltonics), con el cual se pueden variar las condiciones de ionización, transferencia y detección de iones. El software cuenta con dos modos de operación: Tune y Operate. El modo Tune es usado para validar la obtención de señal y su estabilidad. En este modo de adquisición es posible verificar en tiempo real la distribución de masas y la forma de los picos al ajustar los parámetros de adquisición.

La precisión en la medida de la masa es proporcional a la altura del pico y a su relación señal a ruido (S/N), entonces la precisión de la medida de la masa es pobre para iones a bajas

abundancias relativas. (A. G. Marshall & Rodgers, 2004). Una solución es sumar señales en el dominio temporal de cientos de adquisiciones individuales (*modo operate*). Como se mencionó en la sección anterior, la magnitud de los picos tras adicionar cada señal incrementa con la raíz cuadrada del número de escaneos individuales ($n^{1/2}$) (Amster, 1996; R. C. L. Pereira et al., 2013). Tras la adquisición de un cierto número de espectros individuales, valor que es definido por el usuario, se obtiene el espectro de masas final. Bajo condiciones ideales, los picos individuales de los espectros de masas tendrán formas tipo Gaussiana como la mostrada a la izquierda de la Figura 30. Si, por ejemplo, se presentan corrimientos de frecuencia a lo largo de las adquisiciones, el pico se divide y en consecuencia la precisión de la masa disminuye (ver Figura 30 derecha).

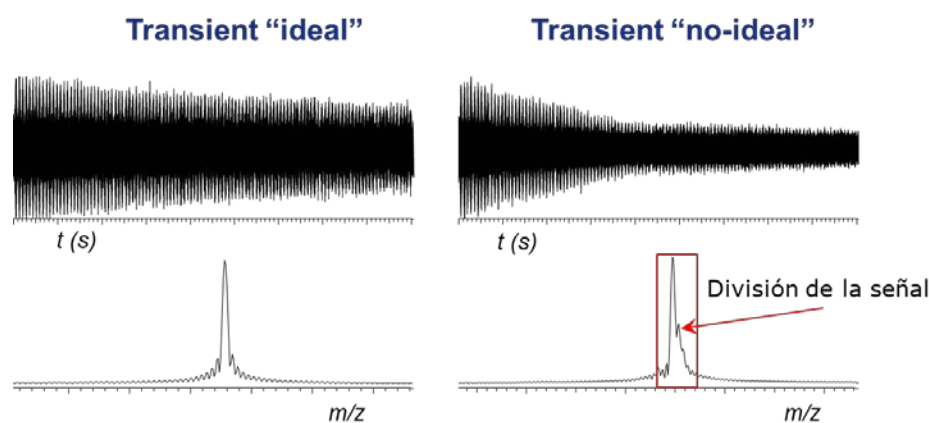


Figura 30. Ejemplos de una señal transient ideal y una señal no-ideal. Adaptada de training course solariX and solariXcontrol 2009.

Disociación multifotónica con láser infrarrojo

Los FT-ICR MS pueden ser acoplados a un láser infrarrojo CO_2 con una longitud de onda de $10.6 \mu\text{m}$. Como se muestra en la Figura 29, la energía láser es directamente aplicada a los iones atrapados en la celda ICR. La técnica, IRMPD consiste en una lenta, absorción secuencial de

fotones por parte de los iones, lo que causa un incremento en su energía interna hasta que alcanza el umbral de energía de disociación más bajo (Eyler, 2009). Las ventajas del uso de IRMPD incluyen: (1) se puede producir fragmentación sin la introducción de un gas de colisiones en la trampa iónica, (2) la energía involucrada en el proceso de disociación es baja y, (3) se pueden atrapar todos los fragmentos producidos en la celda ICR. Por esta razón, esta técnica ha mostrado ser perfecta para complementar la disociación inducida por colisión (CID).

Después de la absorción de un fotón infrarrojo, por un modo normal de un ion, relajaciones vibracionales intramoleculares (IVR) distribuyen la energía de otros modos vibracionales y el modo de absorción inicial vuelve a su nivel de estado fundamental. Este proceso es repetido con la absorción de un segundo fotón con la subsecuente distribución de energía en otros modos vibracionales del ion, regresándolo a su estado base. Este proceso puede ser repetido sucesivamente por la absorción de tres o más fotones (Eyler, 2009). A temperatura ambiente, el tiempo de vida IVR de una molécula aromática es mucho menor que 1 ns, entonces, el modo vibracional excitado es des-excitado por “disipación” de la energía en un gran y complejo número de estados para el tiempo en que un siguiente pulso láser es impartido en los iones (Oomens, Sartakov, Meijer, & von Helden, 2006).

Secuencia de eventos

Los experimentos FT-ICR MS consisten en una serie de eventos llamados secuencias experimentales. La secuencia de eventos durante la adquisición de un espectro FT-ICR MS se muestra en la Figura 31. El primer evento consiste en la eliminación de iones en la celda, conocido como apagamiento iónico, normalmente se lleva a cabo por la aplicación de un voltaje anti

simétrico en las placas de atrapamiento, es decir, $+10V$ en una de las placas $-10V$ en la otra. Seguido de esto se lleva a cabo el proceso de ionización, selección y acumulación de iones. La selección y acumulación de iones se llevan a cabo en el cuadrupolo y hexapolo. A continuación, se lleva a cabo el proceso de excitación y detección de los iones en la celda ICR y finalmente se procede al almacenamiento y procesamiento de los datos.

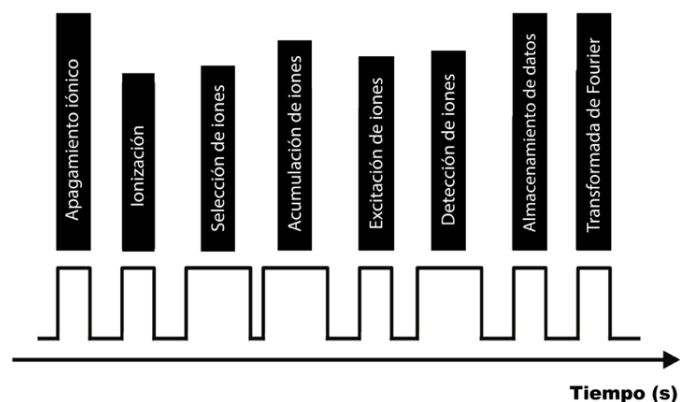


Figura 31. Secuencia de eventos típicos llevados a cabo en la obtención de un espectro de masas FT-ICR MS.
Fuente: adaptación de Amorim Madeira, P. et. al (Madeira, Alves, & Borges, 2012).

1.4 Metodologías De Caracterización De Crudo Mediante Técnicas De Espectrometría De Masas De Ultra Alta Resolución

La espectrometría de masas de ultra alta resolución ($m/\Delta m \geq 100,000$, donde Δm es usualmente definido como la anchura máxima a mitad de una señal (Guan & Marshall, 1996)) ha revelado que el petróleo puede contener decenas de miles de compuestos con composición elemental $C_cH_hN_nO_oS_s$, haciendo posible la caracterización de estas muestras complejas a nivel molecular, concepto conocido como “*petroleómica*” (Barrow, 2010; A. G. Marshall & Rodgers, 2004, 2008; McKenna et al., 2014; Ryan P. Rodgers & McKenna, 2011; Ryan P Rodgers, Schaub, & Marshall, 2005). En la Figura 32, se muestra una comparación entre el poder de resolución de un equipo de

alta resolución con otro de ultra-alta resolución. Como se puede observar, solo los equipos de ultra alta resolución son capaces de resolver la más alta cantidad de especies encontradas en muestras composicionalmente complejas(Chang Samuel Hsu, 2012a).

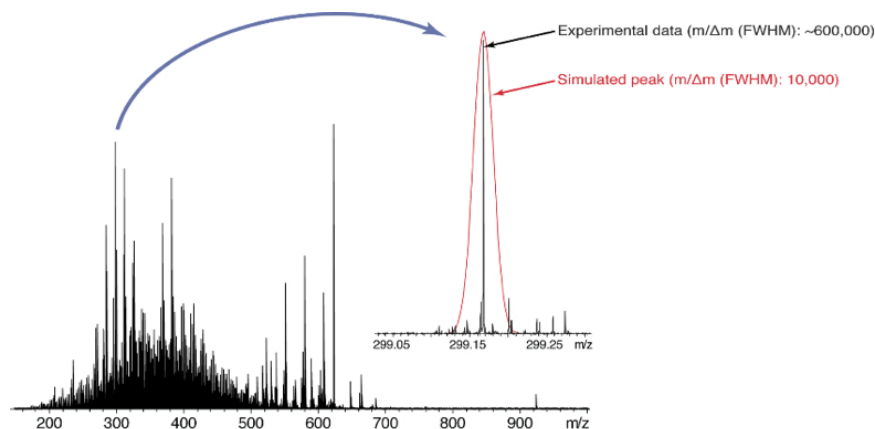


Figura 32. Espectro de masas FT-ICR de arenas petrolíferas. La gráfica insertada compara datos experimentales y teóricos de la resolución obtenida en un instrumento de menor desempeño. Fuente: autor.

El alto poder de resolución determina la capacidad de un espectrómetro de masas de detectar y diferenciar picos muy cercanos entre sí. Los espectrómetros con ultra-alta resolución son capaces de separar especies moleculares separados por solo unos pocos mDa. Por ejemplo, las especies con fórmula molecular $C_{31}H_{50}$ y $C_{28}H_{54}S_1$ con una diferencia de 3.4 mDa requieren de una resolución mínima de 147000 (si los dos picos tienen la misma altura).

Uno de los progresos más significativos en la asignación de señales en un espectro de masas de ultra alta resolución de crudos es la identificación de patrones de espaciamento a lo largo de todo el rango de masas, conocidos como series homólogas. Por ejemplo, las Figura 33 y Figura 34 muestran dos escalas de masas expandidas de un espectro FT-ICR MS tomado con una fuente ESI (electrospray) de un fondo de vacío colombiano. A baja magnificación es posible identificar familias de picos que están separadas por múltiplos de 14,01565 Da, que corresponde a la masa de un CH_2 . Esto significa que estas especies deben ser iones de la misma clase, es decir, iones con

el mismo número de heteroátomos ($N_nS_sO_o$) y el mismo tipo (mismo número de anillos más dobles enlaces, DBE) pero con diferente número de grupos $-CH_2$, lo que implica una distribución del número de carbonos distinta. Cuando se amplifica aún más el espectro es posible identificar series con señales que se separan por múltiplos de 2,01565 Da, que corresponde a la masa de dos átomos de hidrógeno. Estas especies corresponden a iones con la misma clase y número de carbonos, pero diferente “tipo”, es decir, diferente DBE (Mullins et al., 2013).

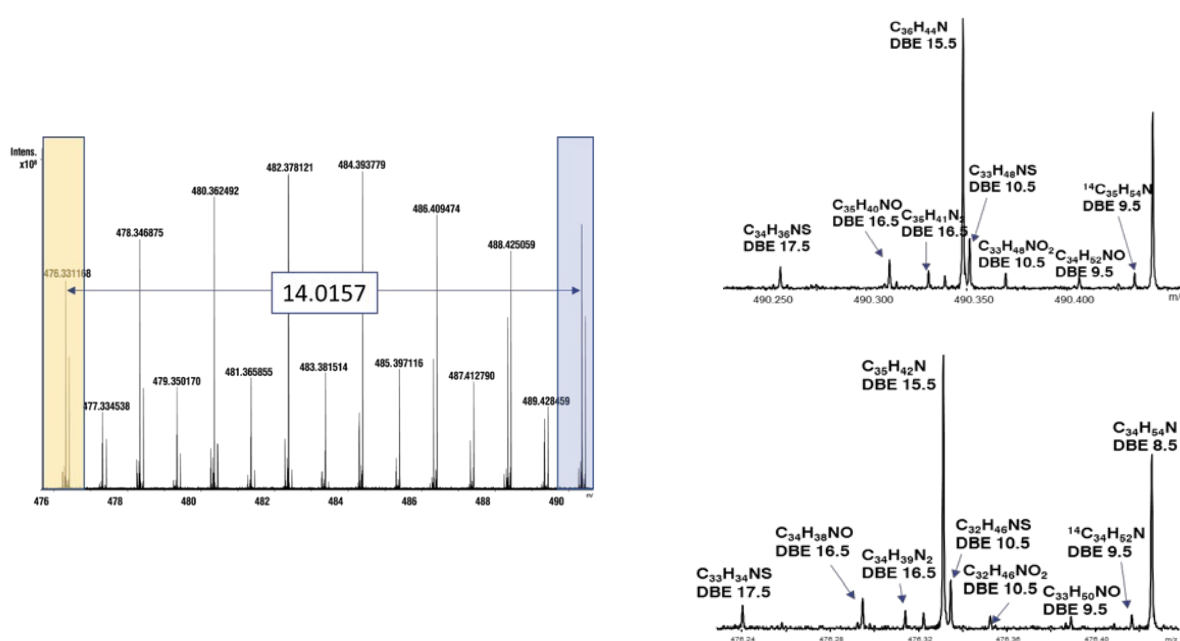


Figura 33. A la izquierda, ampliación de un espectro de masas. A la derecha, ampliación del espectro de dos regiones separadas por una diferencia en masa de CH_2 .

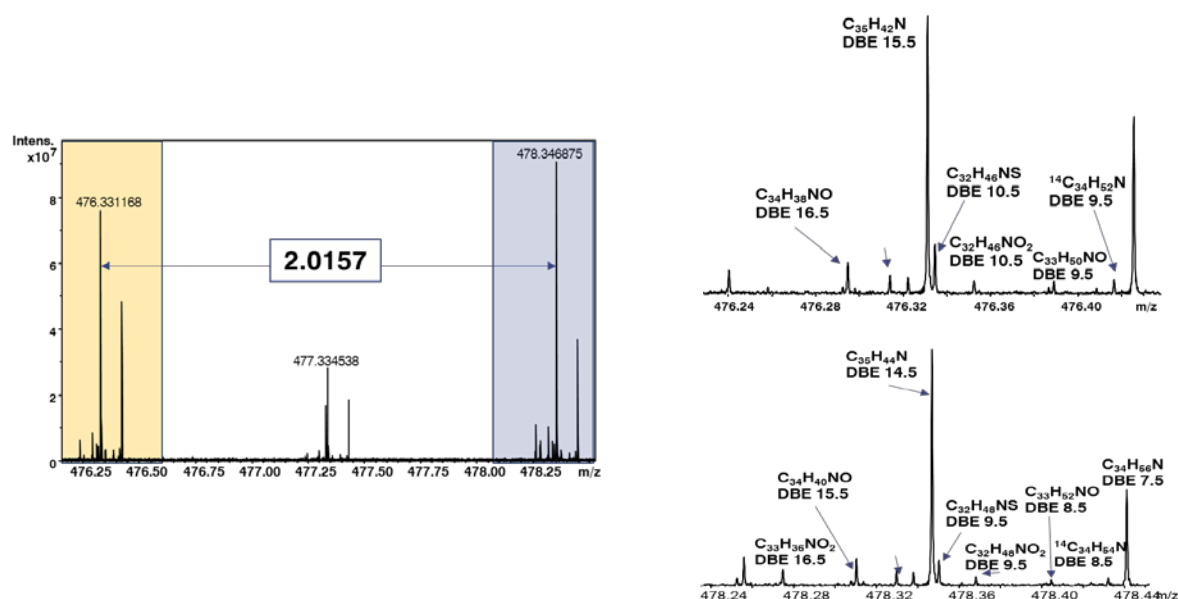


Figura 34. Ampliación de una región de un espectro de masas ESI(+) FT-ICR MS. Al A la derecha, ampliación del espectro de dos regiones separadas por una diferencia en masa de H_2 .

La composición elemental derivada de los espectros FT-ICR MS proporciona entonces tres propiedades independientes de cada molécula: la composición elemental ($N_nO_oS_s$), el número equivalente de dobles enlaces e insaturaciones (DBE, que permite intuir la aromaticidad de la molécula), y el número de carbonos, que permite estimar la longitud de las cadenas unidas al núcleo aromático. Un mayor número de carbonos con el mismo DBE significaría una cadena alquílica más larga, y un mayor DBE representaría una mayor aromaticidad.(Barrow, 2010; Barrow, Headley, Peru, & Derrick, 2004; Chang S. Hsu, Hendrickson, Rodgers, McKenna, & Marshall, 2011; E. Kim, No, Koh, & Kim, 2011) Estos patrones de espaciamento han permitido el desarrollo de métodos gráficos para el análisis de los espectros de alta resolución. A continuación, se discutirán algunas de estas metodologías.

1.4.1 Masa de Kendrick y gráficas de Kendrick

El análisis de las fracciones de petróleo es basado en el agrupamiento de una serie de componentes (o tipo de componentes) de acuerdo con su número de hidrógenos relativo al número de carbonos basados en la fórmula general descrita en la sección 1.2, es decir:

$$C_nH_{2n+z}X$$

donde n es el número de átomos de carbono, z es la deficiencia de hidrógeno y X es el tipo heteroatómico, por ejemplo S, N, O, NO, NS, etc. (Chang S Hsu, Qlan, & Chen, 1992). Considere por ejemplo las moléculas de la Tabla 6. Las moléculas C_6H_6 , C_7H_8 y C_8H_{10} tienen la misma deficiencia de hidrógeno ($Z=-6$) y la diferencia entre moléculas consecutivas es CH_2 . Igualmente, la molécula C_8H_6S se diferencia de un compuesto en la misma serie homóloga por la adición de un CH_2 , y tienen una determinada deficiencia de hidrógenos.

Tabla 6

Ejemplo de diferentes series homólogas de moléculas orgánicas

Molécula	$h = 2n + z$	z
C_6H_6	$6 = 2(6) + z$	$z = -6$
C_7H_8	$8 = 2(7) + z$	$z = -6$
C_8H_{10}	$10 = 2(8) + z$	$z = -6$
C_8H_6S	$6 = 2(8) + z$	$z = -10S$
C_9H_8S	$8 = 2(9) + z$	$z = -10S$
$C_{10}H_{10}S$	$10 = 2(10) + z$	$z = -10S$

A comienzos de 1960, Kendrick introdujo una escala de masas basado en la masa exacta de un grupo metileno, $CH_2 = 14$ unidades de masa, en vez de 14.01565 (valor exacto) para escalar los espectros de masa. Para convertir una masa de la escala ^{12}C a la escala de masa de Kendrick, se multiplica la masa exacta (masa IUPAC) por el factor (CH_2 en la escala de Kendrick)/(CH_2 en la escala ^{12}C), es decir:

$$\text{Masa de Kendrick} = \text{Masa IUPAC} \times (14/14,01565) \quad \text{Ecuación 35}$$

Esta escala simplifica la identificación de series de componentes debido a que cada serie tiene un defecto de masa único. El defecto de masas de un ion orgánico está definido como la diferencia entre su masa exacta y su masa nominal. En la Tabla 7, se ilustra a modo de ejemplo el cálculo de la masa de Kendrick y el KMD. El defecto de masa de Kendrick (KMD) viene dado por la siguiente ecuación:

$$\text{KMD} = (\text{Masa nominal} - \text{Masa de Kendrick}) \times 1000 \quad \text{Ecuación 36}$$

Tabla 7

Cálculo de la masa de Kendrick y el defecto de masa de Kendrick. Las series homólogas tendrán un defecto de masa igual a lo largo del espectro de masas

	Masa IUPAC	Masa nominal	Masa de Kendrick	KMD (mDa)
C ₆ H ₆	78.04695	78	77.960	
C ₇ H ₈	92.0626	92	91.960	
C ₈ H ₁₀	106.078	106	105.960	-40
C ₉ H ₁₂	120.0939	120	119.960	
C ₈ H ₆ S	134.01902	134	133.869	
C ₉ H ₈ S	148.0346	148	147.869	-131
C ₁₀ H ₁₀ S	162.05032	162	161.869	
C ₁₅ H ₁₀	190.0782	190	189.866	
C ₁₆ H ₁₂	204.0939	204	203.866	-134
C ₁₇ H ₁₄	218.10955	218	217.866	

Nota: fuente (Chang S Hsu et al., 1992)

Como se ve en la Tabla 7, el defecto de masa incrementa con el tamaño de la molécula (número de carbonos) en una serie homóloga debido al incremento de hidrógenos de la molécula. Por ejemplo, el peso exacto de C₁₅H₁₀ y C₁₇H₁₄ es 190.0782 y 218.10955 respectivamente con masas nominales de 190 y 218. En escala de Kendrick, ambas serán re-escaladas a 189.866 y 217.866 respectivamente. Esta escala expone los componentes con el mismo defecto de masa y, por tanto,

correspondientes a una misma serie a lo largo de todo el espectro de masas. Es decir, la escala de masa de Kendrick simplifica la identificación de los componentes emparejando el defecto de masas medido con el de diferentes tipos de compuestos.

Todas las señales de un espectro de masas pueden ser clasificados y agrupados en series homólogas de acuerdo con su valor único KMD. Esta escala se hizo popular con el desarrollo de los espectrómetros de masas de ultra alta resolución FT-ICR donde la masa puede ser determinada con gran exactitud. El lector puede encontrar listas del defecto de masas asociado a diferentes series homólogas de diferentes compuestos, para esto puede revisar los trabajos de Hsu et. al. (Chang Samuel Hsu, 2012b; Chang S Hsu et al., 1992)

La utilidad de la gráfica de Kendrick (ver Figura 35) consiste en que, una vez que algunos de miembros de la misma clase han sido identificados a masas bajas, se puede extender la composición elemental a las especies con peso molecular mayores que se encuentran fuera del rango de asignación inequívoca basado solamente en la exactitud de la masa medida. El análisis de masa de Kendrick genera la composición elemental que a su vez proporciona el detalle químico elemental a tres niveles: la clase de heteroátomos, el tipo (DBE) y la distribución de carbonos.

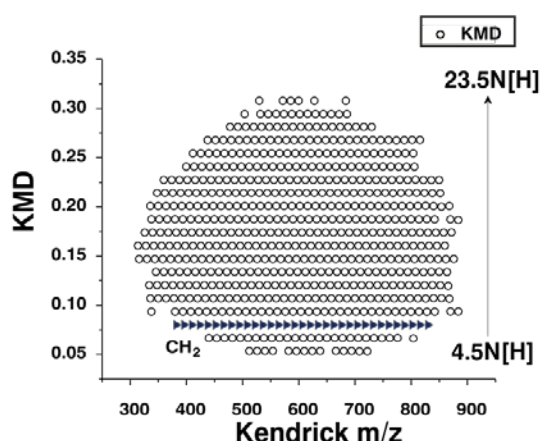


Figura 35. Gráfica de Kendrick de la clase N obtenida por ESI para un crudo Colombino. Fuente: autor.

Los softwares utilizados para el análisis de datos obtenidos por espectrometría de masas de ultra-alta resolución, tales como Composer (Sierra Analytics) y PetroOrg (The Florida State University), manejan en forma general el siguiente procedimiento:

1. Determinación de la lista de señales o “picos” del espectro de masas.
2. Conversión de la escala de masa IUPAC a la escala de masas de Kendrick.
3. Cálculo de los valores KMD.
4. Cálculo de la composición elemental del pico de m/z más bajo dentro de cada serie homóloga.
5. El resto de la serie homóloga puede asignarse rápidamente, basándose en el principio de adición sucesiva de CH_2 .
6. Las asignaciones pueden clasificarse según la clase de compuesto (contenido de heteroátomos), el número de carbonos y el DBE (número de anillos más dobles enlaces), y los resultados se visualizan en consecuencia a esta información.

1.4.2 DBE y número Z

El número Z, o deficiencia de hidrógeno, es calculado de la fórmula general $\text{C}_c\text{H}_{2c+Z}\text{X}$, donde X es el contenido de heteroátomos (N, O y S). El DBE (número de anillos más dobles enlaces) es calculado de la fórmula general $\text{C}_c\text{H}_h\text{N}_n\text{O}_o\text{S}_s$, mediante la “regla del nitrógeno”.

$$DBE = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad \text{Ecuación 1. 1}$$

De acuerdo con la Ecuación 1.37, el DBE puede ser calculado a partir de la fórmula molecular, sin conocimiento previo de la estructura molecular. Entonces, el DBE es una característica de cada fórmula molecular y proporciona valiosa, aunque limitada, información estructural. Por ejemplo, una fórmula molecular con $\text{DBE} = 2$ puede corresponder a una molécula con dos anillos, o un anillo y un doble enlace o dos dobles enlaces sin anillos. No obstante, altos valores de DBE frecuentemente indican la presencia de sistemas aromáticos, ya que el benceno por si solo tiene

DBE = 4 (Pellegrin, 1983). Así, el DBE, o el número de anillos y/o dobles enlaces de una molécula es un método intuitivo que permite reportar su aromaticidad.

La relación entre el valor del DBE y Z está definida por: $Z = -2DBE + n + 2$. Entonces, la adición de un anillo o un doble enlace reduce el número de hidrógeno en dos (Korsten, 1997; Wu, Rodgers, & Marshall, 2004b), es decir aumenta la deficiencia de hidrógenos en la molécula.

Una vez identificada la fórmula general, es posible encontrar la distribución de clases heteroatómicas para cada muestra de manera que sea posible identificar la diferencia de las abundancias relativas de las especies que contienen diferentes números de N, S y O, por ejemplo: clases con un solo nitrógeno N_1 (o simplemente N), dos nitrógenos: N_2 , NO, NS, S_2 , etc. (ver Figura 36 a la derecha).

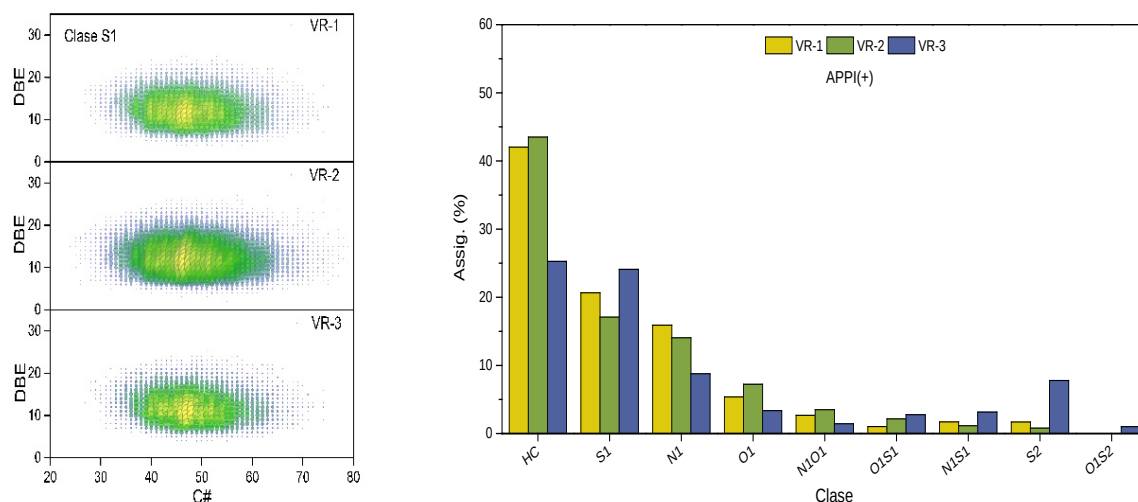


Figura 36. En espectrometría de masas de ultra-alta resolución es común representar las diferentes clases y las distribuciones de DBE versus número de carbonos. Fuente: autor.

Como se muestra en las gráficas de la izquierda de la Figura 36, cada clase heteroatómica puede ser, a su vez, visualizada en un diagrama de iso-abundancias codificado de colores con respecto al DBE y al número de carbonos de la respectiva clase. En estas gráficas, el eje X representa el número de carbonos, la cual es un indicativo del grado de alquilación y el eje Y

indica la aromaticidad dada por el DBE, finalmente la tercera dimensión es la abundancia relativa de cada molécula de la clase representada en color.

Las metodologías descritas anteriormente permiten entonces la identificación de la composición elemental, de manera que es posible clasificar los componentes del crudo de acuerdo con su clase, tipo y distribución del número de carbonos. Sin embargo, la espectrometría de masas por sí sola no es suficiente para la caracterización del crudo, ya que, aunque se han hecho avances significativos en la caracterización de las especies polares y no polares del crudo, la determinación composicional de los saturados permanece relativamente intacta debido a la poca eficiencia de ionización de estas especies por las técnicas de ionización más utilizadas (APPI, ESI y ionización química a presión atmosférica, APCI) (Katarina et al., 2016). Además, la espectrometría de masas no puede distinguir entre moléculas con la misma composición atómica pero diferente estructura molecular (isómeros estructurales).

1.5 Descripción general de las muestras

Las muestras que se analizaron en este trabajo de investigación corresponden a los fondos de vacío de los crudos Palagua, Teca y San Fernando con gravedad API de 18.2, 12.1 y 8 respectivamente. En adelante, los acrónimos utilizados para estos crudos será Pal, TK y SFDO respectivamente. Así, los fondos de vacío fueron obtenidos de crudos pesados y extrapesados de interés para industria petrolera colombiana.

En la Figura 37 se muestran algunas de las propiedades de los crudos madre de los fondos de vacío. El crudo San Fernando tiene mayor tendencia a formar coque (alto valor de carbón

Conradson, CCR) y tiene mayor porcentaje de azufre. Además, los crudos Teca y Palagua son mucho más ácidos que San Fernando.

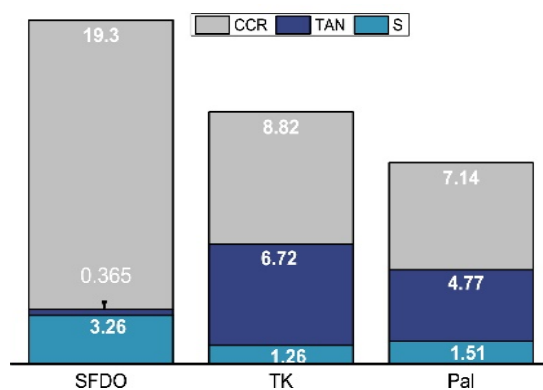


Figura 37. Propiedades de los crudos Palagua (Pal), teca (TK) y San Fernando (SFDO). Fuente: Ecopetrol.

Durante la destilación un crudo es convertido en una serie de fracciones. Cada fracción es una mezcla de hidrocarburos con un limitado número de hidrocarburos con un rango de puntos de ebullición. En la Tabla 8, se muestra el rango aproximado de temperaturas de puntos de ebullición y la fracción obtenida. Como se observa en esta tabla, el residuo atmosférico y el fondo de vacío son fracciones con puntos de ebullición final no determinados.

En la Figura 38, se muestra la curva de destilación de los crudos TK, Pal y SFDO. Como se observa en esta figura, cada crudo tiene una curva de destilación característica, de manera que el porcentaje destilado de cada fracción es diferente para cada crudo. Igualmente el límite superior de la gráfica no está definido ya que el punto final de ebullición del fondo de vacío es desconocido. Así, el porcentaje de obtención de fondos de vacío de los crudos SFDO, TK y Palagua es de 47.48, 33.10 y 33.16 % respectivamente.

Tabla 8

Algunas fracciones de petróleo obtenidas a partir de columnas de destilación

Fracción de petróleo	Rango aproximado de puntos de ebullición (°C)
Nafta	15-249
Diesel liviano	249-315
Diesel pesado	315-371
Destilado liviano	371-427
Destilado medio	427-482
Destilado pesado	482-530
Residuo atmosférico*	371+
Fondo de vacío*	530+

Nota: *punto final de ebullición no determinado. Recuperado de: Ecopetrol portal productos y servicios 2017.

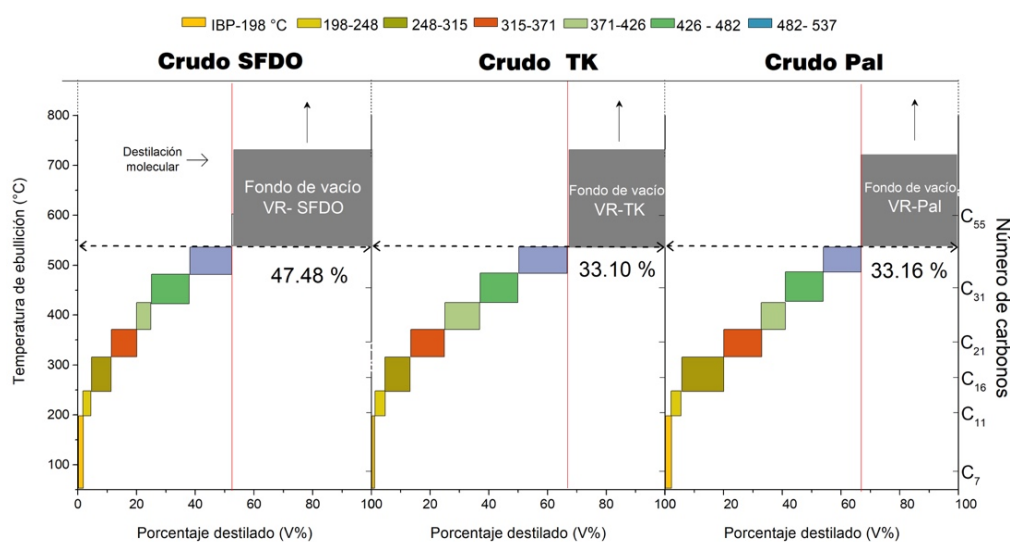


Figura 38. Productos y composición de los crudos Palagua, Teca y San Fernando. Fuente: Ecopetrol y (M. R. Riazi, 2005).

El rendimiento y temperatura de destilación por encima de 537 °C es desconocido bajo las metodologías de destilación convencional, por lo que se debe aplicar la metodología de destilación molecular descrita en la Sección 1.2.3. De manera que la fracción en color gris de la Figura 38, puede ser dividida en fracciones más pequeñas que comprenden un cierto porcentaje de destilación

para cada rango de temperatura, hasta alcanzar la fracción no destilable 687+ °C AET. La naturaleza y las propiedades de los compuestos que conforman el fondo de vacío y sus fracciones es el motivo de esta investigación.

En resumen, las muestras principales de análisis de esta tesis corresponden a los fondos de vacío Palagua, Teca y San Fernando y sus fracciones obtenidas por destilación molecular (DM). Estas muestras fueron proporcionadas por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), el cual cuenta con dos metodologías de obtención de muestras: método continuo y método por lotes que fueron individualmente desarrolladas en el trabajo de doctorado del Dr. Jorge Armando Orrego y el trabajo de maestría de Oscar Corredor respectivamente (Orrego-ruiz, 2013; Oscar Fernando, 2014). En la Figura 39 se muestra un diagrama de bloques del fraccionamiento de crudo de la planta piloto de destilación del ICP para ambas metodologías. En el método continuo se utilizan tres torres de destilación donde el fondo resultante de la primera torre es el alimento de la segunda e igualmente el segundo residuo es alimento de la última torre de destilación. De este proceso se obtiene un residuo final (687+ °C) y tres destilados: ~540-603 °C, 603-645 °C y 645-687 °C, correspondientes todas a temperaturas equivalentes a presión atmosférica (AET). En este texto, la temperatura ~540 °C es llamada “temperatura inicial de ebullición (IBP, por sus siglas en inglés)” que corresponde a la temperatura final de ebullición del fondo de vacío. En el método de destilación por lotes se tiene una única columna de destilación de la que se obtiene un destilado y un residuo.

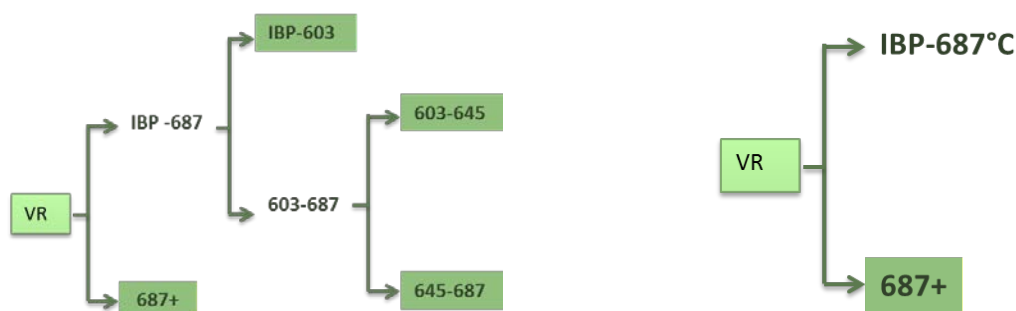


Figura 39. Esquema de fracción de los fondos de vacío en la unidad de destilación molecular. Temperaturas en AET. Fuente: (Orrego-ruiz, 2013; Oscar Fernando, 2014).

Los fondos de vacío Teca y San Fernando (VR-TK y VR-SFDO, respectivamente) fueron fraccionados en un método de destilación continuo, de donde se obtienen tres destilados: IBP-603, 603-645 y 645-687 y un residuo 687+ °C (ver Figura 40). Por su parte, el fondo de vacío Palagua fue fraccionado en destilación por lotes donde son obtenidos un destilado y un residuo: IBP-687 °C y 687 + °C respectivamente (ver Figura 40). Pese a que las metodologías son diferentes, el residuo 687+ °C es obtenido de manera similar en ambos procesos (ver Figura 39), por lo que este corte (687+ °C) es análogo para todas las muestras sin importar el tipo de proceso de destilación.

Cabe resaltar que las muestras fueron entregadas por personal del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) de manera que la producción de las muestras no hace parte de los alcances de este trabajo.

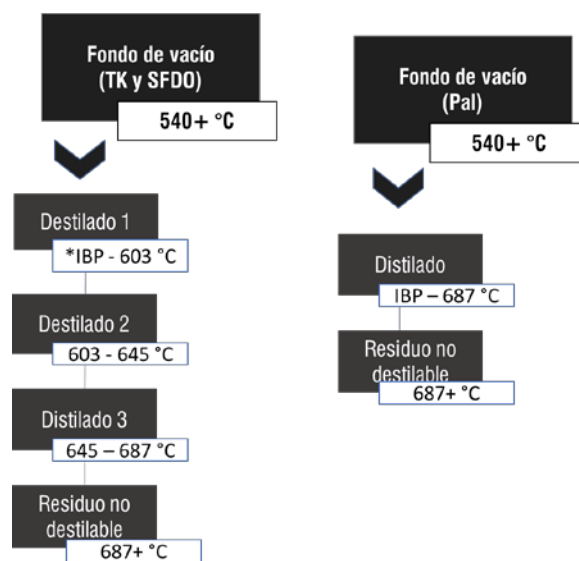


Figura 40. Muestras analizadas en esta tesis. Fuente: Autor.

Cada una de estas muestras tendrá una composición molecular característica o petroleome que puede ser identificado por espectrometría de masas de ultra alta resolución, igualmente cada muestra tendrá un rendimiento de destilación particular y sus propiedades tales como gravedad API, cantidad heteroatómica, entre otras variarán entre muestras y entre diferentes cortes de destilación. Esta caracterización es el objetivo principal que se desarrolla a lo largo de esta tesis.

Para desarrollar este objetivo, se empezará primero por la caracterización de las muestras con espectrometría de masas LDI TOF/TOF puesto que es una técnica analítica más sencilla en comparación a la espectrometría de masas FT-ICR MS. De esta manera, se pretende determinar el peso molecular medio de estas muestras y el efecto de las propiedades de estas muestras en las condiciones de adquisición.

Parte I: Espectrometría De Masas De Alta-Resolución

Capítulo 2. Peso Molecular Medio Mediante Ionización/Desorción Laser Con Analizador De Tiempo De Vuelo (LDI TOF/TOF)

Resumen

El peso molecular medio es una propiedad muy importante ya que es utilizado en correlaciones para predecir la temperatura de ebullición, para calcular la fórmula molecular media o es utilizada como atributo en modelos de reconstrucción molecular, mostrando ser frecuentemente la propiedad que presenta el más alto error. Aunque la técnica de análisis por excelencia debido a la alta resolución es FT-ICR MS, estos equipos son costosos y requieren altas inversiones económicas constantes para su mantenimiento. Debido a esto, normalmente el peso molecular medio de una fracción de crudo es determinado haciendo uso de metodologías como osmometría de presión de vapor, cromatografía de permeación gel, entre otras. Sin embargo, debido a efectos de agregación y la baja volatilidad de las fracciones más pesadas del crudo, estas técnicas suelen reportar valores inconsistentes. En este capítulo se evaluó la capacidad de la técnica de ionización desorción láser acoplada a un sistema de tiempo de vuelo (LDI TOF/TOF) como sistema de análisis para la caracterización de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular. En comparación con FT-ICR MS, este espectrómetro de masas es más económico, de fácil uso y una gran cantidad de muestras pueden ser analizadas en poco tiempo. Esta técnica mostró ser adecuada para la caracterización de las muestras cuando la muestra es adecuadamente diluida y se empleen bajas potencias láser. Al aplicar altas intensidades láser en las muestras con

alto contenido de asfaltenos, los iones altamente reactivos tienden a formar una serie de señales caracterizadas por una diferencia entre picos de 24 Da que se extiende hasta 3000 Da. Es posible que esta serie de señales se deba a la formación de grupos de carbonos (fulerenos). Los espectros, mostraron ser repetibles y con distribuciones de masas que se extienden hasta unos 1200 Da. Adicionalmente, la metodología de mínimos cuadrados parciales (PLS) fue aplicada a la distribución de masas de los espectros LDI TOF/TOF para predecir la densidad. Pese a que los errores reportados por este método fueron superiores a los reportados con procedimientos quimiométricos en señales de otras técnicas espectroscópicas, el modelo de regresión obtenido en este trabajo conserva la tendencia esperada entre las muestras, es decir, densidades mayores para los residuos de destilación en comparación con bajas densidades en los destilados.

2.1 Introducción

El punto normal de ebullición, densidad y peso molecular de los componentes del crudo son propiedades físicas importantes ya que son utilizadas para determinar presiones de vapor, constantes críticas y capacidades caloríficas a través de diferentes correlaciones (Mohammad R Riazi, 1989; Satyro & Yarranton, 2009). No obstante, a medida que aumenta la temperatura de ebullición de una fracción, se hace más complicado su análisis. (Klaus H. Altgelt & Boduszynski, 1994) Por ejemplo, técnicas como cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), cromatografía de gases de dos dimensiones (GCxGC MS) y cromatografía líquida (LC-MS) han sido utilizadas para el análisis de productos derivados carbón y del petróleo con hasta 450 Da (Dalton). Sin embargo, el uso de estas técnicas para el análisis de fracciones pesadas de

crudo y con alto peso molecular no es obvio y está limitada por la baja volatilidad y solubilidad de estas muestras.(A. a. Herod, Bartle, & Kandiyoti, 2007)

Igualmente, técnicas como osmometría de presión de vapor (VPO), cromatografía de permeación en gel (GPC) y cromatografía de exclusión de tamaño (SEC), aplicadas a la fracción de asfaltenos ha producido un amplio rango de pesos moleculares, desde unos miles hasta unos cientos de miles, ya que están altamente influenciadas por la baja solubilidad de estas fracciones y su tendencia de auto-asociación para formar agregados.(Behrouzi & Luckham, 2008; McKenna, Donald, et al., 2013) Por su parte, LDI-MS (laser desorption ionization mass spectrometry) ha sido también utilizada para el análisis de crudo pesado. Sin embargo, se han encontrado valores medios inconsistentes y altamente dependientes de las condiciones experimentales. En 1987, Boduszynski utilizó FDMS (espectrometría de masas con ionización por desorción de campos) para el análisis de fracciones de residuos atmosféricos separados por destilación molecular y fracciones obtenidas por elución secuencial en solventes (SEF) del residuo no destilable (Boduszynski, 1987). De sus resultados el autor concluye que *“la mayoría de los componentes del petróleo tienen pesos moleculares que no superan un peso molecular de aproximadamente 2000”*. Estos resultados fueron confirmados por espectrometría de masas de ultra alta resolución por MacKenna et. al., donde se analizaron gasóleos de vacío con temperaturas de ebullición entre 427-538 °C (McKenna, Purcell, Rodgers, & Marshall, 2010). Más recientemente, Andrew Pomerantz et. al. (Pomerantz, Wu, Mullins, & Zare, 2015) demostró que L²MS (laser desorption laser ionization mass spectrometry) puede ser usada para la determinación del peso molecular medio de los asfaltenos y reportó un valor medio de entre 600-700 Da con una masa límite superior de 1500 Da. (Pomerantz et al., 2015)

Entonces, la determinación del peso molecular medio de fracciones pesadas de crudo no es una tarea que se pueda sortear de manera sencilla. Es necesario en este caso determinar las mejores condiciones experimentales que permitan disminuir efectos de agregación y baja solubilidad de las muestras. Los primeros estudios llevados a cabo en este trabajo consistieron en determinar el peso molecular medio esperado de los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular usando LDI TOF/TOF MS.(Palacio Lozano, Orrego-Ruiz, Barrow, Cabanzo Hernandez, & Mejía-Ospino, 2016) Que, aunque ha mostrado tener sus limitaciones, es una técnica menos sofisticada (en comparación con FT-ICR MS) y puede proporcionar un estimado del peso molecular medio de estas fracciones de manera rápida y sencilla.

Adicionalmente, en este capítulo se evalúa el análisis quimiométrico para la predicción de la densidad de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular con el objetivo de mostrar la aplicabilidad de la espectrometría LDI TOF/TOF. El lector podrá encontrar consideraciones teóricas sobre quimiometría en el Apéndice A.

2.2 Sección experimental

2.2.1 Muestras

En este capítulo se llevará a cabo el análisis de dos conjuntos de muestras. El primero corresponde a las muestras de los fondos de vacío Palagua, Teca y San Fernando objeto de esta tesis. El segundo es un conjunto de 26 muestras obtenidas de cinco fondos de vacío y sus fracciones por destilación molecular por lotes. Esto debido a que se necesita un conjunto de

muestras más grandes para llevar a cabo un análisis quimiométrico. A continuación, se describirán las propiedades de dichas muestras.

Fondos de vacío Palagua, Teca y San Fernando y sus fracciones obtenidas por destilación molecular

En la Tabla 9 se encuentran detalladas algunas de las propiedades elementales los fondos de vacío Pal, TK y SFDO y sus fracciones obtenidas por destilación molecular. Como se describió en el Capítulo 1, el fondo de vacío Palagua fue fraccionado en una metodología por lotes de la cual fueron analizados el destilado IBP-687 y su residuo 687+. Por otro lado, el fondo de vacío SFDO y TK fueron fraccionados en un método continuo, razón por la cual se tienen tres destilados (IBP-603, 603-645 y 645-687) y un residuo (687+).

El rendimiento de la Tabla 9 indica el porcentaje en peso de muestra destilada a cada temperatura de destilación y el rendimiento de los fondos de vacío indica su porcentaje en peso en el crudo madre, el peso molecular medio obtenido mediante GPC (gel permeation chromatography) y, finalmente la densidad API°. En la Figura 41, se encuentra el fraccionamiento de cada muestra mediante el análisis SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) utilizando la norma ASTM 2007. (“ASTM D4124 - 09 Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions,” n.d.)

Las fracciones destiladas fueron preparados a una concentración de 1mg/mL y los residuos y fondos de vacío a 0.2 mg/mL en tolueno grado analítico, de manera que 1 µL de dicha solución fue colocado sobre un objetivo en una placa de acero inoxidable y el solvente fue evaporado a

temperatura ambiente. No fue adicionada matriz para la asistencia de la ionización ya que estas fracciones son aromáticas y por tanto actúan como auto-matrices.

Tabla 9

Análisis elemental de los fondos de vacío teca y san Fernando (VR-TK y VR-SFDO, respectivamente) y sus fracciones obtenidas por destilación molecular

Muestra		Rendimiento	M _w *	API°
		%	GPC	
VR-Pal	VR-Pal	33.16 ^a	805.5	6.4
IBP-687	C6P	57.0	604	11.2
687+	R6P	43.0	718	4.5
VR-TK	VR-2	45.4 ^a	531/784	5.3
IBP-603	C2-2	15.0	412	10.1
603-645	C4-2	14.6	527	10.3
645-687	C6-2	13.5	701	9.0
687+	R2	54.0	1353	3.6
VR-SFDO	VR-4	47.48 ^a	735/871	0.8
IBP-603	C2-4	9.4	370	7.9
603-645	C4-4	7.4	446	8.5
645-687	C6-4	18.7	631	4.1
687+	R4	64.6	1207	-0.1

Notas: *Peso molecular obtenido por GPC. SARA = saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. ^aIndica el porcentaje en peso del fondo de vacío en el crudo madre. Fuente: Datos obtenidos del ASSAY proporcionado por el ICP.

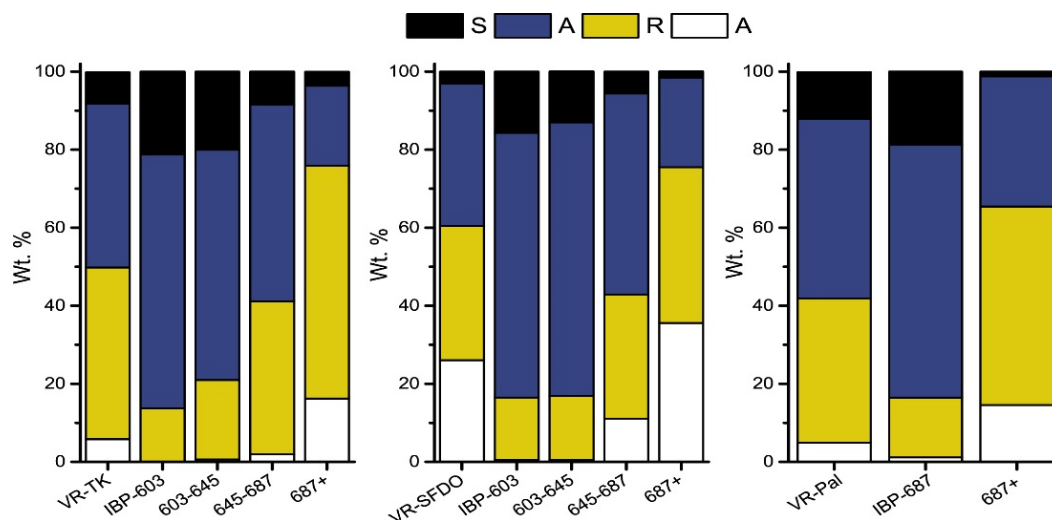


Figura 41. Fraccionamiento SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de los fondos de vacío y las fracciones DM. Fuente: Datos proporcionados el ICP.

Muestras para el análisis quimiométrico

Para llevar a cabo el análisis quimiométrico y la predicción de la densidad de fondos de vacío y sus fracciones de destilación molecular, se necesita un conjunto de muestras más grande. Así, y únicamente para el desarrollo por PCA (principal component analysis) y PLS (partial least square), se llevó a cabo el análisis de cinco fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular en modo por *lotes* para un total de 27 muestras con los nombres teóricos descritos en la Tabla 10. Adicionalmente, la gravedad API de dichas muestras se detallan en la Tabla 11. Estas muestras fueron proporcionadas por el Dr. Jorge Orrego y corresponden a muestras analizadas en su tesis doctoral utilizando otra técnicas espectroscópicas (Orrego-ruiz, 2013). De esta manera, el único objetivo de este análisis es el de predecir la densidad a partir de los espectros de masas obtenidos por la metodología LDI TOF/TOF desarrollada en este capítulo para este tipo de muestras.

Tabla 10

Nombres teóricos de las muestras utilizadas para análisis multivariado y sus condiciones de temperatura de destilación

Muestra	VR	Residuo	Nombre	Destilado	Nombre
T	VRT	603+°C	R2T	IBP-603 °C	C2T
		645+°C	R4T	IBP -645 °C	C4T
		687+°C	R6T	IBP -687 °C	C6T
R	VRR	603+°C	R2R	IBP -603 °C	C2R
		645+°C	R4R	IBP -645 °C	C4R
		687+°C	R6R	IBP -687 °C	C6R
G	VRG	603+°C	R2G	IBP -603 °C	C2G
		645+°C	R4G	IBP -645 °C	C4G
				IBP -687 °C	C6G
P	VRP			IBP-603 °C	C2P
				IBP -645 °C	C4P
				IBP -687 °C	C6P
SF	VRSF			IBP-603 °C	C2SF
				IBP-687 °C	C6SF

Tabla 11

Gravedad API de las muestras utilizadas en el análisis multivariado.

Muestra	Densidad	Muestra	Densidad	Muestra	Densidad	Muestra	Densidad
C2G	0.9626	C6R	0.9965	R2T	0.9867	VRP	1.0251
C2R	0.9986	C6T	0.9484	R4R	1.0801	VRR	1.0599
C2T	0.9383	C2P	0.9928	R4T	1.0056	VRT	0.9889
C4G	0.9613	C4P	0.9977	R4G	1.0291	VR-SF	1.0687
C4R	0.9951	C6P	0.9905	R6R	1.0935	C2-SF	1.0687
C4T	0.9389	R2G	1.0172	R6T	1.0313	C6-SF	1.0428
C6G	0.9652	R2R	1.0273	VRG	1.0007		

Nota: fuente, Orrego, 2013 (Orrego-ruiz, 2013).

2.2.2 Instrumentación

Los espectros de masas fueron obtenidos mediante ionización/desorción laser (LDI por sus siglas en inglés) en modo de iones positivos usando un espectrómetro de masas con analizador de tiempo de vuelo (TOF) LDI/TOF MS UtrafleXtreme (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany). Brevemente, en estos espectrómetros de masas, la muestra es desorbida e ionizada por efectos de un láser pulsado que es enfocado sobre la muestra sólida (tras la evaporación del solvente) en una placa metálica conductora. Una vez son producidos los iones, estos viajan a una velocidad constante en una región libre de campo después de ser acelerados mediante campos eléctricos, hasta alcanzar el detector (más detalle de esta técnica puede ser encontrada en el primer capítulo).

El equipo ultrafleXtreme usa un láser Smartbeam II, que emite fotones a 355nm con una velocidad de repetición de 500Hz y ancho de pulso laser de 6ns. El diámetro del punto focal del láser es de 31 μm y fue operado una intensidad máxima del 60% (3.8 μJ). Los iones fueron acelerados a un voltaje inicial de 25kV y extraídos después de 50 ns.

2.2.3 Análisis multivariable

Como se describió en la sección de muestras anterior, para hacer el análisis multivariado se utiliza un total de 27 muestras correspondientes a cinco fondos de vacío y fracciones de destilación molecular obtenidas de fondos de vacío por metodología de lotes (un destilado y un residuo). Se hizo una corrección de la línea base y normalización de los espectros en el software Flex Analysis versión 3.3 (Bruker Daltonics GmbH), previo al análisis multivariado. Los análisis multivariados se realizaron con el programa Unscrambler X versión 10.3 (CAMO ASA, Norway), utilizando el

algoritmo NIPALS. Para esto, se construyó una matriz 27 X 75918 datos que corresponden a las intensidades de las señales de los espectros de masas de las 27 muestras en un rango de 320 - 900 Da. El modelo de regresión se llevó a cabo usando el método PLS (partial least square, por sus siglas en inglés) para correlacionar la densidad de las muestras con datos de espectrometría de masas de alta-resolución. Para validar el ajuste del modelo, se hace una gráfica del valor predicho versus el valor medido.

2.3 Resultados y discusión

De acuerdo con la analítica convencional contenida en la Tabla 10, la gravedad API de las fracciones obtenidas por destilación molecular disminuye a medida que la temperatura aumenta, esto quiere decir que los compuestos en los crudos tienen mayor densidad a medida que aumenta su temperatura de ebullición. De todos los fondos, San Fernando es el más denso más no el más pesado de acuerdo con los datos obtenidos por GPC, además tiene el mayor porcentaje de la fracción no destilable 687+ °C.

También se puede observar que las fracciones más polares (resinas y asfaltenos) se concentran a medida que aumenta el corte de destilación y las fracciones aromáticas y saturadas disminuyen, siendo las últimas las de menor concentración, especialmente en la fracción 687+ °C. Además, la similitud en gravedad API de los fondos de vacío Palagua y Teca es también reflejada en su composición SARA.

2.3.1 Efecto de las condiciones de ionización en la distribución de masas obtenidas por LDI TOF/TOF MS.

En la Figura 42, se encuentran algunas distribuciones típicas encontradas usando la técnica LDI a diferentes energías láser para el destilado IBP-603 y el residuo 687+ de VR-TK. Como se puede ver en estas gráficas, el peso molecular medio de ambas muestras cambia significativamente a medida que aumenta la energía láser impartida en la muestra. El destilado muestra una distribución de masas centrada alrededor de 500 Da y se extiende hasta aproximadamente 1000 Da a una energía láser de 60%. Por otro lado, el residuo se centra a una masa de 700 Da y su distribución de pesos moleculares se extiende hasta 1800 Da. Sin embargo, como se ve en el recuadro rojo de la Figura 42, al aumentar la energía láser a 91%, se observa fragmentación de los componentes del destilado. En contraste, al ionizar el residuo a energías láser de 91 % se observa la formación de una distribución adicional que se extiende de ~600-1800 Da (recuadro en azul de la Figura 42).

En la Figura 43 se observa de manera más clara la dependencia del peso molecular medio con la energía láser. Para construir esta gráfica, se adquirieron los espectros de masas de un destilado, un residuo y un fondo de vacío (VR-TK), repetidos cada uno cuatro veces para cada energía laser y les fue calculado, individualmente, el peso molecular promedio en número (M_n) y la masa molecular promedio en peso (M_w) utilizando las siguientes ecuaciones:

$$M_n = \frac{\sum I_i M_i}{\sum I_i} \quad \text{Ecuación 37}$$

$$M_w = \frac{\sum I_i M_i^2}{\sum I_i M_i} \quad \text{Ecuación 38}$$

donde I_i es la intensidad del pico M_i . Los pesos moleculares obtenidos a cada energía láser fueron promediados y representados en la Figura 43 con su respectiva desviación estándar.

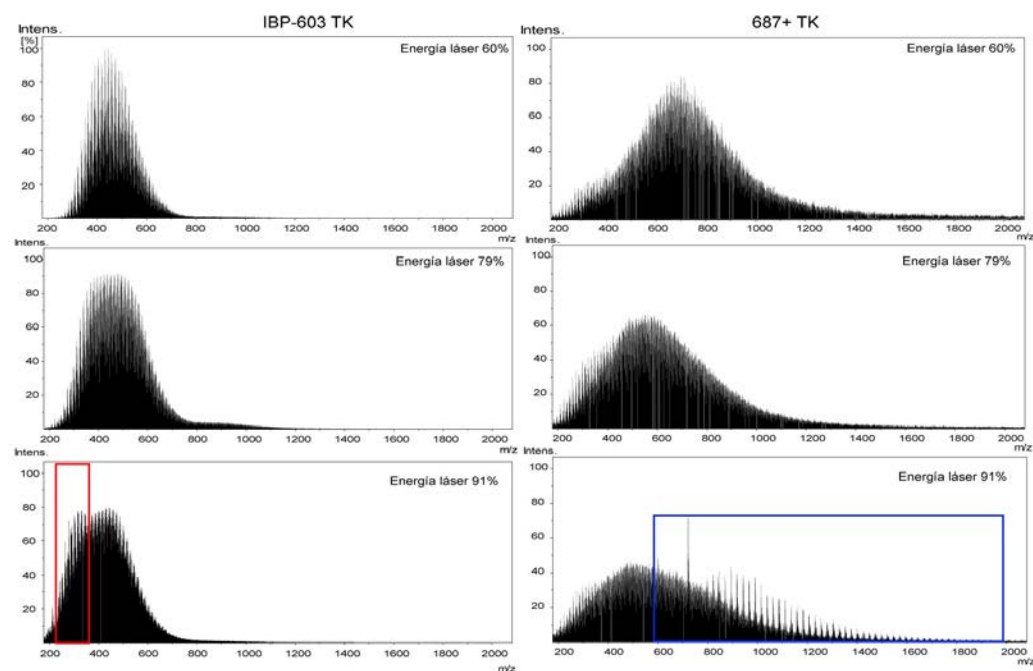


Figura 42 . Distribución del peso molecular medio del destilado IBP-687 y el residuo 687+ del fondo de vacío TK a diferentes energías láser (LDI TOF/TOF).

En el destilado IBP-603 TK, los pesos moleculares M_n y M_w exhiben un incremento gradual a medida que aumenta la energía láser hasta un 73% de dicha energía. Es posible que moléculas de mayor peso molecular sean desorbidas más eficientemente a altos valores de energía láser, incrementando así su peso molecular promedio. Por encima de una energía de 73% el peso molecular decrece significativamente debido a la fragmentación de la muestra y vuelve a aumentar cuando se aplica una energía del 94%, posiblemente debido a la formación de clústeres.

El residuo, por otro lado, tiene un peso molecular medio estable a energías del láser de hasta 70%. Por encima de este valor el peso molecular medio incrementa significativamente. Finalmente, el peso molecular del fondo de vacío se encuentra en un rango de ~650-800 Da para energías inferiores al ~75% y por encima del 80% el peso molecular medio exhibe un incremento

abrupto del peso molecular. Algunos ejemplos de distribuciones de masa de los fondos de vacío a 80% de energía láser se pueden encontrar en el Apéndice B.

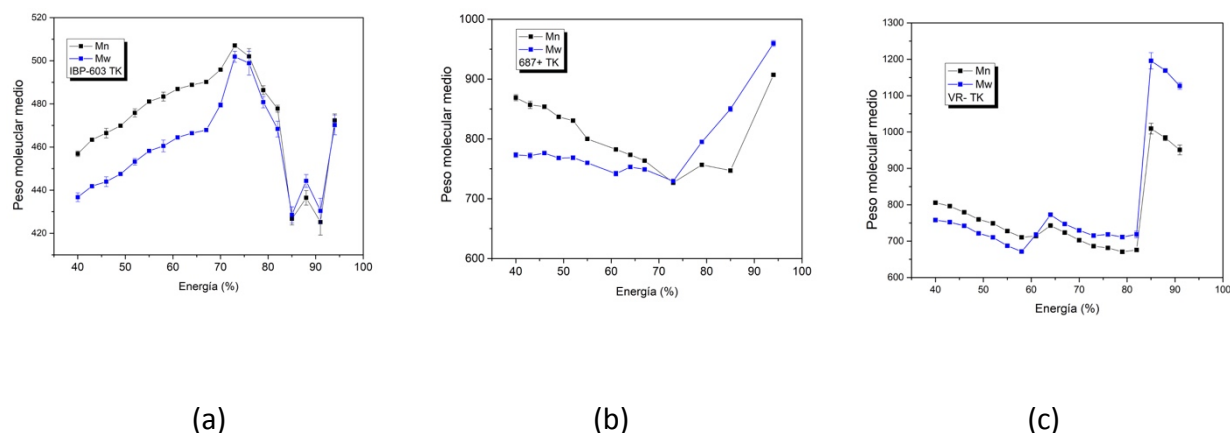


Figura 43. Dependencia del peso molecular medio con la energía de ionización láser para el destilado IBP-603, residuo 687+ y el VR TK.

La distribución de picos al final del espectro y remarcados en el recuadro azul en la Figura 42, se encuentran espaciadas entre sí por una diferencia de 24 Da y fue observada en los espectros con porcentaje en peso de asfaltenos. Considere por ejemplo los espectros obtenidos a 80% de energía láser de la Figura 44(a), se observa que la distribución al final del espectro con un pico característicamente más intenso a 720.0 Da fue encontrada en el residuo, el cual tiene un 40% de asfaltenos. No obstante, esta señal no fue observada en su destilado IBP-603 la cual tiene 0.5% de asfaltenos. Igualmente se observa que estas señales son más intensas en las fracciones del VR-SFDO que en las fracciones VR-TK y VR-pal quienes tienen un menor porcentaje de asfaltenos (ver Apéndice B).

Como se puede ver en la Figura 44, a altas energías láser el poder de resolución del residuo 687+ SFDO y el destilado IBP-603 SFDO disminuye de 4200 a 1200, esto se debe a que a altas

energías láser se producen iones con mayores dispersiones de energía cinética inicial y posición inicial, ensanchando en consecuencia el ancho de las señales.

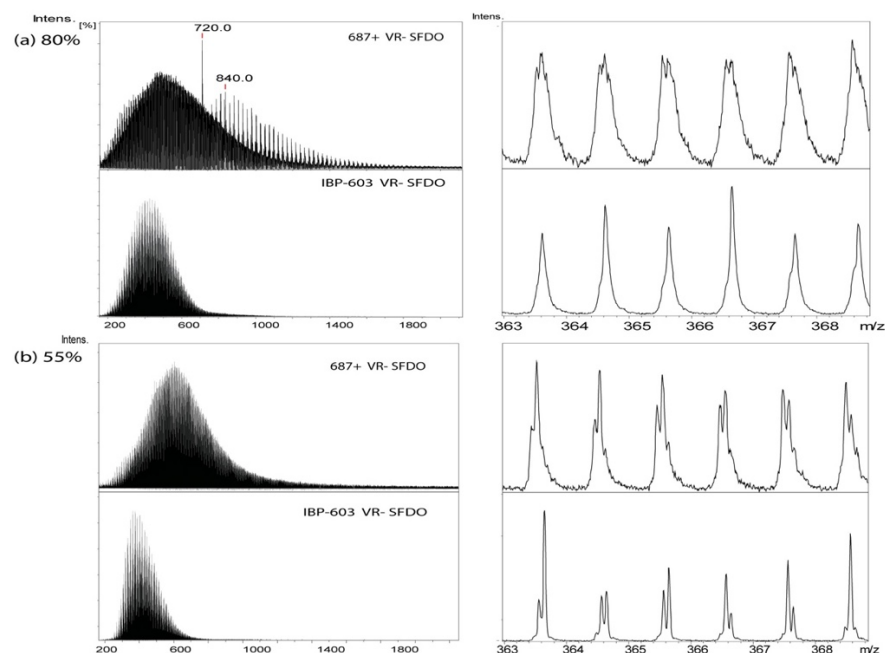


Figura 44. Espectros LDI TOF/TOF MS del residuo 687+ y el destilado IBP-603 del VR SFDO obtenidos a energía láser del (a) 80% y (b) 55%. A la derecha: ampliación del espectro (~6 Da).

Distribuciones de señales similares a las obtenidas en las muestras con contenido de asfaltenos a altas energías del láser han sido encontradas previamente por diferentes autores (Alonso & Gallego, 1996; Kasuya, Kokai, Takahashi, Yudasaka, & Iijima, 2001; Lifshitz, 2000; Takayama et al., 2006) Por ejemplo, Barrow et. al. (Barrow et al., 1999) (ver Figura 45) demostró que la formación de fulerenos inducida por láser puede resultar cuando se usa un material precursor poliaromático apropiado. En su trabajo, Barrow encontró que cuando se aplica altas energías láser a la muestra $[\text{Cp}_5\text{CpMn}(\text{CO})_3]$ (ver gráfica insertada en la Figura 45), se encuentra una distribución de señales separadas entre sí por 24 Da (correspondiente a unidades C_2) y con picos característicamente más intensos a m/z 600, 720 y 840 Da. Debido a la similitud de patrones, la distribución que se extiende de ~600 hasta 2000 Da fue asociada a la formación de clusters de

carbono como por ejemplo C_{60} , con diferencia entre masas de C_2 . Estas señales son probablemente producidas en la fuente de iones como resultado de reacciones en fase gaseosa de fragmentos poliaromáticos altamente reactivos.

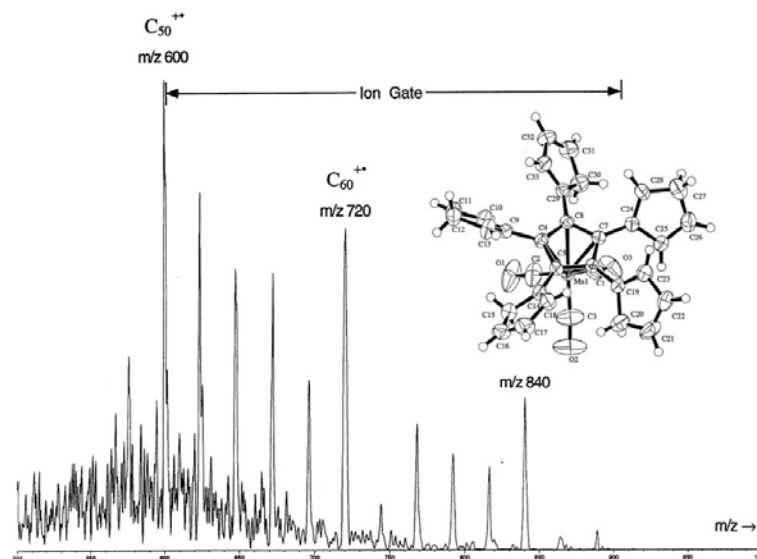


Figura 45. Espectro obtenido por Barrow et. al. (Barrow et al., 1999), se observa la formación de clusters de carbono tales como C_{60} .

De los espectros observados en nuestras muestras se deduce que el umbral de energía necesario para la formación de los clusters y la intensidad de sus señales dependen del porcentaje de estructuras asfálticas en la muestra, las cuales son conocidas por la gran cantidad de estructuras poliaromáticas. Debido a la baja resolución del equipo LDI TOF/TOF MS, el alto contenido de estructuras poliaromáticas en los residuos no puede ser demostrado en este capítulo. Para esto, es necesario el análisis por espectrometría de masas de ultra-alta resolución (ver Capítulo 5, 6 y 7).

Los datos obtenidos por LDI TOF/TOF por lo pronto indican que a medida que el contenido de asfaltenos incrementa, las intensidades relativas de los picos del cluster incrementan y el umbral de energía requerido para su formación decrece. Esto quiere decir que a mayor concentración de asfaltenos en la muestra, menor debe ser la energía láser utilizada para la obtención del espectro

de masas. En términos generales se obtuvo que los espectros pueden ser obtenidos a energías láser que no superen el 60% (3.8 μ J).

La formación de fulerenos a altas energías láser ha sido recientemente confirmada por espectrometría de movilidad iónica (IM-MS). (Koolen, Klitzke, Cardoso, Rosa, & Gozzo, 2016; T. M. C. Pereira et al., 2014; V. G. Santos et al., 2016) Igualmente, la aparente correlación entre el porcentaje de asfaltenos y la formación de este cluster fue encontrada por Pereira et. al. (T. M. C. Pereira et al., 2014).

2.3.2 Espectros de masas LDI TOF/TOF MS

Una vez determinada las mejores condiciones de adquisición de los espectros, se procede a obtener los espectros de los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular. El peso molecular medio de los espectros de los fondos y sus fracciones se encuentran reportados en la Tabla 12 y fueron calculados usando las Ecuaciones 2.1 y 2.2. Se observa que el peso molecular medio aumenta a medida que la temperatura del corte de destilación aumenta. El peso molecular de los residuos no destilables obtenido por GPC es comparativamente mayor que el obtenido por LDI TOF/TOF. En GPC, la diferencia de los tiempos de retención de diferentes componentes en la columna se basa en el principio de que moléculas pequeñas penetrarán los poros de la columna cromatográfica más profundamente y son retenidos por periodo de tiempo más largos. Por otro lado, las moléculas de mayor tamaño molecular son retenidas por tiempo más cortos en la columna. Sin embargo, se ha demostrado que GPC aplicada a muestras poli-dispersas tales como asfaltenos, o muestras con alto contenido de asfaltenos (residuos no destilables), no es selectiva al peso molecular. Esto debido a varios factores: los asfaltenos tienen una alta tendencia

a formar agregados, tienden además a absorberse en la columna y la elución de esta fracción se altera significativamente con la escogencia del solvente. Se considera entonces, que en comparación con GPC, LDI TOF/TOF MS es una herramienta analítica que representa mejor el peso molecular medio de muestras con alto punto de ebullición y alto contenido de asfaltenos.

Como se mencionó en la introducción, los mecanismos de ionización LDI son muy complejos, actualmente, se han desarrollado muchas teorías que hacen referencia a los mecanismos de ionización, tales como el modelo de ionización multifotónica, combinación de energías o “pulling energy”, modelo de clusters (“lucky survivors”), ionización térmica, entre otros. El desarrollo de estos modelos escapa de los objetivos de esta tesis, pero pueden ser encontrados en la literatura (M Karas & Krüger, 2003; R. Knochenmuss, 2002; R Knochenmuss & Zenobi, 2003; Richard Knochenmuss, 2004; Setz & Knochenmuss, 2005; Trimpin, Räder, & Müllen, 2006; Zenobi & Knochenmuss, 1998). No obstante, se sabe que LDI ioniza de manera eficiente estructuras aromáticas debido a su fuerte absorción de los fotones del láser, y no ioniza de manera eficiente saturados tales como parafinas. Es decir, el peso molecular medio obtenido por LDI se ve afectado en muestras con alto contenido de saturados, como por ejemplo la muestra IBP-603 y 603-645 de los fondos de vacío TK y SFDO.

Tabla 12

Peso molecular medio de los fondos de vacío palagua, teca y san fernando y sus fracciones obtenidas por destilación molecular

Muestra	M _n -LDI TOF/TOF	M _w LDI TOF/TOF	GPC
VR-Pal	609.2	702.2	805.5
IBP-687 Pal	512.3	533.5	604
687+ Pal	687.3	743.8	718
VR-TK	570.5	640.4	531/784
IBP-603 TK	445.4	462.6	412
603-645 TK	545.8	564.0	527
645-687 TK	637.7	667.8	701
687+ TK	743.1	768.4	1353
VR-SFDO	561.5	603.3	735/871
IBP-603 SFDO	453.1	472.9	370
603-645	533.4	551.9	446
645-687	640.1	667.2	631
687+	679.9	726.2	1207

Como se mencionó, recientes estudios llevados a cabo por Pomerantz et. al. (Pomerantz, Hammond, Morrow, Mullins, & Zare, 2008) han demostrado que el peso molecular de la fracción más polar del crudo (asfaltenos) tiene un peso molecular medio de 600-700 Da que se extiende hasta aproximadamente 1500 Da. Como se muestra en Tabla 12 y la Figura 46, los espectros LDI TOF/TOF de los fondos de vacío y sus fracciones DM se encuentran en dichos rangos de masa, además la desviación estándar del peso molecular medio, mostrado en las barras de error de la Figura 43, es baja, indicando una alta repetibilidad de los espectros. Esto indica que estas distribuciones son representativas de las muestras.

Las intensidades relativas de las señales de los espectros en la Figura 46, fueron normalizados con respecto al porcentaje de destilación reportados en la Tabla 9. Como se puede observar en esta gráfica, las distribuciones de peso molecular medio se extienden hacia pesos moleculares más

altos a medida que el corte de destilación aumenta, no obstante, estas distribuciones cubren el rango de distribución del fondo de vacío. Mostrando así coherencia entre las distribuciones de los fondos y sus fracciones.

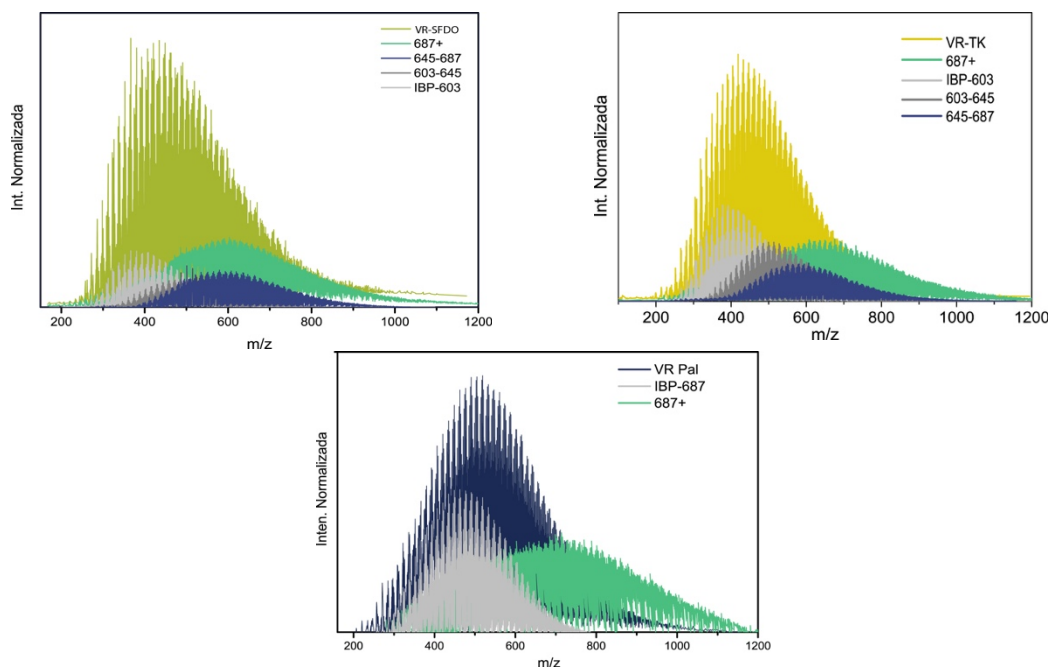


Figura 46. Espectros de masas LDI TOF/TOF de los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por DM. Las distribuciones de las fracciones fueron normalizadas con respecto al rendimiento de la Tabla 9.

2.3.3 Análisis quimiométrico

Con el objetivo de complementar los resultados obtenidos en este capítulo, a continuación, se describe el uso de herramientas quimiométricas para la predicción de la densidad de las muestras descritas en la Tabla 10 y Tabla 11:

Como se puede ver en la Figura 47, hay correlación entre el peso molecular y la gravedad API cuando se comparan muestras con diferentes puntos de ebullición. Como se discutió en la sección previa, las muestras obtenidas a un rango de temperatura de ebullición menor tienen menor peso

molecular medio y dicha distribución se extiende a masas mayores a medida que aumenta la temperatura de ebullición, así mismo, se observa que los destilados tienen la menor masa y mayor gravedad API lo que significa a su vez una menor densidad (ver Figura 47). Por otro lado, los residuos tienen mayor masa y una marcada baja gravedad API, y el fondo de vacío tienen valores medios de masa y de densidad en un punto intermedio entre los residuos y los destilados. La correlación entre la variable “masa” y la “densidad” sugiere que es posible obtener un modelo de predicción de esta propiedad.

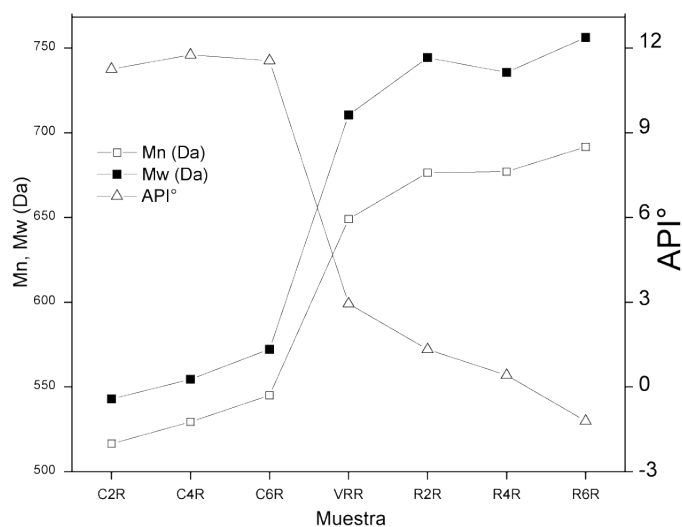


Figura 47. Correlación entre el peso molecular promedio (M_n y M_w) y la gravedad API para el fondo de vacío R y sus fracciones de destilación molecular.

Análisis por componentes principales: Se adquirieron cinco espectros para las muestras C2R, C4R, C6R, VRR, R2R y VRR, es decir tres destilados, dos fondos de vacío y un residuo. Estas muestras se escogieron de tal manera que se pueda verificar si hay agrupamiento entre destilados y entre el fondo de vacío y sus fracciones. Es decir, para verificar si el perfil de distribuciones es suficiente para poder agrupar muestras con diferentes propiedades, en este caso, la temperatura de ebullición de la muestra. Para este modelo se utilizó un máximo de siete componentes, utilizando el algoritmo NIPALS (Delfa & Calleja, 2003).

Como variables de entrada X del modelo PCA, se utilizaron las intensidades de las señales del espectro de masas en un rango de 300-900 Da y con una relación señal a ruido ≥ 3 . Los resultados de la gráfica de scores se muestran en la Figura 48. En esta gráfica, cada punto representa un espectro de masas completo. Por ejemplo, VRR-2 representa el primer espectro obtenido para la muestra VRR, VRR-3 es otro espectro de repetibilidad de la misma muestra, pero ubicada en otro punto de la placa metálica conductora utilizada para la ionización LDI, y así sucesivamente. Lo mismo aplica para las muestras C4R-2, C4R-3- C4R-6 y C6R-2-C6R-6. Las muestras lejanas entre ellas, en la gráfica de scores, tendrán mayores diferencias y, por el contrario, las muestras con propiedades similares estarán ubicadas a menores distancias entre ellas formando un conglomerado o “cluster”.

En la gráfica izquierda de la Figura 48 se describe la gráfica de scores para el fondo de vacío VRR-X, el destilado C2R-X y su residuo R2R-X (X=2-6), donde X representa cada espectro obtenido para la misma muestra ubicada en diferentes puntos de la placa metálica del MALDI. Se observa en esta figura una perfecta agrupación de las muestras que corresponden a los fondos de vacío (cuadrante I), destilados (cuadrante II) y residuos (cuadrante III). Las dos componentes del modelo PCA 1 y PCA 2 explican el 99% de la varianza de los datos. Por otro lado, en la gráfica de la derecha de la Figura 48, se observa un adecuado agrupamiento de los destilados C2R, C4R y C6R, esto pese a que su distribución de pesos moleculares es similar (ver Figura 49). Esto demuestra que las diferencias de perfil fueron suficientes para permitir una clasificación de las diferentes muestras por PCA a partir de espectros LDI TOF/TOF MS.

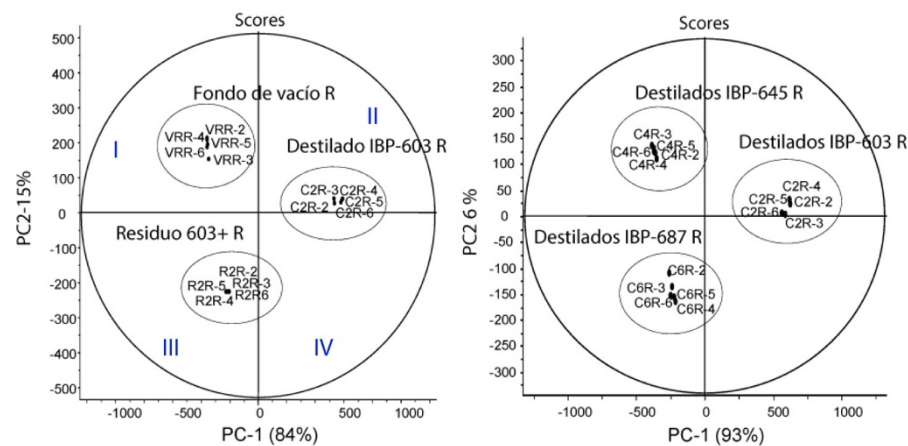


Figura 48. Gráfica de scores. Análisis por componentes principales de los espectros LDI TOF/TOF MS.

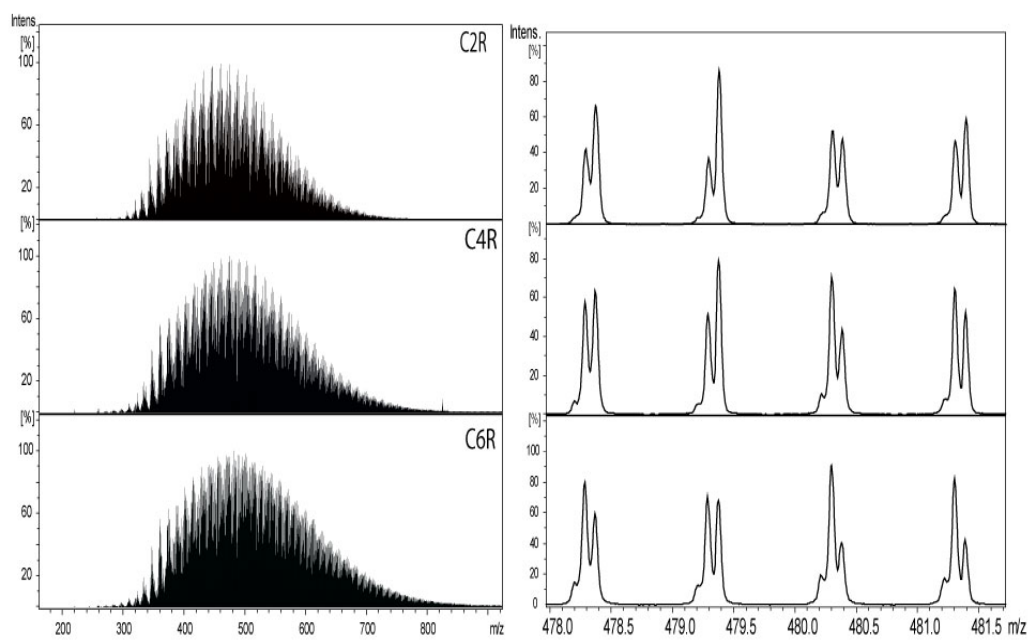
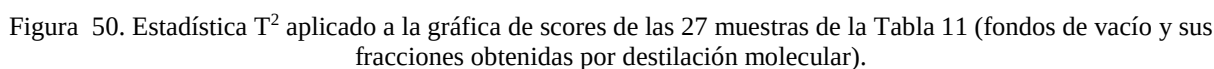


Figura 49. Distribución de los espectros de masas LDI TOF/TOF MS de las muestras C2R, C4R y C6R. A la derecha- zoom del espectro de masas en un rango de ~4 Da.

-Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)

En la Figura 47, se puede ver que hay una clara correlación entre el peso molecular medio y la gravedad API, y en consecuencia con la densidad de las muestras. Así mismo, en el apartado

En primer lugar, se realizó una descomposición en componentes principales del conjunto total de datos de los espectros de las muestras descritas en la Tabla 10 y la Tabla 11. La representación de los dos primeros componentes principales (PC1 y PC2) se muestran en la Figura 50. Se observa en esta gráfica que PC1 y PC2 recogen el 49% y 12% de la varianza de los datos respectivamente. Lo que indica que estos dos componentes contienen el 61% de la varianza total de las intensidades espectrales. Comparando la densidad de las muestras, se observa que aquellas con mayor densidad, es decir, fondos de vacío y residuos, se encuentran ubicadas en el segundo y cuarto cuadrante. Los destilados, por otro lado, se encuentran ubicados en el primer y tercer cuadrante.



La aplicación de la Hotelling T^2 ellipse, muestra que R4G y R6T son potenciales outliers debido a que se ubican ligeramente por fuera de la ellipse (ver Figura 51). No obstante, al hacer el gráfico de influencia, se observa que R4G y R6T tienen alto Hotelling T^2 , es decir, son influyentes en el

modelo por lo cual no son identificadas finalmente como muestras atípicas. Por otro lado, se observa que la muestra C6T tiene una alta varianza residual por lo cual es identificada como outlier, lo que significa que no será descrita por el modelo que describe la mayoría de las muestras. Es probable que el bajo valor de la densidad de la muestra C6T (ver Tabla 11) en comparación de muestras similares (C6G y C6R) sea la razón de su comportamiento atípico.

La gráfica X-loadings (Figura 52) muestra que los valores m/z de mayor importancia se encuentran entre 450 a 700 Da, lo cual corresponde con la distribución del peso molecular de las muestras (ver Apéndice B).

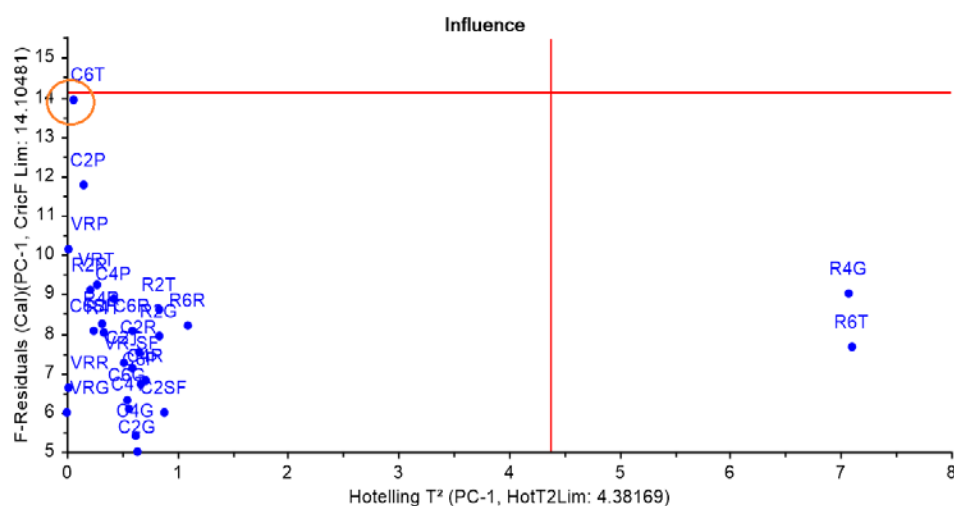


Figura 51. Gráfico de influencias de 27 muestras que incluyen fondos de vacío, destilados y residuos.

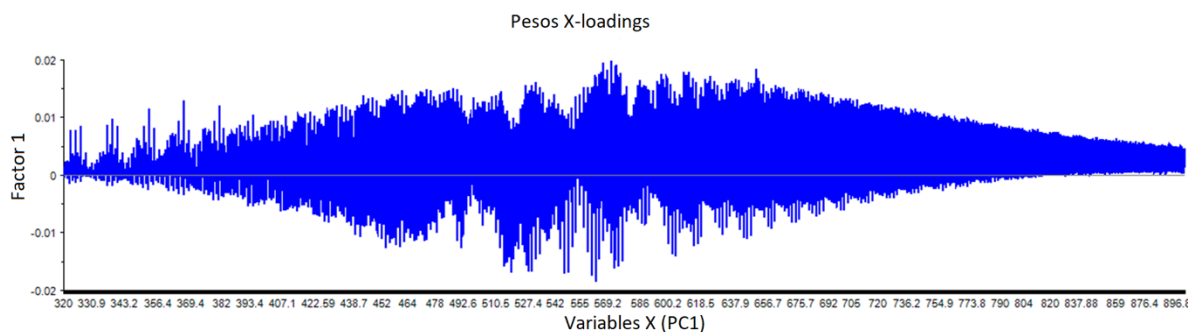


Figura 52. Gráfica X-loadings de PC1.

Para desarrollar el modelo de predicción de la densidad se tuvieron en cuenta las muestras outlier obtenidas por PCA y las regiones espectrales influyentes en los loadings. La selección del modelo de predicción se realizó evaluando parámetros estadísticos tales como varianza explicada y la desviación de raíz cuadrada media (RMSE, ver Apéndice B). Como se ve en la Figura 53, hay una buena relación entre la densidad predicha por el modelo y su valor experimental con hasta 4% de error (ver Apéndice C). La muestra C6T no fue incluida en la curva de ajuste del modelo. Las muestras identificadas con el nombre VR corresponden a fondos de vacío y aquellas muestras que empiezan con la letra C y R corresponden a los destilados y residuos obtenidos por destilación molecular respectivamente.

A pesar de que el coeficiente de correlación es bajo, se puede ver que se conserva la tendencia de densidades mayores para las muestras de mayor punto de ebullición (fondos de vacío y residuos de destilación como R6R). Sin embargo, es recomendable construir un modelo de predicción a partir de una mayor cantidad de muestras (mínimo 40) que permita obtener un modelo más preciso, de manera que el modelo cumpla, por ejemplo, los criterios dados por la norma ASTM E1655 aprobada para el análisis cuantitativo multivariado de espectroscopía infrarroja (ASTM E1655-05, 2012).

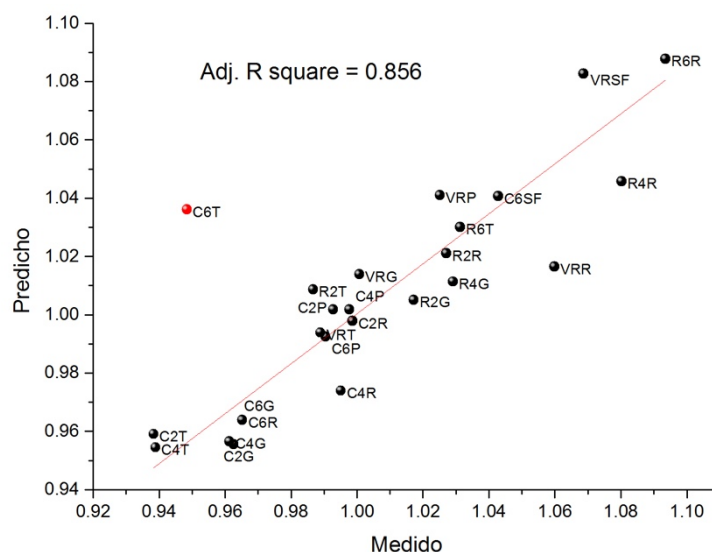


Figura 53. Gráfica del valor predicho y medido para la densidad obtenidos a partir del modelo de regresión PLS obtenido con tres variables latentes.

2.4 Conclusiones

En este capítulo se mostró la versatilidad de la técnica de espectrometría de masas LDI TOF/TOF para el análisis de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular. También fueron discutidas algunas propiedades elementales de las muestras. La concentración de fracciones altamente polares como resinas y asfaltenos aumenta a medida que aumenta el punto de ebullición de los cortes DM, igualmente disminuye la concentración de las fracciones saturadas a medida que el corte de destilación aumenta. El corte de destilación con mayor porcentaje en los fondos de vacío corresponde a la fracción realmente no destilable (687+ °C, AET), siendo este porcentaje mucho mayor en el fondo de vacío más pesado en términos de la gravedad API.

El alto porcentaje de asfaltenos y la alta potencia láser afecta la distribución de masas de los espectros LDI. A medida que la potencia del láser aumenta, la cantidad de fragmentos reactivos

aumenta y por tanto su probabilidad de agregación. Esto produce un incremento dramático de la distribución del peso molecular medio ya que se observa una distribución de señales con espaciamiento de 24 Da entre sí que se extiende hasta 2000 Da. Esta distribución fue atribuida a la formación de fullerenos formados a partir de los fragmentos generados en la fuente de ionización. Sin embargo, si se ajustan los parámetros adecuados de ionización de las muestras, es posible obtener espectros altamente reproducibles.

El análisis multivariado realizado a partir de los datos obtenidos por LDI TOF/TOF muestra que las muestras con densidad o gravedad API similar son agrupadas en diferentes cuadrantes de la gráfica de scores. Por medio de la regresión PLS se pudo encontrar un alto potencial de la predicción de propiedades de las muestras, tales como la densidad, a partir de los datos de espectrometría de masas.

Los espectros LDI TOF/TOF MS obtenidos de las fracciones DM mostraron estar en el mismo rango de masas de los fondos de vacío cuyas masas medias aumentan a medida que aumenta el corte de destilación. Estas distribuciones son entonces un buen punto de partida para determinar las distribuciones de masas de los espectros FT-ICR MS.

Durante el desarrollo de este capítulo se mostró que es posible obtener un peso molecular promedio representativo de muestras con alto punto de ebullición, caracterizadas por su alto porcentaje de estructuras tipo resinas y asfaltenos utilizando una técnica de alta resolución (~12,000). Estos equipos son menos costosos y menos robustos que los espectrómetros de masas de ultra alta resolución. Así, si el interés del lector es encontrar el peso molecular medio, esta técnica puede ser bastante útil. No obstante, la resolución obtenida por este espectrómetro no permite separar e identificar especies isobáricas (especies con la misma masa nominal, pero valor

de masa exacto diferente) comúnmente encontradas en el crudo tales como C_3 vs SH_4 (separadas por 3.4 mDa) y $SH_3^{13}C$ vs $^{12}C_4$ (separadas por 1.1 mDa). (Chang Samuel Hsu, 2012a; Wu, Rodgers, & Marshall, 2004a) Para lograr tan alto detalle composicional es requerido un espectrómetro de masas de ultra alta resolución.

En los próximos capítulos el lector encontrará la caracterización detallada a nivel molecular de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular que, como ya se mostró, pueden llegar a presentar ciertos retos para las técnicas analíticas comúnmente usadas para el análisis de estas muestras.

Parte II: Espectrometría De Masas De Ultra-Alta Resolución

Capítulo 3. Parámetros De Adquisición De Los Espectros De Ultra-Alta Resolución:

Efectos De Espacio Carga.

Resumen

Los espectros de masas de crudos pueden ser evaluados por unos ciertos parámetros de calidad. Entre estos se destacan: una distribución homogénea compuesta de picos con alta resolución, alta relación señal a ruido y alta precisión de las señales de manera que cada pico del espectro sea asignado con una composición molecular única tipo $C_cH_hN_nS_sO_o$. Los parámetros de adquisición de los espectros deben entonces ser escogidos de manera que se cumplan estas condiciones. En este capítulo se lleva a cabo un diseño de experimentos con el objetivo de evaluar los efectos principales y las posibles interacciones que afectan las distribuciones de los espectros de masas APPI FT-ICR de un destilado y un residuo no destilable. Se demuestra así que la distribución de masas del destilado se ve afectada por efectos principales debidos a la concentración, temperatura de vaporización y tiempo de vuelo. En contraste, la distribución continua de los espectros del residuo se ve afectada por una gran cantidad de interacciones entre las variables de adquisición. La evidencia experimental mostrada en este capítulo demuestra que los residuos están compuestos por una mucha mayor cantidad de señales en comparación con los destilados, debido a lo cual se presentan fuertes efectos de espacio-carga. Se demuestra así que una caída abrupta de señal

transitoria (FID) es una consecuencia directa de la gran cantidad de iones atrapados en la celda cuando se analiza una muestra tan compleja como el residuo no-destilable. Debido a la gran diferencia composicional entre los destilados y el residuo, las condiciones de adquisición deben ser diferentes para estas muestras. En el caso del residuo un bajo voltaje de atrapamiento, bajos tiempos de acumulación y mayores tiempos y voltajes de excitación son necesarios para la obtención de espectros continuos y de alta resolución. Finalmente, en este capítulo se evalúa la repetibilidad de los espectros FT-ICR MS cuando son acopladas diferentes fuentes de ionización.

3.1 Introducción

En el capítulo anterior se mostró que el espectrómetro de masas de alta-resolución LDI TOF/TOF puede ser utilizado para la determinación del peso molecular promedio de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular. No obstante, al ionizar las muestras con contenido de asfaltenos (residuos y fondos de vacío), con altas energías láser, se pueden producir distribuciones de clusters de carbono no representativas de las muestras que pueden llevar a distribuciones de peso molecular no-apropiadas. Esto revela por primera vez en este trabajo, que las características de las muestras influyen de manera significativa los parámetros de adquisición experimentales. En particular, se observó una diferencia significativa en los parámetros de adquisición de los espectros de destilados y fondos de vacío con respecto a los de los residuos, que son altamente propensos a formar clusters de fulerenos a umbrales menores energías del láser. Nos interesa en este capítulo determinar si, igualmente, hay una diferencia de adquisición, ionización y/o detección significativa entre los destilados y los residuos cuando se utiliza un espectrómetro de masas de ultra-alta resolución.

Los espectrómetros de masas FT-ICR MS son altamente sofisticados, relativamente costosos y requieren de un cierto nivel de experiencia del usuario tanto en el manejo instrumental como en el análisis de datos (Barrow, 2010; Holowenko, Mackinnon, & Fedorak, 2002). Estos equipos cuentan con una gran cantidad de parámetros instrumentales que controlan los procesos de ionización, transferencia y detección de iones en la celda ICR (ver Figura 54 y Sección 1.3.2). Brevemente, los iones son generados en una fuente de ionización que puede ser tipo electrospray (ESI), fotoionización a presión atmosférica (APPI), ionización química a presión atmosférica (APCI), ionización/desorción láser asistido por matriz (MALDI), entre otros. Después, los iones son desolvatados por un capilar de vidrio a alta temperatura y son enviados hacia la región de “funnel y skimmer”. Posteriormente, los iones son enfocados y pre-acumulados en octopolos y aislados por un cuadrupolo si es necesario, antes de entrar a una celda de colisiones (hexapolo). Los iones pueden ser externamente acumulados en el hexapolo de colisión durante un cierto tiempo de acumulación de iones (IAT) y viajan a través de los hexapolos de transferencia para entrar a la celda ICR en un cierto tiempo de vuelo (TOF por sus siglas en inglés). Más detalles de estos sistemas de ionización y análisis se encuentran en el Capítulo 1.

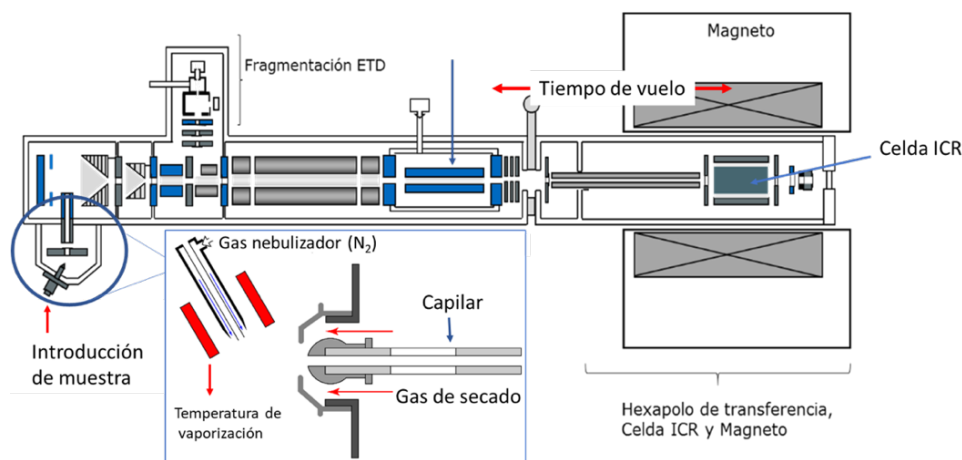


Figura 54. Esquema de un espectrómetro solarix FT-ICR MS (Bruker Daltonics) con esquema de la fuente de iones.

Una vez en la celda ICR, aquellos iones con la misma m/z son excitados conjuntamente en fase, estos iones forman un paquete estable de iones y su carga colectiva genera una corriente inducida detectable en la celda ICR. Al parecer la estabilidad del paquete de iones es mayor a medida que el número de cargas incrementa. No obstante, normalmente un FT-ICR MS está limitado por una capacidad de hasta 1,000,000 de iones al mismo tiempo y son necesarios al menos 100 iones del mismo tipo para que las cargas de las nubes iónicas sean estables para la detección (Cho, Ahmed, Islam, & Kim, 2015). Por fuera de estos límites, se observan efectos de espacio carga que degradan la calidad de la señal, es decir, los espectros tienen baja resolución y baja relación señal a ruido. Tal como se discutió en la sección 1.3.2, estos efectos ocurren debido a la interacción coulómbica entre y dentro de las nubes de iones en una celda de resonancia ion ciclotrón (Aizikov et al., 2009; Qi et al., 2012).

Uno de los fenómenos de espacio carga más comunes es conocido como “coalescencia” y se observa cuando los iones tienen frecuencias ciclotrónicas similares y grandes cargas Coulómbicas. Si se detectan señales en el límite de coalescencia, dos paquetes de iones con frecuencias similares son observados como si fueran un único paquete de iones y, por tanto, se detecta una única señal correspondiente a la frecuencia media detectada de las dos nubes iónicas. Es decir, en un experimento ICR es importante tener una alta corriente iónica que permita tener nubes iónicas estables y por tanto un incremento en la señal ruido y resolución, pero la población de iones debe ser a su vez lo suficientemente pequeña para evitar la coalescencia de los iones.

Los mecanismos de ionización, transferencia y detección mencionados previamente involucran parámetros que afectan de manera significativa la distribución y la resolución de los espectros de masas. Determinar qué factores son más significativos no es siempre obvio, especialmente cuando se llevan a cabo experimentos FT-ICR de fracciones de crudo tan complejas. En este capítulo se

mostrará el uso de la metodología de diseño de experimentos (DOE) a través de un diseño factorial para investigar de manera preliminar los efectos principales e interacción entre efectos de algunos parámetros de ionización y transferencia de iones que afectan la distribución de los espectros de masas cuando se utiliza una fuente de ionización APPI acoplada a FT-ICR MS. No se pretende con este diseño optimizar los parámetros de adquisición de los espectros, pero podrá darnos una primera guía en la dirección de algunos parámetros instrumentales.

Seguido de esto, se mostrará cómo los efectos de espacio carga afectan significativamente la calidad de los espectros (resolución y relación señal a ruido) FT-ICR MS de los residuos, no obstante, estos efectos poco afectan la distribución de las señales obtenidas de los destilados y fondos de vacío. Igualmente, se discutirá cómo las condiciones de adquisición deben ser ajustadas con el objetivo de evitar efectos de espacio carga y obtener espectros con alta resolución y precisión de masas. Finalmente, la repetibilidad instrumental es siempre importante en cualquier trabajo de investigación. El final de este capítulo está enfocado en la repetibilidad obtenida de los espectros FT-ICR con diferentes fuentes de ionización.

3.2 Parámetros significativos en APPI FT-ICR MS: aplicación de diseño de experimentos

Los diseños de experimento permiten organizar arreglos experimentales de manera que se pueda determinar cómo el cambio de los valores de entrada, afectan la respuesta del sistema. Uno de los diseños más sencillos y más utilizados es el diseño factorial 2^k donde k son las variables experimentales que pueden ser cambiadas independientemente, también conocidas como “factores” y “2” indica los niveles de variación de los factores, uno bajo, normalmente representado con el signo “-” y uno alto “+”. Este tipo de diseño es de particular utilidad en las

etapas iniciales del trabajo experimental, cuando se investiga si los factores afectan una variable de respuesta o no. Si se quiere entrar en mayor detalle de los efectos principales e interacciones entre las variables, es necesario un diseño más sofisticado (Gonzalez, 2012; Montgomery, 2004).

En el caso más simple es el diseño factorial 2^2 , es decir, dos factores variando en dos niveles. El arreglo experimental en este caso corresponde a cuatro experimentos. Uno que mide la respuesta del sistema cuando los dos factores están en el nivel alto “+, +”, otro para los factores en el nivel más bajo “-, -” y los otros dos experimentos contemplan la posibilidad de interacción entre los factores, para esto se evalúa el efecto de la respuesta cuando uno de los factores está en el nivel alto y el otro factor en el nivel bajo “+, -” y viceversa “-, +”. Estos dos últimos experimentos representan la ventaja de los diseños de experimentos ya que permiten estimar el efecto de interacción entre variables. En un diseño tradicional donde se varía un factor a la vez, no es posible determinar si el cambio de nivel de una variable instrumental afecta la variable de respuesta de otro factor, es decir, no es posible saber si las variables instrumentales son interdependientes.

En un diseño de dos factores, se puede representar un modelo de regresión del experimento que puede escribirse como:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad \text{Ecuación 39}$$

donde β son los parámetros de interés (coeficientes de regresión), x_1 , es una variable codificada entre -1 y +1 que representa al valor del factor A, x_2 representa al factor B (también codificada), ε es un término de error aleatorio y $x_1 x_2$ representa la posible interacción entre variables. Los coeficientes β_1 y β_2 son llamados efectos principales y β_{12} es un efecto de interacción entre las variables.

De manera más general, en un diseño factorial 2^k , al añadir factores al diseño, se incrementa de manera exponencial la cantidad de experimentos. Por ejemplo, un diseño 2^4 requiere 16 experimentos, uno 2^6 necesita 64 experimentos y uno 2^7 corresponde a una matriz experimental que contiene 128 arreglos experimentales. Cuando es utilizado un equipo tan complejo como un FT-ICR MS que cuenta con un mínimo de 50 variables experimentales controlables por un usuario con cierto nivel de experiencia de uso del equipo y si, además, se tiene en cuenta el alto costo y tiempo de análisis de un espectro de ultra alta resolución, no es viable realizar un diseño de experimentos con una gran cantidad de variables. Así, Para mantener el diseño relativamente simple y la cantidad de datos al mínimo, nos concentramos solo en cuatro parámetros experimentales, los cuales serán detallados más adelante.

En un diseño factorial 2^4 se calculan 16 efectos, cuatro factores principales, uno por cada factor, seis efectos de interacción entre dos variables, cuatro efectos de interacción entre tres variables, un efecto de interacción entre cuatro variables y el valor promedio de la respuesta. Es decir:

$$y(x_1, x_2, x_3, x_4) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \beta_{134} x_1 x_3 x_4 + \beta_{124} x_1 x_2 x_4 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \beta_{234} x_2 x_3 x_4 + \beta_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 + \varepsilon \quad \text{Ecuación 40}$$

donde el valor β_0 indica el valor promedio en el que están centrados los datos, los coeficientes β_i son los efectos principales, β_{ij} , β_{ijk} , β_{ijkl} son efectos de interacción entre dos, tres y cuatro variables respectivamente y ε es el error.

En los diseños de experimentos (DOE), se mide el efecto de los factores en una variable de respuesta, es decir, es importante identificar la variable de respuesta que da la métrica para determinar las variables significativas que afectan el experimento.

Una manera de reportar los resultados de un diseño de experimentos es mediante el *valor – p*, que indica la probabilidad de obtener un valor por fuera de una distribución normal de error y está relacionada con la significancia del dato obtenido. Si el *valor – p* está por debajo del nivel de significancia, normalmente $\alpha=0.05$ para un 95% de confianza, se considera que la variable tiene poca probabilidad de que el efecto observado sea debido a una variación aleatoria. Actualmente el *valor – p* puede ser calculado haciendo uso de diferentes programas comerciales, en este caso se utilizó Minitab 16. También se tiene en cuenta el valor del *efecto*, entre mayor sea el efecto, más significativa es su importancia, un signo negativo indica que el factor tiene un efecto negativo en la variable de respuesta al cambiar de un nivel al otro.

También es común utilizar las gráficas de barra de Pareto para determinar la magnitud y la importancia de un efecto. Los gráficos de Pareto son un tipo de gráfico de barras en el que el eje horizontal representa los atributos de interés, en lugar de una escala continua. En un diseño de experimentos estos atributos son los denominados efectos (principales o debidos a interacciones). Al ordenar las barras de mayor a menor, un gráfico de Pareto puede ayudar a determinar cuáles de los efectos que comprenden los "pocos vitales" y cuáles son los "muchos triviales". Una línea de referencia correspondiente a $\alpha=0.05$ es ubicada en este tipo de gráficas con el fin de identificar los efectos importantes.

Las gráficas de probabilidad normal de los efectos es otro tipo de gráfica muy útil para visualizar claramente los efectos importantes que influyen en una variable de respuesta. En este caso, los puntos (efectos) que se ubican cerca de una línea de referencia serán considerados efectos no significativos, es decir, los efectos que no afectan la variable suelen ser pequeños en magnitud y se ubican alrededor de cero.

Las metodologías de diseño de experimentos han sido implementadas principalmente en la optimización de parámetros de espectrómetros de masas de media y alta resolución aplicadas al análisis de polímeros, hidrocarburos aromáticos policíclicos, proteínas, hidrocarburos presentes en arenas contaminadas, entre otros (Dejaegher & Vander Heyden, 2011; Del Nogal Sánchez, Pavón, Laespada, Pinto, & Cordero, 2005; Hecht, Oberg, & Muddiman, 2016; Randall, Cardasis, & Muddiman, 2013; Riter, Vitek, Gooding, Hodge, & Julian, 2005; Saim, Dean, Abdullah, & Zakaria, 1998; Wetzel, Guttman, Flynn, & Filliben, 2006).

3.2.1 Sección experimental- Diseño de experimentos

Muestras

Como se mencionó en la sección anterior, no es viable realizar un diseño de experimentos para cada muestra debido a la gran cantidad de experimentos que esto implicaría, su alto costo y el tiempo de análisis. Como se mostró en el capítulo anterior, las muestras tienen ciertas características similares dependiendo de su corte de ebullición. Por ejemplo, las distribuciones de masas de los destilados de todos los fondos de vacío solo se ven afectadas a muy alta intensidad láser, y todos los residuos forman cluster de C_2 con un umbral de energía láser bajo. Así mismo, moléculas de mayor peso molecular y mayor contenido de asfaltenos y resinas se concentran en el corte no destilable ($687^+ \text{ } ^\circ\text{C}$ AET). Esto nos hace suponer que es suficiente llevar a cabo el diseño de experimentos en un destilado y un residuo.

Los experimentos APPI-FT-ICR MS se llevaron a cabo para el destilado IBP-687 de Palagua y el residuo $687^+ \text{ } ^\circ\text{C}$ del mismo fondo de vacío. Las muestras fueron diluidas en tolueno de alta pureza (Fisher Scientific) para evitar al máximo efectos de contaminantes. En experimentos APPI,

el tolueno actúa no solo como disolvente de la muestra, también es utilizado para incrementar la eficiencia de ionización de compuestos aromáticos no polares en un proceso conocido como APPI asistido con dopante (Robb, Covey, & Bruins, 2000).

FT-ICR MS

Los espectros de masas fueron adquiridos en un equipo solarix FT-ICR MS equipado con un magneto de 15 T y manufacturado por Bruker (Bruker Daltonics, Billerica, MA). Los experimentos se llevaron a cabo usando una fuente de ionización APPI en modo de iones positivos. El instrumento fue calibrado externamente previo a la obtención de espectros usando una mezcla de moléculas ionizables por APPI de alta pureza (tuning mix, Agilent). Posteriormente, los espectros fueron calibrados internamente en el software Data analysis versión 4.0 (Bruker Daltonik GmbH) usando una serie homóloga de la clase con un átomo de azufre con DBE 11 (11S) y procesados con el software Composer versión 1.5.3 (Sierra Analytics). Los espectros se adquirieron tras la acumulación de 200 espectros individuales con datos registrados a cuatro millones de puntos en el dominio temporal por espectro.

Se realizó un ajuste preliminar de parámetros para cada muestra con el fin de obtener un espectro de masas inicial a partir del cual se desarrolló el diseño de experimentos. Este ejercicio se llevó a cabo utilizando el método tradicional de variar un factor a la vez. Algunos de los parámetros que se mantuvieron constantes durante el diseño para cada muestra se encuentran detallados en la Tabla 13.

Tabla 13

Detalle de alguno de los parámetros del FT-ICR MS que permanecieron constantes durante el diseño de experimentos para el destilado IBP-687 y el residuo 687+ de Palagua

	Destilado (IBP-687 °C)	Residuo 687+ °C
Temperatura del gas de secado (°C)	210	210
Velocidad de flujo del gas nebulizador (bar)	1.5	0.7
Voltaje del capilar (V)	2500	2000
Voltaje de colisión (V)	-3	-3
Entrada del analizador (V)	-10	-7
Sidekick offset (V)	-1.5	-4
Potencia de excitación (%)	16	16
Tiempo de excitación (µs)	15	15
Placa frontal (V)	0.9	0.7
Placa trasera (V)	0.9	0.5

Método de análisis estadístico

En comparación con los equipos LDI TOF/TOF MS, los procesos involucrados en la ionización, transferencia y detección de iones de un FT-ICR MS son mucho más complejos. La precisión de la relación m/z medida depende de una gran cantidad de factores y de esta precisión depende la resolución final obtenida (para más detalle ver la sección 1.3.2). En correspondencia con los resultados obtenidos por LDI TOF/TOF MS, es probable que las variables experimentales que influyen la calidad de los espectros FT-ICR MS dependen de las propiedades de las muestras.

Teniendo en cuenta la significativa diferencia entre las propiedades de los destilados y los residuos, se puede considerar que será suficiente un diseño de experimentos de un destilado y uno para un residuo. Entonces, se implementó un diseño factorial completo de dos niveles y cuatro factores, 2^4 (variables experimentales) más tres espectros de repetibilidad (réplicas) en el punto

central de los factores (Montgomery, 2004). Esto da un total de $2^4+3 = 19$ experimentos por cada muestra. Los factores escogidos en este diseño fueron: concentración (C), temperatura de vaporización (VT), tiempo de vuelo (TOF) y velocidad de flujo (FR). Es decir, se considera el posible efecto de la preparación de la muestra en la respuesta, un parámetro de transferencia de iones en la celda (TOF) y dos de ionización (temperatura de vaporización y velocidad de flujo). En la Tabla 14, se muestran las razones por las que se consideraron estos parámetros como posibles variables significativas para las muestras bajo estudio.

Tabla 14

Lista de factores y los motivos por los cuales fueron considerados en el diseño de experimentos factorial

Factor	Motivación
Concentración	La concentración afecta el rango dinámico y la respuesta de ionización puede ser no lineal a altas concentraciones (Qian, Edwards, Diehl, & Green, 2004).
Temperatura de vaporización	La temperatura de vaporización asiste la nebulización de las muestras. Los métodos de ionización como APPI y APCI dependen de la eficiencia de vaporización de las gotas (Gemci & Chigier, 2016). Teniendo en cuenta la diferencia de temperatura de ebullición entre el destilado y el residuo, es probable que este parámetro influya de manera diferente entre ambas muestras.
Velocidad de flujo	Los principales factores que afectan el proceso de atomización son la velocidad de flujo y las propiedades del líquido. Es decir, este parámetro puede afectar el tamaño de las gotas nebulizadas, así como la eficiencia de ionización (Panda, Brockmann, Benter, & Schrader, 2011).
Tiempo de vuelo	Es el tiempo de vuelo que le toma a los iones para viajar entre la celda de colisiones y la entra a la celda ICR. Este parámetro es ajustado ya que influencia el rango de masas observado. En general, iones de baja m/z requieren de menor tiempo de vuelo.

El valor de los niveles incluyendo el punto central, se encuentran consignados en la Tabla 15. Todos los experimentos se llevaron a cabo de manera aleatoria con el fin de descartar la posibilidad de diferencias de respuesta debida a efectos aleatorios y no a cambios en respuesta reales causado

por los factores experimentales. En el Apéndice D, se encuentran las tablas con los 38 experimentos llevados a cabo (19 para el destilado IBP-687 y 19 para el residuo).

Tabla 15

Factores y niveles escogidos en el diseño 2⁴ para el destilado y el residuo del fondo de vacío Palagua

	Factor	Unidades	Nivel(-)	Nivel(+)	Centro
IBP-687	Concentración (C)	mg/mL	0.05	0.2	0.1
	Temperatura del vaporizador (VT)	°C	260	300	280
	Tiempo de vuelo (TOF)	s	0.6	0.8	0.7
	Velocidad de Flujo (FR)	μL/h	300	500	400
687+°C	Concentración (C)	mg/mL	0.1	0.3	0.2
	Temperatura del vaporizador (VT)	°C	280	310	295
	Tiempo de vuelo (TOF)	s	0.7	0.9	0.8
	Velocidad de Flujo (FR)	μL/h	300	500	400

3.2.2 Resultados y discusión – Diseño de Experimentos

Variable de respuesta

Como se mencionó en la introducción, la variable de respuesta del diseño de experimentos es de vital importancia. Usualmente, los parámetros de calidad utilizados para analizar diseños de experimentos aplicados a espectrometría de masas incluyen la resolución y relación señal a ruido (Hecht et al., 2016; Székely, Henriques, Gil, Ramos, & Alvarez, 2012). Por ejemplo, Wetzel et al. (Wetzel et al., 2006) en su contribución utilizó un MALDI TOF MS para determinar los parámetros significativos que afectan la relación señal/ruido de polímeros sintéticos, encontrando

que el tipo de matriz, voltaje del detector y el tiempo de retardo afectan significativamente la respuesta instrumental. Otros experimentos, llevados a cabo por Brandt en 2010 (Brandt, Ehmann, & Otto, 2010), consideran el peso molecular medio, intensidad de la señal, relación señal a ruido, y resolución como variables de respuesta de espectros MALDI-TOF MS, lo que toma un total de 100 experimentos para la evaluación de los efectos de mezcla de diferentes polímeros sintéticos usando diferentes matrices, solventes y reactivos de cationization. La respuesta de ionización de un cierto analito también ha sido utilizado como variable de respuesta (Raji & Schug, 2009), sin embargo, para esto es necesaria la composición molar de la muestra a analizar. No obstante, cuando se lleva a cabo el análisis de un crudo, dicha composición es desconocida.

Pereira et. al. (R. C. L. Pereira et al., 2013), encontró que los espectros obtenidos por FT-ICR MS de crudos ionizados por ESI en modo de iones positivos y negativos son repetibles y reproducibles cuando los espectros son obtenidos bajo ciertos parámetros de calidad. Estos parámetros fueron: (a) una distribución gaussiana y homogénea del espectro de masas, evaluada por inspección visual, (b) la señal transient o FID, la cual debe decaer suavemente y (c) la mejor señal a ruido posible.

Aunque una alta resolución y alta relación señal a ruido es requisito principal para la asignación y detección de la mayor cantidad de señales posibles en experimentos FT-ICR MS, estas variables de respuesta no fueron escogidas por las siguientes razones:

1. En FT-ICR MS el poder de resolución y la relación señal/ruido disminuye cuando m/z aumenta, de manera que hay un inherente efecto instrumental en ambos parámetros.
2. La enorme cantidad de señales, especialmente cuando se analizan muestras que pueden contener decenas de miles de compuestos diferentes en cada espectro hace difícil la elección de un pico o señal en particular.

Para elegir el parámetro de respuesta, se tuvo en cuenta una de las principales conclusiones obtenidas por Boduszynski y Altgelt en 1994: “las tendencias composicionales entre cortes de destilación son continuos y dicha continuidad se extiende incluso en los residuos no destilables”(Klaus H. Altgelt & Boduszynski, 1994). Es de esperarse entonces, que la distribución de masas en crudos sea continua a través de todo el rango de masas para cada corte de destilación. Teniendo en cuenta esto, se considera que un primer parámetro de calidad de un espectro de masas de un crudo es su continuidad.

Considere por ejemplo las distribuciones de la Figura 55 y la Figura 56 donde se muestra el espectro obtenido del destilado y el residuo respectivamente bajo diferentes condiciones de adquisición. Como se puede observar en la Figura 55, el destilado obtenido bajo condiciones de alta concentración y temperatura del vaporizador (Figura 55 abajo) presenta una discontinuidad o “brecha” de aproximadamente 20 Da, centrada en 845 Da a lo largo de la distribución. Una inspección más cercana del espectro de masas muestra que la forma de las señales está fuertemente distorsionada a 845 Da. Es decir, bajo las condiciones de adquisición del experimento 7a, se observa un corrimiento en la frecuencia de detección de estas señales a lo largo de la adquisición de los espectros individuales, lo que produce una división de las señales. Por consiguiente, estas señales tienen baja precisión de masa y por tanto no pueden ser asignadas con una composición molecular única.

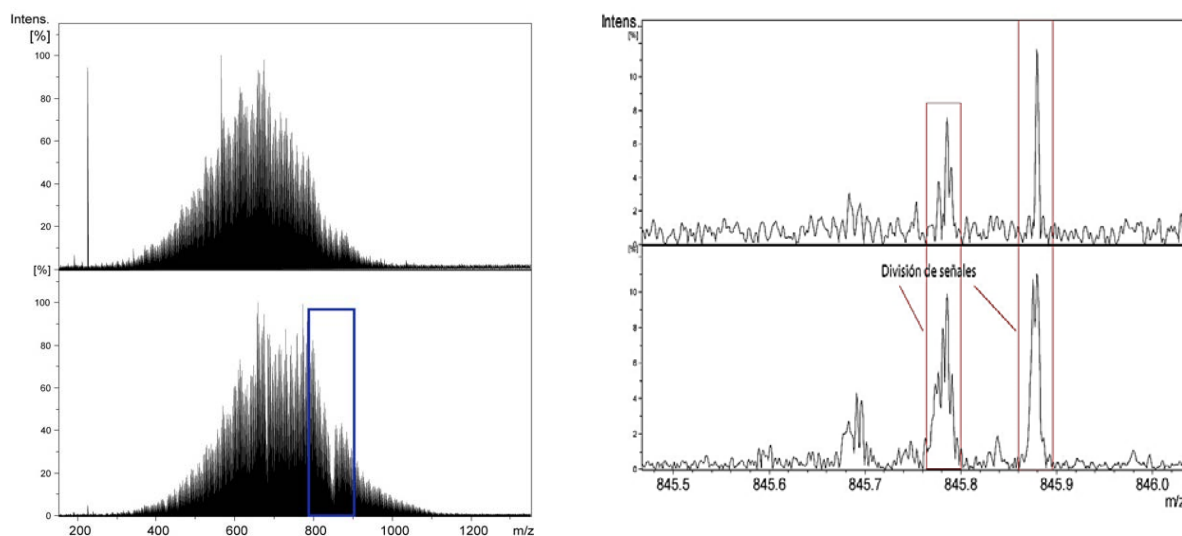


Figura 55. Espectro de masas del destilado IBP-603 de Palagua obtenido a diferentes condiciones experimentales. Arriba: Experimento 11a. Abajo: experimento 7a.

Por otro lado, como se muestra en la distribución de masas de la Figura 56, la discontinuidad de los espectros de masas del residuo es mucho más evidente. En este caso, se observó una doble distribución no típica de espectros de crudos.

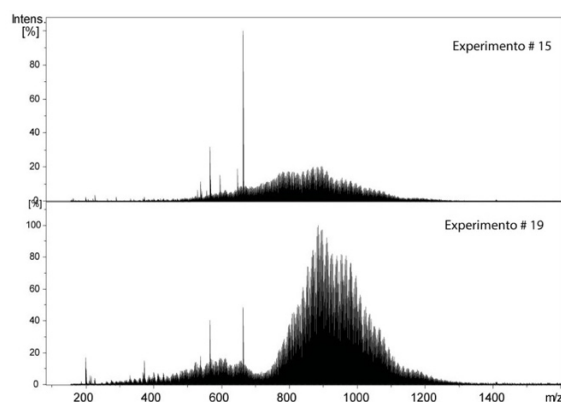


Figura 56. Espectro de masas obtenidos para el residuo 687+ de Palagua por APPI FT-ICR MS para el experimento número 15 y 19 del diseño de experimentos (ver Apéndice D).

Para poder definir la métrica de la variable de respuesta utilizada en este trabajo, es necesario analizar en más detalle los espectros obtenidos en el diseño de experimentos. Para esto, los espectros fueron calibrados y posteriormente asignados utilizando el programa Composer. El

lector podrá encontrar en el Apéndice E, más detalles sobre cómo se lleva a cabo la asignación utilizando el programa Composer.

En la Figura 57, se observan las distribuciones de DBE versus número de carbonos de la clase HC para un espectro obtenido con una distribución homogénea y uno con una distribución no-homogénea del diseño de experimentos del destilado. Como se observa en esta figura, la distribución de la clase HC es continua para el experimento 11a. Curiosamente, las distribuciones DBE vs #C correspondientes al experimento 7a es discontinua a ciertos valores de DBE (DBE 5, 6, 11, 12 y 18). Comportamientos similares fueron encontrados a través de los 19 experimentos adquiridos para el destilado.

Por otro lado, en la Figura 58 se observa la distribución homogénea y no-homogénea obtenida para el diseño de experimentos del residuo (experimento 15 y experimento 19 respectivamente). En contraste con los destilados, las distribuciones de DBE versus número de carbonos obtenidas para el experimento obtenido en los niveles más altos (#19) del residuo presentan una discontinuidad entre $\sim 50 < C < 60$ para todo el rango de DBE.

Vemos que la disposición de los parámetros instrumentales cambia significativamente la distribución del espectro, y este cambio en la distribución es diferente entre ambas muestras. Como se discutió previamente, la continuidad es una variable de respuesta que mide la calidad de los espectros de masas de crudos. Para poder cuantificar la continuidad del espectro, la variable de respuesta del diseño experimental se define de la siguiente manera: una vez calibrados y asignados todos los espectros del diseño de experimentos, se realiza el ajuste de una distribución gaussiana a la gráfica de la intensidad versus número de carbonos de las moléculas correspondientes a la clase HC con DBE = 12 para cada espectro, de manera que un valor del coeficiente de correlación

al cuadrado (R^2) cercano a 1 corresponde a una distribución continua, y por tanto condiciones experimentales adecuadas.

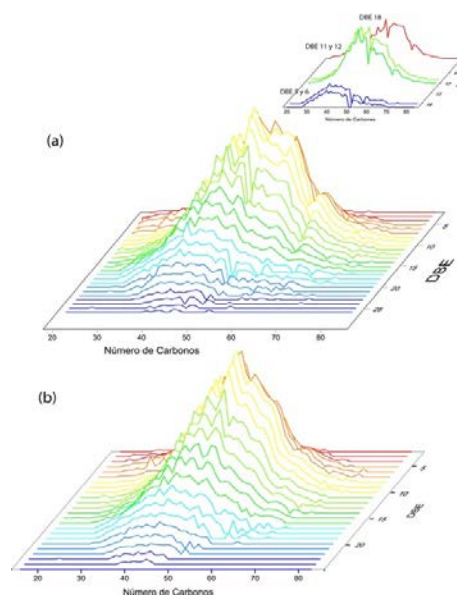


Figura 57 Distribuciones de DBE versus número de carbonos adquiridos con diferentes condiciones experimentales:

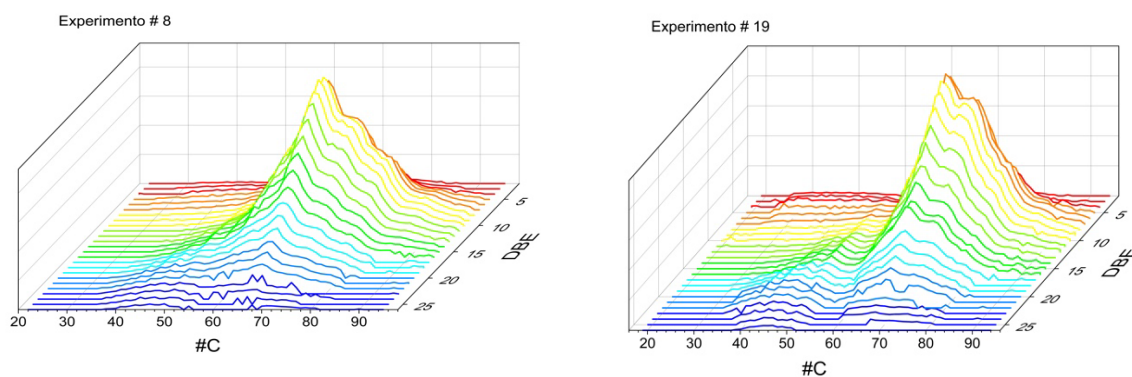


Figura 58. Detalle de la distribución de DBE versus número de carbonos para la clase HC de los experimentos 8 y 19 (ver Apéndice D) del diseño de experimento del residuo 687+ Palagua.

Algunos ejemplos del cálculo de la variable de respuesta se pueden ver en la Figura 59. Como se observa en esta gráfica, la distribución de las moléculas correspondiente a la clase HC y con DBE 12 tienen una distribución continua a lo largo de la distribución de número de carbonos en el experimento 11a, por otro lado, se observa una caída en la distribución a ~60 átomos de carbono

cuando la misma muestra es adquirida a las condiciones experimentales 7a. La variable de respuesta, tal como fue definida tiene grandes ventajas en el sentido de un gran ahorro de tiempo en el análisis del diseño de experimentos, y considera el aspecto más importante en el espectro de masas de un crudo: su continuidad.

En resumen, la variable respuesta a ser considerada en el diseño experimental, es la continuidad de la distribución de los espectros de masas, medidos en términos del R^2 del ajuste de una gaussiana a la distribución de las intensidades versus el número de carbono de la clase HC con DBE = 12.

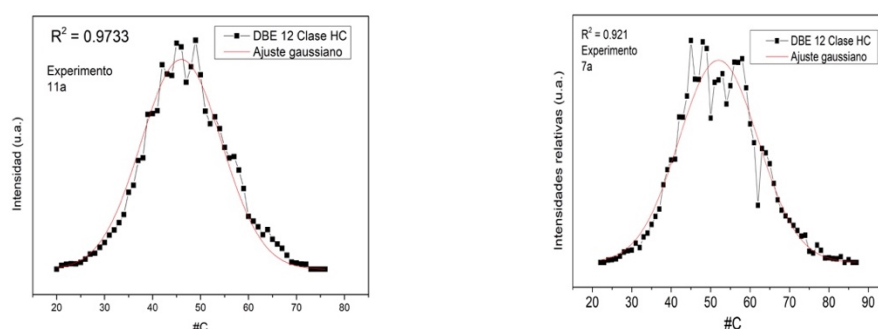


Figura 59. Ejemplos del cálculo de la variable de respuesta escogida para el diseño de experimentos. El valor del estadístico R^2 es utilizado como parámetro de medición de la continuidad espectral.

Análisis del diseño de experimentos – Destilado

Una vez definidos los factores experimentales, niveles y variable de respuesta, se continúa con el análisis del diseño de experimentos. El resumen de estos resultados para el diseño se encuentra consignado en la Tabla 16 y la Tabla 17.

Tabla 16

Diseño experimental 2⁴ del destilado, las primeras cuatro columnas corresponden a los factores experimentales y la última columna al R² de ajuste de la señal de respuesta. C es la concentración, VT es la temperatura de vaporización, FR es la velocidad de flujo y R² es la variable de respuesta.

#	C	VT	TOF	FR	R ²	#	C	VT	TOF	FR	R ²
1	0.05	300	0.8	300	0.869	10	0.2	300	0.6	500	0.625
2	0.125	280	0.7	400	0.918	11	0.05	300	0.6	300	0.899
3	0.2	260	0.6	500	0.913	12	0.125	280	0.7	400	0.938
4	0.05	300	0.6	500	0.832	13	0.05	260	0.6	300	0.945
5	0.2	300	0.8	300	0.870	14	0.2	300	0.8	500	0.824
6	0.05	300	0.8	500	0.900	15	0.2	300	0.6	300	0.732
7	0.2	260	0.8	500	0.880	16	0.2	260	0.6	300	0.812
8	0.05	260	0.8	300	0.937	17	0.125	280	0.7	400	0.903
9	0.2	260	0.8	300	0.948	18	0.05	260	0.8	500	0.936
						19	0.05	260	0.6	500	0.930

Tabla 17

Análisis de varianza del diseño de experimento de la muestra IBP-687 del fondo de vacío Palagua.

Análisis de varianza						
Fuente de variación		DF	Adj SS	Adj MS	Valor-P	Coeficiente
Constante						0.86575
Modelo		16	0.120893	0.007556	0.04	
	Lineal	4	0.077087	0.019272	0.016	
x_1	C	1	0.025921	0.025921	0.012	-0.04025
x_2	VT	1	0.035156	0.035156	0.009	-0.04687
x_3	TOF	1	0.014161	0.014161	0.021	0.02975
x_4	FR	1	0.001849	0.001849	0.134	-0.01075
	2-Interacciones	6	0.021868	0.003645	0.08	
x_1x_2	C*VT	1	0.004032	0.004032	0.069	-0.01587
x_1x_3	C*TOF	1	0.010201	0.010201	0.029	0.02525
x_1x_4	C*FR	1	0.000289	0.000289	0.435	-0.00425
x_2x_3	VT*TOF	1	0.004692	0.004692	0.06	0.01713
x_2x_4	VT*FR	1	0.002652	0.002652	0.099	-0.01288
x_3x_4	TOF*FR	1	0.000001	0.000001	0.96	0.00025
	3-Interacciones	4	0.013262	0.003315	0.087	
$x_1x_2x_3$	C*VT*TOF	1	0.002352	0.002352	0.11	0.01213
$x_1x_2x_4$	C*VT*FR	1	0.001722	0.001722	0.142	-0.01037
$x_1x_3x_4$	C*TOF*FR	1	0.003025	0.003025	0.089	-0.01375
$x_2x_3x_4$	VT*TOF*FR	1	0.006162	0.006162	0.047	0.01962
	4-Interacciones	1	0.001332	0.001332	0.173	
$x_1x_2x_3x_4$	C*VT*TOF*FR	1	0.001332	0.001332	0.173	0.00912

Nota: DF: número de grados de libertad de cada fuente de variación, SS es la suma cuadrática de ($SS = \sum(\hat{y}_i - \bar{y})^2$, donde y_i es el valor de la variable independiente predicha por el modelo y $\bar{y}$ es el valor medio experimental. MS es el cuadrado medio y se calcula dividiendo SS por el número de grados de libertad. P es significativo si $\alpha < 0.05$.

El análisis de la tabla de varianza (Tabla 17) indica que los efectos principales se deben principalmente a la concentración, temperatura de vaporización y tiempo de vuelo ($P = 0.012$, $P = 0.009$ y $P = 0.021$ respectivamente). Además, se observa que el efecto de la interacción entre la concentración y el tiempo de vuelo ($P = 0.029$) y la interacción entre C-VT-TOF con un valor $P = 0.047$ pueden considerarse significativos. Sin embargo, los modelos considerando dos o tres interacciones tienen un valor $P > 0.05$, lo que indica que un modelo de la respuesta con dos o más interacciones es despreciable.

De acuerdo con la gráfica de distribución normal y la gráfica de barras de Pareto (ver Figura 60), el efecto debido a las interacciones mencionadas previamente es menor en comparación a los efectos principales. Esto confirma que las interacciones entre variables pueden considerarse despreciables para el destilado. Adicionalmente, la gráfica de Pareto muestra que el efecto más significativo se debe a la temperatura de vaporización, seguido de la concentración y el tiempo de vuelo.

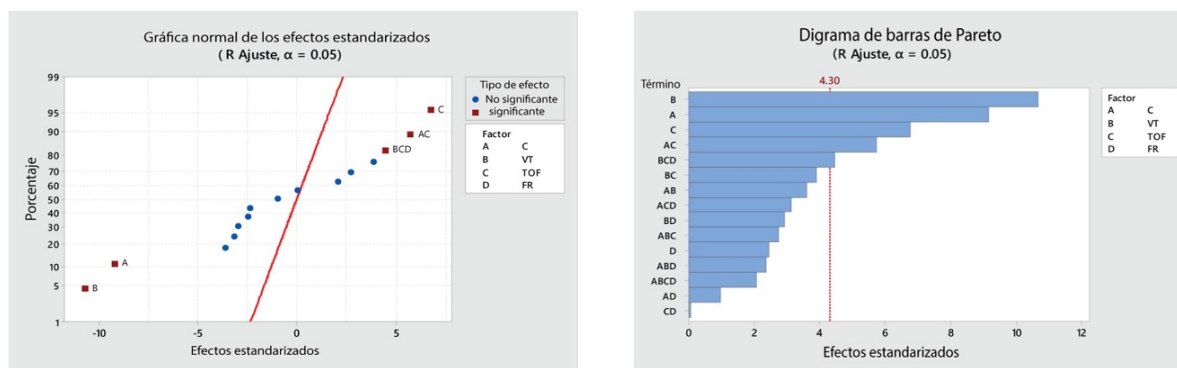


Figura 60. Gráfica de probabilidad normal de los efectos (izquierda) Derecha, gráfica de barras de Pareto obtenida en el diseño de experimentos del destilado IBP-687 Pal.

La gráfica de efectos principales mostrada en la Figura 61 y el signo de los coeficientes del modelo consignados en la Tabla 17 indican que los parámetros que incrementan la variable de

respuesta, es decir, la continuidad del espectro de masas de los destilados se obtiene utilizando bajas temperaturas de vaporización, bajas concentraciones y mayores tiempos de vuelo.

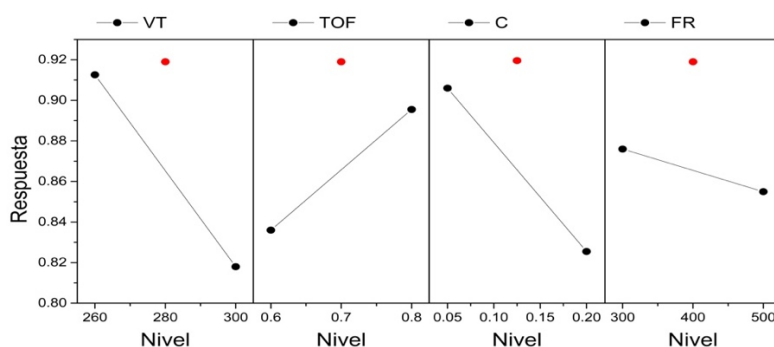


Figura 61. Gráfico de efectos principales obtenidos para el diseño de experimentos del destilado.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se puede llevar a cabo una verificación de diagnóstico a los residuales de un diseño 2^4 (ver Tabla 18). Para esto se tiene en cuenta solo los coeficientes de los efectos correspondientes a C, VT y TOF (modelo lineal) ya que como se mostró en el análisis de varianza es el modelo que tiene significancia. Si esto es cierto, se puede decir que:

$$\hat{y}(x_1, x_2) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \varepsilon = 0.8657 - \frac{0.04025}{2} x_1 - \frac{0.04687}{2} x_2 + \frac{0.02975}{2} x_3 + \varepsilon$$

Ecuación 41

Donde x_1 , x_2 y x_3 son las variables codificadas de -1 a +1 de los factores C, VT y TOF respectivamente (ver Apéndice D). Los coeficientes β_1 , β_2 y β_3 corresponden a los coeficientes reportados en la Tabla 17, ya que representan una variación unitaria en los ejes codificados, estos valores se dividen por dos y ε es el residual del modelo.

La gráfica normal de los residuos (ver Figura 62), muestra que el valor residual calculado en la Tabla 18 se encuentra razonablemente cerca de una línea recta centrada en cero. Esto, confirma lo obtenido en el análisis de la varianza: un modelo lineal que contempla el efecto principal del

VT, C y TOF es suficiente para describir adecuadamente el efecto que los parámetros tienen en la variable de respuesta.

Tabla 18

Variable de respuesta R^2 obtenido para los destilados (y) y su valor calculado a partir del modelo obtenido por el diseño de experimentos 2^4 para destilados. ε es el residual del modelo

#	y	$\hat{y}$	$\varepsilon = y - \hat{y}$	#	y	$\hat{y}$	$\varepsilon = y - \hat{y}$
1	0.8777	0.869	0.0083	9	0.8073	0.625	0.1823
2	0.8542	0.913	-0.0588	10	0.8475	0.899	-0.0515
3	0.8475	0.832	0.0155	11	0.8944	0.945	-0.0506
4	0.8371	0.870	-0.0329	12	0.8371	0.824	0.0131
5	0.8773	0.900	-0.0227	13	0.8073	0.732	0.0753
6	0.8839	0.880	0.0039	14	0.8542	0.812	0.0420
7	0.9420	0.937	0.0128	15	0.9242	0.936	-0.0118
8	0.8839	0.948	-0.0641	16	0.8944	0.930	-0.0356

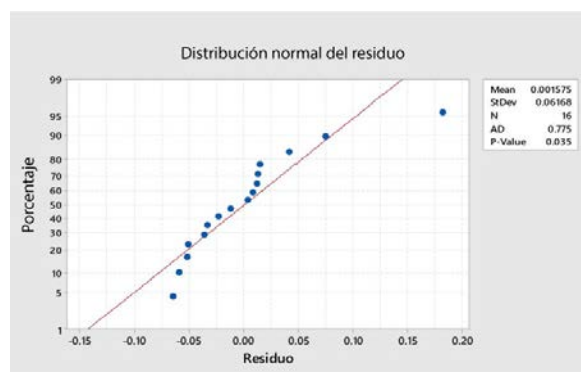


Figura 62. Gráfica de la probabilidad normal del residual del diseño de experimentos para el destilado.

Análisis del diseño de experimentos – Residuo no destilable (687+ °C)

Al igual que los destilados, la matriz de experimentos del diseño factorial 2^4 del residuo 687+ de Palagua se llevaron a cabo de manera aleatoria. Los destalles del orden de las corridas y sus respectivos niveles se encuentran en el Apéndice D.

Los efectos e interacciones que los parámetros tienen sobre la distribución continua del espectro de los destilados y los residuos son significativamente diferentes. El análisis de varianza reportado en la Tabla 19 indica que el modelo lineal ($P = 0.005$), dos interacciones ($P = 0.014$) y un modelo de cuatro interacciones ($P = 0.01$) afectan significativamente la respuesta. Es decir, en el caso de los residuos las interacciones entre variables son significativas para un nivel de significancia de 0.05.

Adicionalmente, el análisis de varianza revela que VT, TOF con $P = 0.014$ y $P = 0.001$ son efectos principales significativos, y las interacciones entre C-VT, C-TOF, C-VT-FR y C-VT-TOF-FR corresponden a las interacciones significativas ($P < 0.05$). La gráfica de Pareto de la Figura 63, muestra que el orden de significancia de los efectos principales y las interacciones es el siguiente: $\text{TOF} > \text{C-VT} > \text{C-VT-TOF-VR} > \text{C-TOF} > \text{VR} > \text{TOF-FR} > \text{C-VT-TOF}$. Los coeficientes obtenidos para este modelo muestran que un valor alto de la temperatura de vaporización y el tiempo de vuelo favorecen el factor de respuesta. El modelo que describe la variable de respuesta puede ser expresado como:

$$\hat{y}(x_1, x_2, x_3, x_4) = \beta_0 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_2 x_2 + \beta_{34} x_3 x_4 + \varepsilon =$$

$$0.8937 + \frac{0.045}{2} x_3 - \frac{0.029}{2} x_1 x_2 + \frac{0.016}{2} x_1 x_2 x_3 x_4 + \frac{0.014}{2} x_1 x_3 + \frac{0.014}{2} x_2 + \frac{0.011}{2} x_3 x_4 + \varepsilon$$

Ecuación 42

De nuevo, en esta ecuación las variables x_i están codificadas de -1 a +1. El valor β_0 es el valor de la constante del modelo, y $\beta_{i,j,k,l}$ corresponden a los coeficientes de las variables reportadas en la Tabla 19. Como se puede observar en la Ecuación 42, el modelo está expresado en términos de los efectos principales significativos, y las interacciones de segundo y cuarto orden reportadas como significativas en el análisis de varianza. El cálculo de residuos y su respectiva distribución normal se encuentran detallados en la Figura 64 y la Tabla 20. Se observa que el residual es bajo

y tiene un comportamiento normal, lo que indica que el modelo escogido describe adecuadamente la variable de respuesta.

Tabla 19

Análisis de varianza (ANOVA) para el diseño de experimento aplicado a la muestra 687+ del fondo de vacío Palagua

Análisis de varianza							
Fuente de variación	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value	Coeficiente	
Modelo	16	0.069861	0.004366	98.49	0.01	0.89375	
Constante							
Lineal	4	0.036863	0.009216	207.88	0.005		
x_1 C	1	0.000361	0.000361	8.14	0.104	-0.00475	
x_2 VT	1	0.003192	0.003192	72.01	0.014	0.01412	
x_3 TOF	1	0.033306	0.033306	751.27	0.001	0.04562	
x_4 FR	1	0.000004	0.000004	0.09	0.792	0.0005	
2-Interacciones	6	0.019017	0.003169	71.49	0.014		
x_1x_2 C*VT	1	0.013572	0.013572	306.14	0.003	-0.02912	
x_1x_3 C*TOF	1	0.003192	0.003192	72.01	0.014	0.01413	
x_1x_4 C*FR	1	0.000001	0.000001	0.02	0.894	-0.00025	
x_2x_3 VT*TOF	1	0.000025	0.000025	0.56	0.531	-0.00125	
x_2x_4 VT*FR	1	0.000156	0.000156	3.52	0.201	0.00312	
x_3x_4 TOF*FR	1	0.00207	0.00207	46.7	0.021	0.01138	
3-interacciones	4	0.003028	0.000757	17.07	0.056		
$x_1x_2x_3$ C*VT*TOF	1	0.000676	0.000676	15.25	0.06	0.0065	
$x_1x_2x_4$ C*VT*FR	1	0.00126	0.00126	28.43	0.033	-0.00888	
$x_1x_3x_4$ C*TOF*FR	1	0.00065	0.00065	14.67	0.062	-0.00638	
$x_2x_3x_4$ VT*TOF*FR	1	0.000441	0.000441	9.95	0.088	-0.00525	
4-interacciones	1	0.004489	0.004489	101.26	0.01		
C*VT*TOF*FR	1	0.004489	0.004489	101.26	0.01	0.01675	

Nota: DF es el grado de libertad, SS y MS son las sumas de cuadrados y el cuadrado medio.

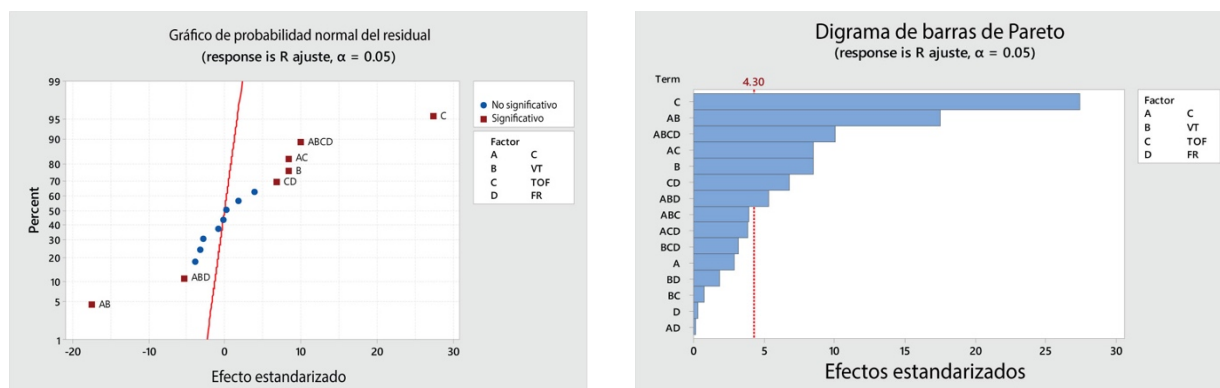


Figura 63. Gráfica de distribución normal de los efectos y diagrama de Pareto obtenido para el diseño factorial 2^4 del residuo 687+ Palagua.

Tabla 20

Residuales obtenidos a partir del modelo de la Ecuación 41

#	y	$\hat{y}$	$\varepsilon = y - \hat{y}$	#	y	$\hat{y}$	$\varepsilon = y - \hat{y}$
1	0.867	0.867	0.000	8	0.974	0.924	0.050
2	0.928	0.834	0.094	9	0.959	0.929	0.030
3	0.866	0.878	-0.012	10	0.950	0.926	0.025
4	0.831	0.874	-0.044	11	0.957	0.929	0.028
5	0.923	0.897	0.025	12	0.765	0.838	-0.073
6	0.837	0.824	-0.090	13	0.862	0.878	-0.016
7	0.935	0.907	0.028	14	0.958	0.972	-0.014
8	0.974	0.924	0.050	15	0.901	0.892	0.008
9	0.959	0.929	0.030	16	0.787	0.801	-0.014

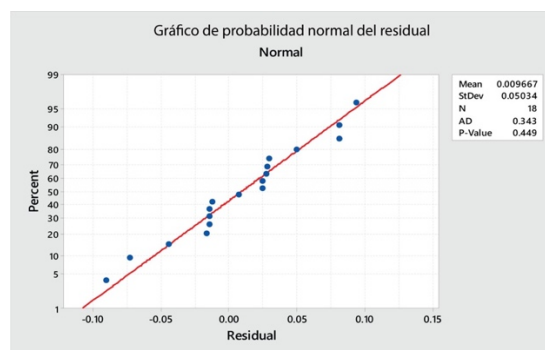


Figura 64. Gráfico de probabilidad normal del residual del diseño factorial 2^4 del residuo 687+ de Palagua.

El alto efecto de interacción entre variables en diseños de experimentos aplicados a espectrometría de masas ha sido reportado previamente. Por ejemplo, Raji et. al. (Raji & Schug, 2009) utilizó un diseño factorial completo para evaluar los factores principales e interacciones de los parámetros de ionización de un equipo ESI-MS cuando se analiza la respuesta de ionización (intensidad absoluta) de tri-péptidos. En su trabajo, Raji demostró que efectos principales e interacción entre dos y hasta tres variables tienen un efecto significativo en la respuesta. En este mismo sentido, Barry et. al. (Barry & Muddiman, 2011) demostró que al optimizar las condiciones de ionización de citocromo bovino C utilizando una trampa iónica acoplada a un detector FT-ICR es necesario considerar influencias de interacciones de alto orden ya que pueden tener un efecto importante en la respuesta del sistema. De manera similar, se demuestra en este trabajo que la distribución de masas continua de los residuos 687+ °C se ve perjudicada debido a efectos principales y a efectos importantes de las interacciones entre las variables escogidas para el diseño. En contraste, los destilados se ven afectados solo por algunos efectos principales (C, VT y TOF) de manera que se puede concluir que los destilados tienen una distribución continua a niveles bajos de C y VT.

De estos resultados se puede concluir que al igual que lo observado por LDI TOF/TOF, las propiedades de las muestras afectan significativamente la calidad de los espectros obtenidos. La

distribución no continua de los espectros está relacionada con posibles corrimientos de frecuencia de los iones, y en consecuencia a divisiones no deseadas de las señales iónicas. Esto, indica que los efectos de interacción ion-ion en la celda pueden estar afectando de manera significativa la calidad de la señal. No obstante, hasta el momento, esta es una hipótesis que será verificada en la siguiente sección.

Por el momento, el diseño de experimentos muestra que los espectros de masas de los destilados deben ser adquiridos a bajas concentraciones, bajas temperaturas de vaporización y altos tiempos de vuelo. Por otro lado, el espectro de masas de los residuos obtenidos por destilación molecular se ven fuertemente afectados por diferentes variables experimentales y sus interacciones. En el caso de los residuos, una alta temperatura de vaporización y TOF favorecen la respuesta. Ya que la variable de respuesta escogida fue la distribución homogénea de la clase HC a lo largo del espectro de masas, el diseño de experimentos permite identificar algunos parámetros de adquisición que afectan la continuidad del espectro. Este parámetro es uno de los primeros y más importantes criterios de calidad espectral de crudos. La gran cantidad de parámetros instrumentales que pueden ser variados en el equipo, altos costos de adquisición y tiempo de análisis de un espectro de ultra-alta resolución, hacen poco viable un diseño de experimento que involucre más variables para cada muestra y para cada tipo de ionización. Pero como un método preliminar para conocer los posibles efectos de diferentes variables que afectan la distribución espectral, es bastante útil.

Los siguientes parámetros de calidad más importantes en los espectros de masas obtenidos en un equipo FT-ICR MS son la resolución y relación señal a ruido. Una distribución homogénea de los espectros no asegura que los espectros tengan la resolución necesaria para resolver inequívocamente especies con masas moleculares muy cercanas como, por ejemplo, especies con

una diferencia composicional de C_3 versus S_1H_4 (0.0034 Da), un doblete comúnmente observado en espectros de crudos. Para ilustrar esto, en la Figura 65 se muestra la ampliación de los espectros del destilado y el residuo obtenidos con distribuciones continuas durante los diseños de experimentos. Como se puede observar en esta figura, los picos observados tanto los destilados como los residuos no se encuentran totalmente resueltos.

Como se observa en las gráficas de la Figura 65, la resolución y relación señal ruido de los residuos es notablemente baja en comparación con los destilados. La baja intensidad de la señal observada en el residuo fue una constante no solo para los espectros obtenidos por APPI, sino también para los espectros obtenidos por ESI. Para mejorar la resolución de los espectros, es necesario reajustar de manera adecuada las condiciones de adquisición. Como se discutió en el capítulo 1, la resolución, y relación señal a ruido dependen básicamente del número de iones atrapados en la celda, al voltaje de atrapamiento y de las condiciones de excitación-detección. Entonces, es necesario entrar en más detalles en los efectos de espacio carga observados especialmente en los espectros obtenidos de la fracción no volátil de los fondos de vacío.

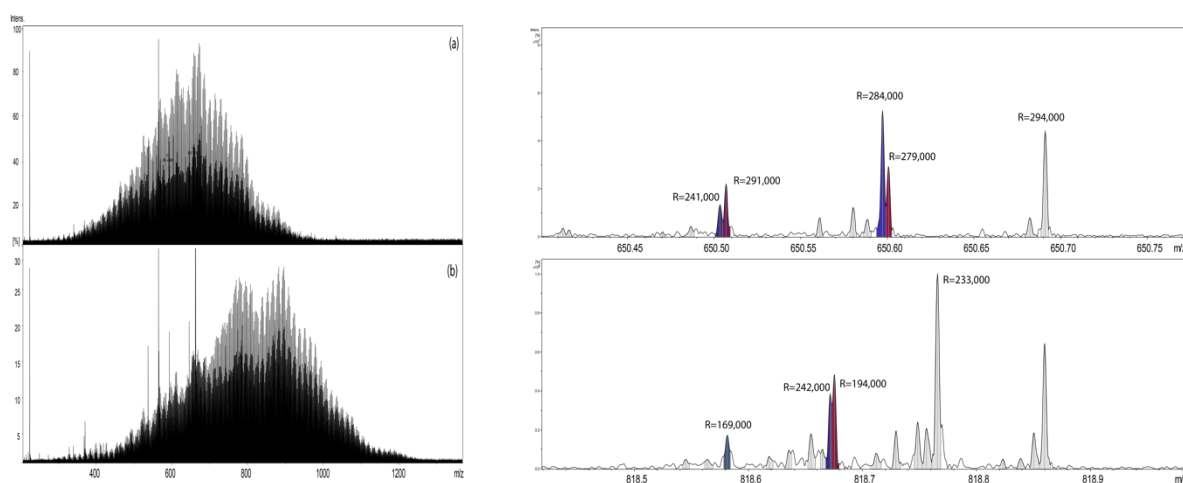


Figura 65. Espectros APPI FT-ICR MS continuos obtenidos en el diseño de experimentos del destilado (a) y del residuo (b). A la derecha, ampliación de masas del espectro a su intensidad máxima.

3.3 Espectrometría de masas FT-ICR MS y efectos de espacio-carga en la celda ICR

FT-ICR MS es actualmente la técnica analítica por excelencia para la caracterización composicional detallada de muestras altamente complejas, en particular fracciones de crudo con baja volatilidad tales como asfaltenos y resinas (Chacón-Patiño, Blanco-Tirado, et al., 2015; Cho, Na, Nho, Kim, & Kim, 2012; Amy Marilyn McKenna, 2009). La composición molecular más compleja detectada hasta el momento en un espectro de masas de una mezcla orgánica está compuesta por 85,000 picos distribuidos entre 200-900 Da (McKenna et al., 2014). De acuerdo con los autores, para lograr dicha descomposición de señales, fue necesario la adquisición de los espectros con la máxima capacidad de memoria del hardware (16 millones de datos), realizar una corrección de fase del espectro e introducir gas de helio durante la acumulación para enfriar los iones por medio de colisiones antes de su respectiva transferencia.

Algunos autores han analizado previamente fracciones de fondos de vacío. En 2014, Zhou et. al. caracterizó los hidrocarburos saturados obtenidos de fondos de vacío utilizando derivación RICO (ruthenium-ion-catalyzed oxidation), una reacción utilizada para transformar saturados en alcoholes, lo que permite su ionización por ESI. En este trabajo se muestra que los compuestos saturados consisten en n-parafinas, iso-parafinas y naftenos con 1 a 10 anillos y con hasta 100 átomos de carbono en sus estructuras. En otra contribución, Liu et. al. caracterizó las porfirinas de vanadio antes y después de hidrodesmetalización, para esto, se llevaron a cabo diferentes extracciones secuenciales en solventes que fueron analizadas por ESI FT-IR MS. Por otro lado, Vasconcelos et. al. fraccionó y separó los componentes de nitrógeno básico de un fondo de vacío brasileño y los analizó utilizando un FT-ICR MS acoplado a una fuente de ionización ESI en modo de iones positivos. Los autores muestran que después de la extracción, la complejidad de los

fondos de vacío disminuye, esto expresado en términos de la cantidad de señales asignadas en los espectros. No obstante, es llamativa la baja cantidad de compuestos asignados en estos espectros, solo 1393 compuestos diferentes fueron asignados en el fondo de vacío brasilero analizado por Vasconcelos. No obstante, esta baja asignación se puede deber al limitado rango dinámico del equipo de 7.2 T utilizado en su trabajo.

Zhang et. al. en 2012 (L. Zhang et al., 2012) analizó fracciones de fondos de vacío obtenidas por extracción con fluidos supercríticos (SFEF, por sus siglas en inglés) utilizando un equipo ESI FT-ICR MS. Aunque una gran variedad de clases con hasta ~80 átomos de carbono y DBE entre 5 y 28 fueron obtenidos en las muestras que fueron extraídas durante el proceso SFEF, no fue posible asignar las composiciones moleculares del residuo no extraíble. De acuerdo con los expuesto por Zhang et. al., la baja eficiencia de ionización de los constituyentes del residuo es la causante de la baja relación señal a ruido de este espectro y, por ende, la inviabilidad de su asignación.

Por otro lado, la separación de fondos de vacío por destilación molecular y su respectiva caracterización ha sido llevada a cabo por diferentes autores (K H Altgelt & Boduszynski, 1993; Boduszynski, 1988; Liñan et al., 2010; Orrego-ruiz, 2013; Palacio Lozano et al., 2016; Sbaite, Batistella, Winter, Vasconcelos, & Wolf Maciel, 2006; Zuñiga Liñan et al., 2012). Sin embargo, hasta el momento la composición molecular detallada utilizando FT-ICR MS de estas muestras no ha sido abordada en la literatura.

La composición molecular de un crudo aumenta exponencialmente con el punto de ebullición. Esto fue ilustrado claramente por Boduszynski en una serie de artículos reportados entre 1987 y 1992 (K H Altgelt & Boduszynski, 1992a; Boduszynski, 1987, 1988; Boduszynski & Altgelt, 1992). Considere por ejemplo la Figura 6, en el caso de los cortes con temperaturas de ebullición

inferiores a ~ 205 °C, la composición de la muestra está limitada a $C_2 - C_7$, lo que incluye estructuras parafínicas, nafténicas y algunos compuestos monoaromáticos. A medida que se aumenta el corte de destilación, el rango del número de carbonos (y, por tanto, el tamaño de la molécula) aumenta exponencialmente, así como la composición heteroatómica e isómeros. Se estima que el número de estructuras distintas para moléculas con peso molecular inferior a 1000 Da es mayor a 10^{60} (A. G. Marshall & Hendrickson, 2008). Se espera entonces, que cuando el fondo de vacío es separado por punto de ebullición, la composición molecular de las fracciones incrementa con el corte de destilación, siendo el residuo no destilable la muestra más compleja.

En el capítulo 2, se mostró que las muestras con alto contenido de asfaltenos, en particular los residuos de la destilación deben ser adquiridos a baja fluencia laser para evitar aglomerados de carbono formados posiblemente en la fuente de ionización. Por otro lado, la sección anterior, se encontró que la distribución de masas de los espectros de los residuos se ven fuertemente afectados por las condiciones de adquisición. Igualmente, se mostró que la intensidad de la señal se ve reducida en los espectros de masas APPI obtenidos para el residuo.

Cuando se adquieren espectros FT-ICR MS de muestras muy complejas en un amplio rango de masas, una gran cantidad de iones son analizados simultáneamente durante cada transcient, lo que en consecuencia significa una alta supresión de las nubes iónicas de baja abundancia. Andras Gaspar mostró en 2012 (Gaspar & Schrader, 2012a), que la capacidad de detección de los compuestos en baja abundancia puede ser significativamente incrementada al adquirir una ventana mucho más angosta de los espectros de masas. Esta metodología, conocida como “heterodyne”, es bastante antigua y fue introducida en las primeras etapas de desarrollo de la espectrometría FT-ICR MS como una herramienta para incrementar el rango dinámico de los equipos que para ese entonces no contaban con campos magnéticos altos y homogéneos y/o alta memoria

computacional (Chang Samuel Hsu, Llang, & Campanas, 1994; A. G. Marshall & Chen, 2014; A. G. Marshall et al., 1998; Senko, Canterbury, Guan, & Marshall, 1996). A continuación, se utilizará esta metodología para demostrar la gran diferencia composicional entre las fracciones destilables y no destilables obtenidas de los fondos de vacío.

En un equipo solariX FT-ICR MS, los iones pueden ser escogidos selectivamente en un rango específico de masas en el cuadrupolo, posteriormente ser acumulados por largos periodos de tiempo (hasta 100,000 segundos) en la celda de colisiones y finalmente ser detectados en la celda ICR. Este procedimiento permite la acumulación de iones presentes a baja abundancia y reduce los efectos de espacio carga, ya que son detectadas una menor cantidad nubes iónicas de diferente m/z . El destilado con mayor volatilidad del fondo de vacío TK (IBP-603) y el residuo obtenido en la destilación molecular (687+) fueron obtenidos con esta metodología en modo ESI(+). Para esto, los iones fueron restringidos en un ancho de ventana de 30 Da centrada a 750 Da (735 Da – 765 Da) y fueron acumulados por 3 segundos por cada scan. Un total de 50 scans fueron añadidos por espectro.

En el Apéndice L, se muestra un ejemplo típico de un espectro obtenido en modo de acumulación selectiva. La Figura 66, muestra una ventana ampliada de apenas 50 mDa de estos espectros. Se puede observar que la cantidad de señales es significativamente mayor en el residuo en comparación con el destilado. Esto muestra una mayor concentración de especies polares básicas en el residuo. Adicionalmente, la resolución de las señales obtenidas bajo el modo de adquisición selectiva no se ve afectada pese a la alta complejidad del espectro del residuo y no se observa coalescencia de las señales.

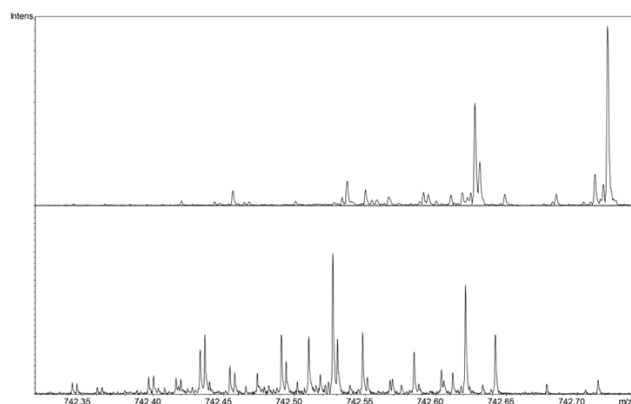


Figura 66. Ampliación en un rango de masas de 50 mDa de los espectros adquiridos en modo de acumulación selectiva por 3 s ESI(+) FT-ICR MS (12T) de las muestras IPB-603 TK y 687+ TK.

De manera similar, se llevó a cabo la acumulación selectiva de señales obtenidas por APPI en modo de iones positivos para el destilado IBP-687 de Palagua y su residuo. En este caso se comparan ventanas a diferentes rangos de masa ya que de acuerdo con los resultados del capítulo 2, la distribución del peso molecular de los residuos se encuentra centrada a masas mayores. En la Figura 67, se muestra una ampliación de 50 mDa de estos espectros. Como se observa en esta figura, la diferencia en cantidad de señales entre el destilado y la muestra no volátil es evidente.

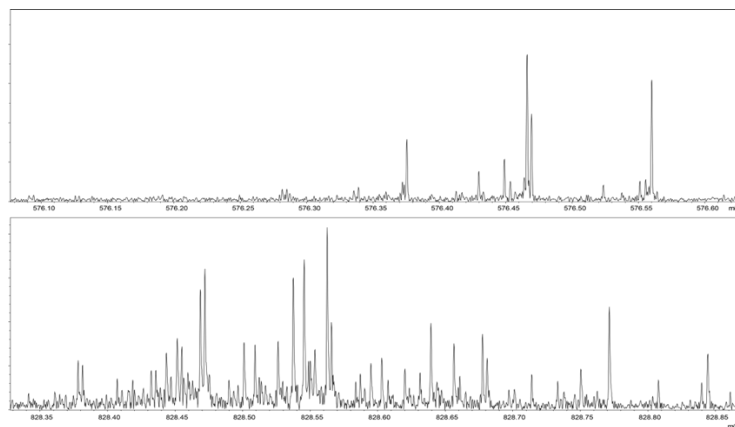


Figura 67. Ampliación de los espectros adquiridos en modo de acumulación selectiva usando APPI(+) FT-ICR MS (12T). Los iones fueron acumulados por 2 segundos.

Los experimentos previamente descritos muestran una importante diferencia composicional entre el destilado y el residuo no destilable de los fondos de vacío. Incluso al acumular por largos periodos de tiempo las especies constituyentes de los destilados, no se observa la alta complejidad composicional observada en el residuo. Es importante notar que, en todo caso, la complejidad de señales obtenidas por APPI (Figura 67) es comparativamente mayor que la obtenida por ESI. Como se discutió en el capítulo 1, esto se debe a que la fuente APPI ioniza el más amplio rango de especies moleculares. Entonces, cuando se ionizan los residuos, se obtiene una mayor cantidad de nubes iónicas atrapadas en la celda con diferencia de m/z muy cercana entre ellas, condiciones que afectan adversamente la resolución y señal a ruido del espectro debido a grandes efectos de espacio-carga.

Como se mostró en la sección anterior, la intensidad de la señal de los espectros APPI del residuo fue más baja a la obtenida para los destilados. En el caso de ESI el efecto fue todavía más evidente, ya que en estos casos el residuo se caracterizó por una ausencia total de señal o, en el mejor de los casos, por una señal que apenas superaban la relación señal a ruido del espectro. En contraste, los destilados siempre presentaron una alta señal iónica sin importar el método de ionización y el ancho de ventana de detección y análisis. Para demostrar esto, considere el efecto de la señal del espectro cuando se amplía la ventana de adquisición de los espectros de un destilado y un residuo ionizados utilizando la fuente ESI en modo de iones positivos (ver Figura 68). Como se observa en la Figura 68(a), la señal del residuo decrece a medida que aumenta el ancho de adquisición de los espectros hasta desaparecer cuando se adquiere un espectro con un ancho de ventana de 600 Da. En contraste, como se muestra en la Figura 68(b), el espectro de masas del destilado IBP-603 de TK conserva una alta intensidad de señales a medida que se amplía el ancho de detección y análisis.

Al ampliar el rango de masas de los espectros, se permite el ingreso de una mayor cantidad de iones dentro de la celda ICR, los resultados experimentales de la Figura 68, indican que la gran cantidad de iones atrapados en la celda cuando se analizan los residuos sobrecargan la celda causando efectos de espacio-carga que suprimen completamente la señal iónica. Dicho fenómeno no fue observado en los destilados ya que su complejidad composicional es mucho menor a la observada en el residuo. Es importante recordar que no solo la complejidad composicional, sino también la variedad de isómeros estructurales aumentan exponencialmente con la temperatura de ebullición, esto quiere decir que una inmensa variedad de especies moleculares y sus isómeros estructurales pueden ser simultáneamente ionizados y almacenados en la celda ICR fenómeno mucho más notable en la fracción no destilable de los fondos de vacío. Esto indica entonces, que la baja señal obtenida por Zhang et. al. (Y. Zhang et al., 2014) del residuo de extracción de fluidos supercríticos de un fondo de vacío venezolano se pudo deber a efectos de espacio-carga y no a su baja eficiencia de ionización.

Si se compara la cantidad de señales de los espectros obtenidos por ESI del residuo en un rango de ventana angosta en comparación a la cantidad de picos obtenidos por APPI de la misma muestra (ver Figura 66 y Figura 67), parece contradictoria la baja señal observada de estos espectros. Una posible explicación de la baja intensidad de la señal obtenida en los espectros ESI de los residuos se puede dar desde el punto de vista de la polaridad de las nubes iónicas. Como se discutió en el capítulo 1, electrospray ioniza de manera preferente las moléculas más polares, en el caso de los residuos estas especies corresponden a resinas y asfaltenos que se encuentran fuertemente concentradas en esta fracción (ver Figura 41). En consecuencia, las nubes iónicas atrapadas en la celda son altamente polares por lo que se presentan fuertes repulsiones Coulómbicas entre las

nubes iónicas. En consecuencia, las nubes iónicas se desalinean rápidamente del centro de la celda alcanzando contornos de potencial electrostático no-ideales.

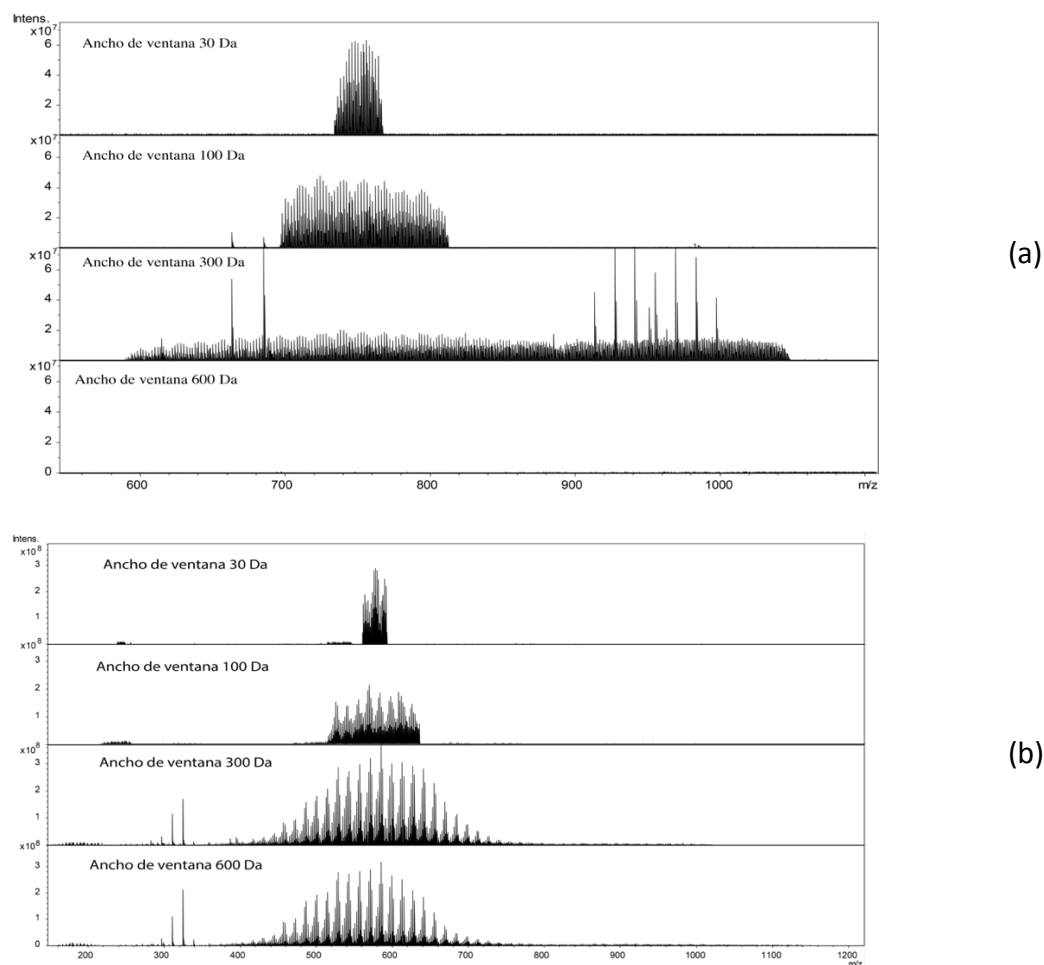


Figura 68. Espectros ESI(+) FT-ICR MS selectivamente acumulados a diferentes anchos de ventana (a): residuo 687+ TK, (b) IBP-603 TK.

Como se observa en la Figura 69, la resolución y la cantidad de especies detectadas (número de picos) también se ven afectadas a medida que la ventana de detección es mayor, en particular se muestra que las especies con menor intensidad relativa no se detectan a mayores anchos de ventana. Esto se debe a dos factores. Primero, en un FT-ICR, el potencial r.f. de excitación lleva a los iones de diferente relación m/z a aproximadamente el mismo radio ciclotrónico, lo que

requiere que nubes electrónicas de diferente m/z pasan una sobre la otra durante su movimiento ciclotrónico, entonces, las nubes iónicas que contienen pequeños números de iones son dispersadas por las nubes que contienen mayor cantidad de iones. Por ejemplo, se estima que una nube mono isotópica de un péptido con una sola carga con $m/z = 1000$ pasa a través de la nube iónica de su isótopo ^{13}C aproximadamente 100 veces durante un período de 1s (Eugene N. Nikolaev et al., 2013; Vladimirov et al., 2012). Así, cuando se obtiene un espectro en un rango de masas completo, se observa la supresión de las especies que se encuentran en menor abundancia. Segundo, la longitud de la transcient es inversamente proporcional a la diferencia de frecuencias detectadas (ver Ecuación 1.34), de manera que al ampliar el ancho de la ventana de detección (rango de frecuencias), se disminuye la longitud de la transcient, en consecuencia, el tiempo de detección se reduce.

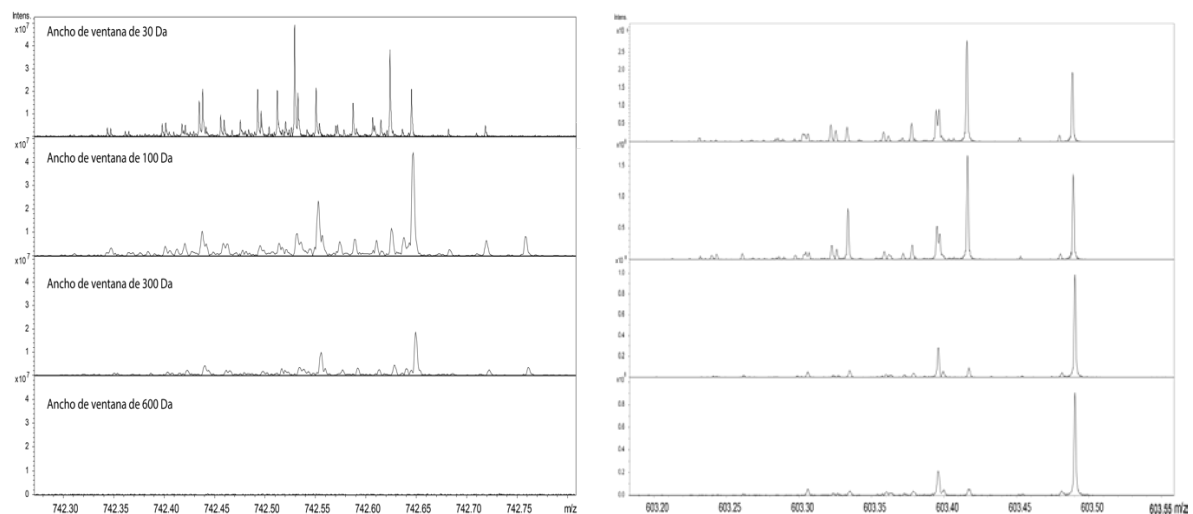


Figura 69. Ampliación de los espectros ESI(+) FT-ICR MS de los espectros mostrados en la Figura 68 (Izquierda, residuo 687+ y derecha IBP-603 TK).

Por otro lado, el comportamiento de la transcient de los residuos y de los destilados es totalmente diferente bajo condiciones de alta densidad de iones atrapados en la celda. Considere por ejemplo las gráficas de la Figura 70 y la Figura 71. Estos espectros fueron adquiridos en un

rango de masas de 300-3000 Da con altos tiempos de acumulación de iones, alta concentración y con voltajes de atrapamiento altos en la celda ICR (ver detalles en la Figura 70 y la Figura 71). Se observa que, en el caso del residuo, Figura 70, la FID decae abruptamente a 0.3 s y a partir de este punto, la señal es prácticamente nula. Al procesar este espectro de manera que solo se considere el rango de espacio temporal menor a los 0.3 s, se obtiene la distribución de señales de la Figura 70(b). Como se puede ver, estas señales parecen corresponder más un espectro obtenido en un espectrómetro de baja resolución que un espectro ICR. Esto se debe a la coalescencia de picos debida a la alta densidad de iones atrapados en la celda bajo estas condiciones de adquisición. La forma de la FID indica que el efecto SLCC, es el efecto que deteriora la señal ICR de esta fracción cuando se aumenta la cantidad de iones atrapados en la celda (Aizikov et al., 2009).

En contraste, el efecto SLCC no fue observado en los espectros de los destilados. En este caso, cuando las condiciones de adquisición favorecen una alta densidad de iones en la celda se observa el espectro de masas mostrado en la Figura 71(arriba). En esta gráfica se observa claramente la detección de dímeros y no se observa un decaimiento abrupto de la FID. Igualmente, tampoco es observada una pérdida de resolución o precisión de masa debido a coalescencia de los picos. Nuevamente, la diferencia experimental observada entre el destilado y el residuo se puede deber a la diferencia composicional entre ambas muestras. Como se demostró previamente, la complejidad de las fracciones obtenidas por destilación molecular de los fondos de vacío incrementa con el incremento del punto de ebullición como un resultado del mayor número de átomos en la molécula y el inmenso número de arreglos estructurales. Además, las especies más polares se encuentran concentradas en el residuo. En conjunto, esto significa mayor y más pronunciados efectos de espacio-carga o interacción ion-ion en las fracciones más pesadas cuando los iones son atrapados en la celda.

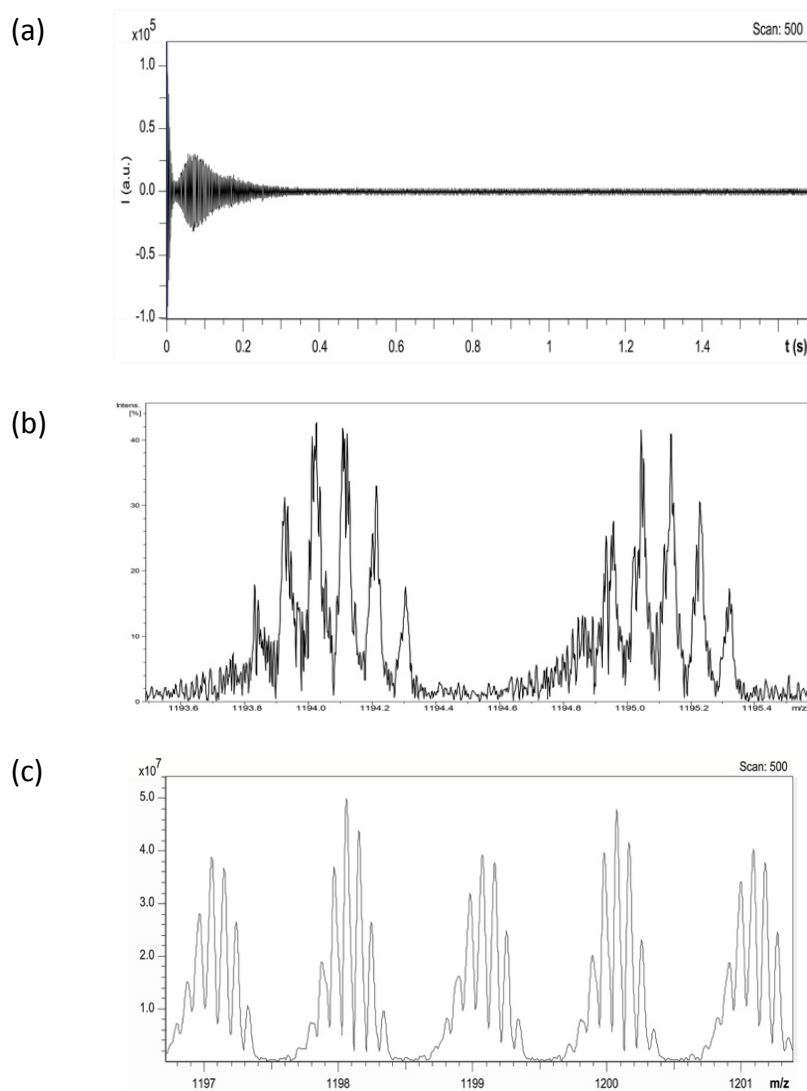


Figura 70. Espectro de masas 12T ESI(+) FT-ICR del residuo 687+ TK adquirido bajo condiciones de alta densidad iónica. (b) Distribución de picos en un rango de 2 Da- (c) espectro procesando antes del efecto SLCC (0.3 s).

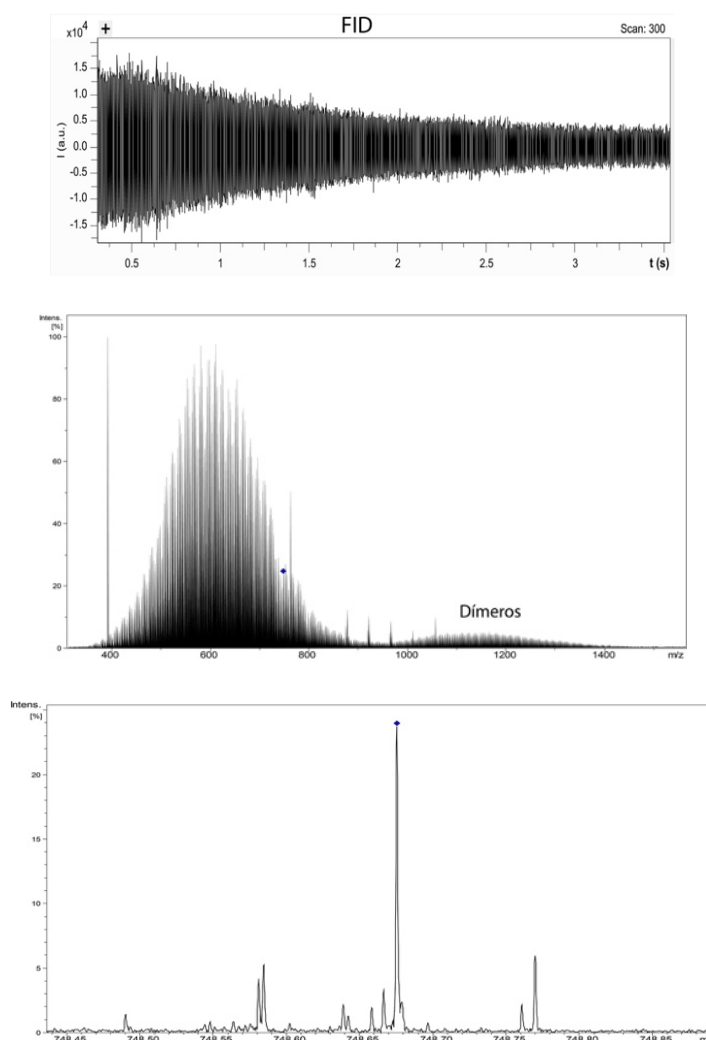


Figura 71. Espectro ESI(+) 12T FT-ICR MS de la fracción IBP-603 TK.

Entonces, debido a la gran diferencia composicional entre las muestras con menor punto de ebullición y el residuo no destilable, la metodología de adquisición de ambos espectros deben ser diferentes. Debido a la gran cantidad de especies detectadas a medida que la temperatura de ebullición aumenta, se debe asegurar que la cantidad de iones atrapados en la celda no sobrepasen el rango dinámico de detección del equipo FT-ICR MS. En general, experimentalmente se observó

que la corriente iónica ideal debe estar por debajo de 1×10^8 , bajo estas condiciones, los espectros mostraron tener alta resolución y precisión de masa a lo largo de todo el espectro. Sin embargo, el valor máximo de la corriente iónica cuando son adquiridos los residuos corresponde a espectros de baja intensidad, es decir, espectros de baja relación señal a ruido. Debido a esto, fue necesario adquirir una mayor cantidad de espectros individuales para los residuos (la suma de hasta 500 espectros individuales) y se necesitó incrementar ligeramente la cantidad de iones en la celda de manera que se pudiera hacer la correspondiente afinación de las condiciones de detección y adquisición de los espectros. Se observó adicionalmente, que los espectros se extienden hacia pesos moleculares mayores a medida que se aumenta el corte de destilación (ver Capítulo 2), esto implica que se deben hacer ligeros cambios en la adquisición entre cortes que lleven a la optimización de la resolución y la precisión de las relaciones m/z medidas a lo largo de toda la distribución con la menor pérdida de señales iónicas de bajo o alto peso molecular. No obstante, se puede describir un método general para la obtención de los espectros de los destilados y otro para los residuos (ver Tabla 21).

Tabla 21

Condiciones de adquisición y preparación de muestras de las fracciones DM de los fondos de vacío

	Unidades	APPI (+)	ESI (+)	ESI (-)	APPI (+)	ESI (+)	ESI (-)
		Destilados			Residuo		
Concentración	mg/mL	0.05	0.03	0.05	0.1	0.05	0.05
Velocidad de flujo	µL/h	200	150	120	300	150	120
Temperatura de vaporización	°C	260	300	300	320	320	320
Tiempo de acumulación de iones	S	0.050	0.020	0.010	0.080	0.120	0.010
Voltaje frontal de atrapamiento	v	0.7	0.8	-0.6	0.5	0.5	-0.6
Voltaje de atrapamiento trasero	v	0.5	0.6	-0.5	0.6	0.6	-0.5
Solvente	Tolueno/Me tanol	100/0	50/50	50/50	100	60/40	60/40
Aditivo/dopante		N/A	1% H-COOH	1% H-COOH	N/A	1% NH ₄ OH	1% NH ₄ OH
Entrada del analizador	V	-7.0	-7.0	7.0	-7.0	-7.0	7.0
Sidekick offset	V	-4.0	-1.5	1.5	-4.0	-1.5	1.5
Potencial de excitación	%	16	16	16	20	20	20
Tiempo de excitación	µs	15	15	15	20	20	20
Tiempo de vuelo	ms	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9
Scans	-	100	100	100	200	200-500	200-500

Se observa en la Tabla 21, que el tiempo de excitación y el potencial de excitación fue aumentado en los residuos. Esto se puede explicar de la siguiente manera: el radio ciclotrónico de

los iones, r , excitados en una trampa ionica de tamaño finito puede ser descrito en buena aproximación por (A. G. Marshall et al., 1998):

$$r = \frac{\beta_{dipolar} E_0 T_{excitacion}}{2B} = \frac{\beta_{dipolar} V_{p-p} T_{excitacion}}{2dB} \quad \text{Ecuación 43}$$

donde $\beta_{dipolar}$ es un factor de escala que depende del tipo de celda ICR (0.900 para una celda Infinity (A. G. Marshall et al., 1998)), E_0 es la magnitud del campo eléctrico de excitación, V_{p-p} , es el voltaje pico a pico de excitación en volts, d es la distancia entre las placas de excitación, B la magnitud del campo eléctrico y $T_{Excitación}$ es el tiempo de excitación de los iones. Es decir, las condiciones de adquisición de los residuos, implica un mayor radio de excitación ciclotrónico de los iones. Por un lado, esto incrementa la relación señal a ruido de la señal en un ICR, ya que la señal detectada incrementa linealmente con r (Eugene N. Nikolaev et al., 2013). Por otro lado, la teoría desarrollada por Nikolaev en 2009 (Boldin & Nikolaev, 2009), demuestra que el umbral máximo de iones a partir de los cuales las nubes iónicas coalescen incrementa con el radio de excitación (r), el campo magnético (B) y la diferencia de masa entre las nubes iónicas (ver Ecuación 43), es decir, efectos de espacio-carga tales como coalescencia se ven disminuidos al incrementar el radio de excitación de los iones.

$$N = 4.87 \times 10^8 \frac{a^2 r B^2 \Delta m}{m^2} \quad \text{Ecuación 44}$$

Entonces, a mayores potenciales de excitación los iones son excitados a radios ciclotrónicos mayores, por lo que las nubes iónicas se encuentran más separadas entre sí, disminuyendo de esta manera los efectos de repulsión entre las cargas de las nubes iónicas. Tanto el potencial de excitación como tiempo de excitación no deben ser demasiado altos ya que llevaría a radios ciclotrónicos mayores donde el potencial electrostático no es homogéneo, lo que perturba el

movimiento de los iones aumentando aún más la componente del movimiento magnetrónico (Aizikov et al., 2009).

Otra estrategia implementada consiste en la implementación de bajos tiempos de acumulación tanto para la detección de iones del destilado como para iones del residuo, esto disminuye la densidad de iones atrapados en la celda y por tanto reduce los efectos de espacio-carga. Pese a que esto afecta la intensidad de las señales con baja abundancia en las muestras, un adecuado balance de la cantidad de iones en la celda es necesario para evitar efectos de espacio-carga.

Adicionalmente, los iones de los residuos fueron atrapados en la celda utilizando voltajes de atrapamiento más bajos. Como se describió en el primer capítulo, en ausencia de un potencial de atrapamiento, el movimiento de los iones es puramente ciclotrónico, es decir, el movimiento magnetrónico no existe. No obstante, este potencial es necesario para mantener los iones atrapados en la dirección paralela al campo magnético. La frecuencia magnetrónica es función del potencial de atrapamiento, V_{trap} , la magnitud del campo magnéticos, de la distancia entre las placas, a , del factor geométrico de la celda α (ver Ecuación 44). A menor voltaje de atrapamiento, menor es el efecto de la frecuencia magnetrónica en la frecuencia efectiva total.

$$\omega_m = \frac{\alpha V_{trap}}{\pi a^2 B} \quad \text{Ecuación 45}$$

Si se considera el caso en que la interacción entre las nubes iónicas es importante, se debe tener en cuenta entonces el valor crítico del potencial en el límite máximo de carga, n_B . Mitchell and Smith en 1995 (D. W. Mitchell & Smith, 1995) predijeron el valor de este voltaje como se describe a continuación:

La condición para que el confinamiento en el eje-z es que el potencial debido a efectos de espacio-carga sea menor a la profundidad del pozo de potencial. La profundidad del pozo potencial en el centro de una celda cilíndrica ICR con un potencial de atrapamiento V_{trap} en los electrodos

a lo largo del eje-z (eje paralelo al campo magnético) y con potencial cero en todos los otros electrodos es: $V_{trap}(1 - D_0)$, donde D_0 es un factor geométrico ($D_0 = 1/3$) para una celda cúbica. Si se considera el modelo de una nube iónica con forma cilíndrica infinitamente larga de radio ρ_c , con carga por longitud dada por Nq/L , girando a lo largo de un eje simétrico de un conductor cilíndrico de radio r_w , el potencial a lo largo del eje $r = 0$, viene dado por:

$$\phi_0^{cil} = \frac{Nq}{4\pi\epsilon_0 L} \left(1 + 2\ln \frac{r_w}{\rho_c} \right) \quad \text{Ecuación 46}$$

donde N es el número total de iones, con carga $q = Ze$, en un cilindro de L metros de longitud. Entonces, para que se cumpla la condición de atrapamiento $\phi_0 < V_t(1 - D_0)$:

$$\left(\frac{N}{V_{trap}} \right)^{cil} < \frac{4\pi\epsilon_0 L(1-D_0)}{q} \left(1 + 2\ln \frac{r_w}{\rho_c} \right)^{-1} \quad \text{Ecuación 47}$$

El balance de fuerza radial entre la fuerza de Lorentz, que surge del campo eléctrico de los efectos de espacio carga, el campo magnético y la fuerza centrífuga para una columna de carga cilíndrica de densidad uniforme que gira alrededor de su eje de simetría establece una densidad de carga numérica máxima que se puede alcanzar, conocida como el límite de Brillouin. El límite de Brillouin está determinado por la siguiente ecuación: $n_B = \epsilon_0 B^2 / 2m$. Por ejemplo, el número máximo de densidad de una nube iónica de $m/z = 1000$ u en un campo magnético de 1 T es de $2.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ y es de $5.97 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ en el caso de un campo magnético de 15 T. Es decir, el límite del número de cargas incrementa con el campo magnético y es inversamente proporcional al peso molecular. Si se considera el volumen de la “celda Infinity” cuyas dimensiones son 6 cm de diámetro por 6 cm de alto, y el número de cargas en el límite de Brillouin en un equipo de 15 T, la celda tiene un límite de cargas de 1.012×10^9 . No obstante, este valor límite es solo teórico. Si los iones ocuparan todo el volumen de la celda, se ubicarían en líneas equipotenciales del campo

eléctrico no ideales causando fuertes expansiones magnetrónicas en el movimiento iónico. Se espera entonces, que el límite de cargas sea menor al obtenido teóricamente. Como se discutió, experimentalmente se encontró que el límite superior de la corriente iónica es de 1.0×10^8 .

Si se reemplaza el límite de carga, n_B , en la Ecuación 46. se tiene que:

$$V_c(1 - D_0) = \frac{B^2 \rho_c^2 q}{32m} \left(1 + 2 \ln \frac{r_w}{\rho_c} \right) \quad \text{Ecuación 48}$$

donde V_c es el voltaje crítico. Así, en el caso $V_{trap} < V_c$ el límite de Brillouin no se excede ya que el potencial de atrapamiento es poco profundo y los iones pueden permanecer dentro del volumen cilíndrico definido. En el caso $V_{trap} > V_c$, se excede el límite Brillouin, es decir, se excede el número de cargas dentro de la celda y la nube iónica se expande radialmente hasta que la densidad de carga es reducida (D. W. Mitchell & Smith, 1995). Con la Ecuación 47 Mitchell and Smith, encontraron una posible explicación teórica que valida resultados experimentales donde se ha observado que altos potenciales de atrapamiento y altos valores m/z degradan el desempeño del FT-ICR, especialmente cuando se confina un número de iones muy grande dentro de la celda (Amster, 1996). Debe considerarse también que el voltaje de atrapamiento no puede ajustarse por debajo de la energía cinética de los iones ya que estos escaparían fácilmente en la dirección axial de la trampa de iones (Guan & Marshall, 1995).

Finalmente, como se mostró en el capítulo 1, de acuerdo con el teorema de Nyquist, la frecuencia de muestreo debe ser al menos dos veces mayor a la mayor frecuencia de adquisición en el espectro lo que corresponde al punto de corte de la masa más baja. Por ejemplo, si la masa mínima a ser detectada es de 288, la frecuencia mínima a detectar es de aproximadamente 800,000 Hz, entonces, la frecuencia mínima de muestreo requerida es de 1,600,000, para un conjunto de datos obtenido a 4M (4,194,304 puntos de datos), el tiempo de detección es: $T =$

$4,194,304/1,600,000 = 2.6$ s, por otro lado, si la menor frecuencia a detectar se encuentra en 371 Da, lo que corresponde a una frecuencia de 621,760 Hz, en este caso, el tiempo de detección es de $T = 4,194,304/1,243,530 = 3.3$ s. Al aumentar el tiempo de detección del ICR, se aumenta la resolución espectral. Esto es útil para los espectros de las fracciones obtenidas por destilación molecular, ya que como se mostró en el capítulo anterior, la distribución de pesos moleculares se desplaza hacia valores m/z mayores, entonces, el punto de corte de la masa más baja fue desplazado a valores mayores a medida que se analizaban los cortes de mayor punto de ebullición, logrando con esto aumentar el tiempo de detección y, por tanto, la resolución de las señales de los espectros.

Se mostró entonces en esta sección que para obtener espectros de fracciones complejas de crudos requieren de un delicado balance de los parámetros de adquisición. Demasiados iones atrapados en la celda llevan a efectos no deseados de espacio-carga o interacción Coulómbica entre la enorme cantidad de nubes iónicas y, nubes iónicas de muy baja densidad no son detectadas debido a la desestabilización de la nube por falta de condensación. Cabe resaltar que los desarrollos teóricos mostrados en este libro corresponden a ecuaciones obtenidas por diferentes autores que han tenido en cuenta muchas aproximaciones (por ejemplo, campos eléctricos ideales, nubes iónicas rígidas, etc.). No obstante, modelos más realistas de interacción entre cargas deben ser estudiadas de manera numérica. Hasta el momento no existen modelos o simulaciones que involucren una gran diversidad de nubes iónicas con diferente relación m/z y tampoco se han considerado efectos de interacción entre cargas debida a diferentes isómeros estructurales.

Cada espectro de masas fue obtenido a partir de las condiciones mostradas en la Tabla 21. Es decir, a partir de estos valores, las variables de adquisición y detección de los espectros fueron afinadas hasta alcanzar una resolución final equivalente al 70% o superior al esperado

teóricamente a una masa dada. Este valor depende de las condiciones experimentales tales como: tiempo de detección, tamaño de adquisición de los datos, magnitud del campo magnético y punto de corte de menor masa de excitación. Este valor es reportado por el software solariX control para valores m/z de 400 Da o puede ser calculado utilizando herramientas en red (Barrow, n.d.). A continuación, se muestra la resolución y relación señal a ruido obtenida en los espectros después del afinamiento final de las condiciones de adquisición.

3.3.1 Resolución y relación señal a ruido de los espectros FT-ICR MS

La precisión de la medida de la masa es un parámetro clave para la identificación inequívoca de las especies moleculares, sin embargo, este parámetro depende del poder de resolución y de la relación señal/ruido (S/N). Los espectrómetros FT-ICR MS proporcionan una resolución más alta que cualquier tipo de espectrómetro de masa (A. G. Marshall & Hendrickson, 2008). Sin embargo, producir un pico muy angosto no garantiza una alta precisión de la masa. Se requiere también que la frecuencia sea medida de manera precisa, de manera que al utilizar una ecuación de calibración se pueda convertir de manera más exacta a la relación m/z de cada señal del espectro. Como se mostró previamente, la frecuencia no está relacionada únicamente con la frecuencia ciclotrónica de cada ion, sino con una frecuencia efectiva que se ve reducida por efectos de la frecuencia magnetronica cuando se aplica el voltaje de atrapamiento. A medida que el potencial de atrapamiento incrementa, el potencial en el centro de la celda también incrementa y en consecuencia, el potencial radial repulsivo del campo (Amster, 1996). Al ser un campo radial repulsivo en el plano perpendicular al campo magnético, los iones son repelidos del centro de la celda oponiéndose al campo magnético. Es decir, la fuerza total que actúa sobre el ion debido a la

acción del campo magnético se ve reducida debido a la acción de la fuerza del campo eléctrico de atrapamiento causando que la frecuencia ciclotrónica se reduzca.

También se mostró en el capítulo 1, que la frecuencia depende del número de iones en las nubes iónicas atrapadas en la celda. De manera que a alta densidad de carga la frecuencia total efectiva decrece. Si se alcanza el límite superior del rango dinámico del equipo se presentan efectos de espacio-carga no deseados tales como coalescencia, *peak splitting*, o en el peor de los casos efectos SLCC. Los factores que afectan la frecuencia total efectiva dependen del número de iones en la celda, la amplitud de los potenciales de atrapamiento, tamaño y geometría de la celda, el radio de órbita de la celda, el tiempo de excitación entre otros (Amster, 1996). Estos factores pueden ser modificados en las condiciones de transferencia (por ejemplo, control del tiempo de acumulación de iones) y en los parámetros de ajuste de la celda. No obstante, estos parámetros son interdependientes y los procesos de excitación/detección son muy complejos. La implementación de un diseño de experimentos en este caso requeriría de al menos 8 factores (tiempo de vuelo, tiempo de acumulación, voltajes de atrapamiento, tiempo de excitación, porcentaje de excitación, voltaje de entrada en la celda, entre otros), con niveles que, debido a la naturaleza de los fenómenos involucrados en la celda, dependerían del valor de otros factores. Debido a esto, la implementación del diseño de experimentos no se consideró adecuado para el afinamiento de la resolución y relación S/N. En este caso se usó la metodología de variar un parámetro a la vez.

El ajuste de los parámetros básicamente consiste en mantener suficiente (pero no en exceso) cantidad de iones dentro de la celda, lo que significa un delicado balance entre los diferentes parámetros de adquisición tal como se discutió en la sección anterior. Debido a la gran diferencia composicional entre los destilados y el residuo, estos valores cambian entre las diferentes muestras.

Partiendo de los espectros con mejores distribuciones y con más bajo error de calibración obtenidos en el diseño de experimentos (experimento 11 para el destilado y 19 para el residuo), se realizaron los ajustes de las condiciones de atrapamiento de iones dentro de la celda. El ajuste de los parámetros de adquisición se lleva a cabo en el modo “*tune*” del programa de control del instrumento solariX. Es importante recordar que el modo “*tune*” permite la verificación de un espectro de masas después de llevarse a cabo la secuencia de eventos descrito en la Sección 1.33, es decir, eliminación de iones en el equipo “quench”, ionización, selección de masas, excitación y detección. Una vez terminado el evento, el equipo muestra la FID detectada y el respectivo espectro de masas. Esto se repite una y otra vez permitiendo que el operario optimice los parámetros de adquisición en tiempo real. Así, se verifica lo siguiente:

1. Señales resueltas y simétricas. Como se observa en la Figura 72(a), en consecuencia, de picos asimétricos el valor de la masa no se encuentra ubicada de manera precisa, lo cual trae como consecuencia, errores de masa significativos. En el caso mostrado en la Figura 72(b), las señales no se encuentran bien resueltas. Como se observa en la Figura 72(a) y (b), el valor de la masa se encuentra desplazado a valores más altos en comparación de los valores encontrados en señales ideales mostradas en la Figura 72(c), esto es un indicativo claro de una frecuencia efectiva, ω_+ , menor. Recordemos que $\omega_+ = \omega_c - \omega_-$, donde ω_- es la frecuencia magnetrónica (ver Capítulo 1). Entonces un corrimiento a valores de masa mayores indica efectos significativos de la frecuencia magnetrónica.
2. Asegurar una posición m/z estable de los picos entre secuencias de espectros de masas. Con eso se evita la división de picos o “peak splitting” como los observados en la Figura 73 (a).

3. Calibración de masas con valores inferiores a 0.6 ppm. Como se mencionó previamente, la calibración es un indicativo de buena resolución y relación S/N.

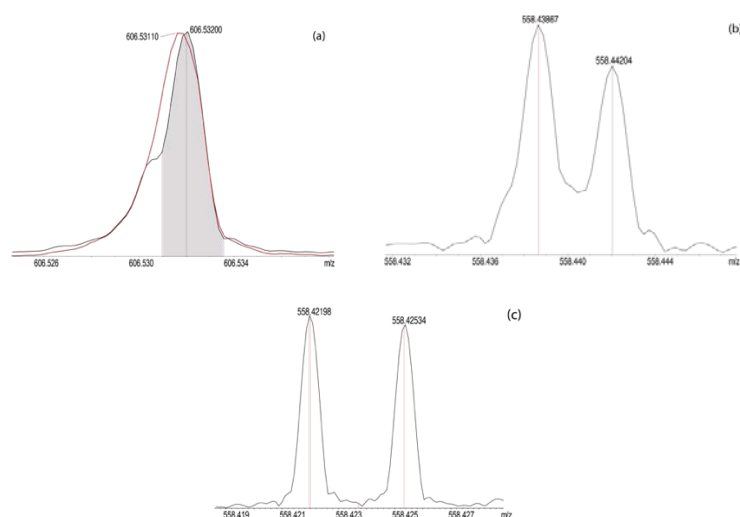


Figura 72. Doblete típico CH ($C_{42}H_{54}$), CHS ($C_{39}H_{58}S$), de las muestras analizadas en este trabajo. (a) en negro señal asimétrica, (b) Señales con picos no resueltos, (c) señales simétricas y resultas.

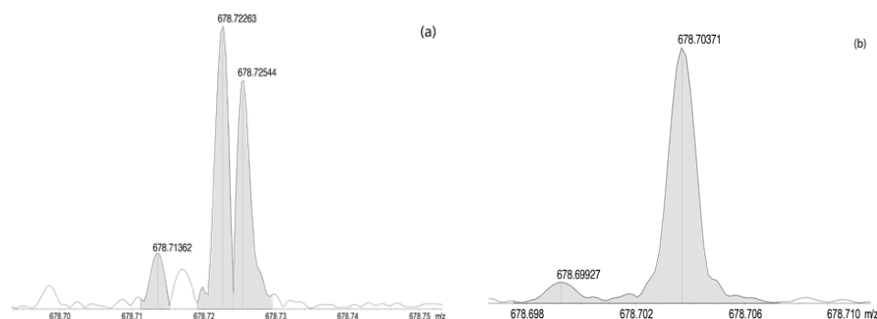


Figura 73. (a) Ejemplo de señales donde se observa “peak splitting” (b) la misma señal de la figura izquierda pero adquirida a condiciones ideales.

En el caso de los espectros ESI de los residuos, la señal iónica en modo “*tune*” es muy baja, en consecuencia, los picos no tienen la intensidad necesaria para ser distinguidos del ruido espectral y, por tanto, hacer un ajuste adecuado de los parámetros de la celda. En estos casos el proceso fue más largo, ya que se requirió adquirir un mínimo de 50 espectros para cada ajuste de parámetros, una vez adquirido el espectro se verificó la resolución, S/N y calibración (punto 1, 2

y 3 descritos anteriormente). En el caso de cumplirse estas condiciones, se adquirió un espectro final con la suma de hasta 500 scans, de lo contrario, se realizó otro ajuste de parámetros y se repitió el proceso.

Como se observa en la Figura 74 y más claramente en la Figura 75, la resolución y la relación señal a ruido mejoraron significativamente tras el ajuste de las variables experimentales. La alta resolución de las señales (poder de resolución mínima de 500,000 a 400 Da) permite la asignación inequívoca de los constituyentes del destilado. Igualmente, la alta relación señal/ruido del espectro permite identificar las señales con baja intensidad relativa destacadas con una línea roja en la Figura 74. Un total de 17,900 picos con relación señal a ruido superior a 4 fueron detectados.

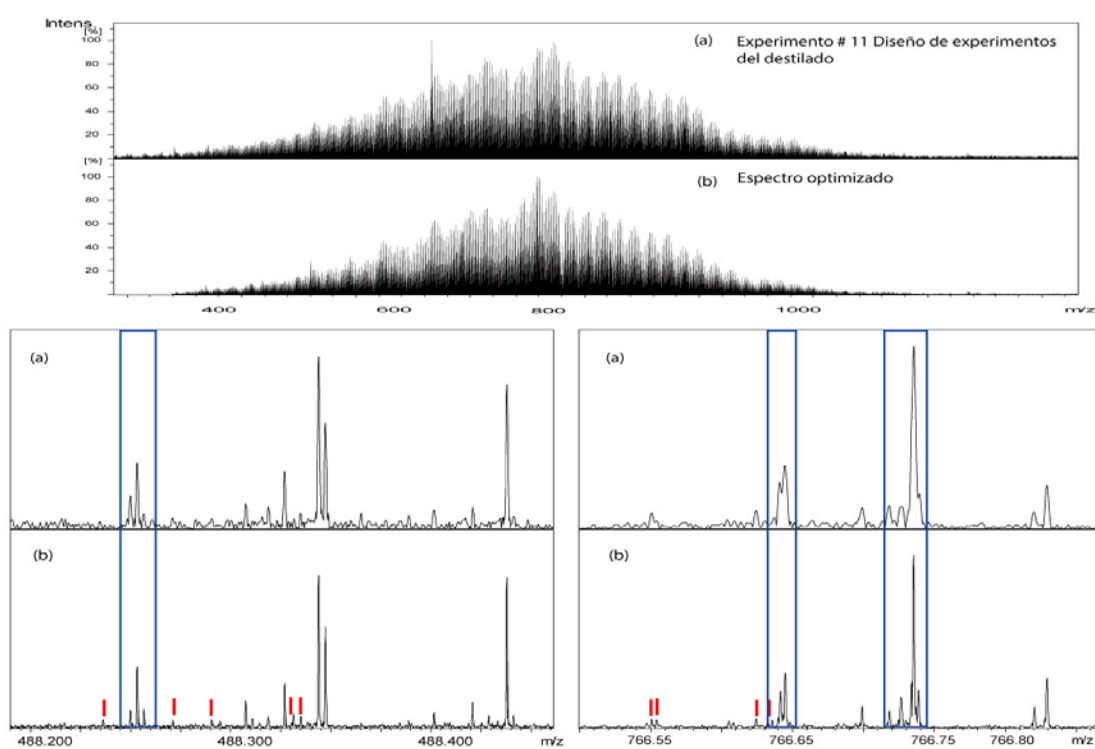


Figura 74. Arriba (a) espectro del experimento # 11 del diseño de experimentos. Arriba (b) espectro obtenido tras la optimización modificando un parámetro a la vez..

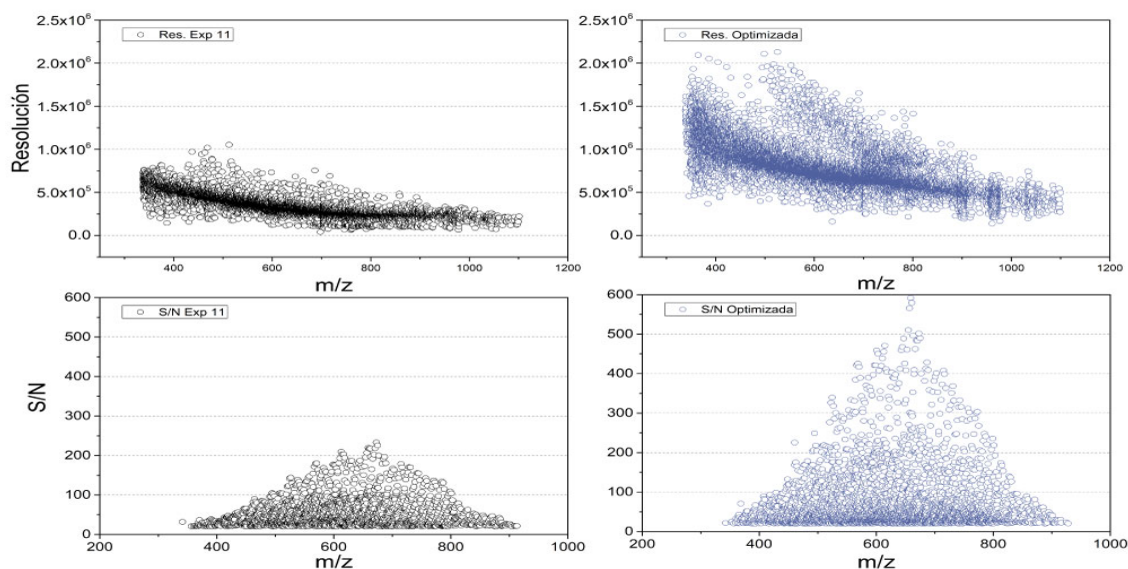


Figura 75. Izquierda- Resolución y relación señal/ ruido (S/N) obtenidos en el experimento 11 del destilado. Derecha- Resolución y señal/ruido del espectro APPI(+) optimizado.

Así mismo, en la Figura 76 y la Figura 77, se observa que se logró la optimización significativa de la resolución de las señales del espectro del residuo 687+ tras la optimización de los parámetros de adquisición. Sin embargo, en contraste con el destilado, en el residuo la relación señal a ruido no tuvo una mejora considerable, lo cual se debió a la baja intensidad de la señal observada. No obstante, como se discutió en la sección anterior, aumentar la señal implica a su vez mayor efecto de interacción entre las nubes iónicas en la celda y, en consecuencia, efectos de coalescencia de señales, *peak splitting*, entre otros. La resolución del espectro del residuo 687+ de Palagua obtenido por APPI(+) tiene una resolución que varía entre 500,000 – 1'500,000 a 400 Da y fueron detectados 19,200 picos con relación señal a ruido superior a 4.

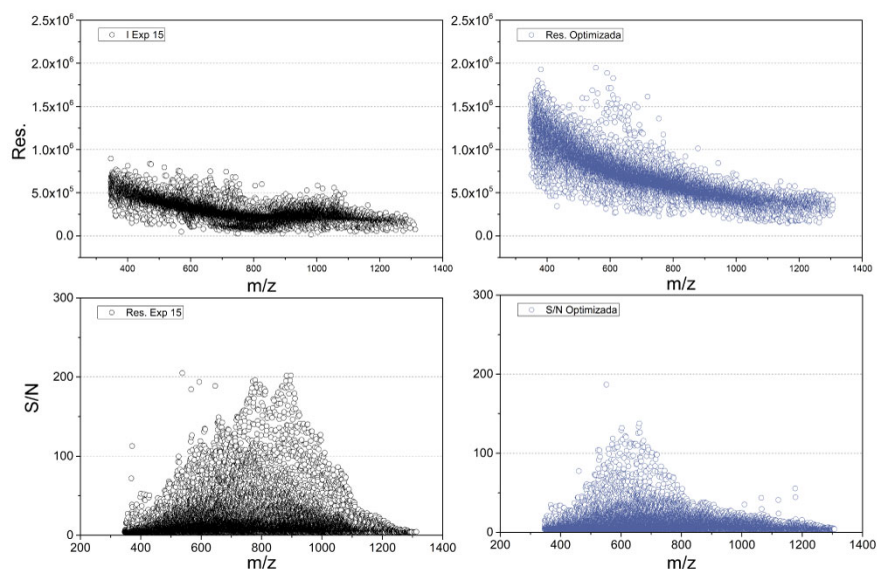


Figura 76. Resolución y relación señal a ruido obtenida para el residuo 687+ de Palagua al optimizar los parámetros de adquisición.

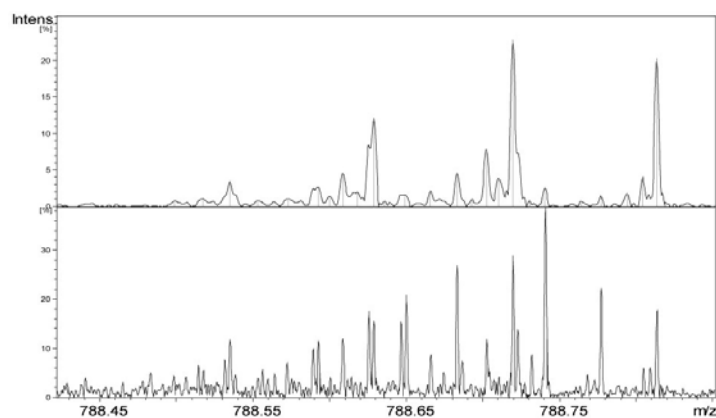


Figura 77. Ampliación del espectro de masas del residuo 687+ Palagua obtenido por APPI(+) antes (arriba) y después (abajo) de la optimización de resolución.

Como punto de inicio de las condiciones de adquisición de los espectros ESI(+) se partió de las mejores condiciones de detección y transferencia de iones obtenidos para APPI, se cambió esta fuente por la fuente ESI(+) y se reajustaron los parámetros necesarios. Al igual que para el ajuste de parámetros de los espectros APPI, este procedimiento se realizó variando un parámetro a la vez. Un procedimiento similar se lleva a cabo para los espectros ESI(-), en este caso partiendo de

las mejores condiciones experimentales obtenidas por ESI(+). Como se observa en la Figura 78, la resolución final obtenida de los espectros del destilado IBP-603 y el residuo 687+ del VR-TK es superior 400,000 a lo largo de todo el rango de masas detectado (ver también Apéndice F).

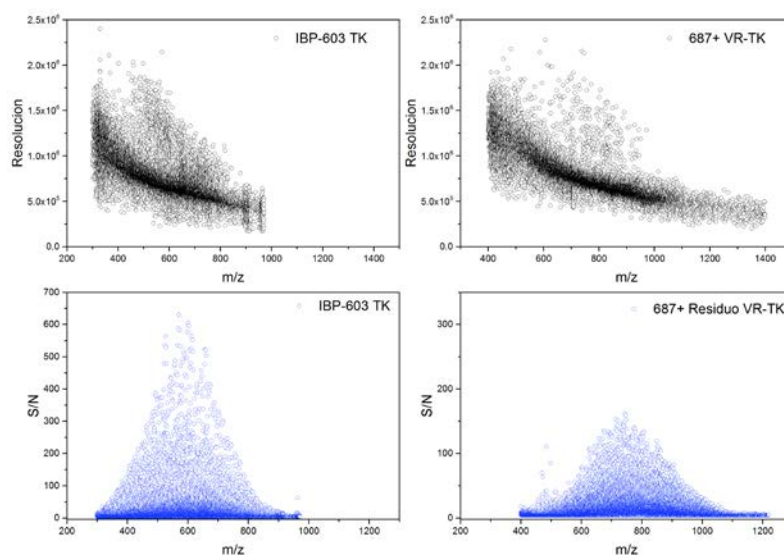


Figura 78. Resolución y relación señal a ruido (S/N) del destilado IBP-603 y el residuo 687+ obtenidos del VR-TK en modo de iones ESI(+) FT-ICR MS.

A lo largo de este capítulo se demostró que las propiedades de las muestras también afectan las condiciones de adquisición de los espectros de masas de ultra alta resolución obtenidos por FT-ICR MS. Los resultados experimentales muestran que debido a la gran diversidad composicional del residuo los efectos de espacio-carga son evidentes. Se recomienda para estas muestras, bajos voltajes de atrapamiento, bajos tiempos de acumulación, mayor potencial de excitación y un mayor tiempo de detección, de manera que se disminuya la cantidad de iones en la celda, y, en consecuencia, se reduzca la interacción entre las nubes iónicas de la celda.

Finalmente, en la siguiente sección se mostrará la repetibilidad obtenida para los espectros obtenidos por APPI(+), ESI(+) y ESI(-).

3.4 Repetibilidad

La repetibilidad es la variabilidad de la medida obtenida por una persona cuando realiza un experimento repetidas veces. La repetibilidad experimental fue evaluada durante el periodo de un año para un equipo 15 T solariX Bruker (Bruker Daltonics, Billerica, MA) acoplado a una fuente de ionización APPI y ESI(-). También fue evaluada en un equipo de 12 T Bruker SolariX FT-ICR MS (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) acoplado a una fuente de ionización nano-spray (nESI) en modo de iones positivo (hecha en casa) y una fuente Advion NanoMate. A continuación, se discutirán estos resultados.

3.4.1 Repetibilidad de espectros FT-ICR MS

La desviación estándar (Ecuación 3.1) permite cuantificar la variación o dispersión de un conjunto de datos respecto del valor medio. Entre más cercano a cero sea el valor de la desviación, más cercano se encuentran los datos a su valor medio y entre mayor sea su valor indicará una mayor dispersión de los datos. Para tener en cuenta el valor medio de las clases encontradas en la muestra y la variabilidad de su medida, se calcula el coeficiente de variación, que expresa la relación entre la desviación estándar y la media de los datos como se muestra a continuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=0}^n (y_i - y_{media})^2} \quad \text{Ecuación 49}$$

$$C.V = \frac{\sigma}{y_{media}} \quad \text{Ecuación 50}$$

donde n es el número de datos, y_i es el valor de cada medida y y_{media} es la media de los datos.

Repetibilidad APPI FT-ICR MS

Para evaluar la repetibilidad, se adquirió el espectro de masas FT-ICR del fondo de vacío Palagua durante el período de un año (un total de 12 espectros) bajo las mismas condiciones de preparación de muestras, condiciones de ionización y de adquisición que se muestran en la Tabla 22. La muestra original fue almacenada en un vial cerrado, sin exposición a luz ultravioleta directa. Para realizar cada experimento de repetibilidad, se preparó una nueva muestra del fondo de vacío palagua diluida en tolueno a una concentración de 0.1 mg/mL.

Tabla 22

Condiciones de adquisición de los espectros APPI(+) del FV- Palagua

Preparación de muestra		Ionización		Transferencia y detección	
Concentración	0.1 mg/mL	Velocidad de flujo	250.0 μ L/h	Tiempo de acumulación de iones	0.040 s
Solvente	Tolueno	Temperatura del nebulizador	290 °C	Tiempo de vuelo	0.70 ms
Modo de ionización	APPI	Velocidad de flujo del gas de secado	4.5 L/min	Voltaje frontal en la trampa de iones	0.7 V
Polaridad	Positiva	Capilar	2000.0 V	Voltaje trasero en la trampa de iones	0.6 V
				DC vías	0.0 V
				Potencia de excitación	16%
				Tiempo de excitación	15 μ s

Cada espectro fue recalibrado con respecto a una serie homóloga abundante de la clase S_1 (o simplemente S) con DBE 10 y 11. Las fórmulas elementales fueron calculadas a partir del espectro calibrado con un error máximo de 0.5 ppm haciendo uso del software Composer versión 1.5.3.

Cada fórmula elemental obtenida es de la forma $C_cH_hN_nO_oS_s$, donde $0 \leq c \leq 200$, $0 \leq h \leq 1000$, $0 \leq n \leq 4$, $0 \leq o \leq 4$ y $0 \leq s \leq 4$. El modo de computación de las fórmulas moleculares realizada por el software, monitorea y asegura el cumplimiento de la regla de hidrocarburos, es decir, asigna las señales basado en la diferencia entre picos de CH_2 y H_2 (ver Apéndice E).

Clases heteroatómicas:

Para determinar la repetibilidad de los espectros, se evaluó la desviación estándar entre el porcentaje de asignación total de las diferentes clases heteroatómicas (ver Figura 79). Las clases observadas con mayor abundancia relativa corresponden a HC, S, N y O. Como se puede ver en la Figura 64, estas clases presentan una desviación estándar con un respectivo bajo coeficiente de variación. Se observa además que a medida que la abundancia relativa de las clases disminuye, aumenta a su vez su coeficiente de variación lo que indica que a bajas abundancias relativas la repetibilidad es baja.

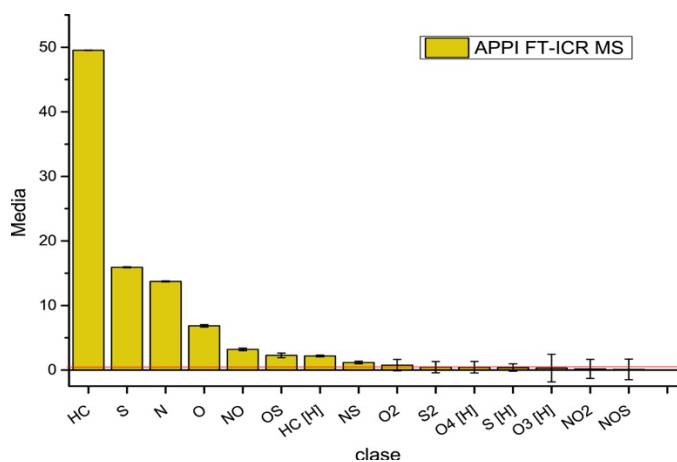


Figura 79. Asignación de las clases encontradas en el fondo de vacío Palagua en APPI FT-ICR MS.

Igualmente, el DBE medio y el número de carbonos medio se puede calcular utilizando las Ecuaciones 51 y 52. Como se puede ver en la Figura 80, aunque la repetibilidad de la asignación

de ciertas clases como O₂ y S₂ es baja, el DBE medio y su #C medio tiene un bajo coeficiente de variación. Estas clases pueden encontrarse en baja proporción en la muestra o tener baja eficiencia de ionización, sin embargo, su distribución de DBE y #C indica que esta clase puede realmente estar presente en la muestra.

$$DBE_{medio} = \frac{\sum I_i DBE_i}{\sum I_i} \quad \text{Ecuación 51}$$

$$\#C_{medio} = \frac{\sum I_i \#C_i}{\sum I_i} \quad \text{Ecuación 52}$$

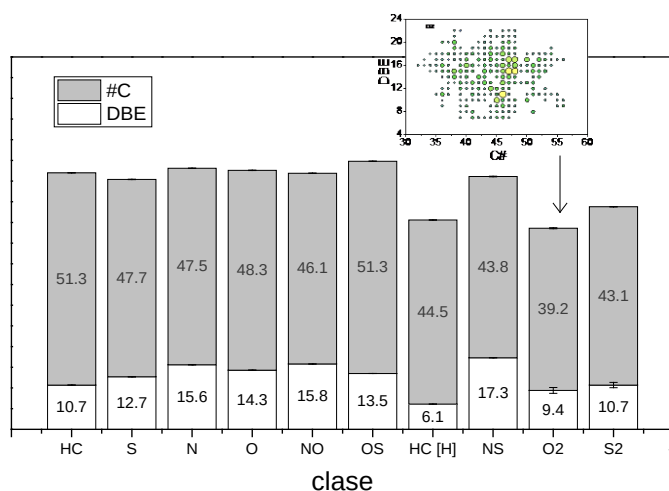


Figura 80. DBE y número de carbono medio de las asignaciones encontradas en los espectros de repetibilidad APPI-FT-ICR MS del fondo de vacío Palagua.

Repetibilidad ESI(+) FT-ICR MS

Igualmente, se verificó la repetibilidad experimental de espectros tomados en un equipo de 12 T FT-ICR MS ubicado en las instalaciones de la Universidad de Warwick en Coventry, UK, acoplado a una fuente nano-spray (nESI) y una fuente nanoMate en modo de iones positivos (ver Figura 81). En términos generales la fuente nESI es una fuente tipo electrospray, con los mismos fundamentos de ionización y generación de iones. Pero a diferencia de electrospray, son requeridos únicamente 1-2 µL de muestra, la cual es depositada en una aguja de vidrio con una

punta de diámetro del orden de $1\mu\text{m}$. La fuente nESI mostrado en la Figura 81 a la izquierda, es una fuente “hecha en casa” en la Universidad de Warwick, los capilares de vidrio son producidos con un P-97 Flaming/Brown Micropipette Puller y un cable de un material conductor eléctrico es colocado dentro del capilar para proporcionar el contacto eléctrico con el analito en solución y cerrar el circuito.

La fuente NanoMate mostrada a la derecha de la Figura 81, es manufacturada por Advion y es una fuente nESI automatizada. En la NanoMate una serie de puntas nano-spray con el diámetro de un cabello humano son colocados sobre una placa. A diferencia de nESI el método de fabricación del chip y las puntas es altamente reproducible permitiendo una ionización más eficiente y un spray estable.

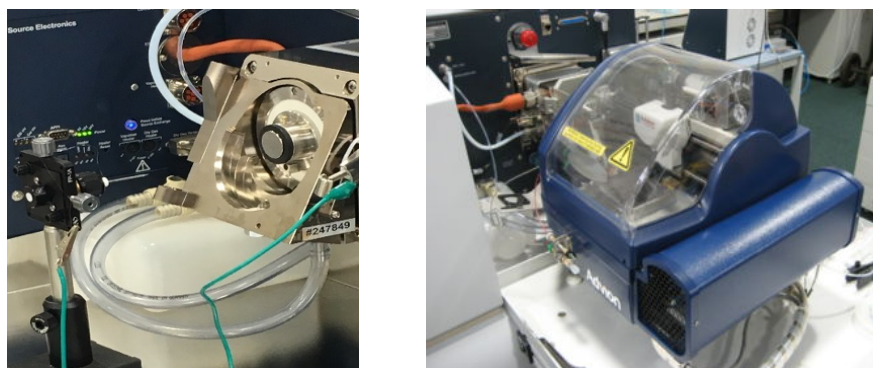


Figura 81. A la izquierda: Fuente nESI acoplada. A la derecha fuente NanoMate (ESI). Ambas fuentes acopladas a un solariX 12T FT-ICR MS.

La repetibilidad se evaluó en 20 espectros nESI de la muestra IBP-603 TK en modo de iones positivos, adquiridos durante el transcurso de un año bajo las mismas condiciones de preparación: concentración de 0.05 mg/mL de la muestra disueltos en 50/50 %V en 2-propanol/Tolueno y dopada con ácido fórmico al 1% en volumen. Las mismas condiciones se aplicaron para seis espectros adquiridos usando la fuente NanoMate. Algunas variables utilizadas para la adquisición

de los espectros nESI FT-ICR se encuentran en la Tabla 23, note que para la fuente nESI no es necesario asistir la nebulización de la muestra por lo cual no se cuenta con una temperatura del vaporizador, igualmente el flujo de la muestra es controlado con el voltaje aplicado al capilar por lo que tampoco se reporta la velocidad de flujo de la muestra.

Tabla 23

Condiciones de preparación, ionización y adquisición de los espectros nESI FT-ICR MS

Preparación de muestra		Ionización		Adquisición	
Concentración	0.05 mg/mL	Voltaje del capilar	900 V	Tiempo de acumulación de iones	0.01 s
Solvente	Propanol/tolueno 50:50	Ácido fórmico	0.1%	Tiempo de vuelo	0.7 ms
Modo de ionización	nESI			Voltaje frontal de la trampa de iones	0.3 V
Polaridad	Positiva			Voltaje trasero de la trampa de iones	0.4 V
				DC bias	0.2 V
				Potencia de excitación	16%
				Tiempo de excitación	16 μ s

En la Figura 82, se observa los resultados de repetibilidad de la fuente nESI y NanoMate. La alta reproducibilidad de las puntas del NanoMate efectivamente disminuye la desviación estándar de asignación, esto incluso para las clases obtenidas a bajo porcentaje de asignación. Adicionalmente, se observaron muy pocas diferencias en el $\#C_{\text{medio}}$ y el $\text{DBE}_{\text{medio}}$ entre ambas técnicas y la metodología electrospray convencional Figura 84.

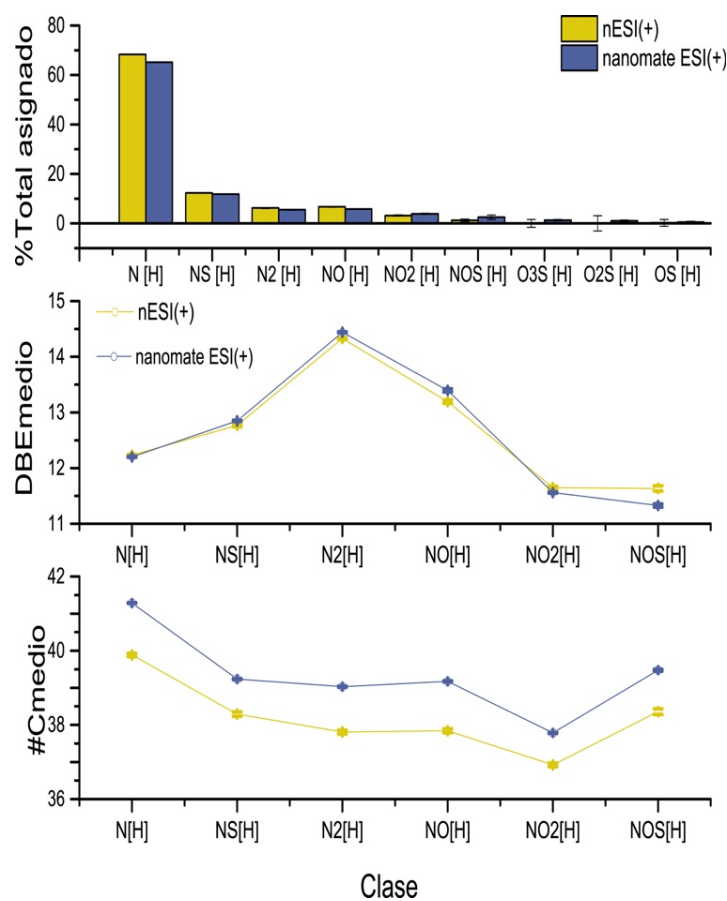


Figura 82. Repetibilidad de la fuente nano-spray y NanoMate en modo de iones positivos aplicada a la muestra IBP-603 TK.

Pese a la alta repetibilidad de la fuente NanoMate, su uso fue descartado debido a que el instrumento cuenta con muchas partes fabricadas en polímero que mostraron ser fuentes de contaminación de las muestras (ver Figura 83).

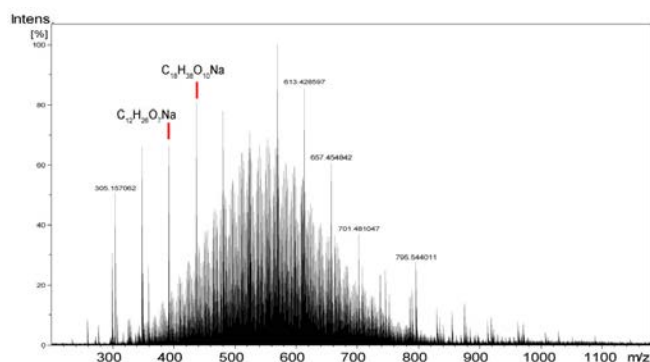


Figura 83. Espectro nESI(+) obtenido con la nanoMate para la muestra IBP-603 de VR-TK. En la gráfica se resaltan algunos picos correspondientes a polietilenglicol (PEG).

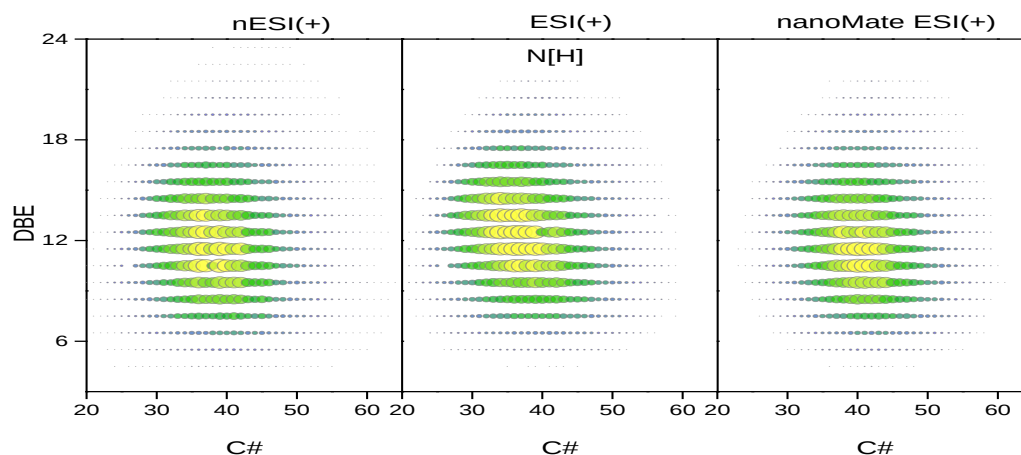


Figura 84. Comparación de la distribución DBE vs #C de la clase N[H] obtenida usando una fuente electrospray, nano-spray y NanoMate en modo de iones positivos.

Como se mencionó anteriormente, la fracción polar y con alto contenido de heteroátomos es apenas un 15% de los crudos pesados. Las clases que se pueden asignar con una adecuada repetibilidad en los fondos de vacío están compuestas de hasta dos heteroátomos. No obstante, debe tenerse en cuenta que la abundancia de una clase heteroatómica depende de la diferencia en abundancia de las otras especies.

Repetibilidad ESI(-) FT-ICR MS

Los espectros ESI(-) de repetibilidad del fondo de vacío Palagua fueron obtenidos en el 15 T solariX Bruker (Bruker Daltonics, Billerica, MA) ubicado en las instalaciones del ICP. En este caso se obtuvieron tres espectros para la repetibilidad obtenidos a las condiciones descritas en la Tabla 24.

Tabla 24

Descripción de las condiciones de adquisición de los espectros de repetibilidad obtenidos por ESI(-) para el fondo de vacío Palagua

Preparación de muestra		Ionización		Transferencia y detección	
Concentración	0.1 mg/mL	Velocidad de flujo	200 μ L/h	Tiempo de acumulación de iones	0.005 s
Solvente	Tolueno/ metanol 50/50	Temperatura del nebulizador	300 °C	Tiempo de vuelo	0.70 ms
Modo de ionización	ESI	Velocidad de flujo del gas de secado	4.0 L/min	Voltaje frontal de la trampa de iones	-0.6 V
Polaridad	Negativa	Capilar	5000.0 V	Voltaje trasero de la trampa de iones	-0.5 V
				DC bias	0.0 V
				Potencia de excitación	16%
				Tiempo de excitación	16 μ s

Como se observa en la Figura 85 y la Figura 86, que el coeficiente de variación de las clases, su DBEE y número de carbonos bajo, lo que indica una buena repetibilidad de los datos.

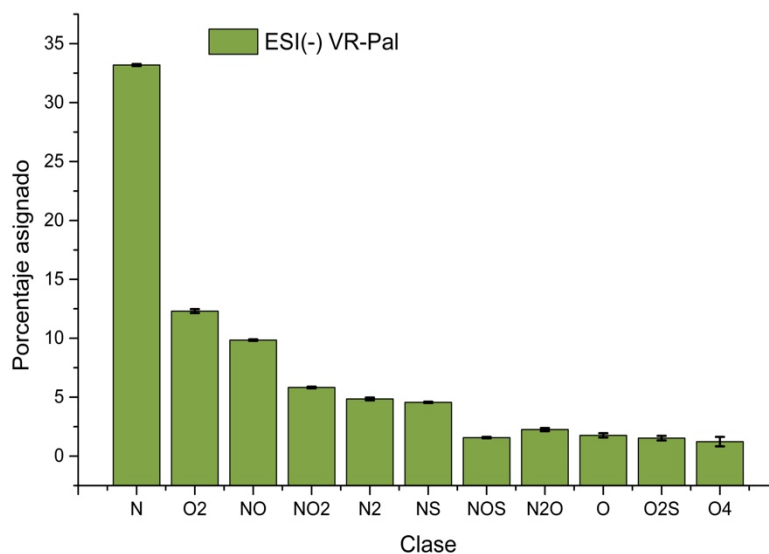


Figura 85. Distribución de clases obtenida para el fondo de vacío Palagua con una fuente de ionización ESI(-) acoplada a un FT-ICR MS de 15 T.

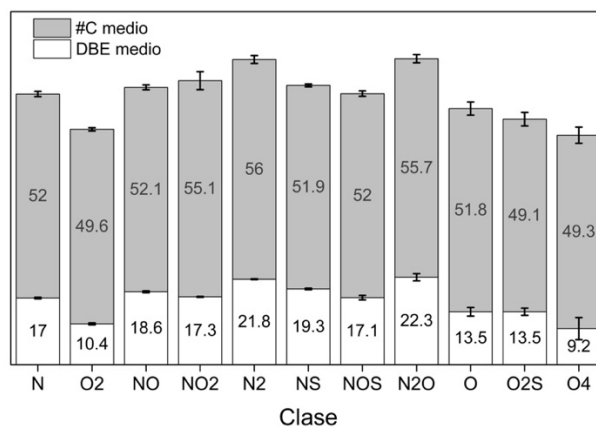


Figura 86. Número de anillos y dobles enlaces (DBE) medio y número de carbono medio obtenido para los espectros de repetibilidad del fondo Palagua en modo de ionización ESI(-).

3.5 Conclusiones

En este capítulo, se aplicó un diseño de experimentos tipo factorial completo 2^4 , donde se evaluaron los efectos principales e interacción entre efectos de cuatro variables experimentales que afectan la distribución de los espectros de masas APPI(+) FT-ICR MS de una de las fracciones

más livianas del fondo de vacío (IBP-687) y el residuo más pesado (687+ °C). Es decir, este diseño permite evaluar uno de los principales parámetros de calidad de un espectro de masas: su continuidad. Se mostró así, que el perfil de distribución de señales de la muestra más liviana se ve deteriorada debido a efectos principales de la concentración, temperatura de vaporización y tiempo de vuelo. En el caso del residuo, se observó que una fuerte interacción entre variables afecta negativamente la variable de respuesta.

La evidencia experimental demostró la gran diferencia composicional, tanto de los componentes polares como los no-polares, entre el destilado y la fracción no destilable del fondo de vacío. Se mostró que el efecto de pérdida espontánea de coherencia (SLCC) y la pérdida de señal cuando se adquieren espectros de masas en un rango de masas ancho son observables en los residuos cuando las condiciones de adquisición favorecen una alta cantidad de iones atrapados en la celda. En contraste, los efectos de espacio-carga no son evidentes en los destilados. Entonces, los efectos de espacio-carga en los residuos debido a la gran complejidad composicional de sus constituyentes causan la gran cantidad de interacción entre variables observados en el diseño experimental de los residuos.

Se concluye que, para el análisis de esta muestra, se deben mantener condiciones experimentales que favorezcan un adecuado balance de la cantidad de iones atrapados en la celda, es decir: bajas concentraciones, mayores temperaturas de vaporización, menores voltajes de atrapamiento, mayores tiempos de adquisición y mayores potenciales de excitación a los utilizados en la adquisición de los espectros de los destilados.

Adicionalmente, se observó una buena repetibilidad de los espectros obtenidos para diferentes muestras usando dos equipos solariX FT-ICR MS (12T y 15T) acoplados a diferentes fuentes de

ionización. La repetibilidad se ve reflejada en el bajo coeficiente de variación de las clases asignadas y el valor medio del DBE y número de carbonos.

Antes de entrar en detalle en el análisis del petroleome de las fracciones obtenidas por destilación molecular es necesario caracterizar los fondos de vacío. Nos interesa con respecto a este punto, saber su composición y determinar si existen efectos de matriz de compuestos que se encuentren en baja concentración o que no sean ionizados eficientemente. Entonces, antes de entrar en el análisis de las muestras más pesadas y complejas de este trabajo, se analizarán de manera detallada los fondos de vacío utilizando la petroleómica como herramienta principal de análisis.

Capítulo 4. Caracterización Físico-Química De Fondos De Vacío Colombianos

Resumen

El fondo de vacío es la fracción de crudo menos volátil. Se caracteriza por su gran complejidad composicional y tienen una gran cantidad de heteroátomos que son tóxicos a nivel industrial y ambiental. En este capítulo los fondos de vacío TK, Palagua y San Fernando fueron analizados utilizando la *petroleómica* como herramienta principal de análisis. El análisis fue complementado con datos de análisis elemental, fraccionamiento SARA, curvas reales de destilación y ^1H y ^{13}C NMR. Los resultados experimentales indican que el fondo de vacío San Fernando está compuesto de estructuras con mayor grado de aromaticidad, indicado por el alto DBE de sus componentes y el mayor factor de aromaticidad encontrado por NMR, siendo esta muestra a su vez la de menor rendimiento de destilación. Al final del capítulo se discute la importancia de llevar a cabo algún tipo de fraccionamiento que permita una caracterización más detallada de los fondos de vacío, esto debido a que las moléculas de mayor aromaticidad y alta composición heteroatómica no fueron detectadas al analizar la muestra sin fraccionamiento.

4.1 Introducción

El petróleo es una de las muestras analíticas más complejas de la naturaleza y puede contener cientos de miles de compuestos diferentes (A. G. Marshall & Rodgers, 2008). Es común el análisis de este tipo de muestras por medio de la gravedad API, composición SARA, puntos de ebullición, contenido heteroatómico, entre otros, para determinar algunas propiedades físicas de los crudos (Chang S. Hsu, Hendrickson, et al., 2011). También se han utilizado técnicas analíticas tales como

NMR (resonancia magnética nuclear) para determinar la funcionalidad y estructura media del petróleo (Poveda, Molina, & Pantoja-Agreda, 2014). Sin embargo, solo la espectrometría de masas de ultra-alta resolución permite la caracterización detallada de la composición molecular de este tipo de muestras.

Los primeros espectrómetros de masas utilizados por la industria petrolera se implementaron para solucionar problemas analíticos especiales en operaciones de refinería. En estas primeras aplicaciones, se analizaron mezclas gaseosas y fracciones de bajo punto de ebullición debido a la baja resolución de estos equipos (Hastings & Johnson, 1956; Wasburn, Wiley, Rock, & Berry, 1945). La invención del primer espectrómetro de masas FT-ICR MS por Comisarow y Marshall (Comisarow & Marshall, 1974a, 1974b) marcó un punto de referencia para el análisis de muestras altamente complejas. Fue solo hasta principios de los 90's que Hsu et. al. (Chang Samuel Hsu et al., 1994) y Marshall et. al. (Guan & Marshall, 1996) realizaron por primera vez trabajos independientes en el análisis de hidrocarburos utilizando un FT-ICR MS, pero debido a la baja resolución de estos equipos, fue necesario analizar pequeños segmentos de rango de masas individualmente.

En 1998, Rodgers et. al. utilizó un espectrómetro FT-ICR MS de 5.6 T para analizar Diesel a nivel composicional (R P Rodgers, White, Hendrickson, Marshall, & Andersen, 1998). Desde entonces, se ha llevado a cabo un continuo desarrollo instrumental en los sistemas de transmisión, detección y procesamiento de señales de los espectrómetros FT-ICR. El desarrollo de superconductores magnéticos de hasta 21 T (Shaw et al., 2016), nuevas técnicas de ionización (Bouslimani, Sanchez, Garg, & Dorrestein, 2014), y métodos de procesamiento de datos tales como el defecto de masas de Kendrick y los métodos analíticos de van Krevelen (de Gouw & Warneke, 2007; Hughey, Hendrickson, Rodgers, Marshall, & Qian, 2001; Wu et al., 2004a), han

dado paso a la caracterización composicional detallada más completa hecha en crudos y fracciones de crudo de alto punto de ebullición. Detalle que hasta hace un poco más de dos décadas no era posible. Ahora se ha logrado construir el petroleome, es decir, la composición molecular del crudo, a un detalle que no puede ser proporcionado por otras técnicas analíticas convencionales.

Otros analizadores de masas han sido introducidos desde el 2005. El más reciente avance en espectrometría de masas con analizador de tiempo de vuelo, ha sido el desarrollo de un multi-reflectron planar TOF que puede alcanzar hasta 100,000 a 400 m/Z (Verentchikov, 2005). Igualmente, se introdujo el primer analizador de masas tipo Orbitrap comercial (Hu et al., 2005), cuya versión a 2012, puede alcanzar una resolución de hasta 1,000,000 a 200 m/z bajo condiciones apropiadas (Denisov, Damoc, Lange, & Makarov, 2012). No obstante, el FT-ICR MS es todavía el instrumento con mayor resolución y precisión de masas del mercado y es el instrumento analítico por excelencia para la caracterización de las fracciones de crudo más complejas y con mayor punto de ebullición.

Debido al gran porcentaje de fondos de vacío de los crudos pesados que corresponden a las mayores reservas mundiales de crudo, los investigadores y la industria han redoblado esfuerzos en el análisis de este tipo de fracciones. Los fondos de vacío corresponden a la fracción del crudo que no destila por debajo de 537 °C AET (Mohammad R Riazi, 1989) y ha sido definida por Riazi como una fracción pesada del crudo cuyos componentes contienen un número medio de 50 átomos de carbono, correspondiente con una masa media de 800 Da (M. R. Riazi, 2005). Debido a su alta temperatura de destilación, suelen tener alta densidad, viscosidad e índice de refracción (indicativo de la aromaticidad). También tienen una gran cantidad de componentes heteroatómicos y metálicos que son conocidos por contaminar los catalizadores en los procesos de refinamiento.(Merdrignac & Espinat, 2007)

En 2012, en el trabajo de Xu et. al. (L. Zhang et al., 2012), se analizó la fracción polar de un fondo de vacío venezolano y sus fracciones obtenidas por extracción de fluidos supercríticos (SFEF) utilizando un FT-ICR MS con un magneto superconductor de 9.4 T. En este trabajo, Xu observó un cambio progresivo en el número de anillos más dobles enlaces (DBE) y número de carbonos en la serie de fracciones SFEF. En otra contribución, Timo et. al. (Kekäläinen et al., 2013) analizó un fondo de vacío ruso y sus fracciones obtenidas por una unidad de destilación de termocraqueo utilizando APPI y ESI FT-ICR MS. Las clases más abundantes en el fondo fueron HC, N y S. Adicionalmente, en el trabajo de Timo et. al. se observó un aumento de las clases HC, N y N₂ en la muestra termo-craqueada, lo que indica una eficiente remoción de las otras clases heteroatómicas o la conversión de especies multi-heteroatómicas (NO_x, NS, SO_x, etc.) a HC, N y N₂.

En 2014, Zhou et. al. (Zhou et al., 2014) muestra que es posible caracterizar la fracción saturada de seis fondos de vacío, para lo cual utilizó métodos de derivación química y caracterización por medio de FT-ICR MS acoplada a ESI en modo de iones negativos. En su trabajo, mostró que los saturados de los fondos de vacío corresponden a n-parafinas, isoparafinas y naftenos con 1-10 anillos y pueden contener hasta 100 átomos de carbono.

Liu et. al. en 2014 (Y. Liu & Kujawinski, 2015), estudió la distribución de componentes que contienen vanadio en fondos de vacío y sus transformaciones bajo hidrodeshmetalización encontrando principalmente porfirinas con fórmulas moleculares C_nH_mN₄V₁O₁. Finalmente, uno de los trabajos más recientes en el análisis de fondos de vacío fue llevado a cabo por Vasconcelos et. al. (Vasconcelos et al., 2016), en éste los componentes nitrogenados básicos de fondos de vacío brasileiros fueron fraccionados de acuerdo con su peso molecular (número de carbonos). Estos fondos contienen clases N, N₂, N₂O y NOS con hasta 100 átomos de carbono y la fracción más

pesada del fondo de vacío puede tener carbonos en un rango entre 45-120. En su trabajo, Vasconcelos muestra que la separación permite la disminución de efectos de supresión de iones.

La caracterización estructural detallada de este tipo de fracciones es altamente compleja debido a la gran cantidad de isómeros presentes en muestras con altos puntos de ebullición. Adicionalmente, se presentan limitaciones en muchas de las técnicas analíticas. Por ejemplo, para una fracción de petróleo de composición desconocida, el punto de ebullición puede ser representado por una curva de temperatura versus el porcentaje volumétrico vaporizado de la mezcla, conocida como curva real de destilación (TBP, por sus siglas en inglés). (Mohammad R Riazi, 1989) Este procedimiento está razonablemente bien definido para cortes con un intervalo de ebullición definido para componentes hipotéticos con temperaturas de ebullición medias en este intervalo. Estos componentes se escogen de manera que las propiedades del fluido original, tales como pesos moleculares y densidades, se ajusten adecuadamente. (Satyro & Yarranton, 2009; Severin, 1992) Técnicas como destilación simulada de alta-temperatura (HTSD por sus siglas en inglés) están limitadas por un punto final de ebullición (FBP) de unos 700 °C AET (Rocha et al., 2013; D. S. Stratiev et al., 2015). Sin embargo, en los cortes más pesados del crudo el FBP medido puede corresponder a un volumen inferior al 100 % del volumen o peso de la muestra, esto quiere decir que algunos componentes pesados de la muestra no destilan a la temperatura más alta medida y, por tanto, esta temperatura no corresponde al componente más pesado presente en la muestra. En estos casos, es necesaria una extrapolación del punto final de ebullición.

Por otra parte, la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) ha sido implementada para caracterizar el crudo y sus fracciones, tanto en fracciones livianas como pesadas tales como fondos de vacío, resinas y asfaltenos (Elbaz et al., 2015; Poveda et al., 2014). ^{13}C NMR da información relacionada al esqueleto molecular del carbono, siendo una técnica analítica útil en

la elucidación de la composición o ambiente químico de la muestra. Los espectros NMR son normalmente separados en regiones basados en corrimientos químicos que dividen las regiones en componentes tipo parafínicos, olefínicos, aromáticos, etc. Sin embargo, muchas regiones del espectro se solapan entre sí, especialmente cuando se analizan fracciones de crudo pesado. No obstante, esta técnica proporciona información estructural promedio que no puede ser proporcionada por técnicas de espectrometría de masas incluyendo aquellas de ultra-alta resolución.

En este capítulo entonces, se va a determinar la composición molecular de los fondos de vacío Palagua, Teca y San Fernando. Para esto, se utilizará la técnica de espectrometría de masas de ultra-alta resolución acoplada a la fuente de ionizaciones APPI, lo que permitirá detallar la composición correspondiente a moléculas no polares tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos, heterociclos aromáticos policíclicos de azufre, entre otros. También se caracterizará la fracción polar de los fondos utilizando la fuente ESI en modo de iones positivos y negativos. Estos resultados serán complementados con información de analítica convencional: porcentaje heteroatómico, relación C/H, composición SARA, gravedad API y ^{13}C NMR. Los datos de la analítica convencional fueron proporcionados por el ICP y la UIS mediante el convenio de cooperación UIS-ICP 5211770.

4.2 Metodología experimental

4.2.1 Muestras

Como se mencionó en anteriores capítulos, en este trabajo se analizaron tres fondos de vacío: Palagua, Teca y San Fernando. En la Tabla 25 se encuentran detalladas algunas propiedades fisicoquímicas de las muestras. El porcentaje de carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno total y

nitrógeno básico son determinados de acuerdo con la norma ASTM D5290, ASTM D5291, LECO D1552, la metodología Kjeldahl y la norma UOP 269, respectivamente. Adicionalmente el residuo de carbón Conradson (CCR), el peso molecular el fraccionamiento SARA fue llevado a cabo bajo las normas ASTM D70, D4230, GPC y ASTM D4124 respectivamente. Estos datos fueron entregados por el ICP bajo el marco del convenio de cooperación tecnológica y científica UIS-ICP 5211770. La acidez es medida de acuerdo con el número de ácidos totales (TAN, por sus siglas en inglés) y está definida por la cantidad de base (miligramos de KOH) requerido para neutralizar todas las especies ácidas en 1g de muestra.

Tabla 25

Propiedades y distribución elemental heteroatómica de los fondos de vacío

Propiedad	VR- Pal	VR-TK	VR-SFDO
API°	6.41	5.21	0.74
C (wt %)	86.6	86.8	84.4
H (wt %)	11.7	11.3	10.4
C/H	0.61	0.64	0.68
S(wt %)	1.85	2.27	4.10
N total (wt %)	0.91	0.89	0.89
N básico(wt %)	0.105	0.228	0.246
Acidez (TAN, KOH/g)	0.01	1.83	0.263
V (ppm)	150	168	998
% Porphirina de V	0.147	0.169	1.032
M _w Porphirinas	500	515	527
Ni(ppm)	143	138	244
Fe(ppm)	93	104	10.46
Peso molecular (g/mol)	808	784	871
CCR (wt %)	19.5	18.8	32.0
Saturados (wt %)	11.6	7.7	3.1
Aromáticos (wt %)	46.3	42.1	36.5
Resinas (wt %)	37.1	44.3	34.4
Asphaltenes (wt %)	4.91	5.81	26.1

Nots: fuente: ASSAY de análisis proporcionado por el ICP como parte del convenio de cooperación UIS-ICP

4.2.2 Curva de destilación real (True boiling point)

Las curvas de destilación fueron obtenidas por el método cromatográfico de destilación simulada de alta temperatura (HSTD) ASTM D7169, que permite determinar el rendimiento de destilación de los fondos de vacío hasta temperaturas de aproximadamente 720 °C AET sin craqueo térmico. Más allá de este punto, los datos son extrapolados basados en distribuciones de probabilidad desarrollados por Riazi, que permite predecir la temperatura de ebullición a rendimientos del 95% a partir de la densidad y peso molecular de los fondos de vacío (M. R. Riazi, 2005). Estos datos fueron proporcionados por el ICP bajo el marco del convenio de cooperación tecnológica y científica UIS-ICP 5211770.

4.2.3 Espectroscopía NMR

La adquisición de los espectros ^1H y ^{13}C NMR se llevó a cabo por personal de la UIS bajo el marco del convenio de cooperación tecnológica y científica UIS-ICP 5211770, las muestras analizadas corresponden al VR-TK y al VR-SFDO. Los espectros ^1H - y ^{13}C - RMN fueron obtenidos en un equipo Bruker Avance III a 400.16 y 100.62 MHz respectivamente. Los espectros ^{13}C - NMR se obtuvieron usando una secuencia de pulsos zgig 30 de Bruker con un tiempo de relajación de 20 segundos y una acumulación de 1024 barridos. En este caso las muestras se diluyeron en cloroformo deuterado con relajante (Cromo (III) acetil acetonato) concentrado al 0.05 M. En el caso de los espectros ^1H NMR, se utilizó una secuencia zg30 y un tiempo de

relajación de 10 s. Las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado para la respectiva adquisición de los espectros.

El área bajo la curva de los espectros NMR está relacionada con diferentes ambientes químicos de los átomos de ^{13}C y ^1H (el lector podrá encontrar más detalles en la sección 4.3.2). Para efectos de este trabajo, las áreas serán reportadas de acuerdo con las áreas previamente reportados por Poveda y Molina (Poveda & Molina, 2012). Dichos valores se encuentran reportados en la Tabla 26 y la Tabla 27 para ^1H NMR y ^{13}C NMR respectivamente. Las áreas reportadas en este trabajo fueron integradas y normalizadas diez veces obteniéndose errores absolutos menores a 3.5 % para las áreas de los espectros ^{13}C NMR y menores al 1.5% para los espectros ^1H NMR.

Tabla 26
Asignaciones estructurales para ^{13}C RMN

^{13}C NMR	Término	Grupo químico	Tipo de carbono
120.0-220.0	C1	$\text{C}_{\text{Ald}} + \text{C}_{\text{Cet}}$	Carbonos aldehídicos y cetónicos
178.0-190.0	C2	C_{Qui}	Carbono quinolínico
160.0-178.0	C3	C_{car}	Carbono carboxílico
137.0-160.0	C4	$\text{C}_{\text{Ar-Sat}}$	Carbono aromático no protonado
129.2-137.0	C5	$\text{C}_{\text{Ar-sat}}^{\alpha-\text{CH}_3} + \text{C}_{\text{Ar}}^{\text{AA}}$	Carbonos aromáticos unidos a grupo metil y cabez de puente entre anillos aromáticos.
85.0-129.2	C6	$\text{C}_{\text{Ar-H}} + \text{C}_{\text{Ar}}^{\text{AAA}} + \text{C}_{\text{ole}}$	Carbonos aromáticos olefínicos protonados, carbonos en sistemas benzonafténicos y alquílicos y carbonos aromáticos puente entre tre anillos aromáticos.
60.0-78.0	C7	$\text{C}_{\text{Par}}^{\alpha-\text{OH}}$	Carbonos alfa a OH parafinicos y nafténicos.
50.0-60.0	C8	$\text{C}_{\text{par-CH}} + \text{C}_{\text{par}}$	Carbonos parafinicos terciarios (CH) y cuaternarios (C)
21.5-50.0	C9	$\text{C}_{\text{par-CH}_2} + \text{C}_{\text{par-CH}} + \text{C}_{\text{Nap-CH}_2} + \text{C}_{\text{Nap-CH}}$	Carbonos parafinicos y nafténicos tipo CH_2 y CH
18.5-21.5	C10	$\text{C}_{\text{Par-CH}_3}^{\alpha-\text{Ar}}$	Carbonos metilo en posición alfa a anillos aromáticos
3.0-18.5	C11	$\text{C}_{\text{par-CH}_3}$	Carbono tipo CH_3

Nota: fuente (Poveda & Molina, 2012)

Tabla 27
Asignaciones estructurales para ^1H RMN

^1H NMR	Término	Grupo químico	Tipo de hidrógeno
9.0-12.0	H1	$H_{Ald} + H_{Car}$	H1 aldehídico e hidrógeno carboxílico
7.2-9.0	H2	H_{Ar}^{pa}	Hidrógenos aromáticos unidos a nillos carbonos aromáticos en anillos di o poliaromáticos
6.0-7.2	H3	H_{Ar}^{ma}	Hidrógenos aromáticos unidos a anillos monoaromáticos
4.5-6.0	H4	H_{ole}	Hidrógenos olefínicos
2.0-4.5	H5	$H_{par}^{\alpha-Ar} + H_{Nap}^{\alpha-Ar} + H_{OH} + H_{SH}$	Hidrógenos parafínicos y nafténicos tipo CH, CH ₂ y CH ₃ , unidos a sistemas aromáticos en posición α , otros pueden aparecer en esta región (-OH, -SH)
1.5-2.0	H6	$H_{Nap-CH_2}^{\beta-Ar}$	Hidrógenos nafténicos, tipo CH ₂ , β a sistemas aromáticos
1.0-1.5	H7	$H_{par-CH_3}^{\beta-Ar}$	Hidrógeno parafínico, β a sistema aromático, terminación alquilo
0.1-1.0	H8	$H_{par-CH_3}^{\gamma-Ar}$	Hidrógeno parafínico tipo CH ₃ , γ y más sistemas aromáticos

Nota: fuente (Poveda & Molina, 2012)

4.2.4 FT-ICR MS

Los espectros de masas fueron adquiridos en un equipo Solarix FT-ICR MS equipado con un magneto de 15 T y manufacturado por Bruker (Bruker Daltonics, Billerica, MA). Las condiciones de preparación de muestra, ionización y adquisición se encuentran reportadas en la Tabla 28. Las condiciones típicas usadas en el modo de ionización ESI fueron: velocidad de flujo 200 $\mu\text{L/h}$, flujo de secado 4.1 L/min a una temperatura de 180 °C y tiempo de acumulación de 0.010 s. Las muestras fueron diluidas en una solución inicial a 1mg/mL en tolueno de alta pureza. A partir de

esta solución se prepara otra a 0.1 mg/mL en una mezcla de tolueno/metanol 50/50 que es dopada al 1% con ácido fórmico o con 1% de hidróxido de amonio (ESI en modo de iones positivo o negativo respectivamente), para facilitar la protonación-deprotonación de las especies polares. A diferencia de los espectros APPI, la optimización de los parámetros de adquisición de los espectros obtenidos por electrospray se hizo cambiando un solo factor a la vez. Una descripción más detallada de las condiciones de ionización por electrospray en modo de iones positivos puede verse en la Tabla 29 y las condiciones de ESI(-) se encuentran en la Tabla 30.

Tabla 28

Condiciones de preparación de muestra, ionización y adquisición de los fondos de vacío en APPI(+)

Preparación de muestra		Ionización		Adquisición	
Concentración	0.1 mg/mL	Velocidad de flujo	220-250 μ L/h	Tiempo de acumulación de iones (s)	0.040
Solvente	Tolueno	Temperatura del nebulizador	285-290 $^{\circ}$ C	Tiempo de vuelo (ms)	0.70
Modo de ionización	APPI	Gas de secado	4.4 L/min	Sidekick offset (V)	-4
Polaridad	Positiva	Capilar	2000 V	Placa frontal (V)	0.7
				Placa trasera (V)	0.6
		Spray shield	-500 V	Entrada del analizador (V)	-7
				Potencia de excitación (%)	16
				Tiempo de excitación (μ s)	15

Tabla 29

Condiciones de preparación de muestra, ionización y adquisición de los fondos de vacío en ESI(+)

Muestra		Ionización		Adquisición	
Concentración	0.1 mg/mL	Velocidad de flujo	300 μ L/h	Tiempo de acumulación de iones (s)	0.10
Solvente	60/40*	Temperatura del nebulizador	285-290 °C	Tiempo de vuelo (ms)	0.70
Ionización	ESI	Gas de secado	4.4 L/min	Sidekick offset (V)	-1.5
Polaridad	Positiva	Capilar	5500 V	Placa frontal (V)	0.8
				Placa trasera (V)	0.7
		Spray shield	-1000V	Entrada del analizador (V)	-7
				Potencia de excitación (%)	16
				Tiempo de excitación (μ s)	15

Nota: * Relación tolueno a metanol.

Tabla 30

Condiciones de adquisición de los fondos de vacío en ESI en modo de iones negativos

Muestra		Ionización		Adquisición	
Concentración	0.1 mg/mL	Velocidad de flujo	200 μ L/h	Tiempo de acumulación de iones (s)	0.005
Solvente	60/40*	Temperatura nebulizador	320 °C	Tiempo de vuelo (ms)	0.70
Ionización	ESI	Gas de secado	4.4 L/min	Sidekick offset (V)	1.5
Polaridad	(-)	Capilar	5000 V	Placa frontal (V)	-0.6
				Placa trasera (V)	-0.5
		Spray shield	-1000 V	Entrada del analizador (V)	7
				Potencia de excitación (%)	16
				Tiempo de excitación (μ s)	15

Nota: * Relación tolueno a metanol.

Los espectros se adquirieron tras la acumulación de 200 espectros individuales con datos registrados a cuatro mega puntos en el dominio temporal por espectro. Los espectros fueron

procesados con el software Composer. La calibración interna se realizó usando series homólogas (aquellos componentes que contienen igual composición heteroatómica y número de anillos más dobles enlaces pero que difieren por múltiplos enteros de CH_2 (A. G. Marshall & Rodgers, 2008; Podgorski et al., 2013a)) de las clases N con DBE 16-18, O_2 con DBE 4 y S con DBE 10-11 para los espectros ESI(+), ESI(-) y APPI(+) respectivamente.

4.3 Análisis de resultados

4.3.1 Análisis elemental

De acuerdo con la Tabla 25, el fondo más pesado en términos de la gravedad API es San Fernando. Es importante aclarar que acorde con la Ecuación 1.1, el término pesado está relacionado con la densidad del crudo y no exclusivamente a su peso molecular. Como se puede ver en la Tabla 31, la densidad y el punto de ebullición de un hidrocarburo están estrechamente relacionados con la estructura ya que ambas propiedades incrementan a relaciones H/C menores. Esto es debido al incremento de la deficiencia de hidrógeno de la molécula.(Boduszynski, 1987) Esto sugiere que las fracciones de crudo con menor API° y, por consiguiente, mayor densidad son ricos en anillos nafténicos, componentes aromáticos y heteroatómicos y, además, pobres en alcanos. Esto, posiblemente como consecuencia del alto contenido de componentes altamente polares tales como asfaltenos y resinas (ver Tabla 25).

Tabla 31

Propiedades de algunas estructuras con pesos moleculares similares y diferentes estructuras

	n-hexadecano	Perhidropireno	Pireno
			
Punto de ebullición	287°C	318.5*	394.8
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₆ H ₂₆	C ₁₆ H ₁₀
Peso molecular	226.441	218.203	202.078
H/C	2.125	1.625	0.625
Densidad g/mL	0.773	0.983	1.271
API°	51.5	12.4	-20.2

Nota: El punto de ebullición del perhidropireno es un valor teórico predicho por ACD/Labs (ACD/Labs, 2017)

La baja gravedad API del VR-SFDO se puede deber a que sus estructuras son más aromáticas y/o debido a un mayor porcentaje heteroatómico. De su relación H/C, se puede decir que este fondo tiene una mayor deficiencia de hidrógenos por lo que puede contener estructuras más condensadas. Sin embargo, esta hipótesis no se puede aclarar solo con los datos obtenidos por análisis elemental, especialmente debido a que este fondo tiene la mayor cantidad de heteroátomos, especialmente azufre y vanadio (ver Tabla 25).

El VR-SFDO se caracteriza también por una mayor cantidad de asfaltenos, compuestos conocidos por su alta aromaticidad y alta polaridad (Ancheyta et al., 2002; Asomaning, 2003; E. Rogel & Carbognani, 2003). Entonces, el alto contenido heteroatómico de este fondo está posiblemente relacionado con su alto porcentaje en peso de asfaltenos. Ancheyta et. al. en 2002, mostró igualmente que el porcentaje heteroatómico es proporcional al contenido de asfaltenos en crudos (Ancheyta et al., 2010).

Los fondos de vacío TK y Pal tienen gravedades API y deficiencias de hidrógeno similares. Sin embargo, TK es comparativamente más ácido que todos los fondos de vacío y tiene un mayor porcentaje de resinas y asfaltenos que Palagua (50.1% en comparación con un 42%).

Adicionalmente, el porcentaje de asfaltenos ha mostrado ser precursor de coque en reacciones de craqueo (Wang & Anthony, 2003). En 1999, Trasobares et. al. encontró una relación lineal entre el CCR y el contenido de asfaltenos mostrando así que la fracción asfáltica es precursora de coque (Trasobares et al., 1999). En la contribución de Lawn et. al. (Urban, Huey, & Dryer, 1992) se reportó una correlación de 0.89 entre la formación de carbono y la fracción de asfaleno obtenida con n-heptano. De acuerdo con su trabajo, la correlación es mejor a mayor porcentaje de asfaltenos. Así mismo, encontró que el coeficiente de correlación entre el contenido de asfaleno y la formación de coque fue de 0.94 cuando se utilizó la fracción asfaltenos no soluble en pentano. Finalmente, se ha reportado que un crudo es más rico en hidrógeno y pobre en metales, azufre, nitrógeno y CCR a medida que el crudo tiene un menor porcentaje de asfaltenos (Ancheyta et al., 2010). Esto indica que el VR-SFDO, el cual tiene el mayor porcentaje de CCR y de asfaltenos, podría tener una mayor tendencia a la formación de coque durante procesos de craqueo.

4.3.2 Espectroscopía NMR

NMR es una técnica analítica útil para estudiar el ambiente químico de protones y carbonos de productos derivados del petróleo. El fundamento físico básico de la técnica NMR es la interacción del momento magnético nuclear de ciertos núcleos con un campo magnético aplicado. El magnetismo nuclear surge del hecho de que los núcleos contengan un número impar de nucleones (protones y neutrones). Cuando los núcleos son colocados en presencia de un campo magnético externo, cada espín nuclear precesa alrededor del mismo con una única frecuencia, llamada frecuencia de Larmor, la cual es directamente proporcional al campo magnético. Cuando los espines son irradiados a una frecuencia ciclotrónica resonante correspondiente a su frecuencia de

precesión particular, se produce una absorción resonante de la energía de radiofrecuencia aplicada. Esta absorción de energía hace que los momentos magnéticos del núcleo bajo observación se desplacen fuera de la alineación con el campo magnético externo aplicado y cuando se desactiva el pulso de radiofrecuencia, los espines se restablecen a la alineación en equilibrio (Edwards, 2011).

Las velocidades a las que los alineamientos con el campo magnético aplicado ocurren, son referidos como tiempos de relajación. Los valores de estos tiempos de relajación contienen inherente información acerca de la interacción de los espines nucleares con su ambiente químico. Comúnmente, el análisis de muestras de petróleo, involucra la determinación de los diferentes ambientes electrónicos que afectan la frecuencia de precesión de los núcleos de ^1H y ^{13}C (Edwards, 2011; Poveda & Molina, 2012). Estas dispersiones de señal inducidas por el ambiente químico se denominan desplazamientos químicos y permiten observar y cuantificar diversas funcionalidades químicas, obteniendo características estructurales promedio de los derivados del petróleo. Similar a FT-ICR MS, la señal obtenida en NMR es guardada en una FID, a partir de la cual se obtiene un espectro de frecuencias que contiene las señales resonantes correspondientes a protones o carbonos en diferentes ambientes químicos. Las áreas correspondientes a un cierto intervalo del espectro determinan la cantidad de ^1H y ^{13}C presentes en cada tipo de ambiente químico.

Diversos estudios independientes se han llevado a cabo con el fin de determinar las regiones de corrimiento correspondiente a los diferentes ambientes químicos, no obstante, la región reportada entre estos estudios difieren notablemente entre sí (Behera, Ray, & Singh, 2008; Poveda & Molina, 2012; Rodriguez, Tierney, & Wender, 1994). Esto se puede deber a la alta viscosidad de las muestras, temperatura y polaridad del solvente, entre otros (Elbaz et al., 2015). En este trabajo, los corrimientos debidos a los diferentes ambientes químicos observados en los espectros

^1H y ^{13}C NMR son reportados de acuerdo con el trabajo llevado a cabo por Poveda et. al. (Poveda & Molina, 2012). Dichas regiones se encuentran reportados en la Tabla 26 y la Tabla 27. Cuando se compara ^1H y ^{13}C NMR, se observa que la escala de corrimiento químico es mayor para ^{13}C NMR (>220 ppm), y por tanto, hay mayores errores asociados a la asignación de los diferentes grupos estructurales de los átomos de carbono (Elbaz et al., 2015). Adicionalmente, ^{13}C NMR es menos sensible que ^1H NMR debido a la baja ocurrencia natural del núcleo ^{13}C y los elevados tiempos de relajación (Silva et al., 2011).

Aunque NMR ha sido útil en la determinación de los diferentes ambientes químicos de muestras complejas de hidrocarburos, es común observar un fuerte solapamiento de la resonancia de diferentes grupos químicos (Behera et al., 2008; Edwards, 2011; Elbaz et al., 2015; Silva et al., 2011). Por ejemplo, se observa un fuerte solapamiento de la resonancia CH , CH_2 y CH_3 en ^{13}C NMR, lo que se traduce a problemas en el momento de la interpretación cuantitativa de los datos.

En el Apéndice G se puede encontrar un espectro típico ^{13}C NMR obtenido para los fondos de vacío. Como se puede ver en este espectro, la región aromática del espectro tiene baja intensidad y el solapamiento entre las diferentes áreas es evidente, debido a esto, hay una alta ambigüedad en la determinación de las áreas correspondientes a cada ambiente químico del espectro lo que en consecuencia deriva a una alta desviación estándar ($\sim 3.5\%$). Entonces, se llevarán a cabo la comparación entre diferentes regiones del espectro definidas de la siguiente manera: hidrógeno aromático (H_{Ar}) definido entre 9-6 ppm, hidrógeno alifático (H_{Al}), el cual está dividido en tres regiones que comprenden núcleos ^1H en grupos CH_3 alejados a más de tres enlaces de un anillo aromático (-0.5 a -1 ppm, H_{α}), hidrógenos en grupos CH_3 , CH_2 y CH a dos o más enlaces de un núcleo aromático, entre 1 y 2 ppm (H_{β}) ; e hidrógenos en grupos CH_3 , CH_2 y CH unidos directamente a anillos aromáticos (H_{γ} , entre 2 - 4 ppm). Igualmente, el ambiente químico del

núcleo de carbono está dividido en carbonos aromáticos (C_{Ar}) para la región comprendida entre 160 – 130 ppm y el carbono alifático (C_{Al}) entre 3 – 78 ppm.

En la Figura 87 y la Figura 88, se encuentra una gráfica de barras del porcentaje de hidrógeno y carbono correspondiente a cada grupo asignado para las regiones del espectro NMR definidas en la Tabla 26 y la Tabla 27 respectivamente. Los valores de estas áreas en porcentaje se encuentran reportadas en el Apéndice G.

Las relaciones de áreas obtenida de los espectros 1H NMR muestra una cantidad significativa de hidrógeno nafténico y parafínico tipo CH_3 y CH_2 comparado con un relativo bajo porcentaje de hidrógeno en anillos monoaromáticos y poliaromáticos (ver Figura 87). Además, se observa un porcentaje despreciable de hidrógeno olefínico (H4) e hidrógeno aldehídico y carboxílico (H1). El alto porcentaje de hidrógeno alifático indica un alto grado de alquilación de los componentes de los fondos de vacío TK y SFDO.

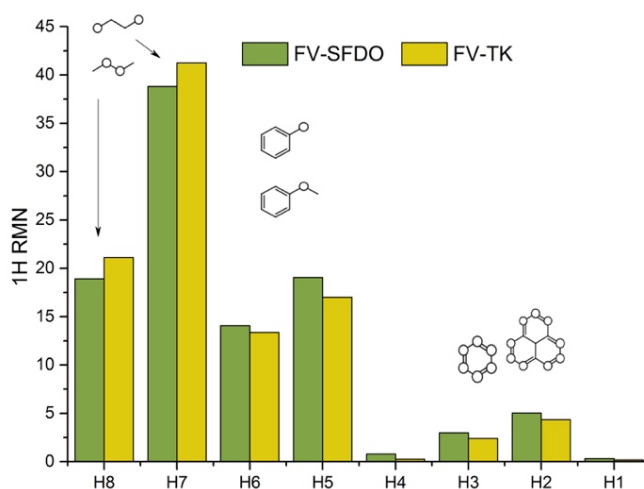


Figura 87. Porcentaje asignado a cada área del espectro 1H NMR de los fondos de vacío TK y SFDO.

Se encontró un mayor porcentaje de carbono aromático en comparación con hidrógeno aromático (ver Tabla 32), lo que indica que los grupos aromáticos contienen pocos protones. La región del espectro ^{13}C NMR comprendida entre 85 – 129 ppm (C6 de la Figura 88) es la región aromática con mayor abundancia relativa del espectro en ambas muestras. En esta región se encuentran los carbonos aromáticos olefínicos protonados, carbonos en sistemas benzonafténicos y alquílicos, y carbonos pericondensados. También fue observado un alto porcentaje de carbonos unidos a grupos metilos y carbonos puentes entre anillos aromáticos (C5). Adicionalmente, las muestras contienen un 10 por ciento de carbono no protonado (C4), lo que indica la presencia de anillos altamente sustituidos por cadenas laterales o estructuras condensadas. Por otro lado, el carbono tipo alifático corresponde principalmente a carbono parafínico y nafténico tipo CH_2 y CH , lo cual también es un indicativo del alto grado de alquilación de las moléculas.

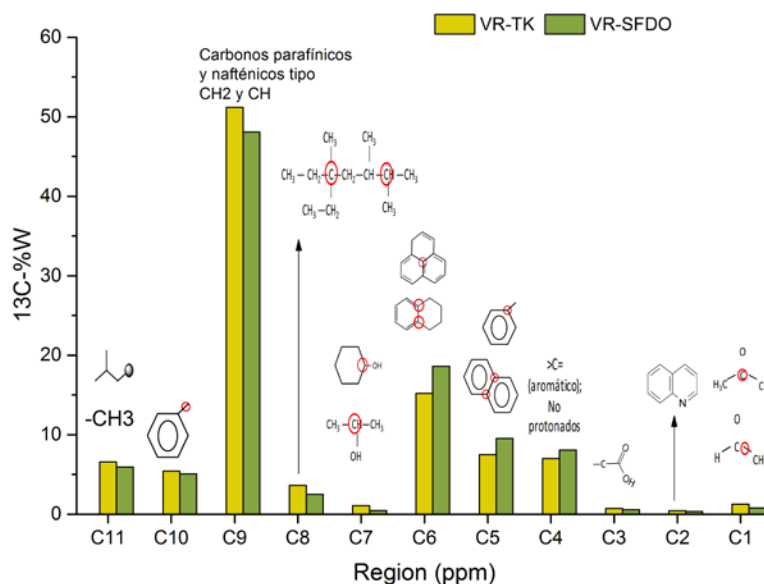


Figura 88. Porcentaje asignado para cada área en el espectro ^{13}C -RMN de los fondos de vacío.

Es posible calcular algunos parámetros estructurales a partir de las áreas obtenidas en los espectros NMR, para efectos de este trabajo, nos basamos en el trabajo realizado por Poveda et. al. en 2012 y 2016 (Poveda & Molina, 2012; Poveda, Molina, Bohorquez-Toledo, Torres, & Ariza-Leon, 2016). Dichos parámetros se encuentran reportados y definidos en la Tabla 32. Es de notar que los heteroátomos fueron excluidos de los cálculos reportados en la Tabla 32. Adicionalmente, debido al solapamiento entre los diferentes grupos hay un cierto nivel de ambigüedad en los datos reportados por lo que es difícil sacar conclusiones detalladas de los resultados obtenidos solo por NMR (Morgan, Alvarez-Rodriguez, George, Herod, & Kandiyoti, 2010). No obstante, se puede distinguir algunas diferencias importantes entre los parámetros estructurales de los fondos de vacío. Por ejemplo, el VR-TK tiene una mayor composición en número de carbonos alifáticos totales. Los carbonos parafínicos totales se encuentran entre la región C7 a C11 de la Figura 88. Como se puede ver en la Figura 88, el carbono metilo α y β a anillos aromáticos es similar entre las muestras, e igualmente el número de cadenas alquílicas es similar, estos resultados sugieren que el mayor contenido de carbonos alifáticos totales del VR-TK se debe probablemente a un mayor contenido de carbono nafténico.

Por otro lado, el VR-SFDO se caracteriza por tener un mayor contenido de carbono aromático y una mayor relación de carbono aromático a carbono alifático (ver Tabla 32). El factor de aromaticidad encontrado en las muestras es similar (aunque ligeramente mayor para el VR-SFDO), esto se puede deber a que este factor involucra errores más altos cuando la muestra tiene altos contenidos de heteroátomos (Poveda & Molina, 2012), especialmente para el VR-SFDO, el cual tiene una importante cantidad de azufre elemental (ver Tabla 25).

Tabla 32

Parámetros estructurales de los fondos de vacío obtenidos por espectroscopía NMR

Parámetro estructural	Definición	VR-TK	VR-SFDO
Carbono alifático total, C_{par}^{Total}	$C_7 + C_8 + C_9 + C_{10} + C_{11}$	67.89	63.07
Carbono metilo alfa a anillo aromático	C10	5.42	5.06
Carbono metilo beta a anillo aromático	C11	6.58	5.95
Carbono aromático total, C_{Ar}^{Total}	$C_4 + C_5 + C_6$	29.69	36.02
	$n^* = \frac{H_\alpha + H_\beta + H_\gamma}{H_\alpha}$	4.39	4.83
Número de cadenas alquílicas, n	$n = \frac{C_{par}^{Total}}{C_{10} + C_{11}}$	5.65	5.22
Factor de aromaticidad, f_a	$f_a = \frac{C_{Ar}^{Total}}{C_{Ar}^{Total} + C_{par}^{Total}}$	0.30	0.37
Relación carbono aromático/carbono alifático	$\frac{C_{Ar}^{Total}}{C_{par}^{Total}}$	0.44	0.57

Nota: *Dickinson, 1980 (Dickinson, 1980). Los valores en esta tabla son reportados utilizando la composición en porcentaje de las áreas de los espectros NMR que se encuentran reportados en la Tabla G 1 y Tabla G2 del Apéndice G.

La información derivada de parámetros estructurales medios reportados en la Tabla 32 solo proporcionan información de los parámetros medios de la muestra y no brinda información detallada de los constituyentes de los fondos de vacío. Adicionalmente, debido a los errores involucrados en la asignación de las áreas de los espectros NMR, la comparación entre los ambientes químicos de ambos fondos de vacío debe tomarse como una tendencia general entre las muestras.

4.3.3 Curvas de destilación simulada (TBP)

Las curvas de la TBP de los fondos de vacío se pueden observar en la Figura 89. Los puntos de destilación simulada muestran un porcentaje de destilación inferior para el fondo de vacío SFDO, donde solo un 30% en peso de sus moléculas destilaron a temperaturas inferiores a 700°C, valor límite de la norma ASTM D7169. Sin embargo, los VR-TK y Pal mostraron un mayor porcentaje de destilación (~ 50% a 700°C). Esto indica una diferencia significativa entre las estructuras que componen el VR-SFDO en comparación con los VR-TK y Pal. Más allá de 700 °C la curva de destilación fue extrapolada usando métodos de distribución de probabilidad (M. R. Riazi, 2005). En estas curvas se observa que las estructuras del VR-SFDO tienen el mayor punto de ebullición a lo largo de toda la curva TBP. También se observa que la TBP de los VR-TK y VR-Pal es muy similar. Adicionalmente, los puntos de ebullición de los componentes del VR-TK son ligeramente más bajos a temperaturas inferiores a 600°C. La similitud entre las curvas de destilación de los VR-TK y VR-Pal posiblemente está relacionado con la semejanza entre algunas propiedades elementales de ambas muestras. Como se ve en la Tabla 25, estos fondos de vacío tienen similar gravedad API, porcentaje de N total, Ni, Fe, CCR y peso molecular medio.

Como se puede ver en la Figura 89, el punto de ebullición incrementa con la masa molar para cada grupo de moléculas. Este efecto se debe al incremento de las fuerzas atractivas de interacción entre las moléculas a medida que las estructuras se hacen más grandes. También se observa que aquellos componentes con anillos aromáticos altamente condensados y con grupos funcionales que son capaces de formar enlaces de hidrógeno u otro tipo de interacciones polares, tienen fuerzas de atracción intermoleculares adicionales que pueden aumentar el punto de ebullición, de manera

que estructuras con baja masa molecular pueden tener altos puntos de ebullición.(Boduszynski, 1988; McKenna et al., 2010) Esto quiere decir, que el VR-SFDO puede estar compuesto por moléculas aromáticas altamente condensadas, tal y como se observó por espectroscopía ^{13}C NMR y/o mayor cantidad de componentes heteroatómicos con diferentes grupos funcionales.

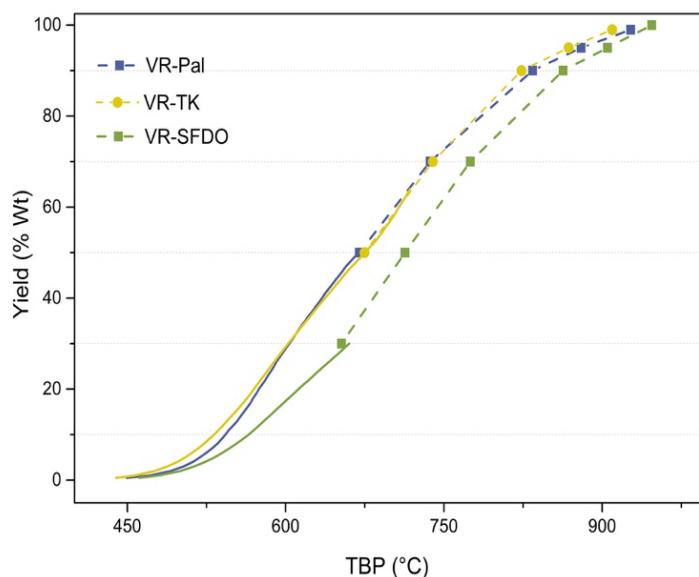


Figura 89. Curva TBP extrapolada de los fondos de vacío analizados en este trabajo.

El modelo de distribución de Riazi fue utilizada por Stratiev et. al. en 2015 y 2016 para determinar el punto final de ebullición de residuos atmosféricos y fondos de vacío (D. S. Stratiev et al., 2015; D. Stratiev, Shishkova, Tsaneva, Mitkova, & Yordanov, 2016). Los resultados de los trabajos de Stratiev et. al. muestran que la distribución de Riazi se aproxima bastante bien a las características de destilación de los 28 fondos de vacío analizados encontrando puntos finales de ebullición que varían entre 915-1045 °C. Entonces, los puntos finales de ebullición de los fondos de vacío colombianos reportados en este trabajo se encuentran dentro de los rangos reportados previamente en la literatura.

4.3.4 Espectrometría de masas de ultra-alta resolución

La composición elemental derivada de los espectros FT-ICR MS proporciona tres propiedades independientes de cada molécula: la clase heteroatómica ($N_nO_oS_s$), el número de anillos más dobles enlaces (DBE) que permite intuir la aromaticidad de la molécula y el número de carbonos que proporciona un estimativo de la longitud de las cadenas unidas al núcleo aromático. Un mayor número de carbonos con el mismo DBE significaría una cadena alquílica más larga o mayor cantidad de carbonos laterales unidos a un núcleo aromático. Un mayor DBE representaría una mayor aromaticidad. El DBE puede calcularse a partir de la fórmula molecular de acuerdo con la Ecuación 1.37. La composición molecular de cada fondo de vacío puede ser clasificada por las clases y sus abundancias relativas. Adicionalmente, se puede obtener la distribución de DBE vs $\#C$ de cada clase, lo que permite identificar diferencias composicionales entre las clases de las muestras (más detalles pueden ser encontrados en el Capítulo 1).

APPI es una técnica de ionización que se basa en la absorción de fotones emitidos por una lámpara UV. Esta técnica es conocida por su alta sensibilidad hacia la ionización de grupos aromáticos ya que estos absorben la radiación UV. También son muy importantes las reacciones químicas seguidas por la absorción de un fotón, de manera que en APPI son obtenidos dos tipos de iones, cationes radicales $[M^{+\bullet}]$ y especies protonadas $[M+H]^+$. Esta técnica de ionización ha mostrado tener la más alta eficiencia de ionización y menor efecto de supresión de iones, siendo capaz de ionizar un gran rango de componentes. (Katarina et al., 2016) Por su parte, ESI selectivamente genera iones $[M+H]^+$ y $[M-H]^-$ a presión atmosférica vía protonación o deprotonación sin fragmentación. Entonces, ESI ioniza de manera eficiente grupos funcionales polares básicos (en modo de iones positivos) y ácidos (en modo negativo). Debido a esto es de

vital importancia el uso de ambas técnicas de ionización que permitan una visión más completa de los componentes del fondo de vacío. Los espectros de masas obtenidos para los fondos de vacío se pueden ver en la Figura 90, Figura 91 y la Figura 92.

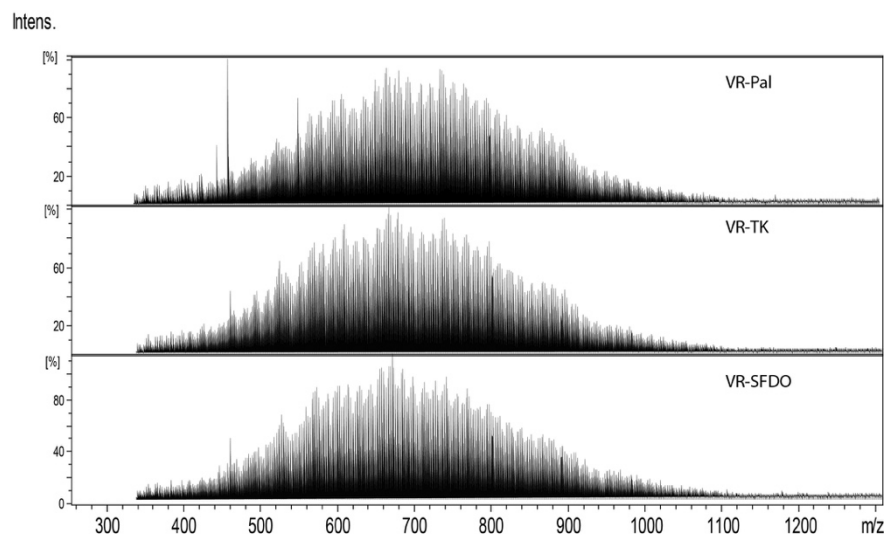


Figura 90. Espectros de masas obtenidos en modo APPI de iones positivos acoplado a un 15T FT-ICR MS.

Los espectros de masas APPI mostraron un rango de distribución similar para todos los fondos de vacío, de 300-1200 Da, con una masa media de 680 Da, con hasta 17300 señales o picos por espectro de masa. Resultados similares fueron obtenidos para las especies ácidas obtenidas por ESI(-). Se observó, sin embargo, que las especies básicas del VR-SFDO tienen mayor peso molecular medio con una distribución que se extiende hasta los 1400 Da. El alto peso molecular de estas especies puede contribuir al alto punto de ebullición de las estructuras moleculares del fondo de vacío y por ende su baja eficiencia de destilación.

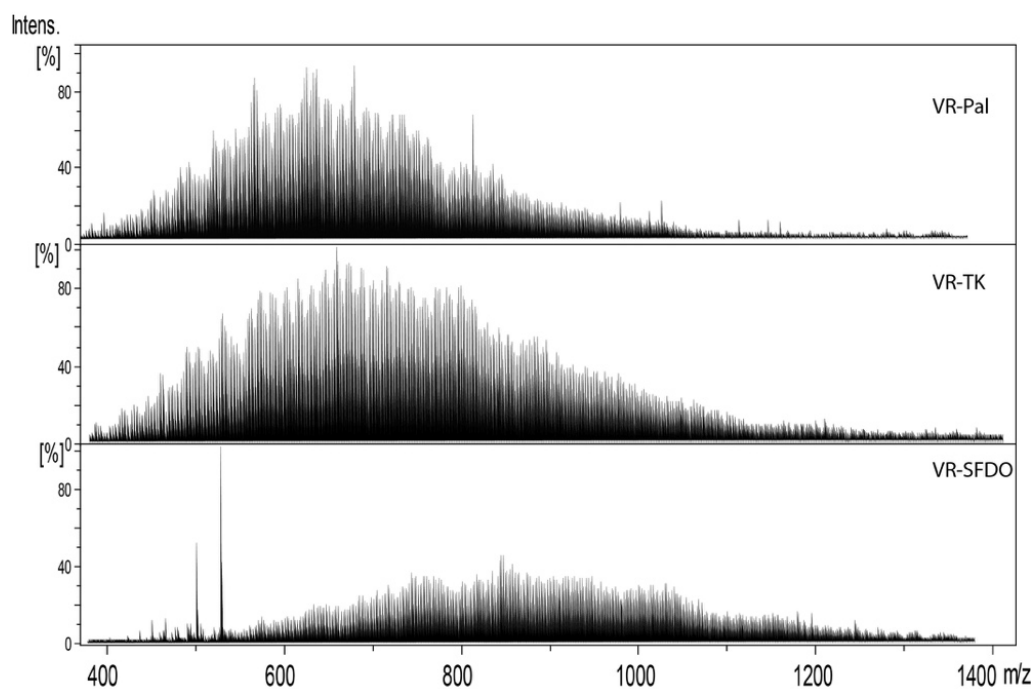


Figura 91. Espectros ESI(+) FT-ICR de los fondos de vacío. El número de picos con relación S/N superior a 4 para el VR-Pal, VR-TK y VR-SFDO fue de 16790, 19249 y 16285 respectivamente.

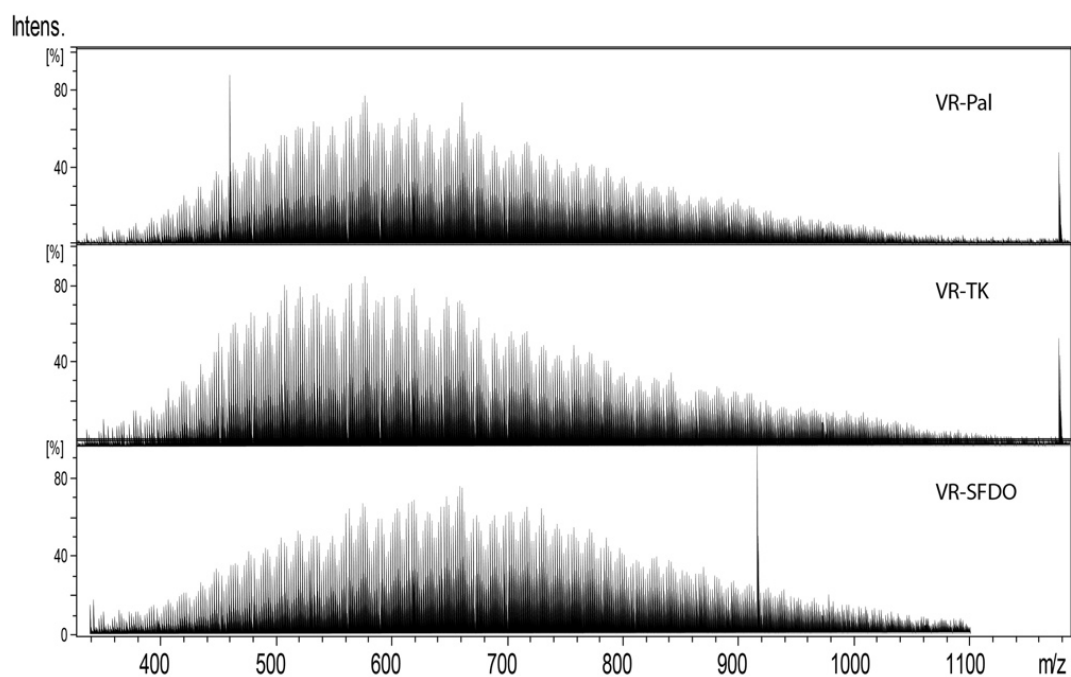


Figura 92. Espectros ESI(-) FT-ICR de los fondos de vacío. El número de picos con S/N superior a 4 para el VR-Pal, VR-TK y VR-SFDO fue de 16498, 15349 y 14313 respectivamente.

Aunque la espectrometría de masas no es cuantitativa, entre otras cosas porque la abundancia *relativa* depende de las diferencias en las abundancias de las otras especies, es posible observar ciertas tendencias y características en la distribución de las clases que son distintivas de cada fondo de vacío. Se observa principalmente un alto contenido heteroatómico en todos los fondos de vacío. Esto aplica para los componentes con baja polaridad obtenidos por APPI y para los componentes básicos y ácidos obtenidos por ESI (ver Figura 93). Este resultado era esperado ya que las especies heteroatómicas se concentran en las fracciones no destilables del crudo.(Stanford et al., 2006)

Adicionalmente, se observa que el nitrógeno tipo piridínico (nitrógeno básico, clase N) fue ionizado con mayor abundancia en VR-Pal. No obstante, los compuestos piridínicos y pirrólicos son obtenidos en todos los fondos. En el trabajo realizado por Purcell et. al.(Purcell et al., 2007) se mostró que APPI proporciona información estructural de componentes tipo piridínicos y pirrólicos ya que son ionizados de manera diferente. Por un lado, los compuestos tipo piridínicos son ionizados en APPI por la absorción de un protón $[M+H]^+$, de manera similar a la ionización obtenida por ESI en modo de iones positivos. Adicionalmente, APPI positivo también puede formar cationes radicales de compuestos tipos pirrólicos similares a lo observado en ESI en modo de iones negativos (ver Figura 94). Se observa en este caso una abundancia relativa menor de los componentes piridínicos o básicos (clase N[H]) para todos los fondos. Mediante análisis elemental se mostró igualmente un bajo porcentaje de nitrógeno básico comparado con el porcentaje de N total. Esto indica que los resultados FT-ICR MS muestran tendencias similares a las encontradas por análisis elemental. En la sección 4.3.7 se discutirá esto en más detalle. Sin embargo, la espectrometría de masas puede asumirse a lo mucho como una técnica semi-cuantitativa ya que la ionización se ve afectada por la presencia de grupos funcionales que pueden ser fácilmente protonados o deprotonados, el tamaño de las moléculas, su grado de metilación, la presencia o no

y tipo de heteroátomo, de la estructura isomérica y de la complejidad de la muestra a ionizar y del rango dinámico de detección del equipo (Katarina et al., 2016; Orrego-Ruiz, Gomez-Escudero, & Rojas-Ruiz, 2016).

Como se puede ver en la Figura 94, los compuestos ácidos y básicos de nitrógeno son ionizados de manera más eficiente por electrospray en modo de iones negativos y positivo respectivamente, esto especialmente para los compuestos similares a la acridina.

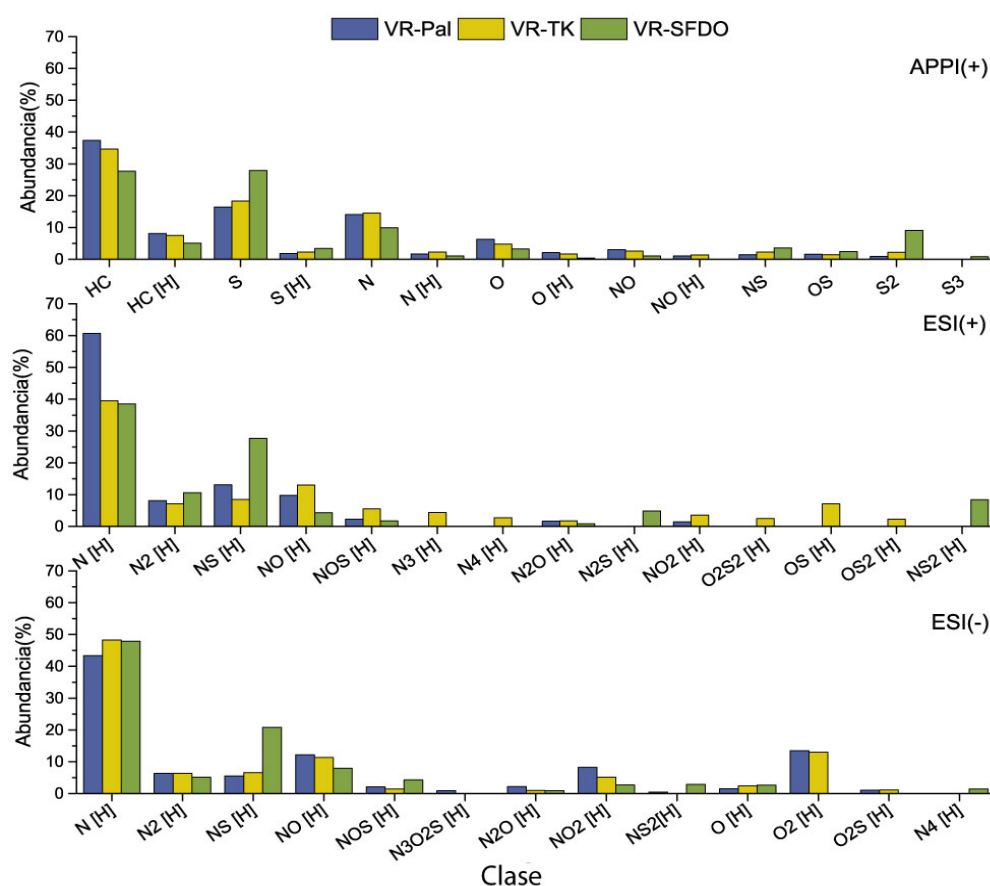


Figura 93. Distribución de clases obtenida para los fondos de vacío mediante electrospray en modo de iones positivos y negativos y APPI(+). Las clases protonadas son identificadas de la forma X[H].

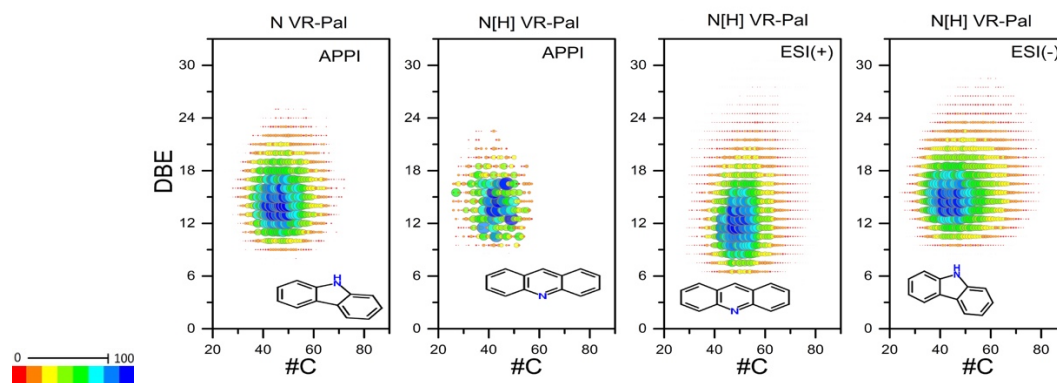


Figura 94. Distribución de la Clase N obtenida mediante los diferentes métodos de ionización.

A diferencia del análisis elemental, FT-ICR MS proporciona información de la composición molecular de la muestra, es decir, FT-ICR MS brinda información de los diferentes arreglos heteroatómicos por molécula constituyente de una muestra de crudo. Asa, en la Figura 93, se observa que el VR-SFDO contiene una mayor cantidad de clases que contienen heteroátomos de azufre, entre las cuales se encuentran S, S[H], S₂, S₃, OS, NS, NS₂, N₂S, y NOS[H]. Igualmente, un alto porcentaje de azufre fue encontrado por análisis elemental para este fondo. Por su parte, el VR-TK tiene una gran cantidad de heteroátomos polares básicos y un alto porcentaje de ácidos del tipo O₂[H], lo que podría estar relacionado con la alta acidez de este fondo de vacío. En contraste, aunque el fondo de vacío Palagua tiene baja acidez, se observó una gran cantidad de especies heteroatómicas ácidas tipo O₂.

En general, se observó que los fondos de vacío están compuestos por estructuras con un alto grado de sustitución alquílica (dado por el número de carbonos) con un rango números de carbonos de $\approx$ C₃₀- C₈₀ y compuestos poliaromáticos con aromaticidad variable entre clases. A modo de ejemplo, en la Figura 95, se observan las gráficas de DBE vs número de carbonos para la clase radical HC ionizada por APPI(+) y la clase N[H] ionizada por ESI(+) y ESI(-). Como se puede

observar, los nitrógenos básicos tienen una menor aromaticidad que los nitrógenos ácidos encontrados en ESI(-).

Aunque la clase HC tiene aproximadamente la misma distribución a largo del DBE y #C para todos los fondos, el VR-TK y el VR-Pal contienen componentes HC no aromáticos ($\text{DBE} < 4$), en contraste, los constituyentes de la clase HC del VR-SFDO son poliaromáticos, es decir, tienen $\text{DBE} > 4$. En el caso de la clase HC del VR-TK, los componentes no aromáticos corresponden a una serie homóloga con DBE 3 y número de carbonos que varían entre 38 a 66, mientras el VR-Pal contiene dos series homólogas con DBE 2 y 3 con hasta 70 y 56 átomos de carbono por serie respectivamente.

Igualmente, se encontraron componentes polares básicos y ácidos no aromáticos en los VR-Pal y TK. El VR-Pal se caracteriza por tener series homólogas en la clase O_2 con DBE 1, 2, y 3 y números de carbono que varían entre 33-59, 28-71 y 25-73 respectivamente y una serie homóloga O_4 de DBE 3. Por otro lado, el VR-TK contiene especies ácidas O_2 (DBE 1, 2 y 3) y O_4 de DBE 3 y hasta 47 átomos de carbono. Además, contiene especies polares básicas correspondientes a la clase OS con DBE 2 y 3. En contraste, todos los componentes polares del VR-SFDO son poliaromáticos ($\text{DBE} > 4$).

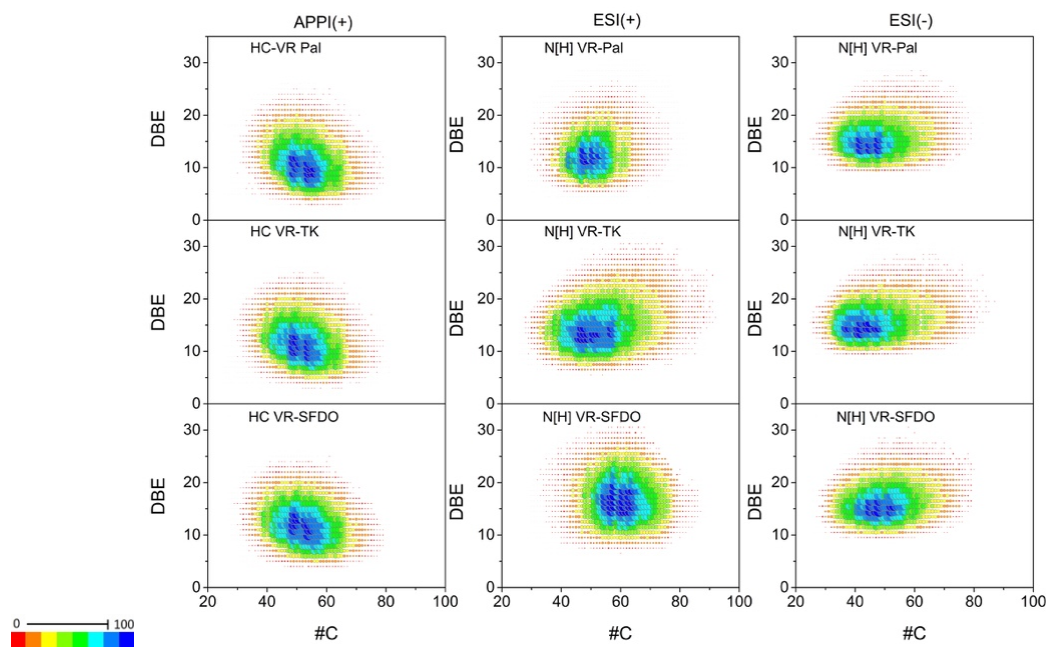


Figura 95. Distribución de DBE versus número de carbonos para la clase HC en modo APPI(+) y la clase N[H] ionizada en modo de iones positivos y negativos para todos los fondos de vacío.

Con el objetivo de puntualizar las diferencias de las distribuciones de DBE versus número de carbonos para las clases obtenidas en los fondos de vacío, se calcula el valor medio por clase de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$DBE_{medio} = \frac{\sum_i DBE_i I_i}{\sum_i I_i} \quad \text{Ecuación 53}$$

$$\#C_{medio} = \frac{\sum_i \#C_i I_i}{\sum_i I_i} \quad \text{Ecuación 54}$$

Donde DBE_i y el $\#C_i$ son el valor del DBE y el número de carbonos de la señal i con intensidad media I_i para la señal i . Estos resultados se encuentran en la Figura 96. Como se puede ver, las clases aromáticas no-polares o con baja polaridad obtenidas por APPI muestran ser similares en aromaticidad y grado de sustitución alquílica. Este resultado es similar a lo reportado por NMR, donde la longitud de cadenas laterales y el factor de aromaticidad entre las muestras es similar.

Se observa además que las especies ionizadas por APPI por la adición de un protón tienen baja aromaticidad y menor número de carbonos, en comparación con la misma clase con un catión radical. Sin embargo, no es posible determinar si esto se debe a que estas especies tienen una abundancia relativa mayor en la muestra o si la eficiencia de ionización de estas especies es mayor. El fondo de vacío SFDO presentó la mayor aromaticidad y mayor cantidad de carbono en sustituyentes alquílicos laterales de las clases heteroatómica-polares básicas. En contraste, las clases polares básica del VR-Pal son menos aromáticas y tienen menor cantidad de sustituyentes alquílicos laterales.

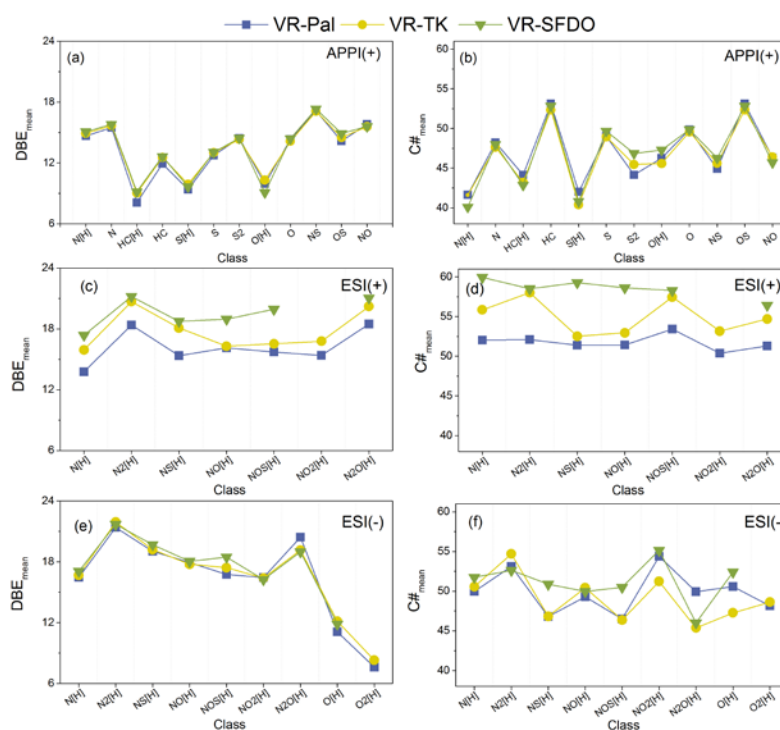


Figura 96. DBE_{medio} (izquierda) y #C_{medio} (derecha) para las clases obtenidas para los fondos de vacío.

Es interesante notar que las especies con heteroátomos con al menos un nitrógeno entre sus constituyentes tienen un grado de aromaticidad considerablemente mayor en comparación a clases como O, O₂, OS (ver Figura 96). Esto indica que las clases polares con alto contenido de heteroátomos de nitrógeno fueron separadas en las fracciones de crudo con mayor punto de

destilación debido a su alta aromaticidad. Por otro lado, las clases O, O₂ y OS fueron separados del crudo en el fondo de vacío debido a su alto grado de alquilación. Considere por ejemplo la Figura 97, en esta figura se muestran las distribuciones de DBE versus número de carbonos encontrados para la clase O₂[H] del VR-TK y Pal. Se observa que esta clase tiene un alto número de carbonos (C₃₀ - C₇₀) y, por consiguiente, tienen un alto grado de alquilación. Sin embargo, se observa que las moléculas con bajo grado de aromaticidad tienen una alta abundancia relativa. Esto muestra que la clase O₂[H] se fracciona en estos fondos debido a la larga longitud de la cadena alquílica y no a su aromaticidad. Este comportamiento es similar al encontrado por Stanford et. al. para gasóleos de vacío, pero a diferencia de los fondos de vacío de este trabajo, en la contribución de Stanford fueron encontrados carbonos cuya distribución varía desde C₂₇ hasta C₃₉.(Stanford et al., 2006) El VR-TK muestra una distribución relativamente intensa (en comparación con VR-Pal) de especies con DBE 3, que pueden ser compuestos bicíclicos no aromáticos. En estos fondos no se encontraron compuestos O₂[H] alifáticos (DBE =1), pero se observan especies aromáticas y poliaromáticas con DBE = 5-20. Igualmente, se observa para ambos fondos, compuestos predominantes con DBE = 4 y 5, es decir, especies ácidas que pueden ser principalmente aromáticas.

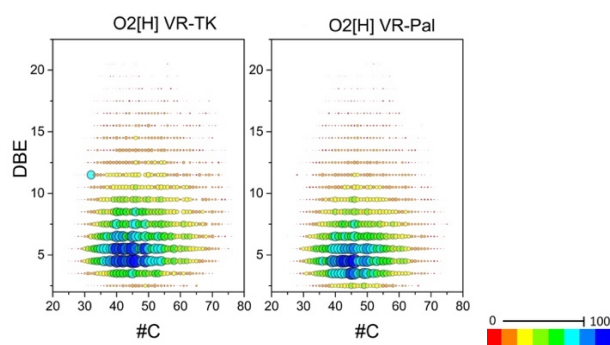


Figura 97. Distribución de DBE versus número de carbonos para la clase O₂[H] de los fondos de vacío TK y Pal obtenidas por medio de ESI en modo de iones negativos.

4.3.5 Porfirinas de Vanadio

Los metales presentes en crudos son encontrados normalmente en moléculas orgánicas conocidas como porfirinas. Las metaloporfirinas son usadas como indicadores de la maduración del crudo, ya que los crudos más jóvenes (pesados) tendrán un alto contenido de porfirinas de níquel y vanadio. Las petroporfirinas encontradas en mayor porcentaje en el crudo corresponden a porfirinas DPEP (deoxophylloerythroetioporphyrin) y etio (etioporphyrin). La relación de concentración de estos dos tipos de porfirinas, dan un indicativo de la madurez del crudo (Amy M Mckenna, Purcell, Rodgers, & Marshall, 2009). De acuerdo con los trabajos independientes de Gallegos (Gallegos & Sundararaman, 1985) y Barwise (Barwise, 1990), la relación de concentración de las dos petroporfirinas DPEP y etio que forman los complejos vanadyl (VO) y los complejos de Ni son indicadores de madurez. Una mayor cantidad de DPEP indica un crudo más maduro y la relación entre las porfirinas de níquel y de vanadio decrece a medida que el crudo madura. La espectrometría de masas FT-ICR MS acoplada a APPI y ESI ha sido utilizada para la identificación de porfirinas de vanadio y níquel de residuos pesados de crudo ya que las metaloporfirinas de alto peso molecular se concentran en los residuos menos volátiles (H. Liu et al., 2015; Amy M Mckenna et al., 2009; Zhao et al., 2013). En estos trabajos se han identificado estructuras tipo $C_nH_mN_4VO$, $C_nH_mN_4VO_2$, $C_nH_mN_4VO_3$ y $C_nH_mN_4VO_4$ mediante ESI FT-ICR MS en modo de iones positivos. Sin embargo, la identificación de esta gran variedad de porfirinas de vanadio es solo posible tras eluir secuencialmente con diferentes solventes un crudo pesado con una concentración de vanadio de 513.31 ppm.(Zhao et al., 2013)

Como se observa en la Tabla 25, se encontró un porcentaje de porfirinas de vanadio con pesos moleculares de ≈ 520 Da que se encuentran en mayor concentración para el VR-SFDO, seguido

del VR-TK y finalmente VR-Pal. Así, se evaluó la posible ionización de metaloporfirinas de los fondos de vacío mediante FT-ICR MS. Para esto, los fondos de vacío son asignados en Composer con un error 0.3 ppm y una combinación heteroatómica de N, O y S de 0-5, esto con el objetivo de obtener un espectro residual que permita una identificación más clara de porfirinas obtenidas posiblemente a muy baja intensidad relativa. El espectro residual fue analizado nuevamente en Composer, en este caso se escogió un único paso con un rango heteroatómico: N 0-4, O 0-4 y V 0-4 y un porcentaje de error máximo de 0.5 ppm. Cualquier asignación aislada, es decir que no corresponda a una serie homóloga de mínimo tres señales fue igualmente descartada. Usando esta metodología, fue posible asignar porfirinas de vanadio tipo $C_nH_mN_4VO$ para el VR-SFDO y TK en los espectros ESI en modo de iones positivos con una desviación cuadrática media inferior a 0.02. No se encontraron porfirinas en los espectros APPI de ningún fondo e igualmente no fueron asignadas porfirinas para el VR-Pal. En el Apéndice H, se encuentra la lista detallada de las fórmulas moleculares asociadas a porfirinas $C_nH_mN_4VO$ encontradas en los VRs y el porcentaje de error con el que fueron asignadas. La distribución de DBE vs número de carbonos se encuentra la Figura 98. Debe tenerse en cuenta que la intensidad de las señales correspondientes a estas clases es muy baja por lo que no es posible verificar la asignación de esta clase de acuerdo con su patrón isotópico. Es entonces recomendable algún tipo de separación que permita la concentración y una caracterización más adecuada de estas clases.

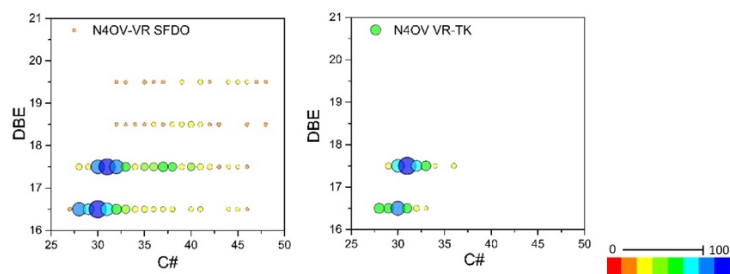


Figura 98. Distribución de DBE versus número de carbonos para el VR-SFDO y TK encontrados por ESI(+) FT-ICR MS.

En el fondo de vacío SFDO se encuentran clases N_4OV con DBE (neutro) de 17, 18, 19 y 20. Sin embargo, solo se obtuvieron porfirinas de vanadio con DBE 17 y 18 para el VR-TK. No obstante, las clases N_4OV y el núcleo estructural han sido previamente reportadas en la literatura (ver Figura 99). No se realiza un análisis de la madurez del crudo de acuerdo con la relación de porfirinas DPEP y ETIO puesto que grandes efectos de matriz pueden estar afectando la adecuada ionización de dichas porfirinas.

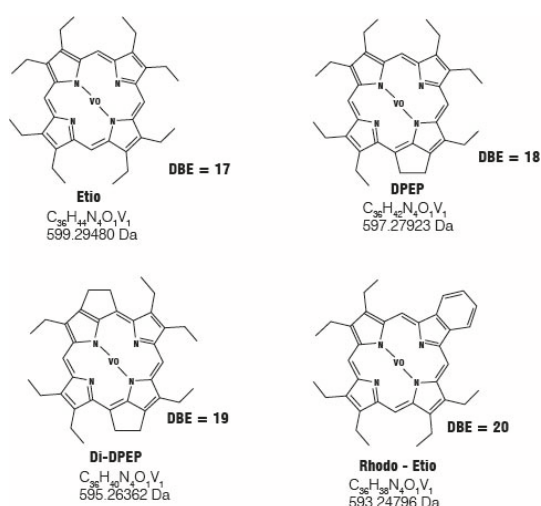


Figura 99. Posibles estructuras de las porfirinas de vanadio encontradas en crudos.(Amy M Mckenna et al., 2009)

4.3.6 Perspectiva: la necesidad de fraccionamiento

Se ha mostrado que, para ampliar el número de componentes detectados mediante espectrometría de masas, es necesario el fraccionamiento de la muestra (Headley, Peru, & Barrow, 2016). Esto aplica especialmente para las especies menos destilables de crudos, por ejemplo asfaltenos y resinas con un alto contenido heteroatómico, que se ven enmascarados debido a la alta señal obtenida de especies con mayor abundancia.(A. A. Herod et al., 2012) Es importante analizar la mayor cantidad de las especies polares ya que causan problemas en la producción,

refinamiento, corrosión y contaminación. Además, estas especies se concentran en cortes de destilación con alto punto de ebullición.

El fraccionamiento SARA mostró que el VR-TK y Pal tienen apenas un 5 y 4% de asfaltenos respectivamente, y el fondo de vacío SFDO tiene la mayor cantidad de asfaltenos, aproximadamente 26%. Es importante entonces determinar si se observan efectos de supresión significativos de las especies más polares de los fondos de vacío. Para esto, se llevó a cabo un análisis ESI(+) FT-ICR MS de las fracciones solubles y no-solubles en n-heptano (maltenos y asfaltenos respectivamente) del VR-Palagua. En la Figura 100 se observa que el espectro de los asfaltenos obtenidos del VR-Pal tienen una distribución de masas centrada a una mayor masa comparado con la fracción de maltenos. Cuando se comparan las señales obtenidas en cada espectro se observa una notable diferencia de la distribución de señales entre la fracción malténica y asfáltica. Primero, se observa una mayor cantidad de señales en la fracción de asfaltenos, 48 señales en un rango de masas de apenas 0.5 Da, en comparación con 20 señales en el fondo de vacío y sus maltenos. Y segundo, se observa un corrimiento en el espacio composicional de los asfaltenos hacia defectos de masas menor lo que indica una mayor aromaticidad. Este efecto fue reportado previamente por McKenna y colaboradores en 2013 para fondos de vacío de crudos pesados (McKenna, Marshall, & Rodgers, 2013).

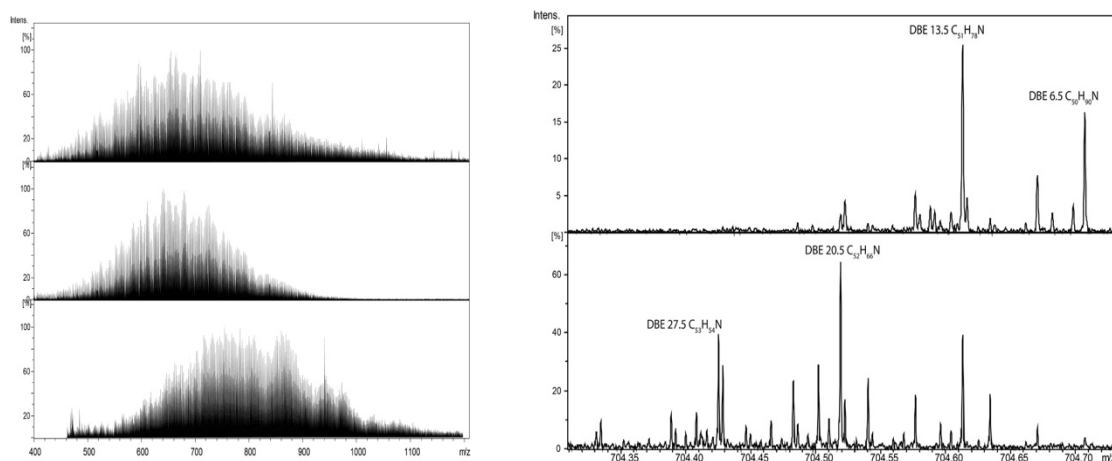


Figura 100. (arriba) Espectro del VR-Pal. (centro) Maltenos del VR-Pal y (abajo) Asfaltenos del VR-Pal , todos obtenidos por ESI(+) FT-ICR MS. A la derecha: ampliación del espectro.

La gran cantidad de señales observadas en los asfaltenos se ve representada en una gran cantidad de clases (ver Figura 101), algunas de ellas fueron encontradas en los fondos de vacío ($N[H]$, $NO_2[H]$, $NS[H]$, $N_2[H]$, entre otras). Nuevamente, estas clases podrían corresponder a especies que se encuentran con gran abundancia en el fondo, o pueden ser especies con una alta eficiencia de ionización.

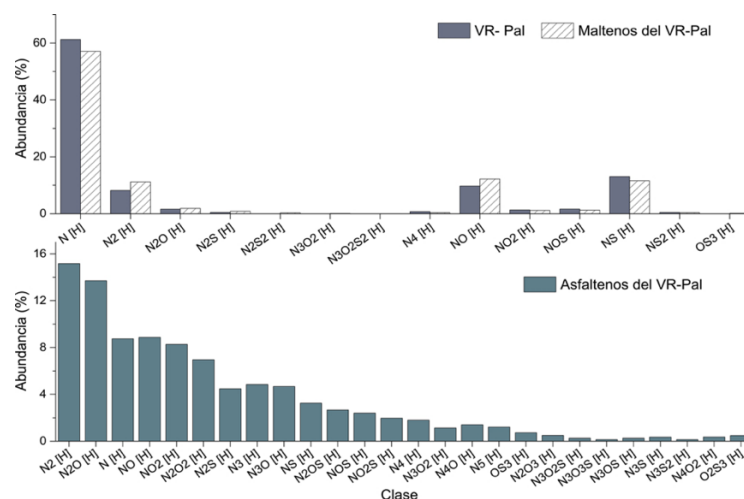


Figura 101. Distribución de clases encontrada para el fondo de vacío Palagua y sus fracciones maltenos/asfaltenos obtenidas por ESI FT-ICR MS.

Como era de esperarse por la distribución de las señales en el espectro, se observa que las especies ionizadas en los asfaltenos son altamente polares (DBE = 11.5 – 47.5 para la clase N[H]) tal como se puede ver en la Figura 102. Los asfaltenos del VR-Pal muestran además un alto grado de alquilación (C_{90}).

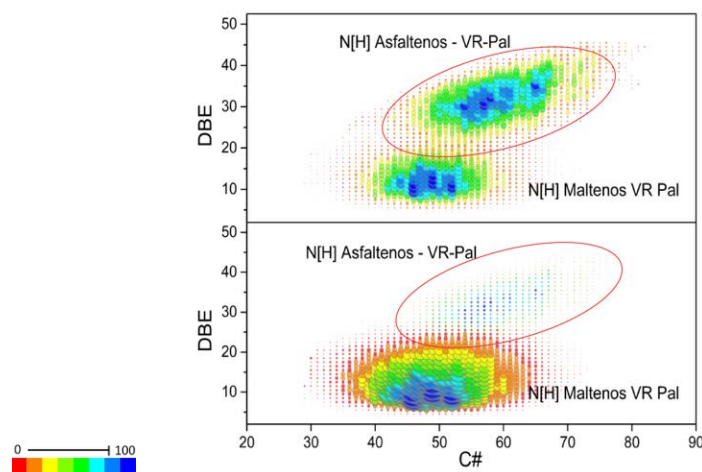


Figura 102. Distribución de DBE versus número de carbonos superpuesta para la clase N[H] ionizada para las fracciones malteno/asfalteno(encerrada en el círculo rojo) del VR-Pal.

En la gráfica inferior de la Figura 102, se multiplicó el factor de escala de las intensidades por el porcentaje de maltenos (SAR = 95%) y asfaltenos (5%) obtenidos por analítica convencional. Esto, con el fin de visualizar de manera directa el bajo porcentaje de la fracción asfáltica en la muestra. Resultados similares se encuentran en todas las clases.

Los efectos de supresión de iones correspondientes a asfaltenos, se evaluaron igualmente a través de mezclas de los maltenos/asfaltenos a diferentes porcentajes volumétricos donde cada fracción fue disuelta a 0.1 mg/mL en tolueno. Los asfaltenos con aromaticidad superior a 40 DBE fueron observados únicamente en el espectro de los asfaltenos puros, como se puede ver en la Figura 103. Esto quiere decir que los compuestos altamente aromáticos son los que sufren mayor efecto de supresión iónica. Esta supresión iónica se observa incluso en muestras con porcentajes de asfaltenos del 85%. En consecuencia, una caracterización más detallada de los fondos de vacío

puede llevarse a cabo si la muestra es fraccionada. Actualmente, existe una gran variedad de métodos de fraccionamiento, entre estos la separación SARA y extracción de fluidos supercríticos. En este trabajo se propuso la separación de especies de acuerdo al punto de ebullición mediante un proceso conocido como destilación molecular. Los resultados de dichos análisis se mostrarán en el próximo capítulo.

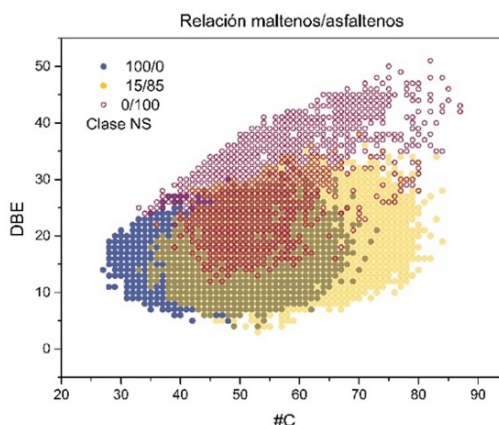


Figura 103. Distribución del DBE versus número de carbonos de la clase NS para mezclas de maltenos/asfaltenos del VR-Pal.

4.3.7 Síntesis de la información proporcionada por las técnicas analíticas

Peso molecular medio

Uno de los atributos más importantes de cualquier muestra es su composición química y su peso molecular. Sin embargo, el peso molecular de los componentes de fracciones pesadas de crudo, en especial de aquellos que contienen altos porcentajes de asfaltenos, ha sido fuente de debate por décadas (A. a. Herod, Bartle, & Kandiyoti, 2008; Mullins, Martinez-Haya, & Marshall, 2008; Pomerantz, Hammond, Morrow, Mullins, & Zare, 2009; Strausz, Safarik, Lown, & Morales-Izquierdo, 2008). Actualmente, los resultados publicados por una gran variedad de técnicas experimentales sugieren que el peso molecular de la fracción más polar del crudo (asfaltenos)

tiene una distribución monomodal con un peso molecular medio de 750 ± 250 Da que se extiende desde 500 a 1500 Da (Mullins et al., 2008). Como se discutió en el segundo capítulo, el peso molecular medio de muestras con alto contenido de asfaltenos puede verse influenciado por la formación de clusters de carbono cuando se utilizan energías láser muy altas. De esta manera, se muestra que la medida del peso molecular por espectrometría de masas debe abordarse bajo condiciones adecuadas de preparación de muestra (concentración) y un adecuado ajuste de parámetros experimentales.

El peso molecular medio de los fondos de vacío obtenido por las diferentes técnicas analíticas utilizadas hasta el momento se encuentra reportadas en la Tabla 33. La cromatografía de permeación en gel es una técnica que ha sido utilizada para el estudio del peso molecular medio en número de los constituyentes de muestras de petróleo (Speight, 2006). Sin embargo, GPC emplea solventes tales como N-metil pirrolidona (NMP) que no disuelve todas las moléculas de asfaltenos, además, la falta de estándares con peso molecular medio conocido y de naturaleza similar a las de los constituyentes del petróleo, y las concentraciones utilizadas por encima de los límites de agregación de las muestras más polares del crudo, hacen que los valores obtenidos por esta técnica sean inconsistentes (Mullins et al., 2013; Speight, 2006). Considere por ejemplo los valores reportados por GPC para el VR-TK y VR-SFDO, los dos valores reportados difieren entre sí por hasta ~ 250 Da.

La espectrometría de masas, por otro lado, es la técnica más adecuada para la determinación del peso molecular medio. En la Tabla 33, se observa que el peso molecular medio reportado por LDI TOF/TOF MS es considerablemente más bajo que el obtenido por FT-ICR MS acoplado a la fuente APPI y a la fuente ESI. Se debe considerar en este caso, que cada fuente de ionización y los diferentes modos de detección tienen efectos en esta medida. Por ejemplo, la fuente LDI está

acoplada a un sistema de detección de tiempo de vuelo con reflectrón. Tal como se discutió en el Capítulo 1, el sistema de reflexión es utilizado para mejorar la resolución de los espectros, sin embargo, la desventaja de este sistema es que tiene baja sensibilidad de detección de las especies con mayor peso molecular, esto podría explicar el bajo peso molecular reportado por esta técnica. Adicionalmente, LDI ioniza de manera eficiente especies con alto contenido de nitrógeno y, aunque también ioniza PAHs, tiene una remarcada menor eficiencia de ionización hacia estas especies en comparación con APPI (B. Apicella, M. Alfe, A. Amoresano, E. Galano, & A. Ciajolo, 2010; Estrella Rogel, Moir, & Witt, 2015).

Por otro lado, la diferencia entre pesos moleculares por APPI y ESI acoplados al analizador ion ciclotrón, no es tan marcada. Las diferencias en este caso se deben principalmente a la diferencia en eficiencia de ionización. Por ejemplo ESI en modo de iones positivos es selectivo a la ionización de especies polares básicas tales como nitrógeno piridínico, mientras ESI en modo de iones negativos selectivamente ioniza especies polares ácidas tales como nitrógeno pirrólico y ácidos carboxílicos (Brown & Rice, 2000; Katarina et al., 2016). Por otro lado, APPI es la fuente de ionización que ioniza el más amplio rango de componentes, desde especies no polares tales como PAHs y PASHs hasta especies polares básicas y ácidas. Así, se puede considerar que el peso molecular medio obtenido por APPI es el más apropiado.

Tabla 33

Peso molecular medio de los fondos de vacío obtenido por las diferentes técnicas analíticas

Técnica analítica	(Da)	VR-Pal	VR-TK	VR-SFDO
GPC	Mn	805	531/784	735/841
LDI TOF/TOF MS	Mn	609.2	570.5	561.5
	Mw	702.2	640.4	603.3
ESI+ FT-ICR MS	Mn	723	819.4	696
	Mw	745	835.9	683.6
ESI- FT-ICR MS	Mn	697.2	830.3	715.8
	Mw	729.9	818.1	745.8
APPI FT-ICR MS	Mn	683.7	673	715.8
	Mw	708.4	699	745.8

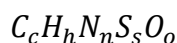
Como se observa en la Tabla 33, el peso molecular medio obtenido por GPC, LDI TOF/TOF y FT-ICR MS de los fondos de vacío se encuentra en el rango de masas propuesto recientemente por Pomerantz en 2009 (Pomerantz et al., 2009), es decir, un peso molecular medio que varía entre 600-700 y que se extiende hasta 1500 Da.

Análisis elemental

Diferentes estudios han demostrado que la eficiencia de ionización varía entre fuentes de ionización, por ejemplo, APPI ioniza eficientemente los compuestos menos polares del crudo y los no polares tales como PAHs y PASHs, los compuestos no polares no son eficientemente ionizados por ESI y, tanto APPI como ESI no ionizan de manera eficiente compuestos saturados (Katarina et al., 2016; Purcell et al., 2007; Raji & Schug, 2009; Smith et al., 2008).

Adicionalmente, la relación de composición de los compuestos y la complejidad de la matriz a ionizar afectan la relación de ionización de los diferentes constituyentes de la muestra. Así, se debe aclarar en este punto, que la espectrometría de masas no es cuantitativa, y que, por tanto, el valor total del porcentaje elemental mostrado a continuación es a lo más semi-cuantitativo. Sin embargo, puede ser útil verificar si se observan las mismas tendencias por el análisis elemental obtenido por las normas ASTM reportados en la Tabla 25 y las obtenidas por APPI FT-ICR MS.

A pesar de que la fuente de iones APPI tiene una baja eficiencia de ionización de compuestos alifáticos, los fondos de vacío analizados contienen apenas 3, 8 y 12 % de saturados para el VR-SFDO, Pal y TK respectivamente. Se puede considerar, que los espectros obtenidos por APPI FT-ICR MS representan mejor la composicional molecular de las muestras analizadas en este capítulo ya que ioniza el mayor rango de constituyentes de los fondos de vacío. Gracias a la ultra alta resolución de esta técnica, se puede saber con exactitud, la composición molecular de cada uno de los picos o señales del espectro. De manera que se genera una fórmula molecular tipo:



donde c, h, n, s y o representan el número de carbonos, hidrógenos, nitrógenos, azufres y oxígenos de cada componente detectado en la muestra. El porcentaje de cada elemento atómico para cada molécula se puede calcular como sigue:

$$\%C_i = \frac{12 \times c}{(12 \times c) + (1.007835 \times h) + (14.003074 \times n) + (31.97071 \times s) + (15.994515 \times o)} \quad \text{Ecuación 55}$$

$$\%H_i = \frac{1.007835 \times h}{(12 \times c) + (1.007835 \times h) + (14.003074 \times n) + (31.97071 \times s) + (15.994515 \times o)} \quad \text{Ecuación 56}$$

$$\%N_i = \frac{14.003074 \times n}{(12 \times c) + (1.007835 \times h) + (14.003074 \times n) + (31.97071 \times s) + (15.994515 \times o)} \quad \text{Ecuación 57}$$

$$\%S_i = \frac{31.97071 \times s}{(12 \times c) + (1.007835 \times h) + (14.003074 \times n) + (31.97071 \times s) + (15.994515 \times o)} \quad \text{Ecuación 58}$$

$$\%O_i = \frac{15.994515 \times o}{(12 \times c) + (1.007835 \times h) + (14.003074 \times n) + (31.97071 \times s) + (15.994515 \times o)} \quad \text{Ecuación 59}$$

y el porcentaje atómico elemental total obtenido con las asignaciones encontradas por APPI FT-ICR MS se puede calcular como:

$$\%c = \frac{\sum_i \%c_i I_i}{\sum_i I_i}, \%h = \frac{\sum_i \%h_i I_i}{\sum_i I_i}, \%n = \frac{\sum_i \%n_i I_i}{\sum_i I_i}, \%s = \frac{\sum_i \%s_i I_i}{\sum_i I_i}, \%o = \frac{\sum_i \%o_i I_i}{\sum_i I_i} \quad \text{Ecuación 60}$$

donde I_i corresponde a la intensidad normalizada de cada fórmula molecular y c_i, h_i, s_i y o_i son calculadas con las Ecuaciones 52 a 56 respectivamente. Finalmente, la relación C/H se puede calcular como:

$$C/H = \frac{(\%c/12)}{(\%h/1.007825)} \quad \text{Ecuación 61}$$

Cabe resaltar igualmente que, aunque las muestras tienen un bajo porcentaje de saturados (3, 8 y 12 % para el VR-SFDO, VR-TK y VR-Pal respectivamente), la baja eficiencia de ionización de estos compuestos es una fuente de error del porcentaje elemental obtenido por APPI FT-ICR MS.

Las fórmulas de las ecuaciones 52 a 58 son aplicadas a los libros de Excel que contienen las composiciones moleculares de las muestras obtenidas por APPI FT-ICR MS. Un ejemplo de cómo se lleva a cabo este cálculo se puede encontrar en el Apéndice I.

En la Figura 104, se observa una gráfica de barras que compara el porcentaje elemental observado por análisis elemental y el obtenido por APPI-FT-ICR MS. Como se observa en esta gráfica, la tendencia de un alto porcentaje elemental de carbono e hidrógeno es similar entre ambas técnicas, más aún, el porcentaje elemental entre ambas técnicas es similar. Igualmente, la relación carbono/hidrógeno obtenido por ambas técnicas y reportado en la Tabla 34, tienen valores similares.

Tabla 34

Comparación de la relación C/H obtenida por la norma ASTM y APPI FT-ICR MS

C/H	VR-Pal	VR-TK	VR-SFDO
ASTM D5291	0.61	0.64	0.68
APPI FT-ICR MS	0.6594	0.6716	0.6788

Note: La relación obtenida por espectrometría de masas de ultra-alta resolución fue calculada utilizando la Ecuación 4.9.

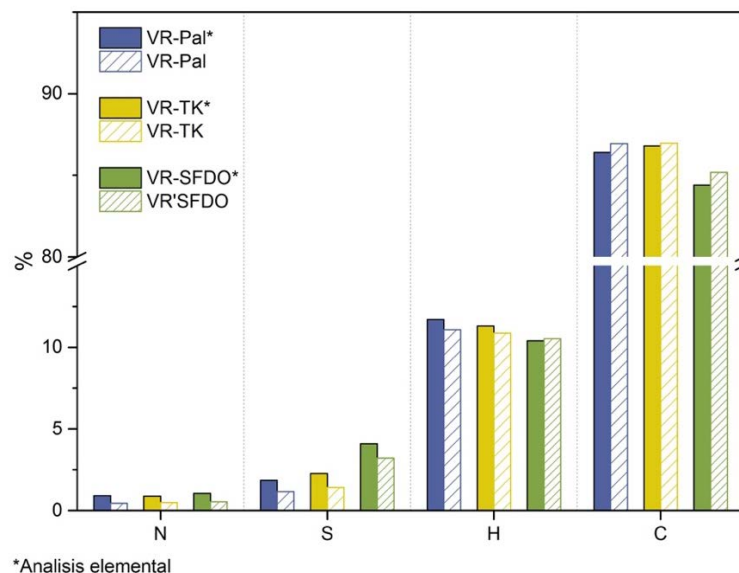


Figura 104. Porcentaje elemental atómico de C, H, S y N obtenido para los fondos de vacío por APPI FT-ICR MS y análisis elemental.

Se observa además en la Figura 104, que el azufre, seguido del nitrógeno son los componentes heteroatómicos con mayor porcentaje elemental en las muestras. Es interesante notar, que similar a lo observado por la norma ASTM 1552 para el azufre reportado en la Tabla 25, el VR-SFDO contiene un mayor porcentaje elemental de azufre. Igualmente, el porcentaje de nitrógeno elemental es similar entre las muestras. También se observa por ambas técnicas experimentales, que el porcentaje de carbono e hidrógeno elemental del VR-SFDO es menor al observado en los fondos de vacío más de mayor gravedad API, esto se debe posiblemente al mayor porcentaje de contenido heteroatómico de este fondo.

Aromaticidad y grado de alquilación

Los resultados ^1H RMN de los fondos de vacío mostraron que sus constituyentes contienen un alto porcentaje de hidrógeno parafínico CH_3 , CH_2 con un porcentaje de hidrógeno monoaromáticos relativamente bajo y un mayor porcentaje de hidrógeno poliaromático. Igualmente, ^{13}C NMR reportó un alto porcentaje de carbono parafínico y nafténico. Estos resultados indican un alto grado de alquilación de las moléculas presentes en los fondos de vacío. Esto fue igualmente observado en todas las clases heteroatómicas observadas por FT-ICR MS, donde fueron encontradas series homólogas que contienen moléculas con un hasta ~80 átomos de carbono.

Todos los fondos de vacío contienen series homólogas HC con DBE 4 ($\sim\text{C}_{25}\text{-C}_{80}$), la cual posiblemente corresponda a una serie de moléculas que contienen un anillo de benceno con cadenas laterales, este se podría relacionar con el relativo bajo porcentaje de hidrógeno monocromático reportado por ^1H NMR.

Las moléculas ESI(+) FT-ICR MS del VR-SFDO mostraron tener un mayor DBE, el cual es un indicador de aromaticidad, además el VR-SFDO no contiene componentes con $\text{DBE} < 3$ correspondientes a estructuras no aromáticas. Igualmente, los resultados NMR sugieren que el VR-SFDO contiene una mayor cantidad de carbono aromático comparado con el VR-TK.

La similitud entre las curvas de destilación del VR-Pal y el VR-TK se vieron reflejadas igualmente en una composición heteroatómica similar en estas muestras. Así mismo, ambas muestras tienen un valor medio de DBE y número de carbono similar. En contraste, el VR-SFDO tiene un alto contenido heteroatómico, principalmente especies que contienen azufre, y una mayor

aromaticidad de las moléculas ionizadas por ESI(+), lo que puede explicar el bajo porcentaje de destilación de este fondo de vacío.

En este capítulo se determinó la composición heteroatómica de los fondos de vacío utilizando la espectrometría de masas de ultra alta resolución como principal herramienta analítica. La caracterización de estas muestras fue complementada con el análisis elemental de las muestras, composición SARA, curvas de destilación molecular y resonancia magnética nuclear. Se mostró además la necesidad de fraccionamiento de la muestra para poder llevar a cabo un análisis mucho más detallado de la composición o petroleome de las muestras. En el próximo capítulo se caracterizará la composición de los fondos de vacío a partir de fracciones con diferente volatilidad, lo que se espera, proporcionará un mucho mayor detalle de la composición heteroatómica de los fondos de vacío.

4.4 Conclusiones

En este capítulo se caracterizaron las fracciones de crudo que no destilan a 537°C (537+°C AET). Estos residuos obtenidos en la unidad de destilación al vacío representan un 47% de crudo San Fernando y un 33% de los crudos Teca y Palagua. Crudos representativos para la industria colombiana. Esta caracterización se llevó a cabo mediante técnicas analíticas convencionales, ¹³C NMR y curvas reales de destilación. Estos análisis fueron complementados con los resultados de espectrometría de masas de ultra alta resolución FT-ICR MS.

Por medio de analítica convencional se observaron diferencias composicionales significativas entre el fondo de vacío más denso (VR-SFDO) y los fondos de vacío TK y Pal. El VR-SFDO es no solo más denso, también contiene la mayor cantidad de heteroátomos, particularmente azufre

y elementos como vanadio y níquel. También tienen la mayor cantidad de asfaltenos, un bajo porcentaje de saturados y tiene una mayor tendencia a formar coque. Por otro parte, pese a la similitud entre la densidad, relación H/C y porcentaje de asfaltenos entre el VR-TK y Pal, se pueden notar que el VR-TK es más ácido y tiene una mayor cantidad de azufre.

Por otro lado, las curvas de destilación de los fondos de vacío indican que los componentes del VR-SFDO tienen una mayor temperatura de ebullición a lo largo de toda la curva de destilación por lo que es el crudo con menor rendimiento de destilación, solo 30% de sus moléculas destilan a 700 °C AET. Los VR-TK y Pal tienen $\approx 50\%$ de sus componentes moleculares con temperaturas de destilación superiores al límite de destilación de la técnica destilación simulada de alta temperatura. La extrapolación de las curvas de destilación, indican que la temperatura final de ebullición de estos fondos de vacío es de 909 °C (VR-TK), 927 °C (VR-Pal) y 947 °C (VR-SFDO), todas corresponden a temperaturas de ebullición equivalentes a presión atmosférica.

La espectroscopía ^{13}C NMR muestra que el VR-SFDO contiene la mayor cantidad de carbonos en estructuras aromáticas, posiblemente carbonos puentes entre anillos aromáticos indicando un mayor grado de condensación para esta muestra en comparación con los otros fondos de vacío. Por otro lado, el VR-TK contiene la mayor cantidad de carbonos parafínicos y/o nafténicos y carbonos aromáticos con el menor grado de condensación.

La técnica de ionización APPI fue utilizada para identificar los componentes menos polares que componen los fondos de vacío, así fueron detectadas las clases HC, S, N, O, NO NS, OS, S_2 y S_3 (esta última clase fue detectada únicamente en el VR-SFDO). Los componentes polares ácidos y básicos fueron detectados mediante ESI(-) y ESI(+) respectivamente. El fondo de vacío TK mostró una gran diversidad de especies básicas en comparación a todas las muestras. Sin embargo,

clases con contenidos de azufre son encontradas exclusivamente en el VR-SFDO el cual tiene el mayor porcentaje elemental de este heteroátomo.

Todas las clases con al menos un heteroátomo de N tienen una alta aromaticidad y grado de sustitución alquílica. En valor medio del DBE, la aromaticidad del VR-SFDO es mayor tal como fue observado con espectroscopía ^{13}C NMR. Las clases O y $\text{O}_2[\text{H}]$ concentradas en los fondos de vacío tienen una alta cantidad de carbono en sustituyentes alquílicos laterales, pero tiene a su vez, una abundancia relativa mayor de los compuestos con baja aromaticidad. No obstante, se estima que estos componentes son aromáticos con DBE entre 5 a 20. Adicionalmente, fueron identificadas algunas porfirinas de vanadio tipo $\text{C}_n\text{H}_m\text{N}_4\text{VO}$ para el VR-SFDO y TK en ESI(+).

En general se observa un mayor grado de sustitución alquílica para las clases polares básicas y ácidas con carbono promedio de 55 átomos de carbono. Este valor, está acorde con el número de carbonos esperados para los fondos de vacío mostrado en la Figura 38 y también fue observada una distribución similar por Vaconselos et. al en 2016.(Vasconcelos et al., 2016)

Finalmente, la separación SAR/A (maltenos/asfaltenos) mostró un alto grado de supresión de iones de las especies asfálténicas del VR-Pal. Esto se evidenció ya que fueron asignadas una gran cantidad de clases con hasta cinco heteroátomos por estructura molecular. La gran similitud entre las clases encontradas en el VR-pal y sus maltenos indica que al analizar la fracción completa de los fondos de vacío realmente no se está caracterizando la fracción de asfaltenos que es la más polar, la de mayor cantidad de heteroátomos y por ende la que representa mayores problemas en los procesos industriales. Se demuestra así, que es necesario realizar algún proceso de separación de los fondos de vacío para una completa y más adecuada caracterización de las moléculas que los componen.

Capítulo 5. Caracterización De Fracciones De Fondos De Vacío Obtenidas Por Destilación Molecular

Resumen

Para obtener fracciones con temperaturas de ebullición por encima de 537°C AET es necesario el uso de la metodología conocida como destilación molecular. Este tipo de destilación permite obtener una serie de fracciones con temperaturas inferiores a 687 °C y un residuo conocido como “residuo realmente no destilable”. Las extrapolaciones de las curvas de destilación de las fracciones de crudo permitieron estimar una temperatura final de ebullición de hasta ~ 1000 °C para el residuo 687+ °C AET. Es interesante notar que pese a que el residuo 687+ del VR- pal tiene la mayor gravedad API, fue la muestra con mayor punto de ebullición a lo largo de toda la curva de destilación. Los resultados FT-ICR, mostraron que, en comparación con los destilados, los residuos contienen una gran diversidad de especies heteroatómicas, con mayor número de carbonos y constituyentes con un alto grado de aromaticidad. Por otro lado, el alto punto de ebullición del residuo VR-Pal se puede explicar en términos de la alta aromaticidad de las especies encontradas en esta fracción por FT-ICR MS. En términos generales todas las clases mostraron ser aromáticas, pero aquellas especies con átomos de nitrógeno son aún más aromáticas (DBE >8). Las clases O₂[H], tienen un comportamiento peculiar ya que pese a ser principalmente aromáticas (DBE>4), fueron separadas en los cortes de mayor temperatura por tener una gran cantidad de

carbonos alquílicos y no por tener una alta aromaticidad. Finalmente, la espectroscopía ^{13}C NMR corroboró la mayor aromaticidad de los residuos de la destilación molecular.

5.1 Introducción

El proceso de refinamiento de residuos con punto de ebullición alto para obtener productos de alto valor económico es de gran interés comercial y económico para la industria. Por tanto, es necesario mejorar los métodos utilizados para analizar estas muestras de manera que se puedan optimizar las variables de procesos, así como para monitorear la calidad del crudo y asegurar consistencia en los productos. Los fondos de vacío corresponden a la fracción no destilables a 537 °C AET en una unidad de destilación al vacío. Con el objetivo de extender esta curva a temperaturas más altas sin degradar térmicamente la muestra, se usa una metodología basada en la destilación molecular que permite separar los fondos de vacío de acuerdo con los puntos de ebullición. (Lima et al., 2011; Liñan et al., 2011) Sin embargo, con los sistemas actuales de separación no es posible obtener cortes de destilación que superen los 687 °C AET.

La separación por medio de destilación molecular ha sido implementada para el fraccionamiento y caracterización de residuos atmosféricos y fondos de vacío haciendo uso de métodos analíticos convencionales que incluyen curvas de destilación reales y espectroscopía NMR. (Liñan et al., 2010; Orrego-ruiz, 2013; Orrego-ruiz, Cabanzo, & Mejía-ospino, 2014; Rocha et al., 2013) No obstante, no se han llevado a cabo análisis de estas muestras por medio de espectrometría de masas de ultra-alta resolución.

FT-ICR MS es una técnica analítica única, ya que permite la medida m/z de muchas especies cargadas simultáneamente con una alta resolución y precisión de masa. La ultra-alta resolución de los FT-ICR MS se deben al largo periodo de tiempo en el que la detección de los iones se lleva a

cabo, por ejemplo, un ion de 100 u excitado en un radio ICR de 1 cm en un campo magnético de 3 tesla viaja una distancia de ~30 Km durante un periodo de observación de 1 s.(A. G. Marshall et al., 1998) Los experimentos ICR empiezan por el atrapamiento de los iones en la celda ICR con un campo magnético axial y un potencial electrostático generado entre las placas frontal y trasera de la celda. Una vez atrapados, los iones con la misma relación masa-carga son excitados en conjunto y forman una nube de iones coherentes que tienen una frecuencia ciclotrónica única (para un mayor detalle ver el Capítulo 1). Una alta resolución y precisión de masa se logra si la nube de iones excitada permanece coherente durante todo el movimiento ciclotrónico por un largo periodo de tiempo. Así, en teoría, la resolución y precisión de masa incrementa a medida que el tiempo de detección de los iones es más largo. Sin embargo, en la práctica, el alto desempeño en términos de resolución no siempre puede ser garantizado bajo estas condiciones. Esto se puede deber a varios factores, entre los más importantes son conocidos la interacción Coulómbica entre y dentro de las nubes iónicas en la celda ICR y campos axiales no homogéneos del potencial de atrapamiento. Dichos fenómenos causan una disminución de la señal en el espacio temporal, lo que implica una menor calidad de los espectros de masas.(Nathan K. Kaiser & Bruce, 2005)

En el capítulo 2 se caracterizaron las fracciones obtenidas por destilación molecular mediante el uso de espectrometría de masas de baja resolución. En este capítulo, se caracterizarán las fracciones obtenidas por destilación molecular de los VR-SFDO, VR-TK y VR-Pal espectrometría de masas de ultra alta resolución. Este análisis será complementado con resultados obtenidos por métodos analíticos convencionales.

5.2 Desarrollo experimental

5.2.1 Muestras

Las muestras fueron proporcionadas por el ICP como parte del convenio de cooperación UIS-ICP número 5211770. Las muestras fueron obtenidos por metodologías de destilación molecular desarrolladas en el Instituto Colombiano del Petróleo (Orrego-ruiz, 2013; Oscar Fernando, 2014). Los fondos de vacío SFDO y TK fueron separados por destilación molecular en una metodología de destilación continua. Por otro lado, el VR-Pal fue separado en un método por lote de modo que se obtienen un destilado y el residuo que corresponde a la fracción no destilable (ver Figura 105). Este proceso se muestra en la Figura 105.

Por otro lado, en el método DM por lote, el fondo es simplemente calentado a la temperatura final de ebullición de donde son recolectados el destilado (IBP-687 AET) y un residuo (687+°C AET). Es decir, el residuo no destilable es obtenido de manera idéntica sin importar la metodología DM y la fracción IBP-687 AET contiene los cortes IBP-603, 603-645 y 645-687 °C AET del método de destilación continuo por lo que no es análogo a los destilados de la DM continua. En la Tabla 35 se detallan el análisis elemental de las fracciones DM. Los valores reportados en esta tabla fueron proporcionados por el ICP utilizando las normas ASTM descritas en las tablas.

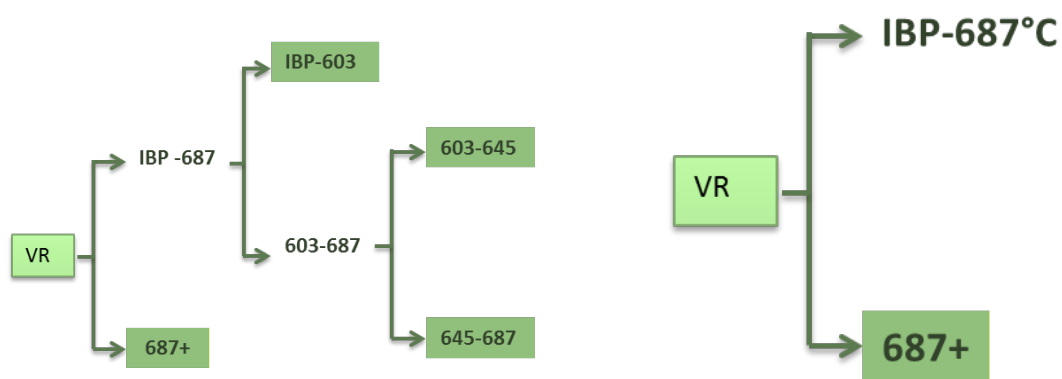


Figura 105. Adaptación del esquema de fraccionamiento de los fondos de vacío en la unidad de destilación molecular.

Tabla 35

*Análisis elemental de las fracciones obtenidas por destilación molecular. *Rendimiento o porcentaje en peso de obtención de cada muestra*

	Muestra	R*	C	H	API°	S LECO	Mw	CCR	Porfirina V	Acidez	N
		%	ASTM D5290 (%)	ASTM D5291 (%)		D 1552 (%)	GPC	D45 30 (%)	ASTM D5863 %	mgKO H/g	Kjeldahl (%)
VR Pal	IBP- 687	57	87.1	12.1	11.2	1.66	604	10	0.062	-	0.69
	687+	43	86.4	10.5	4.5	1.89	718	32	0.239	-	1.26
	IBP- 603	15	86.7	11.2	10.1	1.86	412	3	0.006	6.127	0.596
VR TK	603- 645	14	87.0	12.3	10.3	1.73	527	11	0.061	1.705	0.705
	645- 687	16	87.7	10.9	9.0	1.73	701	29	0.140	0.552	0.769
	687+	54	85.6	10.9	3.6	1.81	$\frac{135}{3}$	28	0.231	1.809	1.51
VR SF DO	IBP- 603	9.4	86.3	11.5	7.9	3.73	370	5.5	0.066	0.485	0.514
	603- 645	7.4	85.3	11.0	8.5	3.69	446	9.0	0.159	0.438	0.534
	645- 687	19	85.9	10.7	4.1	4	631	23	0.674	0.157	0.831
	687+	65	82.1	9.4	-0.1	4.04	$\frac{120}{7}$	39	1.111	0.110	1.18

Fuente: ASSAY de análisis proporcionado por el ICP como parte del convenio de cooperación UIS-ICP.

Tabla 36

Porcentaje en peso de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos de las fracciones obtenidas por destilación molecular.

	Muestra	Saturados (%Wt)	Aromáticos (%Wt)	Resinas (%Wt)	Asfaltenos (%Wt)
VR-Pal	IBP-687	19	65	15	1
	687+	1	33	51	15
VR-TK	IBP-603	21	65	14	0.0
	603-645	20	59	20	1
	645-687	8	50	39	2
	687+	4	20	60	16
VR-SFDO	IBP-603	16	68	16	1
	603-645	13	70	16	1
	645-687	6	52	32	11
	687+	2	23	40	36

Nota: Los porcentajes son reportados de acuerdo con la norma ASTM D2007 y ASTM D6560.

Fuente: ASSAY de análisis proporcionado por el ICP como parte del convenio de cooperación UIS-ICP.

5.2.2 Espectroscopía ^1H y ^{13}C NMR

Los espectros NMR fueron proporcionados por la Universidad Industrial de Santander a través del convenio de cooperación UIS-ICP. El análisis por espectroscopía NMR se llevó a cabo para las fracciones DM de los fondos de vacío SFDO y TK, este análisis no se llevó a cabo para las fracciones del VR-Pal. Los espectros ^1H y ^{13}C NMR fueron obtenidos a 300 y 75.47 MHz respectivamente. Para llevar a cabo la adquisición de los espectros ^1H NMR, se utilizó la secuencia Bruker zg30 con un tiempo de retraso de 10 s. Un total de 32 scans fueron adicionados para cada espectro. En el caso ^{13}C NMR, se utilizó una secuencia Bruker zgig30 con un tiempo de retraso de 20 s y se promediaron un total de 3000 scans para cada espectro. El análisis de los espectros se lleva a cabo integrando y normalizando las áreas reportadas por Poveda y Molina (Poveda & Molina, 2012) (ver Tabla 26 y la Tabla 27). Este procedimiento se repite 10 veces. Los

errores absolutos obtenidos para ^{13}C NMR es de aproximadamente 3.5% y de 1.5% para los espectros ^1H NMR y ^{13}C NMR respectivamente.

5.2.3 Curva de destilación real (True boiling point)

Las curvas de destilación fueron halladas de manera similar a la forma implementada para los fondos de vacío. Es decir, se utilizó el método cromatográfico de destilación simulada de alta temperatura (HSTD) ASTM D7169 para determinar el rendimiento de destilación hasta temperaturas de aproximadamente 700 °C AET sin craqueo térmico. Más allá de este punto, los datos son extrapolados basados en distribuciones de probabilidad desarrollados por Riazi.

5.2.3 FT-ICR MS

Las fracciones DM fueron analizadas con un solarix FT-ICR MS de 15T manufacturado por Bruker (Bruker Daltonics, Billerica, MA), acoplado a una fuente APPI en modo de iones positivos y una fuente ESI en modo de iones positivos y negativos. Cada espectro fue adquirido por la acumulación de al menos 100 señales FID individuales obtenidas con datos a 4 Mword. Las condiciones de adquisición de estos espectros fueron detalladas en el Capítulo 3 y un resumen de algunos parámetros de adquisición se pueden encontrar en la Tabla 37.

El equipo fue previamente calibrado con Na-TFA y los espectros finales fueron recalibrados haciendo uso de series homólogas. Cada espectro fue analizado utilizando el programa Composer versión 1.5.3 (Sierra Analytics Inc.). Las asignaciones moleculares fueron limitados a fórmulas tipo $\text{C}_c\text{H}_h\text{N}_n\text{O}_o\text{S}_s$ conteniendo menos de 120 átomos de ^{12}C , 2 ^{13}C , 240 ^1H , 5 ^{14}N , 5 ^{16}O , 5 ^{32}S y 1 ^{34}S , con un umbral de señal a ruido superior a 3.

Tabla 37

Condiciones de adquisición de los espectros obtenidos por destilación molecular

	Unidades	Destilados			Residuos		
		APPI(+)	ESI(+)	ESI(-)	APPI(+)	ESI(+)	ESI(-)
Concentración	mg/mL	0.05	0.03	0.05	0.1	0.05-0.1	0.05
Velocidad de flujo	μL/h	200	150	120	300	150	120
Temperatura de vaporización	°C	260	300	300	300	300	320
Tiempo de acumulación de iones	S	0.050	0.020	0.010	0.080	0.120	0.010
Voltaje frontal de atrapamiento	v	0.7	0.8	-0.6	0.5	0.5	-0.6
Voltaje de atrapamiento trasero	v	0.5	0.6	-0.5	0.6	0.6	-0.5
Solvente	Tolueno/ Metanol	100/0	50/50	50/50	100/0	60/40	60/40
Aditivo/dopante		N/A	1% H-COOH	1% H-COOH	N/A	1% NH ₄ OH	1% NH ₄ OH

5.3 Análisis de resultados

Los resultados obtenidos por análisis elemental, ver Tabla 35, muestran que la densidad, el residuo de carbón Conradson, peso molecular y el contenido heteroatómico de N y porfirinas de Ni y V aumentan a medida que aumenta la temperatura de destilación para todas las fracciones de los fondos de vacío obtenidas por destilación molecular. Esto quiere decir que compuestos con alto contenido heteroatómico se concentran en las fracciones con alto punto de ebullición. Adicionalmente, se observa que el peso molecular aumenta a medida que aumenta la temperatura de ebullición de la fracción DM. Esto posiblemente debido a que el tamaño de las moléculas

aumenta (número de carbonos), y por tanto las fuerzas de dispersión y su punto de ebullición también incrementan. (Boduszynski & Altgelt, 1992) El porcentaje de carbono e hidrógeno disminuye en los residuos, los cuales tienen el más alto porcentaje heteroatómico y la relación C/H aumenta ligeramente en los residuos de la destilación molecular, indicando así una mayor deficiencia de hidrógeno de sus constituyentes.

A diferencia de otros heteroátomos el azufre permanece relativamente constante entre los diferentes cortes de destilación. Por otro lado, la acidez presentó un comportamiento diferente en cada fondo. Al igual que en el VR-Pal, sus fracciones DM no mostraron acidez (TAN). Las fracciones DM obtenidas del VR-SFDO son menos ácidas con el aumento del corte de destilación. Es decir, las especies ácidas se concentran en los cortes de baja temperatura de destilación. En contraste, la acidez de las fracciones del VR TK es irregular ya que es mucho mayor para el corte IBP-603 seguido del residuo y del corte 603-645 °C AET, con una muy baja acidez en el corte 645-687 °C AET.

De acuerdo con la Tabla 36, las fracciones más polares, es decir resinas y asfaltenos, se concentran en los cortes de destilación de mayor temperatura y contienen escasa cantidad en peso de saturados. En contraste, los destilados contienen hasta 20% en peso de saturados y bajo porcentaje de asfaltenos. La muestra con mayor cantidad de asfaltenos corresponde al residuo del VR-SFDO, seguido de los residuos de TK y Pal. En comparación a las fracciones del VR-SFDO, las fracciones DM de TK y Pal contienen una mayor cantidad de resinas.

La baja gravedad API de las muestras, indica una alta densidad de los constituyentes de estas fracciones, posiblemente debido a un mayor porcentaje de compuestos con anillos nafténicos y aromáticos condensados con un alto contenido heteroatómico. En particular, los constituyentes de las fracciones del VR-SFDO son consistentemente más densos, seguidos de los constituyentes de

las fracciones VR-TK y finalmente Palagua. Se observa además que el porcentaje en peso de la fracción no destilable es mayor para el VR-SFDO, caracterizado por su baja gravedad API (alta densidad) y alto porcentaje de asfaltenos.

5.3.1 Curva real de destilación de las fracciones obtenidas por destilación molecular

Los análisis de destilación por medio de la metodología TBP son ampliamente utilizados para la clasificación del petróleo y el desarrollo de correlaciones de petróleo que permiten desarrollos tecnológicos importantes a nivel industrial. Este análisis se lleva a cabo para cada una de las fracciones DM (ver Figura 106). Como se puede observar en esta figura, un poco más del 80 % de los componentes del residuo Palagua tienen temperaturas superiores a 700°C y su temperatura se extiende hasta los 1000 °C AET. Así, el residuo 687+°C del VR-Pal tiene el menor porcentaje de destilación. Este resultado es importante ya que la destilación molecular permite distinguir diferencias significativas entre los VR-TK y Pal que no fueron observada en el capítulo anterior, donde la curva de destilación fue casi idéntica para ambas muestras. En este caso se observa que la temperatura final de ebullición del residuo TK es menor y no supera los 800 °C por lo que las estructuras pueden ser diferentes entre estos cortes, además el porcentaje de destilación a 700°C es mayor que el observado en Palagua (40%). Es posible que el bajo rendimiento del residuo VR-Pal se deba a un tamaño mayor de moléculas (mayor #C), ya que, a mayor área superficial de las moléculas, mayor es la interacción intermolecular. No obstante, también se puede deber a una mayor cantidad de especies aromáticas y heteroatómicas.

Pese al bajo valor de la gravedad API del residuo del VR-SFDO, se observa un mayor porcentaje de destilación de sus moléculas comparado con el residuo del VR-Pal. Sin embargo, a

diferencia de TK, el punto final de ebullición simulado la fracción 645-687 y 687+ °C es mayor y tiene por tanto un menor rendimiento de destilación a lo largo de todo el rango de temperaturas.

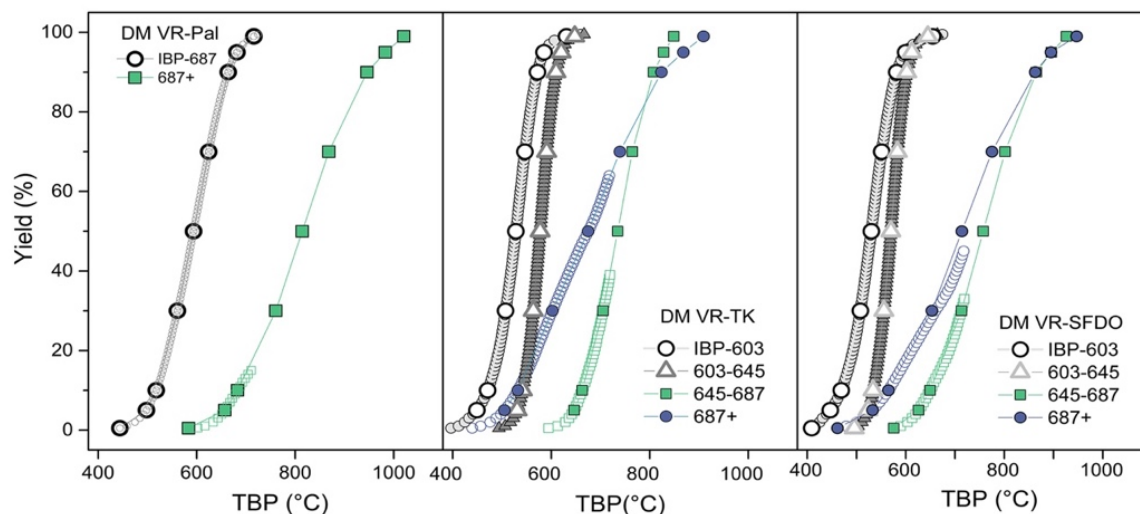


Figura 106. Curva real de destilación de los cortes DM de los fondos de vacío. Fuente: ASSAY de análisis proporcionado por el ICP como parte del convenio de cooperación UIS-ICP.

5.3.2 Espectroscopía NMR

Las áreas obtenidas de los espectros NMR se encuentran reportadas en el Apéndice J. Como se puede ver en la Figura 107 y la Figura 108, los resultados obtenidos para las fracciones DM del VR-TK son resumidos en gráficas de barras. Igualmente, las áreas correspondientes a los diferentes ambientes químicos de protones y carbonos de las fracciones DM del VR-SFDO se encuentran en la Figura 109 y la Figura 110. Algunos ejemplos de los diferentes ambientes químicos de protones y carbonos se pueden ver en las figuras mencionadas previamente. De manera general, en ambas fracciones de los dos fondos de vacío analizados por NMR se observa que el hidrógeno parafínico y nafténico obtenido en las regiones H5 a H8 (0.5 a 4.5 ppm) tiene mayor abundancia comparado con el porcentaje de hidrógeno unido anillos mono-aromáticos (H3

entre 6 a 7.2 ppm) y di o poliaromáticos (H2). Esto indica que al igual que los fondos de vacío, las fracciones tienen un alto grado de alquilación.

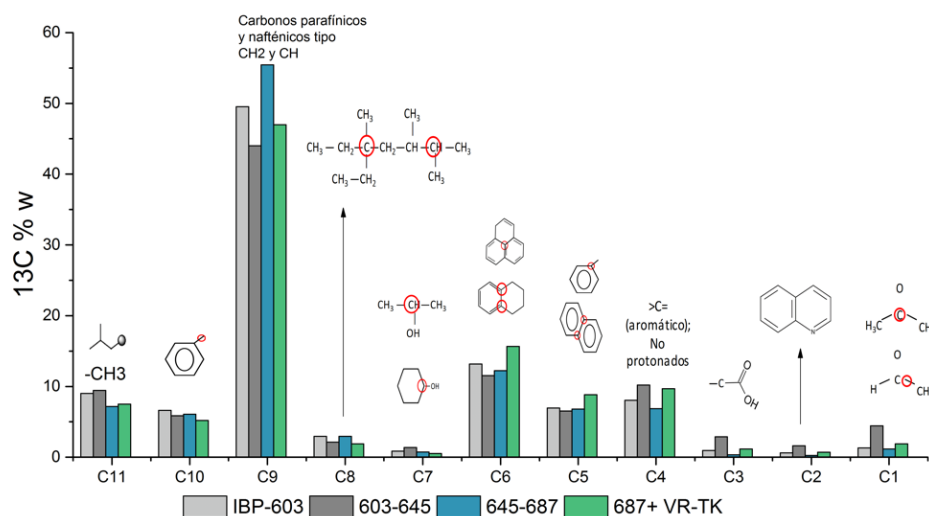


Figura 107. Áreas de los espectros ^{13}C NMR de las fracciones DM obtenidas del fondo de vacío TK.

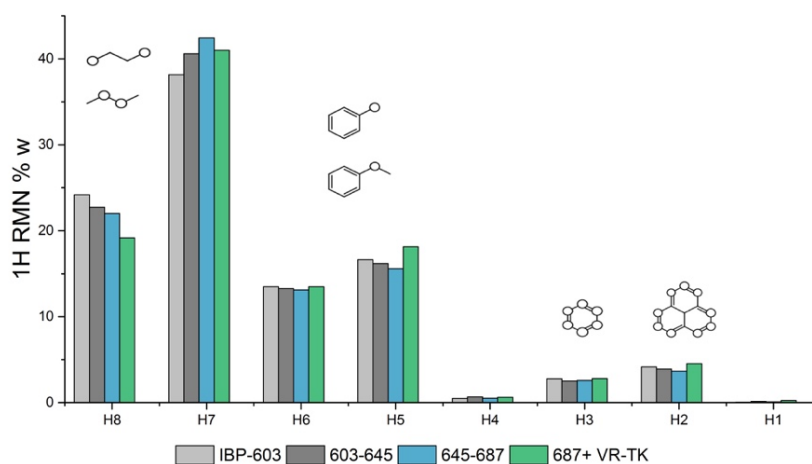


Figura 108. Áreas calculadas de los espectros ^1H NMR de las fracciones DM obtenidas para el VR-TK.

Como se puede observar en las Figura 107 y Figura 108 y más claramente en la Tabla 38 las muestras contienen un mayor porcentaje de carbono aromático en comparación con el hidrógeno aromático, esto indica que los carbonos aromáticos tienen una alta deficiencia de hidrógenos. En todas las muestras, el ambiente químico de carbonos aromáticos más abundante corresponde a

carbonos en benzonafténicos y carbonos aromáticos puente entre tres anillos aromáticos. Adicionalmente, el alto contenido de carbono alifático se debe principalmente al carbono ubicado en la región C9 (21.5 -50 ppm) que corresponde a carbono nafténico y parafínico tipo CH₂ y CH.

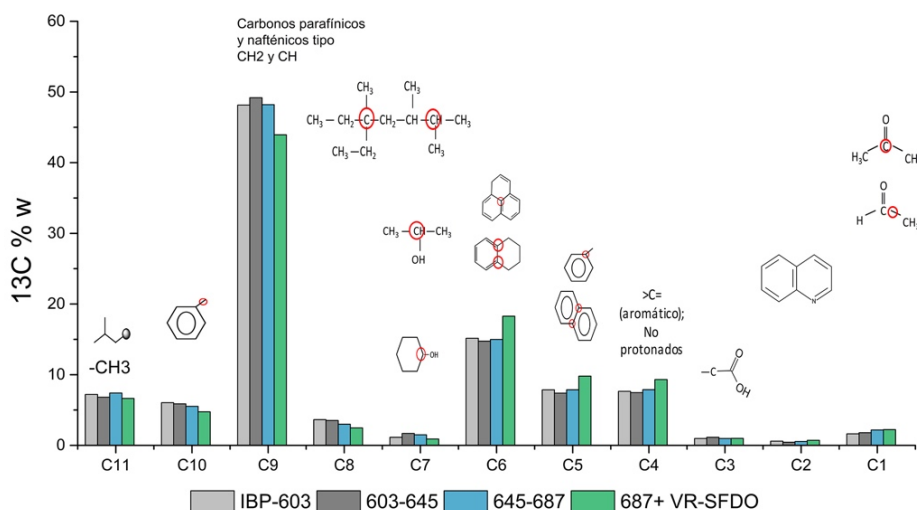


Figura 109. Áreas calculadas de los espectros ¹³C NMR de las fracciones DM obtenidas del fondo de vacío SFDO.

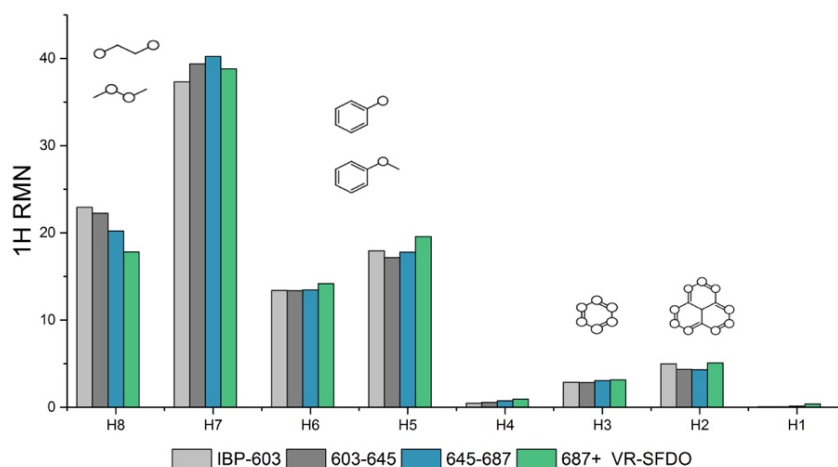


Figura 110. Áreas asignadas en el espectro ¹H NMR de las fracciones DM del fondo de vacío SFDO.

En la Tabla 38, se encuentran reportados algunos parámetros estructurales que se pueden obtener a partir de los espectros NMR. Como se mencionó en el capítulo anterior, la información derivada de los parámetros estructurales son valores medios y presentan un alto nivel de

ambigüedad debido al solapamiento entre las áreas y al error absoluto reportado (3.5% para las áreas obtenidas por ^{13}C NMR y 1.5% para las áreas ^1H NMR). Sin embargo, se pueden notar ciertas tendencias entre los diferentes cortes de destilación de cada muestra. Por ejemplo, se observa un ligero incremento del hidrógeno CH_3 , CH_2 y CH a dos o más enlaces de un núcleo aromático e igualmente, el número de hidrógenos unidos directamente a un anillo aromático incrementan con el punto de ebullición. Esto, va acompañado de un menor porcentaje de hidrógeno a más de tres enlaces de un anillo aromático. Esto indica que a medida que la fracción contiene moléculas menos volátiles, las cadenas laterales son más cortas pero el porcentaje de carbono no-protonado incrementa (mayor número de cadenas alquílicas laterales). Así mismo, el carbono aromático total permanece relativamente constante en los destilados, pero incrementa en el residuo no destilable. El factor de aromaticidad y la relación de $C_{\text{Ar}}/C_{\text{par}}$ indican que el residuo tiene un mayor porcentaje de carbono tipo aromático. Por otro lado, el número de cadenas alquílicas es similar entre los cortes de destilación. En contraste, el número de carbono alifático total es menor en el residuo no destilable, sin embargo, una gran cantidad de ambientes alifáticos ($\text{C}_7\text{-C}_{11}$) se superponen en esta región del espectro, por lo que es difícil derivar una conclusión cuantitativa con respecto a este valor.

Tabla 38

Parámetros estructurales de las fracciones obtenidas por destilación molecular de VR

Parámetro estructural	Definición	TK				SFDO			
		IBP-603	603-645	645-687	687+	IBP-603	603-645	645-687	687+
Carbono alifático total	$C_7 + C_8 + C_9 + C_{10} + C_{11}$	68.9	62.8	72.4	62.0	66.2	67.0	65.6	58.7
Hidrógeno alifático total	$H_5 + H_6 + H_7 + H_8$	92.5	92.8	93.8	91.8	91.6	92.18	91.70	90.48
Carbono metilo alfa a anillo aromático	C10	6.6	5.9	6.1	5.2	6.0	5.9	5.5	4.7
Carbono metilo beta a anillo aromático	C11	9.0	9.4	7.1	7.5	7.2	6.8	7.4	6.6
Carbono aromático total, C_{Ar}^{Total}	$C_4 + C_5 + C_6$	28.2	28.5	25.9	34.2	30.7	29.6	30.7	37.4
Hidrógeno aromático total, H_{Ar}^{Total}	$H_2 + H_3 + H_4$	7.45	7.07	6.72	7.96	8.43	7.74	8.11	9.19
Número de cadenas alquílicas, n	$n^* = \frac{H_\alpha + H_\beta + H_\gamma}{H_\alpha}$	3.8	4.1	4.2	4.8	4.0	4.1	4.5	5.1
	$n = \frac{C_{par}^{Total}}{C_{10} + C_{11}}$	4.1	5.5	4.9	5.0	5.0	5.3	5.1	5.2
Factor de aromaticidad	$f_a = \frac{C_{Ar}^{Total}}{C_{Ar}^{Total} + C_{par}^{Total}}$	0.29	0.31	0.26	0.36	0.31	0.31	0.32	0.39
Relación carbono aromático/carbono alifático	$\frac{C_{Ar}^{Total}}{C_{Par}^{Total}}$	0.45	0.36	0.36	0.55	0.46	0.44	0.47	0.64

Nota: *Dickinson, 1980 (Dickinson, 1980). Los valores fueron calculados de acuerdo con la composición en porcentaje del átomo de carbono e hidrógeno reportados en el Apéndice J. La definición de los parámetros está basada en el trabajo de Poveda et. al (Poveda et al., 2016).

5.3.3 Espectrometría de masas FT-ICR aplicada a las fracciones DM

Como se puede ver en la Figura 111(izquierda), los espectros de masas se extienden hacia masas más altas a medida que la temperatura de corte aumenta. No obstante, el rango de masas entre cortes de temperatura es amplio. Esto se debe a que la temperatura de ebullición incrementa a medida que se extiende el peso molecular en una serie alquílica, es decir a mayor cantidad de carbonos en la serie. Adicionalmente, tal como se mostró en la Figura 6, especies de bajo peso molecular altamente condensadas y/o con una mayor cantidad de heteroátomos pueden igualmente tener un alto punto de ebullición. El aumento de la masa se observó igualmente al ionizar las especies más polares obtenidas por ESI (ver Apéndice M, Apéndice N y Apéndice O).

En la Figura 111 (derecha) se muestra una ampliación de los espectros centrada a 742 Da con un ancho de 0.4 Da. Se observa en esta gráfica que las distribuciones de señales son desplazadas hacia la izquierda de la gráfica (defectos de masa menores) a medida que aumenta la temperatura de ebullición. Esto indica una mayor deficiencia de hidrógenos (mayor cantidad de anillos más dobles enlaces) para los compuestos menos volátiles. Adicionalmente, especies con bajo DBE tienen abundancia relativa menores en el residuo 687+, es decir, el residuo tiene baja abundancia de los componentes con menor índice de aromaticidad.

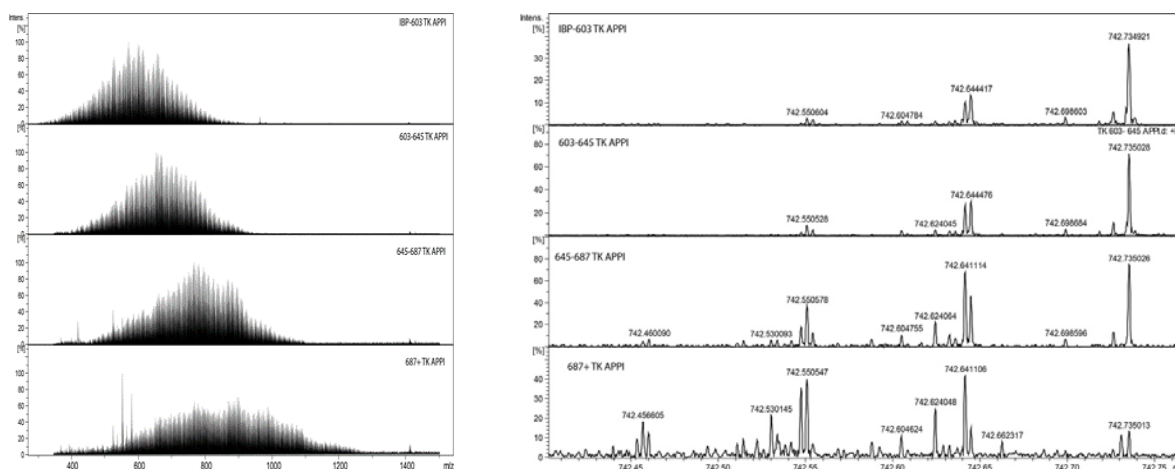


Figura 111. Espectros APPI-FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-TK. A la izquierda región ampliada del espectro.

Debido a que las fracciones de destilación molecular corresponden a diferentes cortes o fracciones de los fondos de vacío, se espera que las distribuciones de masas de las fracciones deben estar contenidas en el mismo rango de distribución de su respectivo fondo. Para demostrar esto, las distribuciones de los espectros de masas ESI FT-ICR MS de los fondos de vacío y sus fracciones DM fueron ajustadas con una distribución tipo Log-Normal y normalizadas de acuerdo al porcentaje de destilación (ver Tabla 35). Se utiliza la distribución Log-normal ya que ha mostrado un alto grado de correlación para describir mezclas naturales tales como metabolito extracelular, crudo liviano, extracto de plantas y asfaltenos (Scrates Acevedo et al., 2005; Enke & Nagels, 2011; Hortal et al., 2007; Hortal, Martinez-Haya, Lobato, Petroza, & Lago, 2006). De acuerdo con Acevedo et. al. (Scrates Acevedo et al., 2005) la alta correlación de esta distribución en asfaltenos sugiere que los constituyentes de estos compuestos son el resultado de un proceso estadístico natural probablemente obtenidos tras el craqueo de moléculas gigantes. Una vez obtenidas las distribuciones de las fracciones DM, éstas son adicionadas. Se puede ver en la Figura 112, que efectivamente las distribuciones de masas de los cortes se encuentran distribuidas a lo largo del rango de masas de su correspondiente fondo de vacío. Así mismo, la suma de las

distribuciones es similar a la esperada para los fondos. Por tanto, las distribuciones de las fracciones representan de manera adecuada a las fracciones 537 + °C (fondos de vacío). Resultados similares se encuentran para los componentes no-polares y ácidos de los fondos de vacío y sus fracciones DM (ver algunos ejemplos en el Apéndice K).

Análisis de las moléculas menos polares (APPI-FT-ICR MS)

Como se mencionó en el Capítulo 1, la fuente APPI ioniza de manera preferente los compuestos no polares tales como PAHs y PASHs y algunos compuestos poliaromáticos con heteroátomos. En este sentido, estos componentes pueden ser detectados de manera más eficiente usando esta fuente de ionización. Los resultados del análisis de las muestras usando esta fuente de ionización son descritos a continuación.

Con el objetivo de visualizar de una manera más compacta la diversidad de clases obtenidas del fondo de vacío a partir de sus fracciones DM, se hace un proceso de reconstrucción del porcentaje de abundancia relativa total similar a la descrita en la sección anterior. Para esto, el porcentaje relativo de cada fracción fue normalizado con respecto al rendimiento de destilación y cada clase fue dibujada en una gráfica de barras apilada con la contribución de cada fracción, así por ejemplo el azufre total representado en la Figura 113 corresponde al acumulado de 2.81, 2.26%, 5.54% y 19,14 de las fracciones IBP-603, 603-645, 645-687 y 687+ °C AET respectivamente.

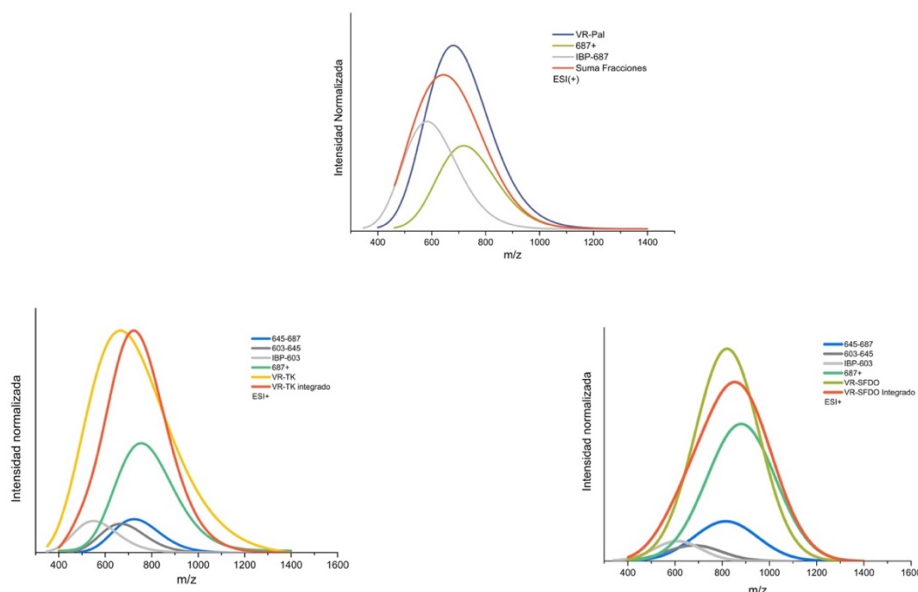


Figura 112. Distribución normalizada de los espectros de masa ESI FT-ICR MS de los VR y sus respectivas fracciones DM. Un ejemplo de este cálculo se puede encontrar en el Apéndice K.

En esta figura, el punto con línea descendente representa la abundancia relativa obtenida para cada clase en el fondo de vacío (ver Capítulo 4). De esta figura se pueden sacar varias conclusiones. Primero, la abundancia relativa del fondo de vacío y de la intensidad total de la contribución de las fracciones obtenidas por DM son similares. Segundo, en el residuo 687+ °C del VR-Palagua se observa una gran cantidad de clases heteroatómicas que no fueron observadas al analizar el VR completo. Adicionalmente, el residuo del VR-Pal tiene una diversidad de especies heteroatómicas no encontradas en la fracción no destilable de VR-TK y el residuo del VR-SFDO, por ejemplo, NO₂, O₂S y O₃. Estas clases podrían explicar el alto punto de ebullición de las moléculas de esta fracción y la diferencia entre las curvas de destilación del VR-Pal y el VR-TK. Finalmente, las fracciones DM del VR TK y SFDO no mostraron una mayor cantidad de clases heteroatómicas no-polares comparado con su respectivo VR.

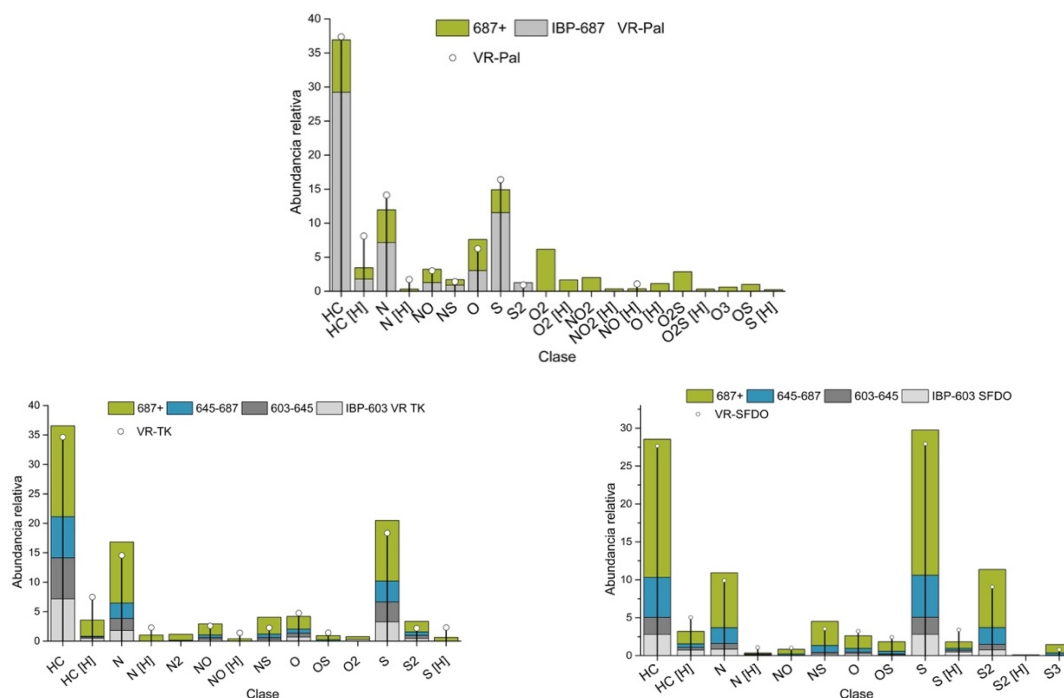


Figura 113. Distribución de clases obtenidas por APPI FT-ICR MS de las fracciones DM.

Como se puede ver en la Figura 114, la temperatura de ebullición está relacionada con el incremento de la aromaticidad y de la masa molecular de las especies. Esta gráfica sugerida por Severin en 1992, propone una relación logarítmica entre el peso molecular y el punto de ebullición. (Severin, 1992) Es de esperarse entonces, que la aromaticidad y el número de carbonos sustituyentes alquílicos laterales aumente a medida que aumenta el corte de destilación.

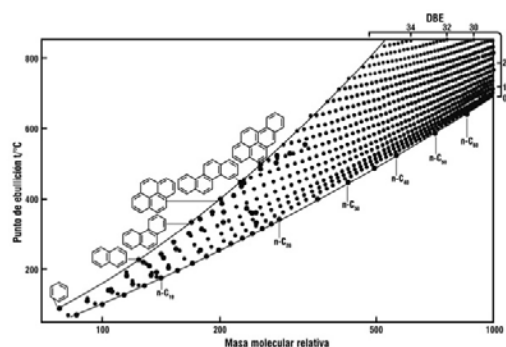


Figura 114. Dependencia del punto de ebullición con la masa molecular de hidrocarburos; usando como parámetro el DBE. Fuente: Severin, 1992 (Severin, 1992).

El aumento de la polaridad de las moléculas se puede identificar fácilmente en los espectros (ver Figura 111) ya que se observa un corrimiento composicional hacia defectos masas más bajos similar al encontrado para la fracción de asfaltenos del fondo de vacío Palagua. Esto se puede explicar de la siguiente manera:

1. Se sabe que ninguna fuente de iones puede ionizar todo tipo analitos (Bouslimani et al., 2014; Katarina et al., 2016), por ejemplo, la fuente ESI ioniza eficientemente compuestos polares y la fuente APPI ioniza los constituyentes con menor polaridad de las muestras, no obstante, ambas fuentes tienen baja eficiencia de ionización de compuestos tipo saturados. Entonces, no se puede asegurar en ningún caso que todas las estructuras y sus isómeros son totalmente ionizadas, especialmente para aquellas muestras con alto porcentaje de saturados.
2. Como se discutió en el Capítulo 1, una vez generados los iones, estos deben ser transferidos a la celda ICR para su respectiva excitación y detección. Estos procesos también causan significativa pérdida de iones. Como se mostró en el Capítulo 3, los espectros fueron adquiridos de manera que la densidad de iones en la celda fuera suficiente para la detección sin que se produzcan efectos de espacio carga. En consecuencia, cuando se adquieren espectros en un ancho de detección amplio (por ejemplo, 300-1500 Da como los mostrados en la Figura 111) una gran variedad de especies no son detectadas. Considere por ejemplo las distribuciones de señales observadas en un rango de masas de 0.55 Da mostradas en la Figura 115. En esta figura, las distribuciones en azul corresponden a una ampliación del espectro obtenido en un rango de excitación amplio (300-1500 Da) donde los iones fueron acumulados por cortos periodos de tiempo y las distribuciones en color negro corresponden a espectros obtenidos en un rango de excitación de 30 Da donde los iones fueron

acumulados por largos periodos de tiempo previo a la excitación y detección, permitiendo con esto acumular las especies en baja abundancia relativa. Se observa por la relación de picos o señales entre las distribuciones, que los destilados IBP-603 y 603-645 muestran poca supresión de iones en comparación con la gran supresión de iones observada en las fracciones más pesadas, especialmente en la fracción no destilable. Si se supone que en la muestra 687+, Figura 115(d), se están ionizando y detectando el 100 % de los constituyentes de la muestra, se estima que solo el ~14% de especies fueron detectadas en el espectro adquirido con un ancho de ventana amplia. Este efecto es evidente en las fracciones 603-645 y 687+. Desafortunadamente, en el caso de estas muestras, incrementar el tiempo de acumulación de iones y aumentar el voltaje de atrapamiento o utilizar altas concentraciones y velocidad de flujo de la muestra altos incrementan los efectos de espacio-carga debido a la alta densidad de iones atrapados en la celda (ver Capítulo 3).

La destilación molecular permite separar las moléculas de acuerdo con su número de carbonos en un amplio rango de distribución, esto se puede ver en la Figura 116. Esta gráfica fue construida tras restar las fórmulas moleculares que son idénticas entre los cortes y el fondo de vacío. De igual manera son restadas las moléculas idénticas entre cortes. Cabe resaltar, que con esto no se están asumiendo estructuras exactamente iguales entre cortes de destilación, esta representación solo pretende resaltar la contribución en estructuras moleculares cuando se hace destilación molecular. Como se puede ver en la Figura 116, en el residuo 687+ son obtenidas estructuras de mayor número de carbono a lo largo de cada serie alquílica, especialmente para aquellas con alta aromaticidad. El destilado por otro lado permite una

menor cantidad de nuevas especies que corresponden a moléculas con baja aromaticidad y bajo número de carbonos.

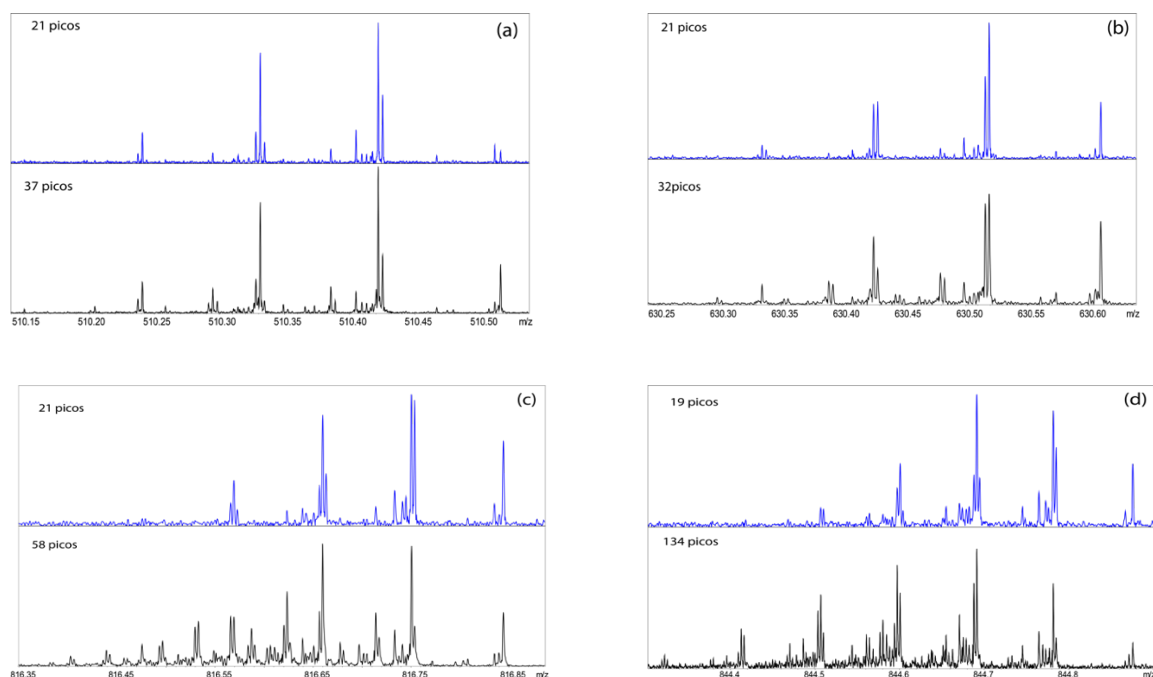


Figura 115. Ampliación del espectro APPI FT-ICR MS de las fracciones del FV-SFDO en negro: espectros obtenido en una ventana angosta y acumulados por 2 s. En azul: espectros obtenidos en un rango de masas de 300-1500 Da, los iones fueron acumulados por 0.080 s.

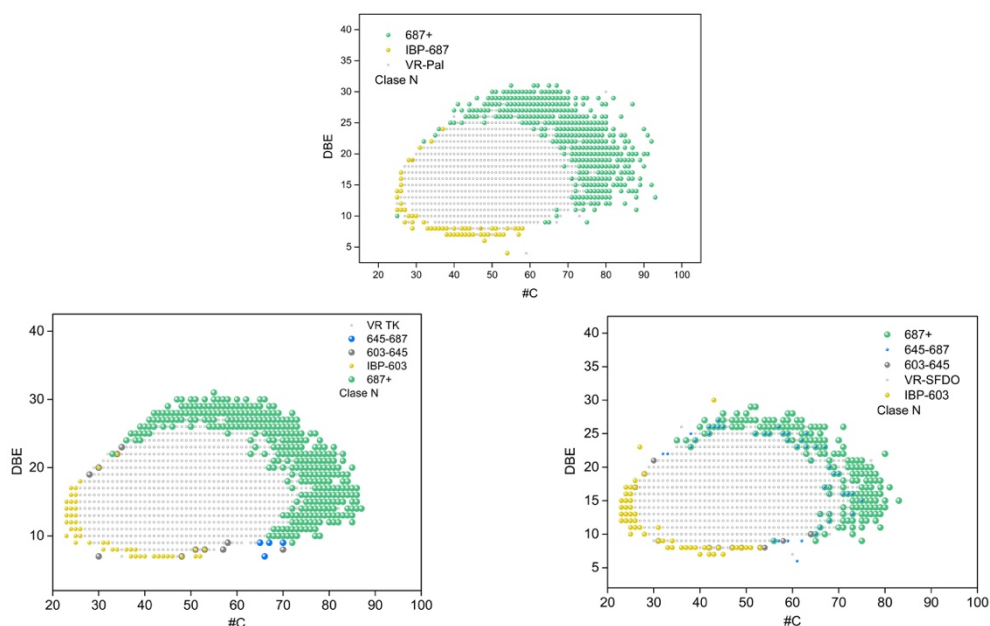


Figura 116. Gráfica de la contribución de nuevas fórmulas moleculares por corte DM para la clase N.

En la Figura 117 y Figura 118, se utilizan las gráficas de DBE_{medio} por clase y DBE versus número de carbonos respectivamente para ilustrar el incremento de la aromaticidad y el grado de sustitución alquílica con el incremento de la temperatura del corte de ebullición de la clase HC de las fracciones DM (ver también Apéndice P). Se observa además que las especies ionizadas en los residuos 687+ °C tiene un número de carbonos máximo de 95 y un valor máximo de anillos más dobles enlaces de 31. Otra forma de mostrar el incremento del DBE y #C con el incremento del corte de temperatura se hizo a partir de las gráficas de DBE_{medio} y $\#C_{medio}$ (ver Figura 117). Adicionalmente, la Figura 117 permite identificar que las clases que contienen átomos de nitrógeno son las más aromáticas y tiene la menor cantidad de carbono alquílico sustituyente, son por tanto las más condensadas y, en consecuencia, las clases con menor tendencia de reacción en procesos refinación. Esto está en conformidad por lo establecido por Mullins et. al. (Mullins et al., 2015). De acuerdo con estos autores, todo el nitrógeno de los componentes asfálténicos de un crudo está contenido en compuestos aromáticos policíclicos.

Los constituyentes ionizados por APPI del residuo del VR-Pal tienen un DBE_{medio} similar a los de los compuestos del residuo de VR-TK, no obstante, se destaca un número medio de carbono menor en la muestra 687+ VR-Pal y similar al $\#C_{medio}$ del residuo VR-SFDO.

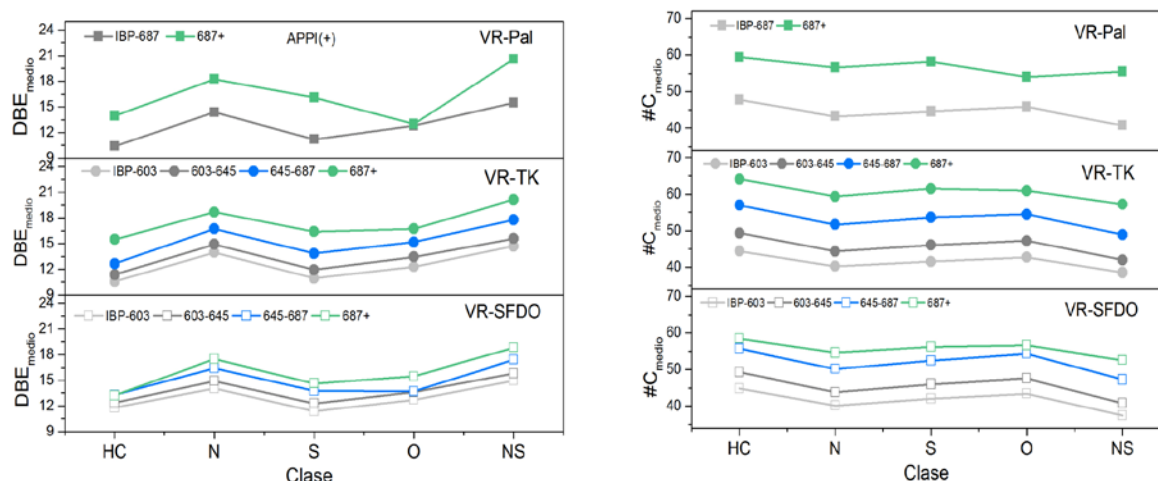


Figura 117. Aromaticidad media y número de carbono medio de las fracciones de destilación molecular de las fracciones obtenidas por destilación molecular.

Por otro lado, el destilado IBP-687 VR-Pal es el único al que le fueron detectados compuestos alifáticos o mononafténicos C_nH_{2n} ($DBE = 1$, $Z = 0$), en una serie homologa que inicia con la fórmula molecular $C_{38}H_{76}$ y que se extiende hasta 54 carbonos. Igualmente, tiene un alto contenido de especies que pueden ser tipo dinafténicas y trinafténicas, C_nH_{2n-2} y C_nH_{2n-4} ($DBE = 2$ y 3 respectivamente). Especies con deficiencia de hidrógeno $Z = -2$ y $Z = -4$ también se encuentran en las fracciones destilables por DM del VR-TK. Por el contrario, todas las especies moleculares de las fracciones DM de SFDO y todos los residuos de todos los VR son probablemente tipo aromáticas con $4 \leq DBE \leq 30$. La presencia de azufre tipo dinafténico y trinafténico ($Z = -2$ y $Z = -4$) se puede encontrar en la fracción IBP-687 de VR-Pal y el destilado obtenido a menor temperatura para el VR-TK. En general, en todas las fracciones, los compuestos con más de un heteroátomo son altamente aromáticos, $DBE \geq 8$.

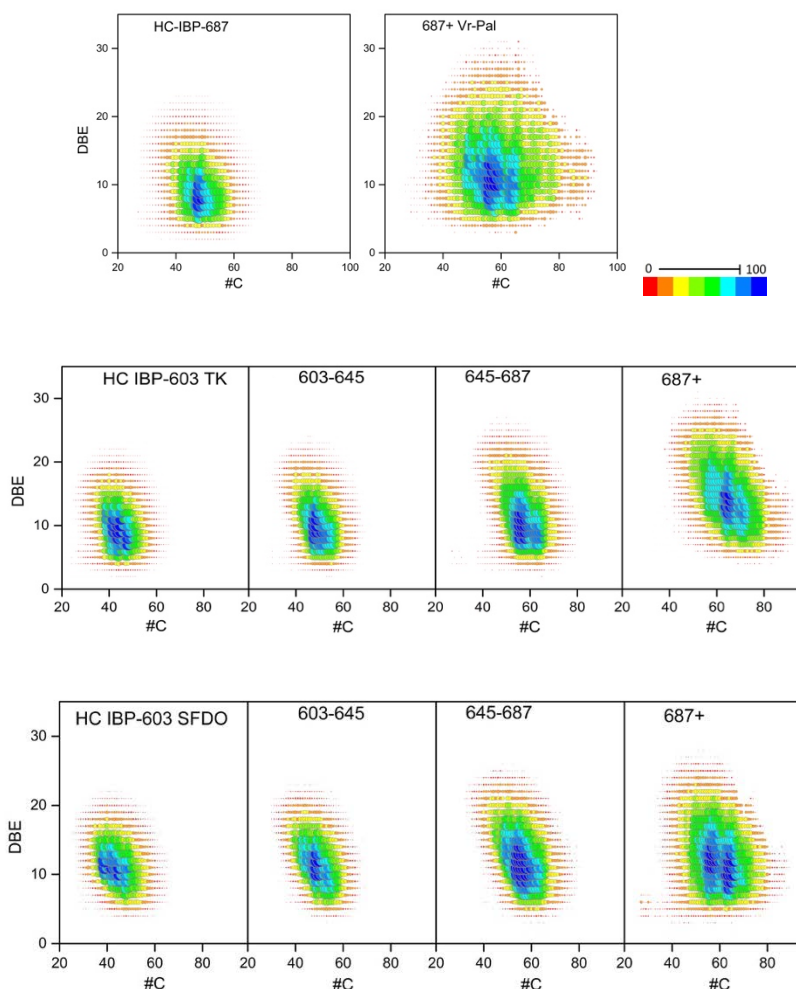


Figura 118. Distribución de DBE versus número de carbonos de la clase HC de las fracciones obtenidas por destilación molecular de los fondos de vacío -arriba: Palagua, centro: TK y abajo: SFDO.

Moléculas polares, ESI(±) FT-ICR MS

La distribución de los espectros obtenidos por ESI FT-ICR MS en modo de iones positivos y negativos se pueden ver en el Apéndice N y en el Apéndice O respectivamente. Similar a lo observado en el análisis de las especies polares de las fracciones DM, se observa la extensión del rango de masas hacia masas más altas a medida que aumenta el punto de ebullición de la fracción. Se observa, que la distribución de señales se hace cada vez más compleja a medida que aumenta el corte de destilación obteniéndose un total de hasta 20,000 señales por espectro de masas.

La distribución de clases obtenidas para el fondo de vacío Palagua se puede ver en la Figura 119. En esta gráfica, se puede ver un incremento de las clases heteroatómicas en el residuo 687+. Además, se observa una gran cantidad de especies ácidas distribuidas en ambos cortes de destilación.

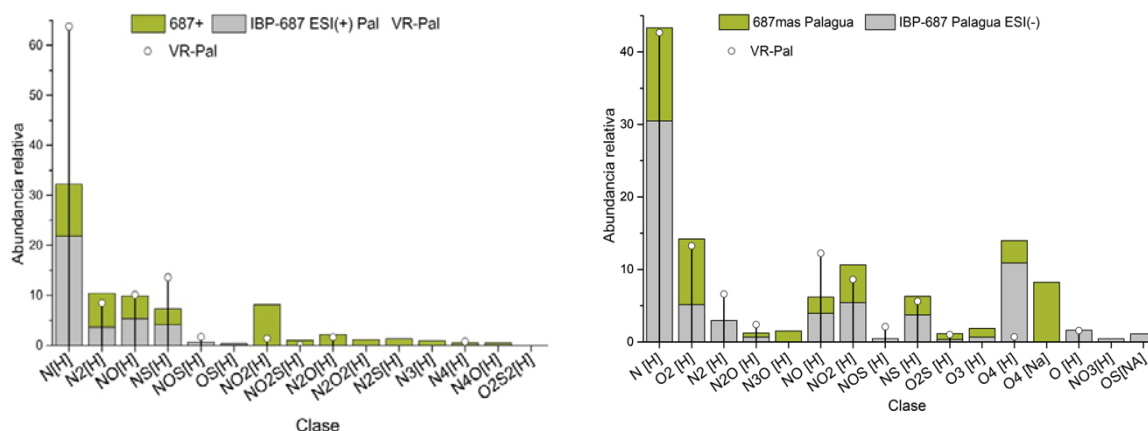


Figura 119. Distribución de clases obtenidas por ESI(+) y ESI(-) FT-ICR MS de las fracciones DM del fondo de vacío Palagua.

La distribución de DBE vs. Número de carbonos de la clase N₂[H] y NS[H] se puede ver en la Figura 120. Se observa un incremento de la aromaticidad de las moléculas separadas en la fracción 687+ °C. No obstante, en comparación con las especies no-polares, las series homologas de las especies polares tienen una longitud de cadena promedio más corta (unos 80 átomos de carbono). Es decir, el grado de sustitución alquílica de estas especies es menor. Sin embargo, tienen una alta aromaticidad. Es importante resaltar que nuevamente el fraccionamiento por DM permitió ionizar de manera más eficiente especies con un mayor número de carbonos en el corte de destilación de mayor temperatura que no fueron detectadas durante el análisis del fondo de vacío.

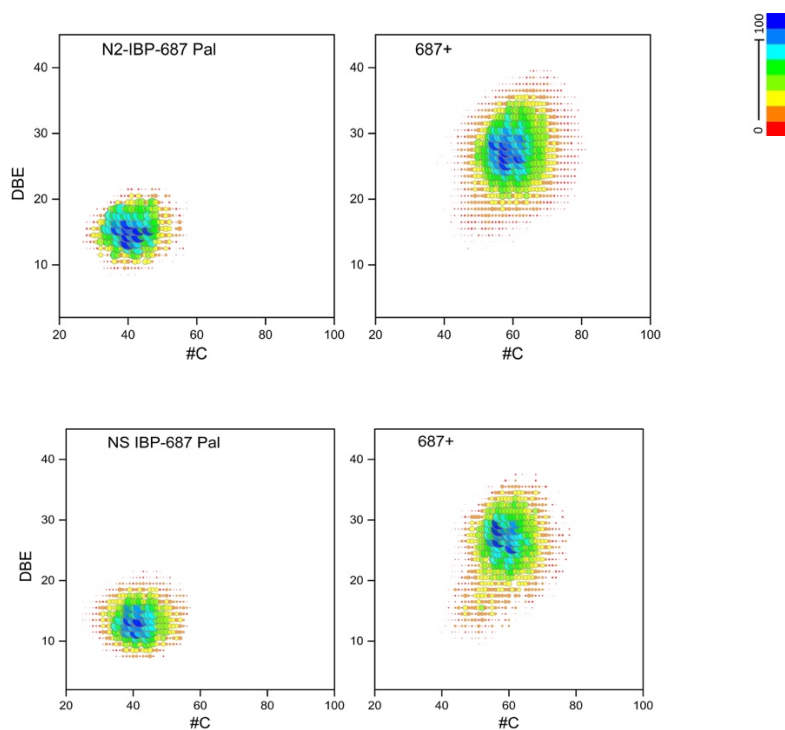


Figura 120. Distribución de DBE vs Número de carbonos para las clases $N_2[H]$ y $NS[H]$ para las especies obtenidas por ESI(+) FT-ICR MS.

La distribución de DBE y número de carbonos de algunas clases, por ejemplo, $N[H]$ y $NO[H]$ (ver Figura 121), mostraron una distribución peculiar para la fracción 687+ °C del VR-Pal. Se observa una distribución de nitrógenos con baja aromaticidad similar a la obtenida en la fracción IBP-687 más otras especies con una alta aromaticidad y número de carbonos. Es decir, ciertas especies nitrogenadas fueron separadas a temperaturas de ebullición superiores a 687 °C pese a tener una baja aromaticidad y número de carbonos. Es posible que estas especies tengan un mayor grado de condensación lo que empujaría su temperatura de ebullición a puntos más altos. Sin embargo, también se observa un cierto solapamiento de los puntos de ebullición encontrados en la TBP entre el destilado IBP-687 y su respectivo residuo 687+°C (ver Figura 106). Esto sugiere que ciertas moléculas de “baja” temperatura de ebullición podrían ser encontradas en ambas fracciones. Es poco probable que esta doble distribución se deba a la formación de dímeros en la

muestra, ya que como se observa en la gráfica de la derecha de la Figura 121, la distribución de masas correspondientes a las moléculas con DBE > 20 y DBE < 20 se encuentra en el mismo rango m/z .

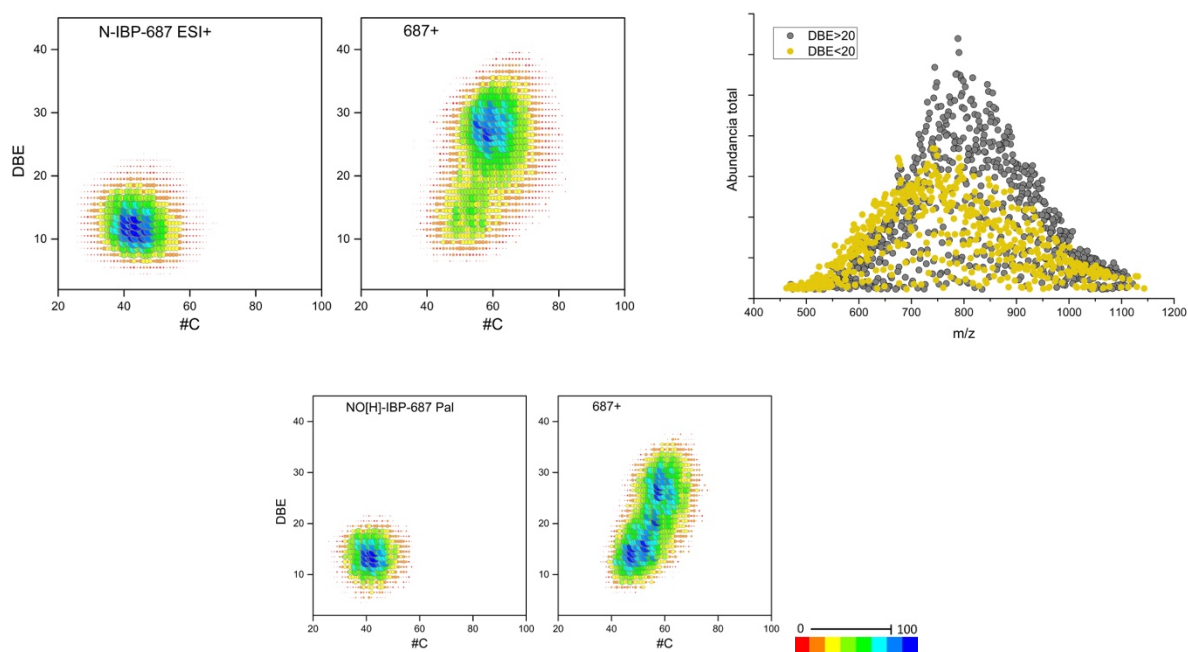


Figura 121. Distribución de DBE vs Número de carbonos para la clase N2H+ y NO[H] para las especies obtenidas por ESI(+) FT-ICR MS. A la derecha – distribución de masas obtenida para la clase N[H].

Por otra parte, los residuos contienen entre 29-30% de asfaltenos los cuales son conocidos por formar nanoagregados por encima de ciertas concentraciones críticas. Como se discutió en el Capítulo 1, el modelo de Yen-Mullins sugiere que los asfaltenos tienen un peso molecular centrado a 750 Da con una distribución que se extiende desde 500 hasta 1000 Da, sus estructuras moleculares estarían conformadas por hasta siete anillos aromáticos fusionados con cadenas alifáticas periféricas al núcleo aromático, similar a las palma de una mano, un ejemplo de este tipo de estructura es ilustrado en la Figura 122(izquierda). Debido al núcleo poliaromático, la fuerza de atracción molecular es dominada por la polarización y los alcanos de la periferia interfieren con la aproximación de otras moléculas por medio de repulsión estérica (Mullins et al., 2015). Por

otro lado, las especies nitrogenadas y otros grupos polares pueden jugar un papel en las interacciones moleculares. Las fuerzas atractivas de interacción entre los PAH causan la formación de una especie de “panqueques apilados” como los que se muestran en el centro de la Figura 122. De acuerdo con este modelo, la pila comienza a crecer hasta que la repulsión estérica de las cadenas laterales hace más favorable la formación de un nuevo agregado molecular, por lo que los nanoagregados tienen un cierto tamaño límite. La concentración crítica a la cual los nanoagregados terminan de crecer conocida como CNAC por sus siglas en inglés. Actualmente, diferentes estudios han mostrado que los asfaltenos comienzan a nanoagregarse a concentraciones inferiores a 0.1 mg/mL (Hosseini-Dastgerdi, Tabatabaei-Nejad, Khodapanah, & Sahraei, 2015; Mullins et al., 2012, 2015; Painter, Veytsman, & Youtcheff, 2015). A concentraciones mucho más altas (2-10 g/L), los nanoagregados se asocian en parte por virtud de las débiles fuerzas atractivas entre las cadenas periféricas. Se cree que un cluster puede estar formado por hasta ocho nanoagregados, un ejemplo de este modelo se muestra en la Figura 122(derecha). Debido a esto, las muestras fueron analizadas a concentraciones iguales o inferiores a 0.1 mg/mL (ver Tabla 37). No obstante, a concentraciones inferiores a 0.03 mg/mL se observaron señales de contaminantes que se encuentran en mayor abundancia que la muestra, ocultando de este modo las señales de interés.

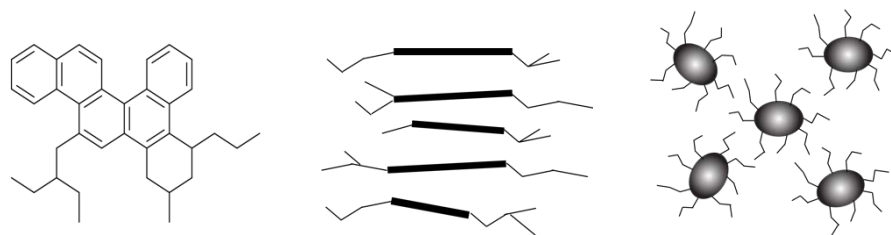


Figura 122. Izquierda, ejemplo típico de una estructura de asfalteno tipo isla descrita por el modelo de Yen-Mullins. Centro: nanoagregado formado por cinco moléculas. Derecha: clusters de nanoagregados Adaptado de Mullins 2015 (Mullins et al., 2015)

Las especies polares ácidas mostraron igualmente un incremento en la aromaticidad y número de carbonos en el corte no destilado (ver Apéndice Q). Sin embargo, se encontró que, en comparación con las especies básicas, el incremento en aromaticidad no es tan notorio como el incremento del grado de sustitución alquílica (ver Figura 123). Particularmente, las clases $\text{NO}_2[\text{H}]$ y $\text{O}_2[\text{H}]$ de la Figura 123, presentaron un incremento gradual de la aromaticidad en las fracciones destiladas, pero dicha tendencia no se observó en el residuo. Las especies tipo $\text{NO}_2[\text{H}]$ y $\text{O}_2[\text{H}]$ presentes en los residuos 687+ tienen una alta abundancia relativa de especies con baja aromaticidad, similar a la del destilado obtenido a 645-687 °C AET y longitudes de cadena largas. También se encontró que el residuo no destilable del VR-Pal tiene la mayor aromaticidad media y la menor cantidad de carbonos sustituyentes alquílicos.

Similar a lo encontrado en el VR-Pal se observa que la fracción IBP-687+ tiene una serie homologa $\text{O}_2[\text{H}]$ correspondiente a compuestos tipo alifáticos o con un anillo cíclico entre sus componentes moleculares, esta serie homóloga empieza con 24 átomos de carbonos y su cadena lateral puede contener hasta 49 átomos de carbono. Igualmente, son encontrados componentes con DBE 2 y 3 para la clase $\text{O}_2[\text{H}]$. Debido a la alta aromaticidad de todas las otras clases ($\text{DBE} > 4$), tanto ácidas como básicas, se puede esperar que el residuo 687+ esté constituido por estructuras tipo aromáticas.

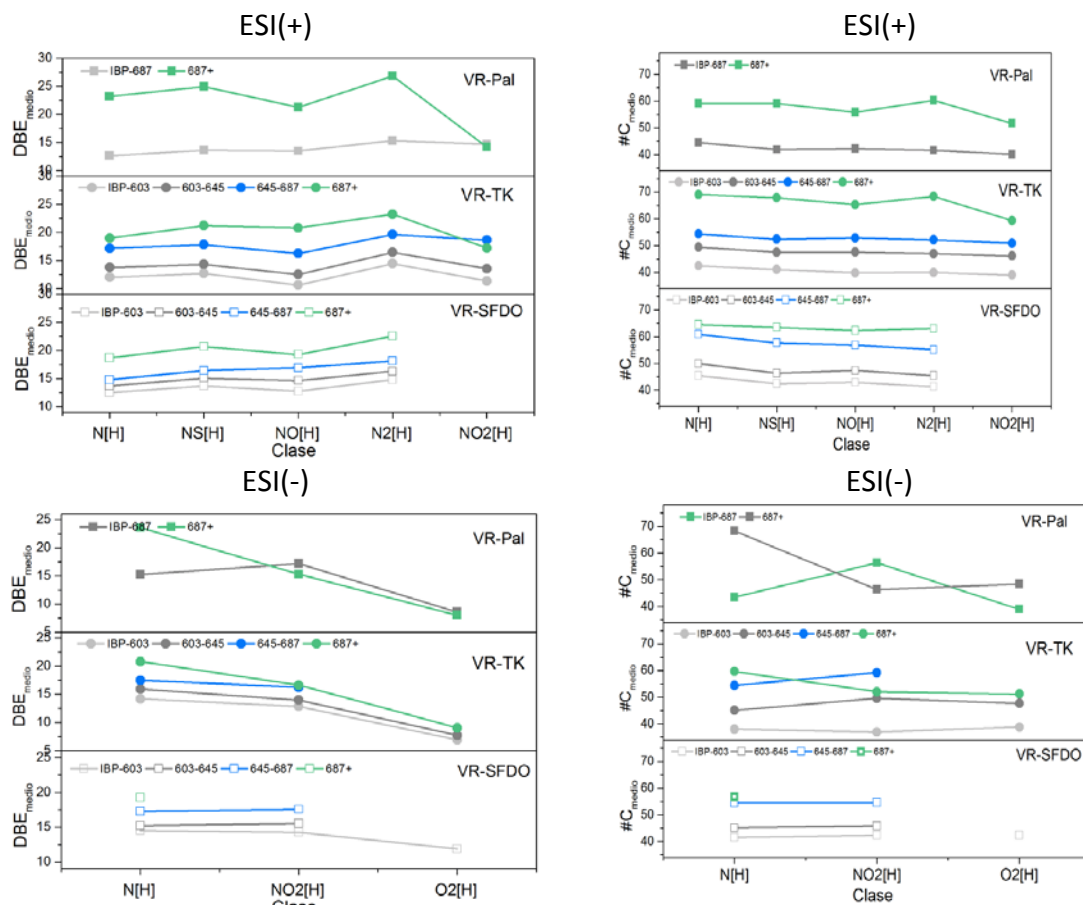


Figura 123. Aromaticidad media y longitud de cadena promedio de algunas clases representativas ionizadas por ESI(+) y ESI(-).

Por otra parte, la distribución de clases de las fracciones DM del VR-TK muestra una gran complejidad heteroatómica que incrementa con el punto de ebullición (ver Figura 124 y Figura 125). Curiosamente, las especies ácidas tipo $O_2[H]$, $O_2S[H]$, $O_4[H]$, entre otras no se encontraron en la fracción con menor acidez (645-687+ °C). Adicionalmente, el fraccionamiento DM permite la detección de algunas nuevas clases polares que no fueron detectadas en el análisis del VR-TK sin fraccionamiento. Algunos compuestos con DBE 1 fueron encontrados para la clase $O_2[H]$ del destilado IBP-603, en las otras fracciones la clase $O_2[H]$ tiene DBE >4 por lo que se cree sus estructuras son probablemente tipo aromáticas.

El fraccionamiento por DM del VR-SFDO permitió la identificación de una mayor cantidad de compuestos heteroatómicos encontrados con una baja concentración relativa. Estas especies contienen una alta variedad de composiciones $N_x[H]$ con $x = 1-4$. Las especies polares que componen las fracciones DM del VR-SFDO tienen una alta variedad de clases que contienen heteroátomos de azufre, por ejemplo, las clases $NOS[H]$, $NS[H]$, $N_2S[H]$ y $NS_2[H]$. Es interesantes notar que las clases O_xS con $x = 1-4$ se encontraron en las fracciones de menor temperatura de ebullición.

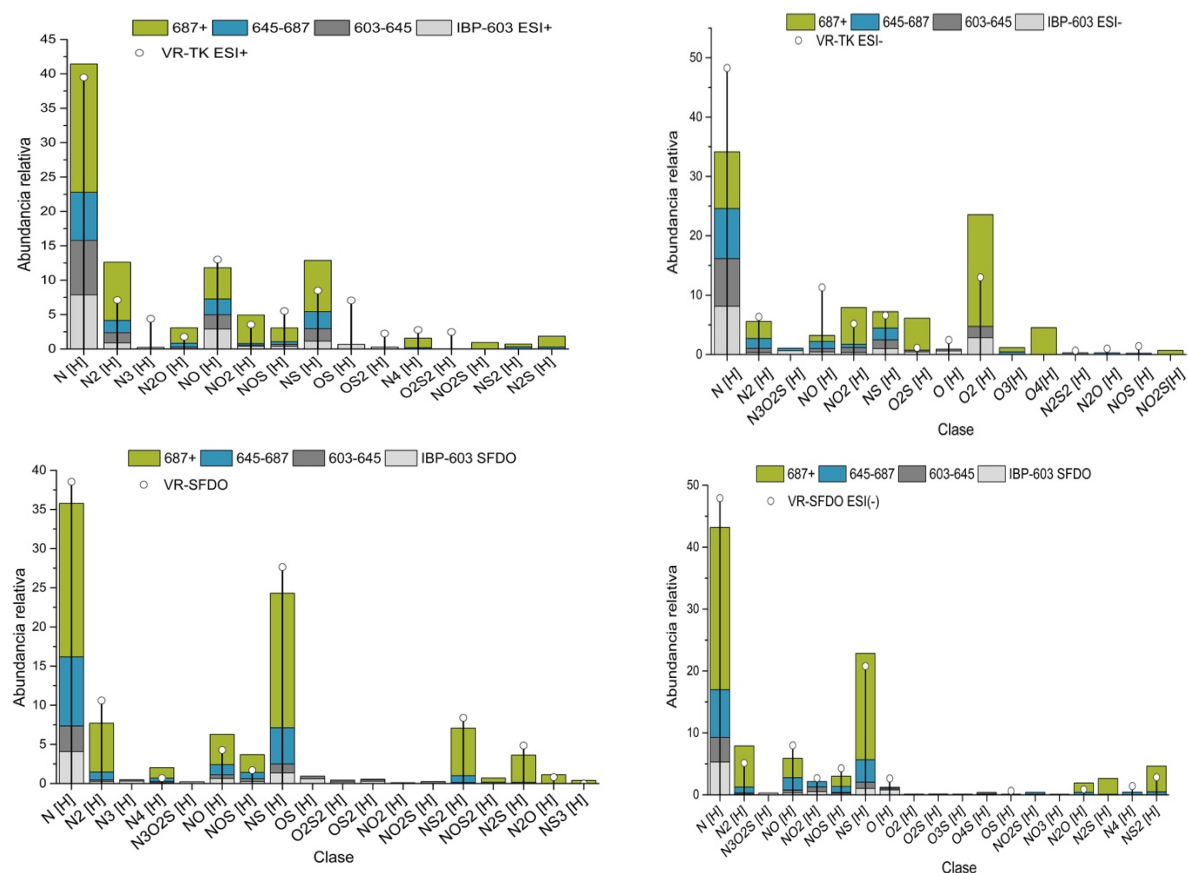


Figura 124. Distribución de clases obtenidas por ESI en modo de iones positivos y negativos para las fracciones DM del VR-TK y VR-SFDO.

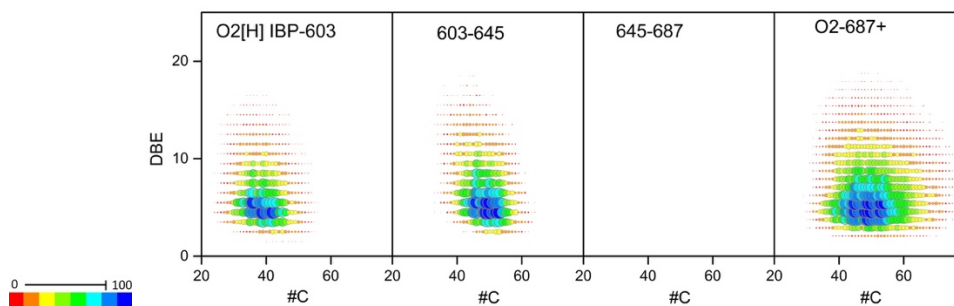


Figura 125. Distribución de la clase $O_2[H]$ encontrada por ESI(-) FT-ICR MS de las fracciones DM del VR-TK. No se obtuvieron señales de la clase $O_2[H]$ para la muestra 645-687 °C AET.

La distribución del DBE vs. #C de las clases $O_xS[H]$ encontradas por ESI(-) para la fracción IBP-603 se muestra en el Apéndice R. Como se observa en esta gráfica las clases con mayor cantidad de oxígenos son menos aromática pero sus cadenas laterales contienen una mayor cantidad de átomos de carbono. Similar efecto se encontró para las clases con alto contenido de oxígenos, tal como se discutió previamente.

Al observar la región de los espectros ESI(+) de las fracciones 687+ °C de los fondos de vacío SFDO y TK se hace evidente la presencia de las porfirinas con picos de alta intensidad que pueden ser asignados con mayor exactitud en comparación con los VRs (ver Figura 126). Como se mencionó en el capítulo anterior, las metaloporfirinas pueden servir como indicador de la madurez de un crudo ya que petróleos pesados y jóvenes contienen una mayor cantidad de vanadil y níquel porfirinas que los crudos más maduros (livianos)(Amy M Mckenna et al., 2009). Por medio de analítica convencional fue posible determinar que el residuo obtenido de destilación molecular del VR-SFDO contiene la mayor cantidad de porfirinas de vanadio (ver Tabla 35), lo cual está relacionado con la gran intensidad de estas moléculas, tal como se observa en los espectros de la Figura 126. No obstante, no fueron detectados estos constituyentes en el residuo del VR-Pal.

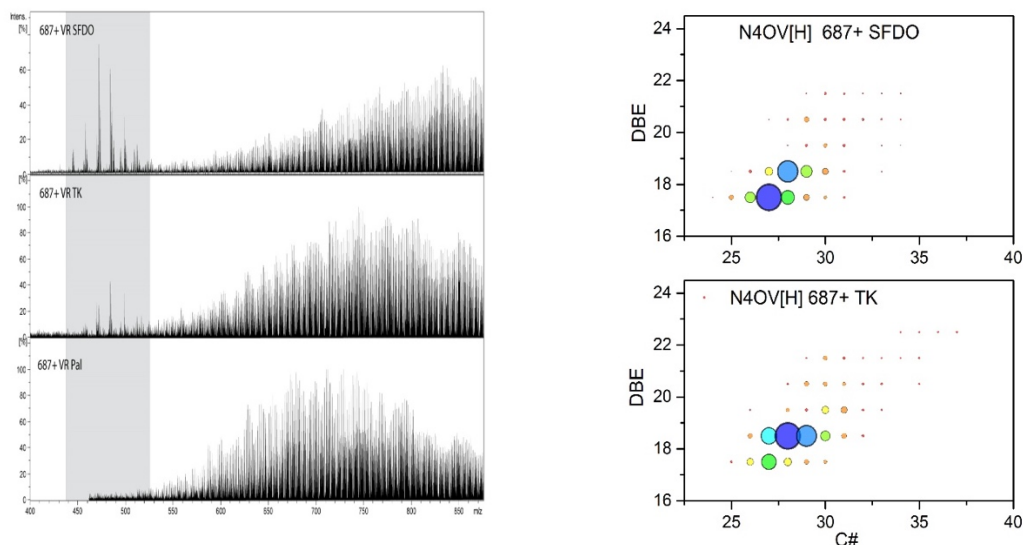


Figura 126. Porphirinas de vanadio detectadas en los espectros ESI(+) FT-ICR MS de la fracción 687+ de los fondos de vacío.

5.3.4 Síntesis de la información proporcionada por las técnicas analíticas

Peso molecular medio

El peso molecular medio obtenido con las diferentes técnicas analíticas se encuentra reportado en la Figura 127. Como se observa en la gráfica de barras, en general se observa que el peso molecular medio aumenta a medida que aumenta la temperatura de ebullición. No obstante, el peso molecular medio de cada muestra difiere entre los diferentes tipos de análisis. Por un lado, GPC reporta pesos moleculares medios más bajos para las muestras de baja temperatura de ebullición (IBP-603 y 603-645) y fue reportado un valor molecular particularmente alto para el residuo del VR-TK y el VR-SFDO. Recordemos que diferentes autores han mostrado que la técnica de cromatografía por permeación en gel tiene ciertas limitaciones en la determinación del peso molecular promedio de muestras con alto contenido de asfaltenos, debido al uso de solventes inadecuados para las muestras, falta de estándares de calibración y la elevada concentración de las muestras (Calemma et al., 1995; Mullins et al., 2008, 2013). Como se puede ver en la Tabla 36,

los residuos se caracterizan por un mayor porcentaje en peso de asfaltenos y resinas, lo cual pudo afectar el peso molecular medio obtenido por GPC para estas muestras.

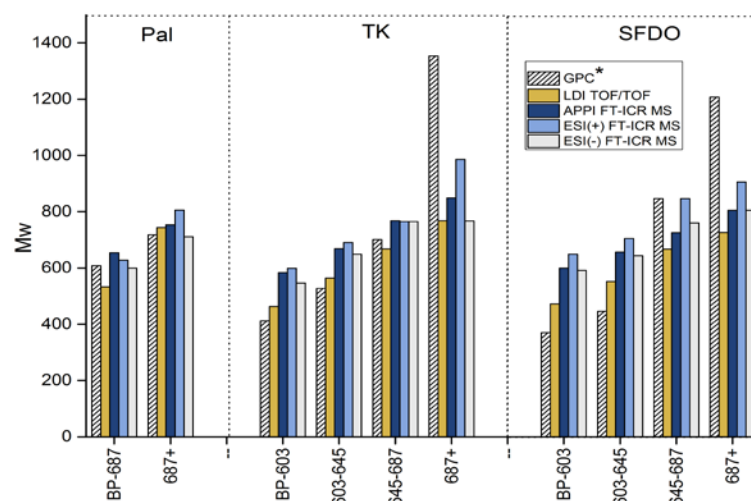


Figura 127. Peso molecular medio reportado por las diferentes técnicas analíticas. GPC corresponde a la técnica de cromatografía por permeación en gel. *Fuente: ICP, valores reportados por Ecopetrol.

Por otro lado, los pesos moleculares medios obtenidos por LDI TOF/TOF MS son menores a los obtenidos por FT-ICR MS, como se ha discutido previamente, esto se debe a que los equipos de tiempo de vuelo en modo reflectron tienen menor sensibilidad hacia la detección de especies con mayor peso molecular. Adicionalmente, el método de ionización de esta técnica tampoco es comparable con los utilizados con espectrometría de masas de ultra alta resolución. Aunque similar a APPI, LDI ioniza PAHs y PASHs, LDI tiene una mayor eficiencia de ionización hacia constituyentes con un heteroátomo de nitrógeno (Cho et al., 2014; Cho, Witt, Kim, & Kim, 2012; Estrella Rogel et al., 2015), los cuales se encuentran en bajo porcentaje en peso en las muestras (ver Tabla 35).

Igualmente, el peso molecular medio reportado por FT-ICR MS difiere entre las fuentes de ionización utilizadas para el análisis de las muestras. Esto se debe a la variación de eficiencias de ionización entre las diferentes fuentes, por lo que existen inherentes diferencias en el peso

molecular medio reportado por espectrometría de masas, no obstante, los pesos moleculares medios y sus distribuciones se encuentran entre los rangos de masas reportados en la literatura (Boduszynski, 1987; Pomerantz et al., 2008).

Temperatura de ebullición

La Figura 6 desarrollada por Boduszynski, demuestra que, en cada serie homóloga, el punto de ebullición incrementa con la masa molar. Esto se debe al incremento de las fuerzas atractivas intermoleculares a medida que los constituyentes se hacen más grandes (mayor cantidad de número de carbonos). Adicionalmente, los compuestos con anillos aromáticos y grupos funcionales tienen fuerzas intermoleculares atractivas adicionales que incrementan su punto de ebullición y por tanto estarán concentradas en los residuos no destilables. Como se pudo determinar por analítica convencional, ver Tabla 35 y Tabla 36, el peso molecular, la cantidad de heteroátomos, porcentaje en peso de resinas y asfaltenos y la densidad (inversamente proporcional a la gravedad API) aumentan a medida que la temperatura del corte de destilación aumenta. Entonces, esto se ajusta bien a lo demostrado por Boduszynski en su serie de artículos (K H Altgelt & Boduszynski, 1992b; Boduszynski, 1987, 1988) y más recientemente a los resultados obtenidos por Jorge Orrego en su tesis doctoral y Erika Rocha en muestras de destilación molecular de residuos atmosféricos (Orrego-ruiz, 2013; Rocha et al., 2013).

Las curvas de destilación mostradas en la Figura 106 muestran que el destilado de mayor temperatura de ebullición y el residuo tienen bajos rendimientos de destilación. De acuerdo con los resultados obtenidos con espectrometría de masas de ultra alta resolución la baja volatilidad de estas muestras se puede explicar desde el punto de vista del petroleome de las muestras. Por

ejemplo, como se muestra en la Figura 115, el destilado 645-687 °C y el residuo 687+°C son las muestras más complejas desde el punto de vista composicional. Adicionalmente, a medida que aumenta la temperatura de ebullición, los constituyentes detectados tienen una abundancia relativa mayor de especies con más altas deficiencias de hidrógeno, considere por ejemplo la abundancia relativa de las especies moleculares $C_{54}H_{94}$ (DBE 7) y $C_{56}H_{70}$ (DBE 21) a medida que aumenta el corte de destilación, ver Figura 128, se observa que la molécula con menor número de anillos más dobles enlaces (DBE) disminuye a medida que el corte de temperatura aumenta, en contraste, la especie con mayor DBE tiene mayor abundancia relativa en los cortes de destilación más altos. La deficiencia de hidrógenos indica especies más aromáticas y, por tanto, con mayor temperatura de ebullición. Adicionalmente, como se mostró en la sección anterior, el número de carbonos y especies con una gran variedad heteroatómica incrementan con el corte de ebullición.

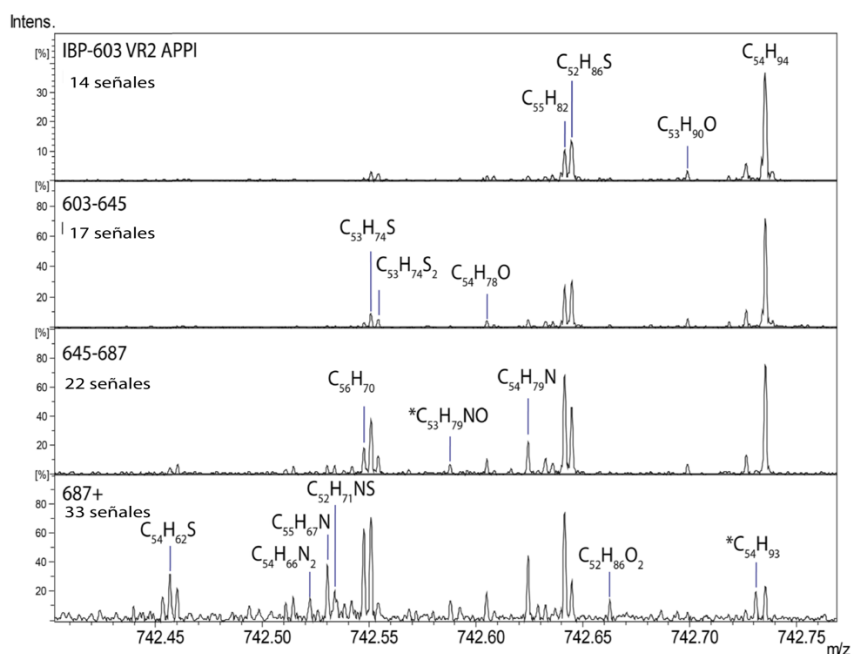


Figura 128. Espectro de masas ampliado a 742 Da en un ancho de ventana de 0.5 Da. Los espectros corresponden a las fracciones del VR-Pal y fueron adquiridos por APPI FT-ICR MS.

Los resultados de este capítulo permiten determinar de manera más precisa los límites de temperatura final de ebullición y número de carbonos máximos de los constituyentes de cada

fondo de vacío, construido a partir de las fracciones de destilación molecular (ver Figura 129). Así, podemos concluir a partir de la TBP que la temperatura final de ebullición máxima de los componentes de estos fondos puede ser de hasta 1020 °C y mediante FT-ICR MS se puede estimar que las moléculas constituyentes de los fondos de vacío pueden tener hasta 100 átomos de carbono. No obstante, como se puede ver en la Figura 129, la fracción residual 687+ °C todavía representa un alto porcentaje de los fondos de vacío, por lo que el análisis de fracciones de este corte podría brindar información valiosa en la caracterización de los fondos de vacío.

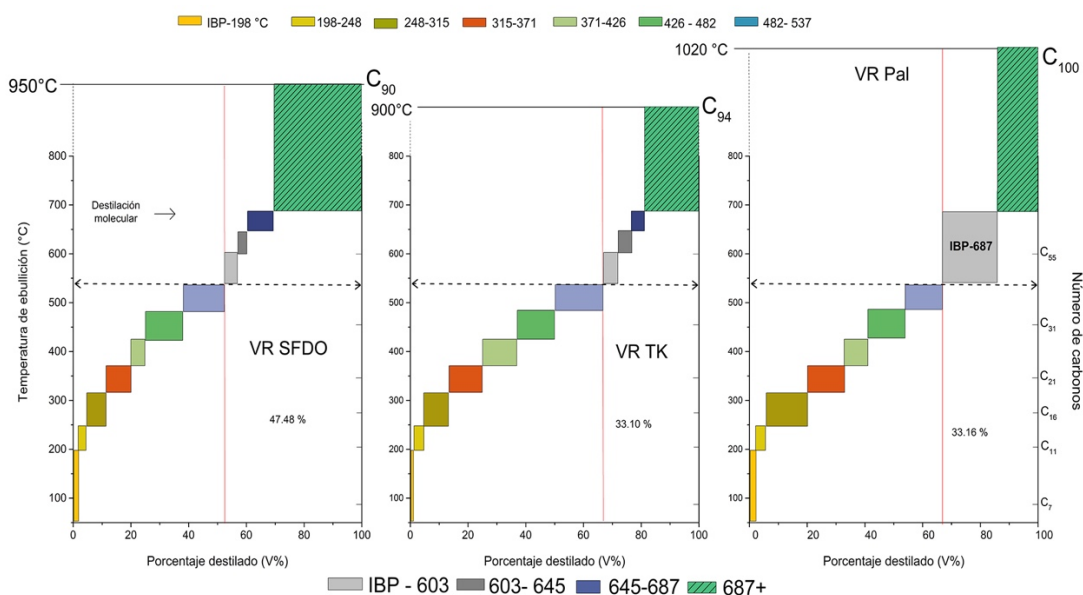


Figura 129. Curvas de destilación de los fondos de vacío complementada con la información obtenida con la curva real de destilación y el número máximo de carbonos obtenidos por FT-ICR MS.

Análisis elemental

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior, se llevó a cabo el cálculo del porcentaje elemental de carbono, hidrógeno, azufre y nitrógeno de las fracciones obtenidas por destilación molecular. Dichos resultados se encuentran ilustrados en la Figura 130. Como se

observa en esta figura, se observa un alto contenido elemental de hidrógeno y carbono de las moléculas ionizadas por APPI FT-ICR MS. Esto está en concordancia con los resultados obtenidos por análisis elemental. También se observa que el azufre es el heteroátomo con mayor abundancia, seguido del porcentaje de nitrógeno.

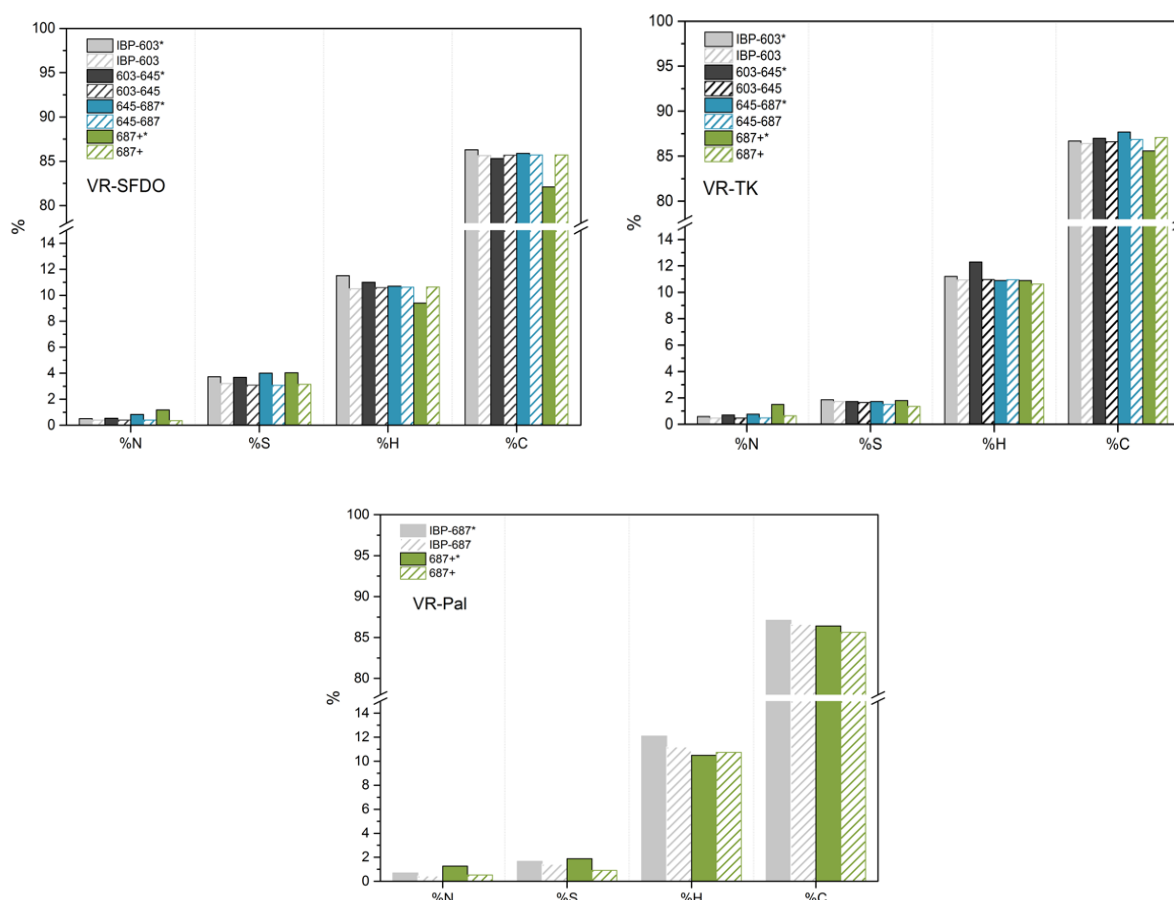


Figura 130. Porcentaje elemental de las fracciones obtenidas por destilación molecular de los fondos de vacío. Se compara el porcentaje calculado a partir de las composiciones elementales por APPI FT-ICR MS (barras con patrón de líneas) y el porcentaje elemental reportado en la Tabla 35 (barras en color sólido).

Aromaticidad y grado de alquilación

Los resultados obtenidos por ^1H NMR muestran el alto grado de alquilación de los constituyentes de las muestras, determinado por la alta abundancia de hidrógeno parafínico CH_3

y CH₂. Igualmente, los resultados obtenidos por FT-ICR demuestran que las fracciones obtenidas por destilación molecular corresponden a moléculas con un alto grado de alquilación ya que presentan un alto rango de número de carbono por serie homóloga para cada clase heteroatómica (ver Tabla 39). El amplio rango de número de carbonos del residuo está en conformidad con lo predicho por Boduszynski, “diversos componentes con pesos moleculares similares abarcan un amplio rango de masas e inversamente, un punto de ebullición angosto cubre un amplio rango de pesos moleculares”, en este caso el peso molecular es función del número de carbonos de la molécula.

El factor de aromaticidad y la relación C_{Ar}/C_{Par} indican que el residuo tiene mayor porcentaje de carbono aromático, similares tendencias fueron observadas por FT-ICR MS donde el número de anillos más anillos aromáticos medio (DBE_{medio}) aumenta a medida que aumenta el corte de destilación, especialmente, se observa una mayor aromaticidad en la fracción no destilable de todos los fondos de vacío (ver Figura 123). Así mismo, el rango de aromaticidad se extiende hacia valores de DBE mayores. Como se ha discutido previamente, el “DBE proporciona una medida directa de la aromaticidad de los componentes del petróleo” (A. G. Marshall & Rodgers, 2008).

Por otro lado, un cierto porcentaje de hidrógeno aromático unido a anillos monoaromáticos fue encontrado por NMR en todos los cortes de destilación de todas las muestras, como se observa en la Tabla 39, también un cierto porcentaje de estructuras con $DBE=4$, probablemente correspondientes a estructuras tipo benceno, fueron encontradas por APPI FT-ICR MS. Algunas especies no aromáticas ($DBE<3$) fueron detectadas por FT-ICR MS, como se observa en la Tabla 39, las especies no-polares y no aromáticas corresponden principalmente a la clase HC y S, y las especies polares no-aromáticas son principalmente especies con dos, tres o cuatro heteroátomos

de oxígeno. Todas las clases con al menos un heteroátomo de nitrógeno tienen alta aromaticidad (DBE>5), por lo cual estarán contenidos en PAHs.

Tabla 39

Resumen del rango de DBE y número de carbono de las fracciones obtenidas por destilación molecular

		APPI			ESI(+)			ESI(-)		
		DBE _{min} - DBE _{Max}	#C _{min} - #C _{Max}	Clases DBE*	DBE _{min} - DBE _{Max}	#C _{min} - #C _{Max}	Clases DBE*	DBE _{min} - DBE _{Max}	#C _{min} - #C _{Max}	Clases DBE*
VR-Pal	IBP-687	1-25	25-70	HC, S	3-24	24-69	OS	1-26.5	18-78	O2, O3
	687+	3-31	23-93	HC	4-40	32-84	--	2-39	17-78	O2, O4
	IBP-603	2-23	19-68	HC, S, S2	1-24	23-72	OS, OS2	5-25	17-65	--
VR-SFDO	603-645	3-24	23-72	HC, S	2-25	26-74	OS, OS2	5-24	24-67	--
	645-687	3-27	27-80	HC, S	6-28	32-85	--	8-30	26-78	--
	687+	3-28	21-89	HC	5-35.5	33-93	--	10-34	23-84	--
VR-TK	IBP-603	2-24	20-68	HC, S, S2	2-23	24-61	OS, OS2	2-24	21-59	O2, O2S
	603-645	2-25	25-72	HC, S	4-28	30-70	--	3-26	26-68	O2
	645-687	2-27	26-80	HC	4-33	32-78	--	2-22	30-80	O3
	687+	4-31	27-94	--	7-36	35-96	--	2-32	25-80	O2, O4

Nota: Estos valores corresponden a los resultados obtenidos por FT-ICR MS acoplado a la fuente de ionización APPI y ESI. Se destacan con (*) las clases no aromáticas con DBE<3.

En resumen, se encuentra que los resultados obtenidos por espectrometría de masas de ultra alta resolución son coherentes con las técnicas convencionales de análisis de muestras de fracciones de crudo pesado, es decir, análisis elemental, composición SARA, curvas de destilación

y NMR. No obstante, cabe resaltar que por FT-ICR MS es posible determinar la composición elemental de la muestra a nivel detallado, también conocido como *petroleome*. Así, a diferencia del análisis elemental, es posible determinar la composición por clases, por ejemplo, especies con diferentes composiciones heteroatómicas (N, N₂, NO₂, O₂, HC, S, S₂, etc.) y es posible estimar la aromaticidad y longitud de cadena por cada clase heteroatómica.

Los resultados mostrados hasta el momento entonces muestran en detalle la composición molecular y algunos parámetros estructurales pueden ser derivados de las propiedades (DBE y #C) de sus moléculas. Sin embargo, con los resultados obtenidos hasta el momento no es posible determinar si las estructuras son tipo isla o tipo archipiélago o una combinación de ellas, elemento que es de debate actual (Chacón-Patiño, Blanco-Tirado, et al., 2015; Jarrell et al., 2014; Ramírez & Morales, 2013) y que representa información valiosa para la industria ya que ambos tipos de moléculas pueden generar productos muy diferentes en procesos de refinación. Para determinar esto, en el siguiente capítulo se desarrollan los resultados obtenidos de experimentos disociativos MS/MS.

5.4 Conclusiones

En este capítulo se analizaron las fracciones de los fondos de vacío obtenidas por destilación molecular. Para esto fueron utilizadas técnicas analíticas convencionales, ¹³C NMR y espectrometría de masas de ultra alta resolución.

Se observa un incremento heteroatómico y de CCR a medida que la temperatura de ebullición incrementa, esto puede estar asociado con la concentración de la fracción de asfaltenos a medida que el corte de fraccionamiento es mayor. También se observa una mayor densidad de las

fracciones con mayor punto de ebullición. Los resultados ^{13}C NMR indican que esto se puede deber a que el carbono tipo aromático, posiblemente átomos de carbono puente entre diferentes anillos aromáticos, aumenta con la temperatura de ebullición acompañado de una disminución de los carbonos tipo CH_3 . Es decir, la fracción 687+ es más condensada que las fracciones destiladas a menor temperatura. Así mismo, el factor de aromaticidad obtenido por espectroscopía NMR indica que las fracciones DM de SFDO son más aromáticas que las fracciones del VR-TK.

Las curvas de destilación reales de las fracciones DM pudieron mostrar una diferencia significativa entre los dos fondos de vacío con mayor $^\circ\text{API}$ que no se pudo identificar sin fraccionamiento. Se observa que la fracción 687+ $^\circ\text{C}$ del VR- Pal tiene moléculas con una mayor temperatura de ebullición en comparación con las otras fracciones no destilables de SFDO y TK y se observó que tiene el menor rendimiento de destilación. Se puede definir un mejor punto de ebullición final de los VR gracias al fraccionamiento por destilación molecular. Se estima que el VR-Palagua tiene la más alta temperatura final de ebullición de unos 1020 $^\circ\text{C}$, seguido de SFDO con 950 $^\circ\text{C}$ y TK con 900 $^\circ\text{C}$.

Por otra parte, la espectrometría de masas FT-ICR muestra una buena correlación con lo esperado por los resultados de la analítica convencional. Por ejemplo, se observa que la distribución de aromaticidad y la longitud promedio de carbonos sustituyentes alquílicos laterales aumentan a medida que aumenta la temperatura de ebullición. Así mismo, la alta abundancia de azufre elemental en las fracciones VR-SFDO se puede relacionar con la alta cantidad de especies con contenido de heteroátomos que contienen azufre y la acidez de TK se ve reflejada en una amplia variedad de especies ácidas tipo $\text{O}_2[\text{H}]$. La fracción destilada de Palagua es la única que contiene la clase $\text{O}_2[\text{H}]$ con $\text{DBE} = 1$, que puede deberse a moléculas tipo alifáticas o con un anillo cíclico. Se observa sin embargo que todas las clases tienen una alta aromaticidad con

DBE>8, estas moléculas podrían ser tipo aromáticas o una combinación de anillos aromáticos y nafténicos.

La alta abundancia de porfirinas de vanadio permitieron la identificación de porfirinas tipo N₄OV[H]. Se estima mediante la relación de la suma de las intensidades de las porfirinas tipo DPEP y Etio, que el VR-SFDO proviene de un crudo más maduro, lo que explicaría igualmente la alta aromaticidad de sus componentes.

Colisiones de las muestras utilizando IRMPD (infrared multiphoton dissociation) podrán darnos una mayor información acerca de las posibles diferencias de la aromaticidad de los núcleos de los fondos de vacío y sus fracciones. Esto será tema del próximo capítulo.

Capítulo 6. Núcleos constituyentes de las fracciones polares de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular - Metodología IRMPD FT-ICR MS

Resumen

La espectrometría de masas de ultra-alta resolución FT-ICR MS permite la asignación de la composición molecular exacta de cientos de miles de picos en un solo espectro, esto gracias a su gran resolución y precisión de masas. No obstante, no es posible determinar la estructura molecular correspondiente a cada molécula asignada. Sin embargo, se puede determinar si la estructura es tipo isla o tipo archipiélago y, se puede obtener el conjunto de núcleos que componen el crudo. Para esto se aplican metodologías de disociación que rompen las cadenas alquílicas laterales y las que unen núcleos aromáticos preservando intactos los núcleos. En este capítulo, se evaluó la capacidad de disociación mediante la metodología de disociación por colisiones y disociación por láser infrarrojo IRMPD. Se determinó que IRMPD (infrared multiphoton dissociation) es el método de disociación que produce la mayor cantidad de fragmentos con una buena eficiencia de detección de fragmentos de bajo peso molecular. Con esto, fue aplicada la técnica IRMPD para elucidar el núcleo aromático que componen los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular. Los patrones de fragmentación mostraron una gran disminución especies heteroatómicos con respecto a los iones precursores, lo que indica una gran cantidad de átomos de S, N y O ubicados en cadenas laterales alquílicas. Al analizar el núcleo de los fondos de vacío se puede elucidar que sus estructuras pueden ser una combinación de estructuras tipo isla y tipo archipiélago. Sin embargo, el análisis de las fracciones de destilación molecular revela que los cortes con menor temperatura de ebullición son principalmente tipo isla

y una gran cantidad de estructuras tipo isla y archipiélago son encontrados en el corte de mayor temperatura. Por medio de esta técnica se puede estimar un máximo de estructuras aromáticas fusionadas en un solo núcleo, aunque este valor depende de la clase, en términos generales se puede decir que hasta siete anillos pueden encontrarse fusionados, por encima de esta aromaticidad las especies son probablemente archipiélagos contruidos a partir de los núcleos de menor aromaticidad.

6.1 Introducción

Con una resolución y precisión de masa suficientemente alta, es posible determinar la composición molecular exacta de cada componente del crudo ($C_cH_hN_nS_sO_o$). Sin embargo, incluso con ultra-alta resolución no es posible distinguir la estructura molecular correspondiente a cada fórmula molecular. Si se tiene en cuenta que a masas moleculares inferiores a 1000 Da es posible construir 10^{60} estructuras moleculares diferentes (A. G. Marshall & Hendrickson, 2008), se puede asumir que la caracterización de los componentes individuales de fracciones de crudo con alto punto de ebullición es imposible.

Actualmente, ninguna técnica analítica, incluyendo espectrometría de masas de ultra-alta resolución, permite distinguir isómeros estructurales. No obstante, algunos avances se han hecho para la separación isomérica con la implementación de la espectrometría de masas conocida con el nombre de “Ion Mobility”. Esta técnica analítica se basa en la separación de los iones basado en la sección eficaz de colisión de la nube de iones en fase gaseosa bajo la influencia de un campo eléctrico. Es decir, está técnica permite separar isómeros con la misma relación masa/carga de acuerdo con su forma y tamaño. Sin embargo, hasta el momento esta técnica ha sido aplicada solo

recientemente para el análisis de crudo y por lo tanto se encuentra en desarrollo (Fernandez-Lima et al., 2009; J. M. Santos et al., 2015).

Aunque la estructura molecular de los componentes de fracciones pesadas de crudo no está definida, se han desarrollado metodologías teóricas y experimentales que han permitido identificar algunas características estructurales (Borton et al., 2010; Chacón-Patiño, Blanco-Tirado, et al., 2015; Cho, Kim, & Kim, 2011b; D. Kim & Kim, 2015; Podgorski et al., 2013b; Rueda-Velásquez & Gray, 2014; L. Zhang et al., 2014b). Actualmente se ha determinado que las moléculas del crudo pueden tener estructuras formadas por un “núcleo” aromático con cadenas laterales (tipo “*isla*”) o puede tener múltiples núcleos aromáticos unidos mediante cadenas alquílicas (“*archipiélago*”). En la Figura 131 se muestran dos estructuras hipotéticas con la misma fórmula molecular pero diferentes estructuras moleculares, a la izquierda se representa una estructura con un único núcleo tipo isla y la de la derecha corresponde a una estructura archipiélago con dos núcleos aromáticos. Ambas moléculas pueden generar productos muy diferentes en procesos de refinación. Por lo que la información de los núcleos aromáticos brinda información muy útil para la industria.

Recientemente, han sido utilizadas metodologías de disociación acopladas a FT-ICR MS para elucidar la composición de núcleos aromáticos y/o nafténicos presentes en el crudo. Entre estas metodologías se encuentra la disociación inducida por colisiones (CID, por sus siglas en inglés) y disociación multifotónica con láser infrarrojo (IRMPD), ver Figura 132.(Cho et al., 2011b; Podgorski et al., 2013b) Se ha demostrado que este tipo de disociación rompe las cadenas alquílicas laterales tanto de compuestos con un solo núcleo como de compuestos multi-nucleares sin que se produzca el rompimiento de los núcleos aromáticos(Amundson et al., 2011).

En este tipo de experimentos, el cambio de la estructura química se monitorea por medio del cambio del número-Z (o la aromaticidad, ver Ecuación 6.1) entre los iones- precursores y sus respectivos fragmentos. Si la molécula tiene un solo núcleo aromático se observa únicamente un decrecimiento del peso molecular producto del menor grado de sustitución alquílica, conservando el mismo valor de Z o aromaticidad de los iones precursores.

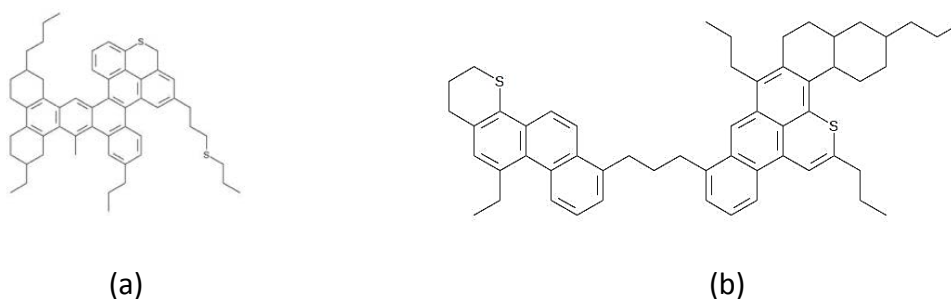


Figura 131. Estructuras hipotéticas con la misma fórmula molecular $C_{55}H_{62}S_2$ (a) isómero tipo isla y (b) isómero tipo archipiélago con dos núcleos.

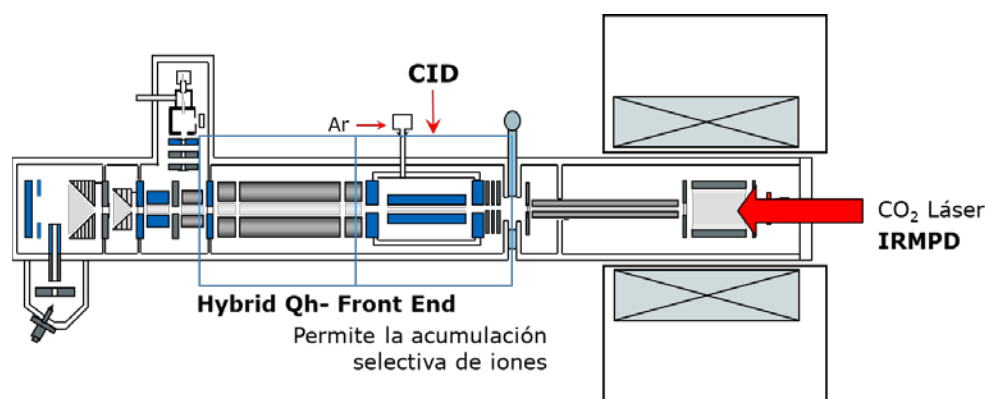


Figura 132. Esquema de un solarix FT-ICR MS con esquema de los mecanismos de disociación acoplados.

Si por el contrario la estructura es multi-nuclear, se observa un decrecimiento del peso molecular y un cambio en el número-Z. De manera que el valor absoluto Z de los fragmentos es menor que el observado en los iones precursores.(Qian et al., 2012)

$$Z = -2 \times (DBE - 1) + n \quad \text{Ecuación 62}$$

La disociación inducida por colisiones (CID) es actualmente la técnica más usada en experimentos de disociación. En esta metodología, los iones precursores son acumulados en un cuadrupolo y son enviados a la celda de colisiones donde los iones precursores colisionan con un gas neutro aumentando así su energía interna e induciendo la fragmentación molecular. La energía del proceso es controlada por la energía de colisión del laboratorio (E_{lab}), la masa de los iones precursores (E_{ion}) y la masa de la molécula neutra, en la mayoría de los casos Argón (M_{Ar}). La energía de colisión es determinada por la energía del centro de masas como se muestra en la siguiente ecuación:

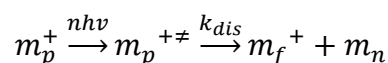
$$E_{CM} = M_{Ar} / (M_{Ar} + M_{ion}) \times E_{lab} \quad \text{Ecuación 63}$$

Durante un experimento CID no pueden ser modificadas las condiciones de atrapamiento y transferencia de los iones, tales como el tiempo de vuelo, sin afectar la eficiencia de acumulación de los iones precursores. Debido a esto, CID tiene una intrínseca baja eficiencia de detección de iones de menor peso molecular. Es decir, los fragmentos de bajo peso molecular no son detectados incluso si ellos son formados fácilmente (Sleno & Volmer, 2004).

Por otro lado, en IRMPD los iones son excitados y subsecuentemente fragmentados por la absorción de múltiples fotones. En este tipo de experimentos los iones pueden ser acumulados o no en el cuadrupolo y enviados directamente a la celda ICR donde son activados por un láser de longitud de onda continua CO₂ de baja energía, normalmente (<100 W), por un cierto tiempo de irradiación, seguido por la detección de los iones fragmentados durante el proceso. Debido a la forma en que son generados los fragmentos en los experimentos IRMPD, los iones se pueden detectar con una menor discriminación de masas. Adicionalmente, el mecanismo de

fotodisociación es principalmente no-selectivo, de manera que la mayoría de los iones atrapados en la celda son excitados y sus productos secundarios pueden ser detectados.

La fotodisociación puede llevarse a cabo por el siguiente mecanismo:



Donde n es el número de fotones absorbidos, $h\nu$ es la energía de los fotones y k_{dis} es la constante de velocidad de la disociación.

En este capítulo se evalúa la metodología de colisiones IRMPD acoplada a APPI FT-ICR MS como técnica analítica en la determinación de tamaño de los núcleos constituyentes de los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular. Se escoge la fuente APPI ya que ha mostrado ser altamente eficiente en la ionización de un amplio rango de componentes (Gaspar, Zellermann, Lababidi, Reece, & Schrader, 2012; Katarina et al., 2016).

6.2 Metodología experimental

6.2.1 Preparación de muestras

En este capítulo se analizan los fondos de vacío Palagua, Teca y San Fernando y sus respectivas fracciones obtenidas por destilación molecular. Las propiedades de estas muestras fueron discutidas en los capítulos previos. Las muestras fueron disueltas a 0.03 mg/mL en tolueno de alta pureza (Fisher Scientific). No fueron añadidos dopantes o aditivos a las muestras.

6.2.2 CID FT-ICR MS

Con el objetivo de determinar la metodología de disociación que produce el rompimiento más efectivo de las moléculas constituyentes de las fracciones analizadas en este trabajo, se llevan a cabo estudios comparativos entre el mecanismo de disociación CID y IRMPD que pueden ser llevados a cabo en el equipo solariX 12T FT-ICR de la Universidad de Warwick.

Como se pudo ver en capítulos anteriores, la fuente de ionización APPI produce cationes radicales y especies protonadas. Los cationes radicales son altamente reactivos e inestables debido a que tienen un electrón impar (Hanold, Fischer, Cormia, Miller, & Syage, 2004). Por lo tanto, es de esperarse que la fragmentación de las especies protonadas sea menos eficiente. Debido a esto, la fuente de ionización nESI(+) es utilizada para evaluar la eficiencia de obtención de fragmentos. Para esto, se llevaron a cabo experimentos CID a energías de colisión de laboratorio de 30, 40, 50, 60 y 80 eV. Por otro lado, los experimentos IRMPD se llevaron a cabo usando un láser infrarrojo CO₂ con 52.5 W de potencia por un período de 1.5 s directamente a los iones atrapados en la celda. Estos experimentos se realizaron para la muestra 645-687 del VR-TK utilizando una fuente nESI en modo de iones positivo. La muestra fue disuelta a 0.05 mg/mL en una mezcla 50/50 de tolueno/2-propanol, y fue dopada con 1% V de ácido fórmico para promover la ionización.

6.2.3 IRMPD FT-ICR MS/MS

Los espectros MS/MS fueron adquiridos usando un equipo de 12 T Bruker solariX FT-ICR MS (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) acoplado con una fuente APPI. La fuente APPI fue escogida debido a que es la fuente de iones que ioniza el mayor rango de componentes, por un lado ioniza de manera eficiente los PAHs, los que corresponden a los componentes en mayor abundancia en este tipo de muestras, y adicionalmente ioniza componentes poliaromáticos con

heteroátomos de nitrógeno, azufre y oxígeno (Katarina et al., 2016). La disociación IRMPD se llevó a cabo usando un láser continuo de 75W, CO₂ con una longitud de onda de 10.6 μm (Synrad Inc., Mukilteo, WA, USA) ajustado al 70% de su máxima potencia láser. En los experimentos IRMPD, los iones precursores son selectivamente aislados por tiempos de acumulación largos en un rango de masas, $\Delta m = 30$ Da centrado en la intensidad máxima del espectro de masas. Una vez en la celda, los iones son fraccionados tras la absorción de múltiples fotones infrarrojos que son impartidos en un período de 0.500 s. El espectro final corresponde a los iones precursores y sus fragmentos. Estos espectros fueron adquiridos con 8M puntos del dominio temporal, en un rango de masas de 90 – 2000 Da y fueron calibrados usando una serie homóloga CH[H] con DBE 11.5.

Debido a que el rango de masas de los fragmentos es mucho más bajo que el de sus iones precursores, fue necesario ajustar algunos parámetros experimentales de manera que se detectara la mayor cantidad de fragmentos de bajo peso molecular, entre estos, el incremento de los voltajes de atrapamiento en la celda ICR. Sin embargo, al cambiar estos parámetros se pierde resolución de los iones precursores por lo que no pueden ser asignados adecuadamente. Así, se adquirió de manera individual el espectro de los iones-precursores y el espectro obtenido bajo la acción del láser infrarrojo. En los espectros IRMPD los iones son acumulados por un periodo de 0.4s, enviados a la celda en un tiempo de vuelo de 0.8 s y atrapados en la celda por voltajes de 0.6 y 0.7 en la placa de atrapamiento frontal y trasera respectivamente. Un resumen de los principales parámetros de adquisición se encuentran reportados en la Tabla 40.

Por otro lado, los iones precursores son selectivamente acumulados por un periodo de 0.5 s para las fracciones livianas y 1.5-2.0 s para las fracciones pesadas. Una vez acumulados, son enviados a la celda ICR en un tiempo de vuelo de 0.7 s sin inducir fragmentación en la celda de colisiones. Los voltajes de atrapamiento de los iones precursores son 0.320 y 0.400 V.

Tabla 40

Parámetros de adquisición de los espectros APPI FT-ICR MS de los iones precursores y los fragmentos

Parámetro experimental	Iones precursores	Fragmentos
Ancho de masa detectado	30 Da	100-3000 Da
Tiempo de acumulación de iones	0.4 - 3 s	0.4 – 3 s
Tamaño de datos	4-8Mword	8Mword
Placa frontal de atrapamiento	0.4 V	0.7 V
Placa trasera de atrapamiento	0.4 V	0.8 V
Potencial de excitación	17-20 %	14%

Nota: El rango de valores del tiempo de acumulación dependen de la muestra ionizada, tiempos bajos para destilados y periodos de adquisición más largos para los residuos.

El ancho de ventada de los iones-precursores fue de 30 Da centrado en la zona de mayor intensidad de cada espectro. Es decir, los iones precursores de los fondos de vacío son adquiridos en aproximadamente la misma ventana ya que su masa molecular media por APPI fue la misma (ver Capítulo 4). Sin embargo, la región de adquisición de los iones- precursores de las fracciones DM fue movido hacia regiones de mayor m/z a medida que fueron analizadas las fracciones con mayor punto de ebullición ya que, como se mostró en el capítulo anterior, la masa molecular media aumenta entre los cortes DM.

6.2.4 Análisis de datos

Los espectros fueron calibrados usando el software Data Análisis versión 4.0 (Bruker Daltonic GmbH) y procesados posteriormente en Composer versión 1.5.3 (Sierra Analytics, Inc). Los iones fueron asignados con un error de 0.5 ppm y con heteroátomos N, O y S en un rango de 0-4.

Como se discutió en el capítulo uno. Los crudos presentan patrones característicos en el espectro conocido como series homólogas, correspondientes a picos que se diferencian entre sí

por la masa correspondiente a CH_2 y a H_2 . La serie comúnmente utilizada para la calibración de crudos corresponde a una serie que incrementa en CH_2 , es decir, una serie caracterizada por tener el mismo DBE. Sin embargo, se observó que debido a que el ancho de ventana m/z es angosto, muy pocos picos pueden ser usados para la calibración de los iones precursores utilizando una serie homóloga CH_2 . Debido a esto, los espectros correspondientes a los iones precursores fueron calibrados usando una serie H_2 , es decir, una serie homóloga que contiene el mismo número de carbonos en una misma clase CH con un incremento de dos hidrógenos entre puntos sucesivos de la serie. Por ejemplo, los fondos de vacío fueron calibrados con una serie homóloga $\text{C}_{51}\text{H}_{74}$, $\text{C}_{51}\text{H}_{76}$, $\text{C}_{51}\text{H}_{78}$ etc., logrando una desviación estándar en la calibración menor a 0.02 ppm. Para corroborar la correcta asignación, se hace una comparación entre la distribución de señales de los espectros de los iones precursores con los espectros APPI obtenidos en el capítulo 4 y 5. En la Figura 133, se puede ver que fue lograda una calibración adecuada de los espectros.

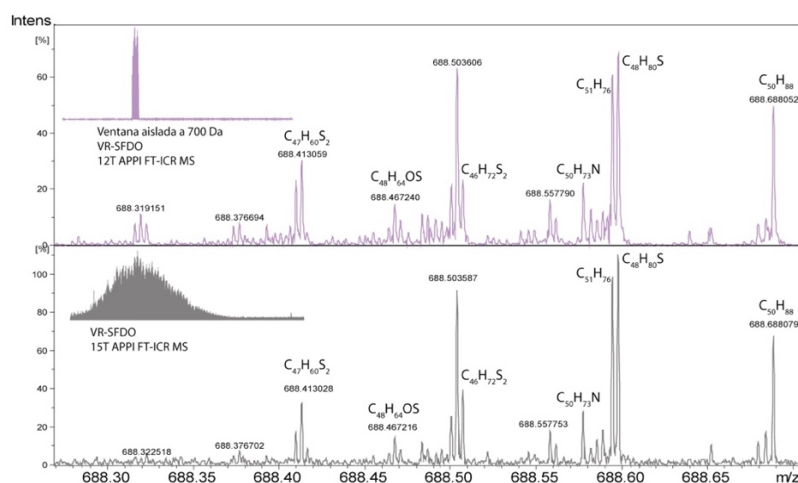


Figura 133. Ampliación de los espectros de masas APPI FT-ICR MS del VR-SFDO para arriba- Espectro de los iones precursores y abajo- Espectro de masas en modo de adquisición estándar.

6.3 Análisis y discusión

6.3.1 Comparación CID y IRMPD

En la Figura 134, se muestran los espectros de masa CID FT-ICR obtenidos con la fuente de ionización nESI(+) de la fracción 645-687 del VR-TK. En estos experimentos, no se llevó a cabo acumulación selectiva de iones previa a las colisiones. Como se puede ver en la Figura 134, no se evidencia un mayor corrimiento en la distribución hacia masas bajas para los experimentos con energías de hasta 50.6 Kcal/mol. Por encima de este valor, es evidente el corrimiento del espectro hacia valores m/z menores indicando así una fragmentación extensiva de la muestra.

La distribución de clases de los espectros obtenidos por CID es mostrada en la Figura 135. Como se puede observar en esta gráfica, solo las clases $N_2S[H]$, $N_4[H]$, $NO_2[H]$ y $NS_2[H]$ fueron completamente fragmentadas a todas las energías de colisiones utilizadas. Las otras clases mostraron poca fragmentación (a excepción de la clase $N[H]$) en términos de la diferencia de intensidad relativa observada entre los fragmentos y la fracción 645-687 del VR-TK obtenido sin colisiones. Se observa además que la abundancia relativa de las clases protonadas disminuye a medida que la energía de colisión aumenta.

En la Figura 135, se muestra además un comportamiento muy peculiar. Se observa la presencia de especies electrónicas-impares (radicales) generadas a partir de moléculas precursores protonados. Esto se observa a energías superiores a 63.3 Kcal/mol (clases N , N_2 , NO , NS , O_3S y O_3). La abundancia relativa de estas especies aumenta a medida que es incrementada la energía de colisión.

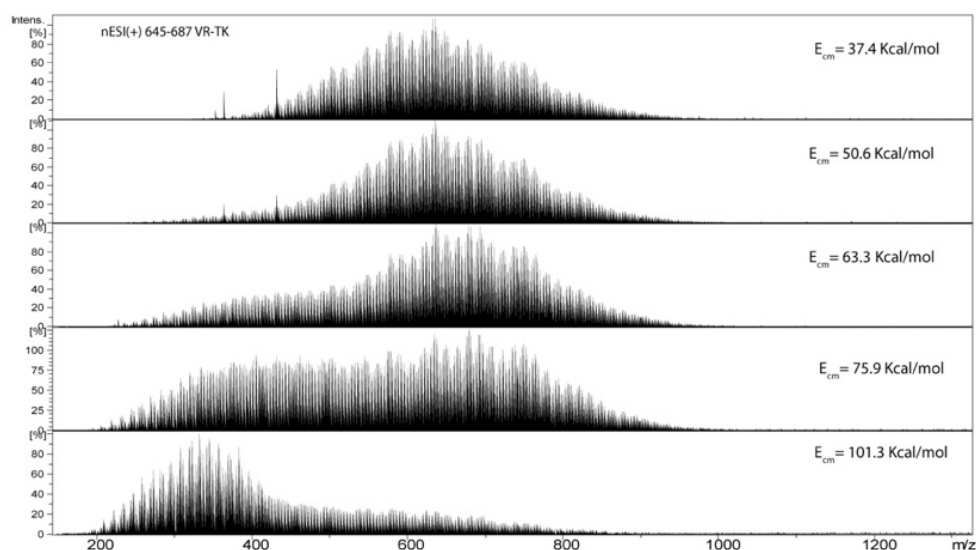


Figura 134. Espectro nESI(+) de 645-687 del VR-TK obtenido usando energías de colisión E_{lab} : 30-80 eV.

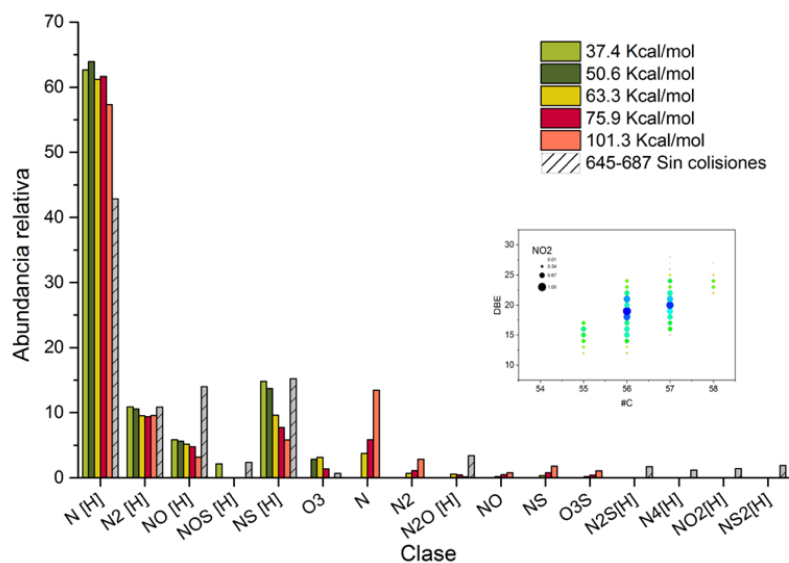


Figura 135. Distribución de clases de los espectros obtenidos por CID FT-ICR MS utilizando la fuente de ionización nESI(+) para la fracción 645-687 del VR-TK.

En los experimentos CID se introduce gas inerte (argón) en la celda de colisiones de manera que la disociación se lleva a cabo debido a múltiples colisiones con el gas. En los equipos FT-ICR la excitación en resonancia de los iones se logra al aplicar una corriente alterna de alta amplitud aplicada durante unos pocos microsegundos. Este procedimiento excita rápidamente el ion

precursor y, en consecuencia, múltiples colisiones se llevan a cabo depositando gran cantidad de energía en el ion. Se sabe que el incremento de las colisiones en la celda favorece la disociación de iones moleculares de masa más alta y de iones que son particularmente estables. Sin embargo, si los iones absorben demasiada energía secuencialmente debido al gran número de colisiones que se pueden llevar a cabo en tiempos cada vez más cortos, estos absorben más y más energía antes de su fragmentación por lo que se favorecen re-arreglos de baja energía (Gauthier, Trautman, & Jacobson, 1991). Esto puede explicar el reordenamiento que lleva a la consecuente formación de cationes radicales. Este comportamiento fue observado por diferentes autores y se ha demostrado que, en general, ocurre en moléculas con un anillo aromático o a estructuras grandes conjugadas (Bianco, Agerbirk, Losito, & Cataldi, 2014; Chen et al., 2008; Fornal, 2013; Wei & O'Connor, 2015; Williams, Nibbering, Green, Patel, & Scrivens, 2006). Sin embargo, más estudios teóricos y experimentales son necesarios para entender mejor este fenómeno.

Como se observa en la distribución de DBE vs número de carbonos (ver Figura 136), hay una mayor cantidad de fragmentos asignados a las clases N y N[H] a medida que aumenta el voltaje de colisión. En la clase radical N se observa una doble distribución correspondientes a fragmentos con cadena lateral corta y otra con cadenas más largas (moléculas con mayor cantidad de carbono y por tanto más pesadas). Como se puede ver en la Ecuación 6.2, la energía E_{CM} decrece en función de la masa del ion precursor ($1/M_{ion}$), esto implica que los iones precursores más grandes requieren de mayor energía interna para llevar a cabo fragmentaciones. Entonces, es posible que estos iones absorbieran la energía necesaria para llevar a cabo re-arreglos internos que lleven a la formación de cationes radicales sin llevar a cabo fragmentación.

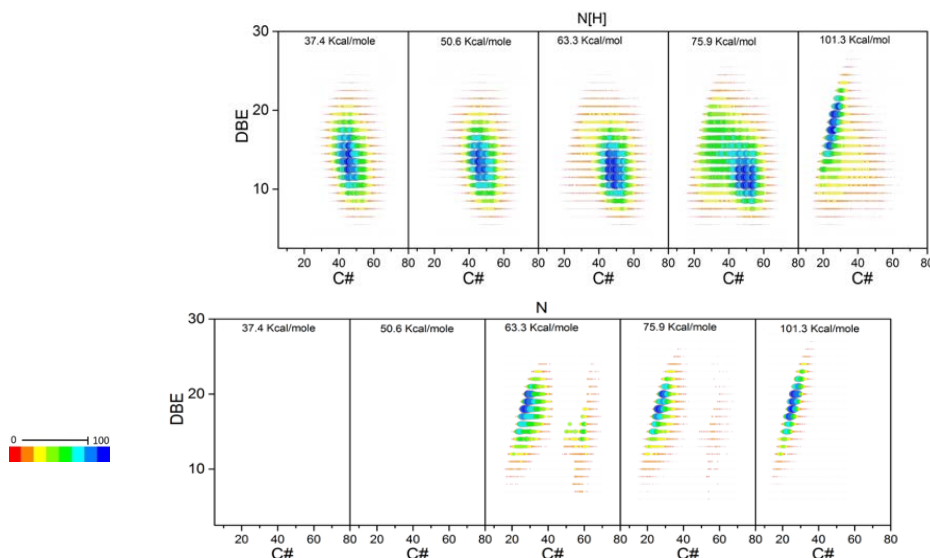


Figura 136. DBE vs. Numero de carbonos de la clase N (radical) y N[H] a las diferentes energías de colisión para la muestra 645-687 de TK obtenida por nESI(+).

En la Figura 137, se muestra un espectro comparativo de los espectros obtenidos cuando son aplicados los mecanismos de disociación CID y IRMPD sobre la muestra 645-687 VR-TK cuando los iones padres son selectivamente acumulados por 0.4 s previo a los procesos de disociación. Como se puede ver en esta gráfica, es posible una fragmentación más extensiva utilizando IRMPD y es lograda la detección de iones de más bajo peso molecular. Esto demuestra que esta técnica es la más apropiada para determinar el núcleo estructural que conforma los componentes de estas muestras.

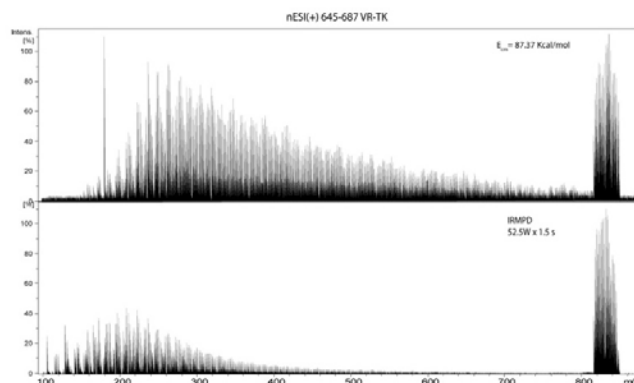


Figura 137. Espectros de la fracción 645-687 del VR-TK obtenidos con iones precursores centrados en 830 Da con un ancho de 30 Da -arriba con CID a 70 eV(energía del laboratorio) y -abajo obtenido con IRMPD.

Como se puede ver en la distribución de clases de la Figura 137, fragmentos radicales son obtenidos de moléculas precursoras protonados en ambos mecanismos de disociación. La abundancia relativa de estos iones es mayor con el del mecanismo de fotodisociación infrarroja (ver Figura 138).

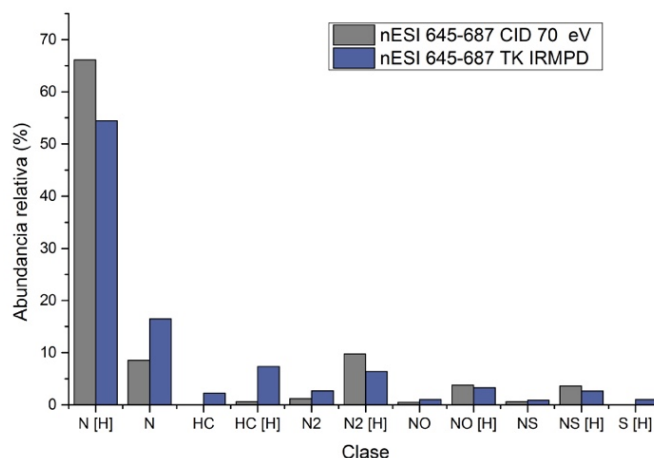


Figura 138. Distribución de clases de los espectros nESI(+) de la muestra 645-687 TK bajo dos mecanismos diferentes de disociación.

6.3.2 IRMPD APPI FT-ICR MS Fondos de vacío

Discusión preliminar: ventanas de acumulación selectiva de iones

En la Figura 139, se encuentra un espectro IRMPD típico encontrado para los fondos de vacío y sus correspondientes iones precursores. Los iones utilizados para la generación de fragmentos se encuentran ubicados en el máximo de la distribución de masas APPI FT-ICR MS de cada fondo de vacío. Como se observa en la Figura 140, los fragmentos se encuentran ubicados en una región de masas mucho más baja indicando así la alta efectividad del fraccionamiento utilizando IRMPD. También se puede ver una pérdida de precisión de las masas en la región correspondiente a los iones precursores tal, que no es posible obtener una fórmula molecular única para los picos

observados en esta región. Debido a esto, se adquiere un espectro individual que incluye solo los iones precursores selectivamente acumulados en el rango de masas que será disociado por IRMPD.

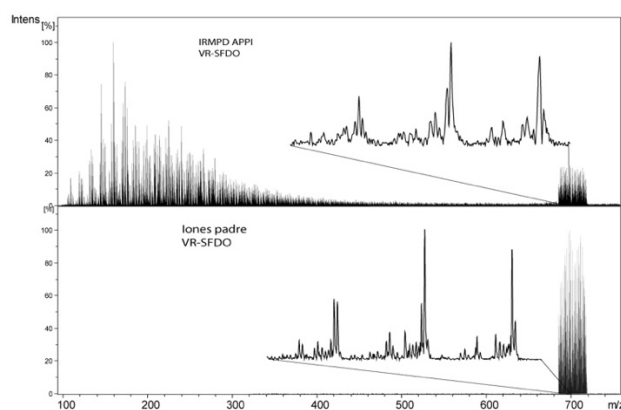


Figura 139. Espectro IRMPD APPI-FT-ICR MS del VR-SFDO (a) y el espectro de sus iones precursores.

Como se discutió en el Capítulo 3, la cantidad de señales observadas en el espectro de los iones acumulados selectivamente en un rango estrecho de masas es considerablemente mayor que la observada en los espectros obtenidos en un rango de masas amplio (ver Figura 133 y Figura 139). En la Figura 140, se ilustra en mayor detalle la comparación de señales entre los espectros obtenidos en un modo de acumulación selectiva y uno donde se adquiere el ancho espectral completo. Un total de 128 picos diferentes son observados en el espectro de los iones precursores frente a solo 28 picos en el espectro de masas durante una adquisición normal. Se observa además en la Figura 140, una gran variedad de especies heteroatómicas y especies con una alta deficiencia de hidrógenos que no fueron detectadas en un ancho de ventana amplio. Mostrando así, el alto grado de aromaticidad de los componentes constituyentes de los fondos de vacío.

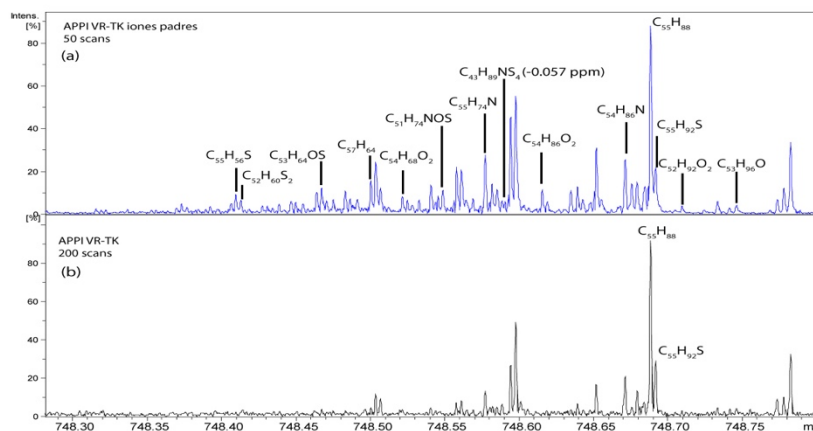


Figura 140. Ampliación de los espectros de masas APPI FT-ICR MS del VR-TK cuando los iones precursores fueron: (a) aislados y acumulados durante 0.5 s (b) modo de adquisición estándar.

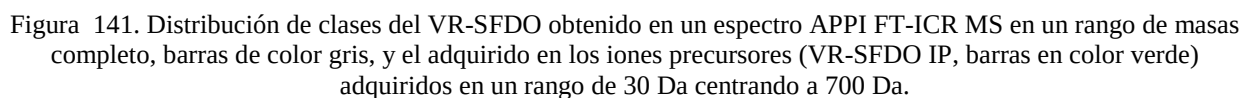
Como se mostró en el Capítulo 1 y 3, se sabe que el rango dinámico finito de los detectores de un MS limita la observación de solo los iones más intensos. Se puede aumentar el rango dinámico si se incrementa el número de iones en la celda. Sin embargo, se mostró en el Capítulo 3 que una alta cantidad de acumulación de iones (superior a 0.200 s para los fondos de vacío) desmejora considerablemente la precisión de los picos y son generados espectros de masas discontinuos. Esto sugiere que, en efecto, hay efectos de espacio-carga debido a la alta densidad de nubes cargadas en la celda, produciendo coalescencia de picos o incluso ausencia total de señal. Como se puede observar en las gráficas anteriores, una enorme cantidad de iones están presentes en la celda, incluso si ellos no son detectados.

El efecto de supresión de iones de baja intensidad en un ICR, debido a una enorme cantidad de iones diferentes, ya ha sido demostrada anteriormente (Belov, Anderson, & Smith, 2002; Bruce, Anderson, Udseth, & Smith, 1998). Las diferentes maneras de resolver este problema, incluyen el desarrollo de analizadores con campo magnéticos más grandes, el uso de diferentes algoritmos de fase (Chang S. Hsu, Hendrickson, et al., 2011; Qi et al., 2012; Qi, Thompson, Van Orden, & O'Connor, 2011) y una forma de onda de excitación para un mejor rango dinámico. Gaspar et. al

en 2012, sugirió el uso de la adquisición de múltiples ventanas de espectros que se superpongan entre sí, y generar un espectro único a partir de estas múltiples ventanas para el análisis de crudo pesado. (Gaspar & Schrader, 2012b; A. G. Marshall et al., 1998; Mullins et al., 2013) Este método conocido como conmutación espectral (“spectral stitching o heterodyne-mode”) ha sido aplicado recientemente en el trabajo de Gaspar y fue brevemente discutido en actas de la Asociación Americana de Espectrometría de masas ASMS en 2002 y 2005 (Ryan P Rodgers, Hughey, Marshall, Paul, & Drive, 2002; Zabrouskov & Senko, 2005).

Esta metodología es normalmente aplicada en equipos de baja capacidad de resolución para mejorar la calidad de espectros de crudo (Fu et al., 2006; Vetere & Schrader, 2015). Aplicada en un FT-ICR MS, permite la adquisición de espectros con resolución de unos pocos millones, si se escoge una ventana muy angosta de masa y el espectro es adquirido en condiciones de muy alta resolución (Barrow et al., 2004). También se pueden encontrar algunos estudios realizados en el área de proteómica y metabolómica donde se logra incrementar de manera considerable la relación señal/ruido, disminuyen efectos de espacio-carga y se mejora el rango dinámico de manera que una mayor cantidad de metabolitos son detectados (Southam, Payne, Cooper, Arvanitis, & Viant, 2007; Venable, Dong, Wohlschlegel, Dillin, & Yates, 2004). No obstante, es necesario profundizar al respecto de este tipo de metodologías en el estudio de crudos pesados o sus fracciones en futuros proyectos.

La nueva variedad de señales resulta en una muy variada cantidad de clases heteroatómica en los fondos de vacío (ver Figura 141 y Figura 142). Mostrando así, el mayor rango dinámico logrado con el método de acumulación selectiva de iones.



IRMPD FT-ICR MS

Como se mencionó en la introducción, la disociación de los iones precursores lleva a la obtención de clases ($C_cH_hN_nO_oS_s$) cuyas series homólogas tienen una menor cantidad de carbonos sustituyentes alquílicos laterales. Logrando una menor longitud de cadenas alquílicas de las estructuras tipo isla y el rompimiento de las cadenas que unen los diferentes núcleos

poliaromáticos en una estructura tipo archipiélago sin el rompimiento de anillos aromáticos. Es decir, tras un proceso disociativo, las moléculas detectadas corresponden al conjunto de núcleos aromáticos que constituían los iones precursores. Estos núcleos pueden corresponder a un conjunto de anillos aromáticos que pueden contener o no anillos cíclicos fusionados a un núcleo aromático y que pueden contener a su vez heteroátomos.

La distribución de clases antes y después de la disociación de los fondos de vacío es mostrada en la Figura 142. Los fragmentos de los fondos de vacío están constituidos principalmente por hidrocarburos (clase HC), clases con un heteroátomo de N, S y O. Los núcleos obtenidos tras la disociación contienen, en menor abundancia relativa, compuestos con hasta dos heteroátomos NS[H], OS[H] y S₂[H]. La ausencia de una mayor cantidad de heteroátomos nucleares indica que en las estructuras más complejas, por ejemplo: N₂O[H], S₃[H], O₂S₂[H], etc., algunos heteroátomos deben encontrarse en cadenas alquílicas laterales unidas a núcleos poliaromáticos (con o sin heteroátomos) o cadenas laterales que unen diferentes islas aromáticas.

Debido a la gran cantidad de moléculas precursoras, encontradas en ventanas tan agostas como 1 Da, los mecanismos de disociación de estas moléculas y sus respectivos fragmentos no pueden ser determinados. De manera que la clase HC encontrada en los espectros IRMPD puede deberse a fragmentos de hidrocarburos presentes en los iones precursores o se pueden deber a fragmentos de estructuras que contenían uno, dos o más heteroátomos, ubicados en cadenas laterales y que fueron perdidos tras los procesos disociativos. También se pueden llevar a cabo re-arreglos estructurales en las moléculas tras la absorción de múltiples fotones. En consecuencia, la construcción de la molécula final no es posible sin algoritmos de reconstrucción. No obstante, la información del tipo de núcleos constituyentes y el tamaño máximo de los mismos es de vital

información para desarrollar algoritmos de reconstrucción capaces de generar un conjunto más preciso de las estructuras moleculares representativas de los crudos y sus fracciones.

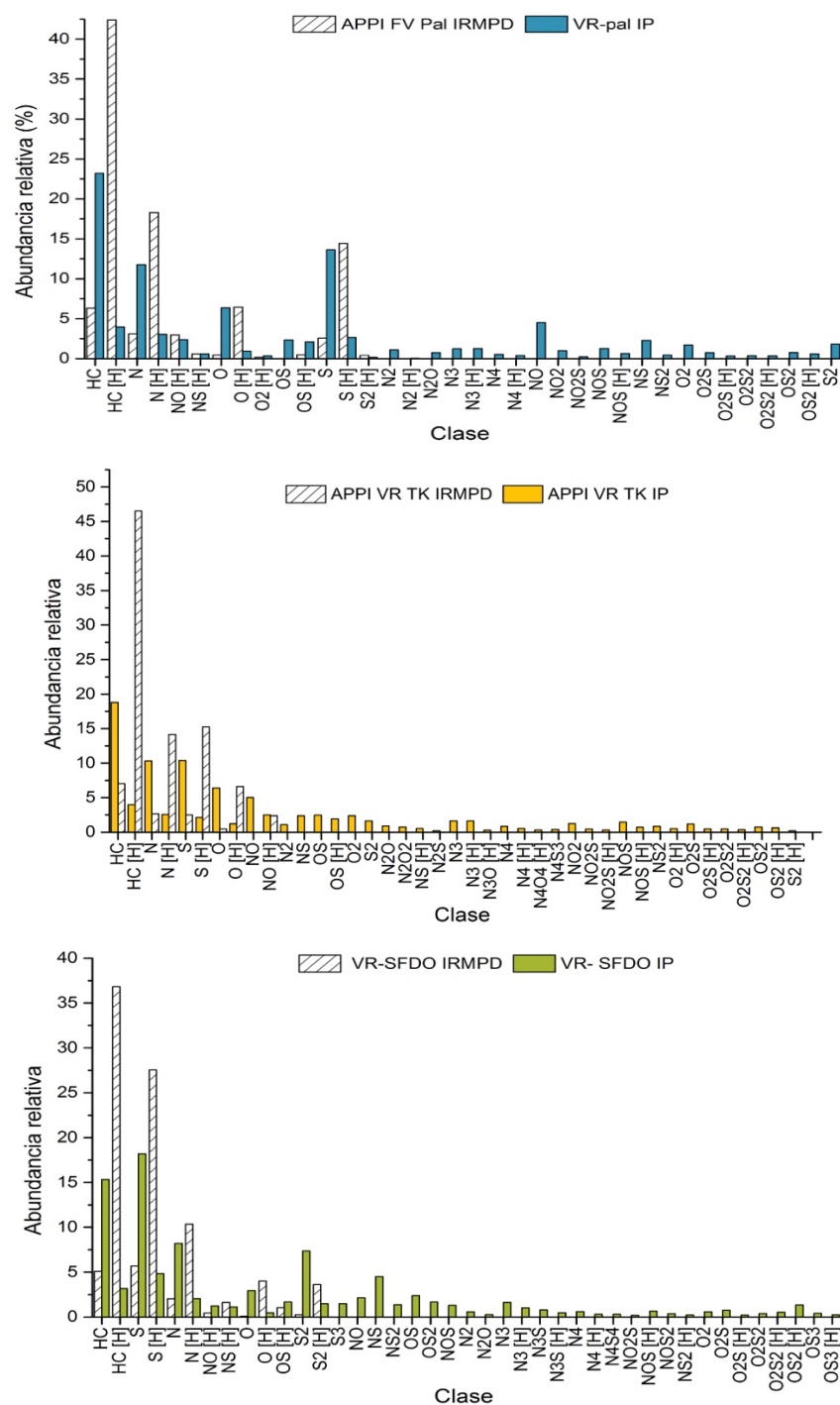


Figura 142. Distribución de clases de los fondos de vacío antes y después de los experimentos de disociación IRMPD APPI FT-ICRMS. Iones Precusores (IP).

En términos experimentales, la técnica FT-ICR MS dos-dimensional (2D FT-ICR MS) es de las pocas que permite la correlación de los datos de fragmentación de todos los iones en una muestra y sus respectivos fragmentos. Para esto, los radios ciclotrónicos de los fragmentos y sus iones precursores son modulados. Esta técnica fue desarrollada en 1980, pero para ese entonces se vio limitada por la capacidad de computación debido a la alta complejidad de estos espectros. Actualmente esta técnica ha mostrado un gran potencial en el análisis e identificación de los fragmentos en pequeñas proteínas individuales (Floris et al., 2016), pero su capacidad está todavía muy limitada desde el punto de vista computacional y de análisis para la aplicación a un conjunto de moléculas más complejas.

Para analizar en más detalle los fragmentos moleculares obtenidos después del fraccionamiento por IRMPD, se analizan las gráficas de DBE vs. número de carbonos como se muestra a continuación.

En la Figura 143, se observa que tras el proceso de disociación IRMPD, las cadenas alquílicas son más cortas, lo que demuestra que se lleva a cabo un fraccionamiento extensivo de esta clase. Igualmente se observa que la aromaticidad de los fragmentos es menor a la de los iones precursores. Esto indica la presencia de estructuras tipo archipiélago que pueden ser construidas a partir de núcleos de menor aromaticidad. Sin embargo, parte de los fragmentos preservan la misma aromaticidad de sus iones precursores y fueron únicamente desalquiladas tras el proceso de disociación. Esto indica que los fondos de vacío también tienen estructuras tipo isla entre sus constituyentes.

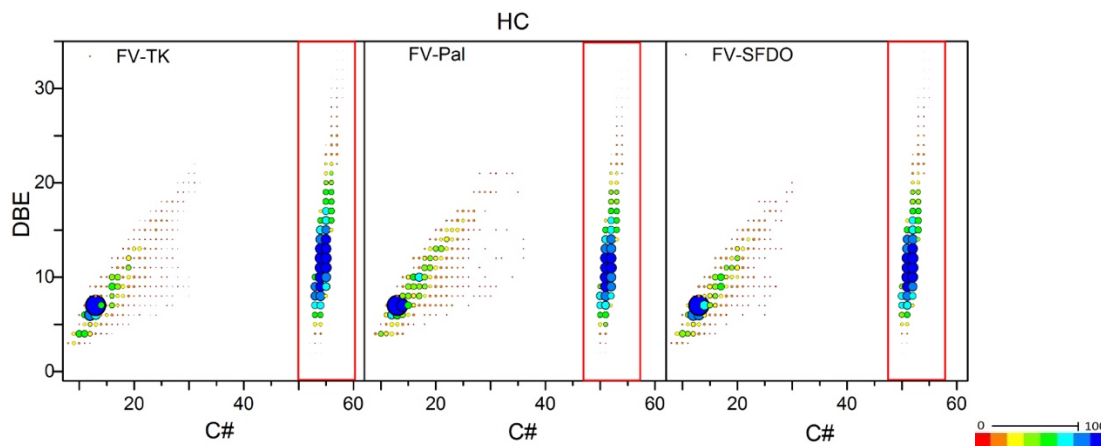


Figura 143. Distribución del número de carbonos y DBE para la clase HC de todos los fondos obtenidos antes y después de IRMPD.

Al hacer una gráfica de la abundancia relativa máxima para cada número Z de la clase HC, se puede detallar la mayor abundancia relativa de ciertas moléculas con DBE = 4, 7 y 10. Una manera posible de construir los núcleos constituyentes de los fondos de vacío puede ser a partir de un anillo bencénico (DBE 4). La adición de uno y dos anillos aromáticos funcionados al benceno produciría un naftaleno (DBE 7) y una molécula tipo antraceno (DBE 7), la adición secuencial de anillos aromáticos generaría estructuras con DBE 10, 13, 16, etc.

Estructuras con, por ejemplo: DBE 5 y 6 (ver Figura 144), son también encontradas con menor intensidad relativa. Se sabe que el aumento en un DBE implica que un anillo o un doble enlace debe ser añadido a la molécula. Debido a que la molécula de benceno, con DBE 4, se encuentra totalmente insaturada, las opciones son, la adición de un anillo cicloalcano o un carbono olefínico. No obstante, la presencia de carbono olefínico (alqueno) es poco probable en crudos. Esto indica que un compuesto HC con DBE 5 puede corresponder a un benceno fusionado con un anillo cíclico (en el caso de estos fondos $C_{10}H_{12}$) que puede corresponder a una tetralina. La siguiente adición de 1 DBE para obtener el compuesto con DBE 6 puede corresponder a un anillo de benceno fusionado con un anillo parcialmente saturado. De igual manera, los siguientes compuestos son contruidos por la adición secuencial de anillos aromáticos, nafténicos o cicloalquenos. Se puede

concluir que los núcleos que componen los hidrocarburos en la clase HC pueden tener un máximo de 5 anillos aromáticos fusionados.

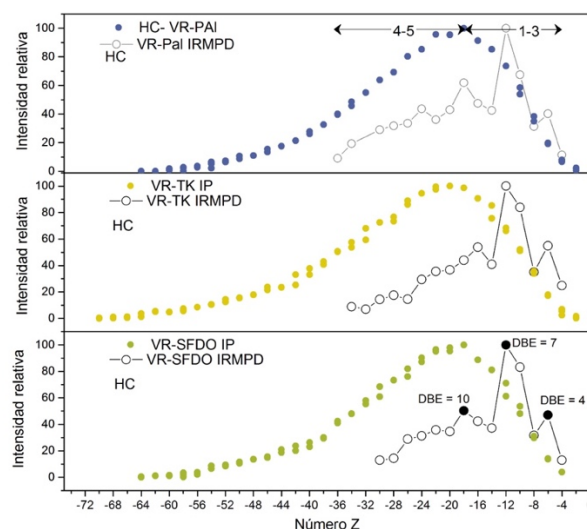


Figura 144. Distribución del número Z antes y después de la disociación IRMPD para la clase HC. En la parte superior se describe la cantidad de anillos aromáticos que se podrían encontrar de acuerdo al valor del número Z.

Se puede también calcular el límite planar de los núcleos de la clase HC fragmentada. El límite planar está definido como la línea que conecta el DBE máximo observado con un determinado número de carbonos, y es útil en la interpretación del grado de condensación de las estructuras aromáticas (Chang S. Hsu, Lobodin, Rodgers, McKenna, & Marshall, 2011). Por ejemplo, si a una estructura tipo pireno como la mostrada en la Figura 145, se agrega secuencialmente un benceno de manera no lineal, se obtiene el máximo límite planar definido para la serie de hidrocarburos, que corresponde a una pendiente de 0.900. Si el anillo bencénico es agregado de manera lineal, se obtiene un pendiente de 0.750 y la adición de anillos cíclicos de manera lineal a un pireno resulta en un límite planar de 0.250. En términos generales, se puede decir que una línea planar de ~ 0.25 corresponde a la adición de compuestos saturados cíclicos, ~ 0.75 para compuestos aromáticos catacondensados y ~ 0.90 para estructuras aromáticas pericondensadas. Este concepto ha sido útil

en la interpretación estructural de los resultados obtenidos por espectrometría de masas de ultra alta resolución(Chacón-Patiño, Blanco-tirado, Orrego-ruiz, Gómez-Escudero, & Combariza, 2015; Cho et al., 2015; Cho, Kim, & Kim, 2011a; Purcell et al., 2010).

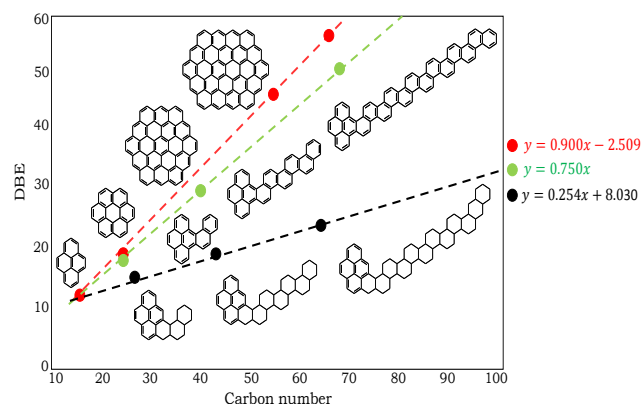


Figura 145. Límite planar definido para diferentes estructuras aromáticas de hidrocarburos.

Como se observa en la Tabla 41, la pendiente de la línea planar de los hidrocarburos de los fondos de vacío muestra que las estructuras de la clase HC son altamente pericondensadas. En todos los casos, una pendiente cercana a 0.9 indica la adición no lineal de anillos de benceno. Adicionalmente, estructuras menos pericondensadas fueron encontradas para el VR-Pal.

Tabla 41

Línea planar de la clase HC de los fragmentos obtenidos por IRMPD APPI FT-ICR MS de los fondos de vacío. DBE=m

Muestra	Línea planar
VR-Pal	DBE = 0.82(#C) -2.25
VR-TK	DBE = 0.88(#C) -3.11
VR-SFDO	DBE = 0.89(#C) -2.6

Por otro lado, la distribución DBE vs #C de la clase S muestra un comportamiento similar a la encontrada en los hidrocarburos, es decir, hay un corrimiento hacia masas más bajas (menor número de carbonos) y una menor aromaticidad en la clase S obtenida después de la fragmentación

(ver Figura 146). Nuevamente, esto indica que los núcleos constituyentes con un heteroátomo de azufre contienen estructuras multi-nucleares. No obstante, también hay constituyentes que podrían corresponder a estructuras tipo isla.

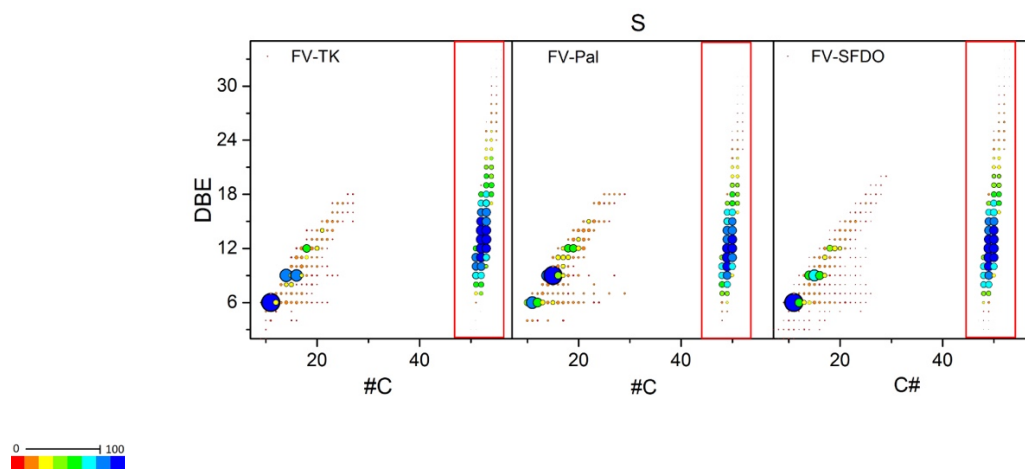


Figura 146. Distribución de DBE vs. Número de carbonos para la clase S obtenida por APPI FT-ICR MS. En rojo: iones precursores de la clase S.

Los núcleos de la clase S tienen igualmente componentes con ciertos DBE cuya abundancia relativa es mayor. Como se ve en la Figura 146, estos corresponden a compuestos con DBE 6, 9 y 12, posiblemente correspondientes a una serie de benzotiofenos con dos, tres y cuatro anillos. EL VR-SFDO contiene una mayor diversidad de núcleos con diferente cantidad de anillos que se extienden hasta $Z = -38$.

Los núcleos de la clase N obtenida después de la disociación tienen una mayor aromaticidad (ver Figura 147). Se encuentran en este caso estructuras particularmente intensas con DBE 9, 12, 15 y 18. La serie de núcleos de la clase nitrogenada posiblemente empieza con un núcleo tipo carbazol (DBE 9) con adición de núcleos aromáticos que pueden extenderse hasta DBE 18 correspondiente a 6 anillos.

En comparación con los VR- SFDO y Pal, se observa que el VR-TK contiene una abundancia relativa menor de las especies polinucleares de alto DBE, esto indica que estos fondos están constituidos principalmente por núcleos de menor aromaticidad.

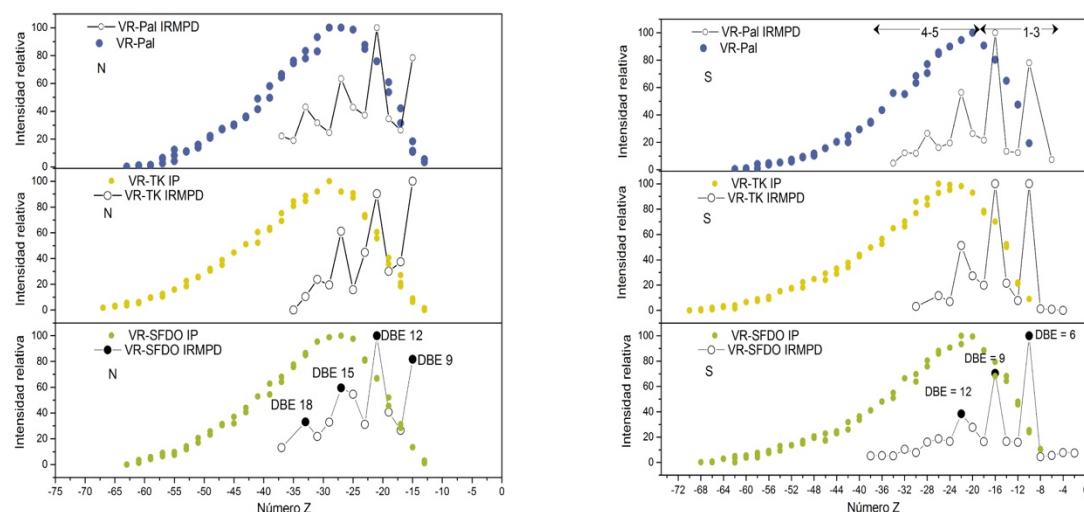


Figura 147. Distribución del número Z de las clases N y S obtenidas por IRMPD APPI FT-ICRMS antes y después de la disociación IRMPD.

6.3.3 IRMPD APPI FT-ICR MS Fracciones obtenidas por destilación molecular de los fondos de vacío

En la Figura 148, se muestra los espectros de disociación obtenidos por la aplicación de un láser infrarrojo CO₂ directamente a iones precursores en la celda para las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-SFDO. La distribución de las fracciones DM de TK y Pal se encuentran en el Apéndice S). Los iones precursores fueron escogidos hacia masas más altas debido a que las distribuciones de masas de las fracciones DM se extienden hacia masas medias mayores a medida que aumenta la temperatura de destilación.

Al igual que con los fondos de vacío, es de esperarse que sea posible detectar una mayor cantidad de especies que no fueron observadas en las fracciones de destilación molecular debido a efectos de matriz de los compuestos en mayor abundancia o debido a efectos de espacio-carga. Sin embargo, como se discutió en el capítulo 3 es de esperarse pocos efectos de espacio-carga para las fracciones destiladas de los fondos de vacío, especialmente en la fracción IBP-603. Para esto, se analizarán a continuación la distribución de picos obtenidos en un corte de destilación liviano (IBP-603) y un residuo 687+ °C AET.

Al adquirir el espectro de masas de la fracción IBP-603 del VR-TK en un rango espectral angosto mediante acumulación selectiva en la celda Qh, se obtiene una mejor resolución y precisión de masas (ver Figura 149). Sin embargo, no se detecta una gran cantidad de picos adicionales a los observados en un espectro adquirido en un ancho espectral completo. Efecto, que si mostró ser significativo en el espectro de los iones precursores del VR.

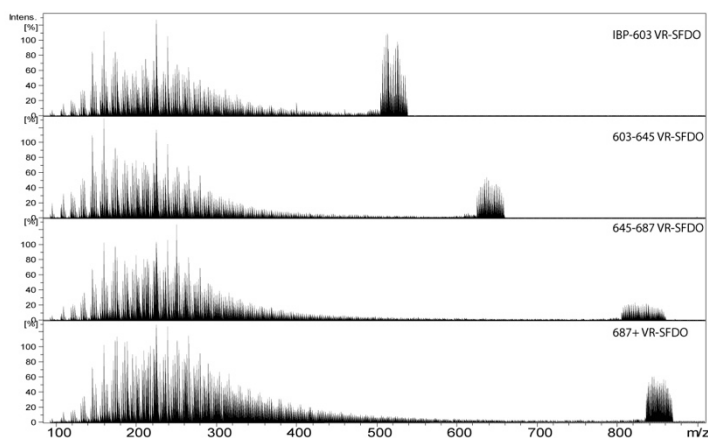


Figura 148. Espectro de masas obtenido para las fracciones DM del VR-SFDO en modo IRMPD APPI(+) FT-ICRMS.

En contraste, la fracción 687+ muestra una considerable mejora de la forma de picos, precisión de masa y un incremento significativo del número de picos detectados cuando se hace acumulación

selectiva de iones en un rango espectral angosto. Se puede contar un total de 200 picos en la región ampliada en un rango de masas de 1 Da y centrada a 912 da como la mostrada en la Figura 149(a). Paralelamente, un espectro de la misma fracción, pero obtenido en el ancho espectral completo, solo contiene 23 picos, muchos de los cuales no tienen la precisión de masas requerida para la asignación única de la fórmula molecular.

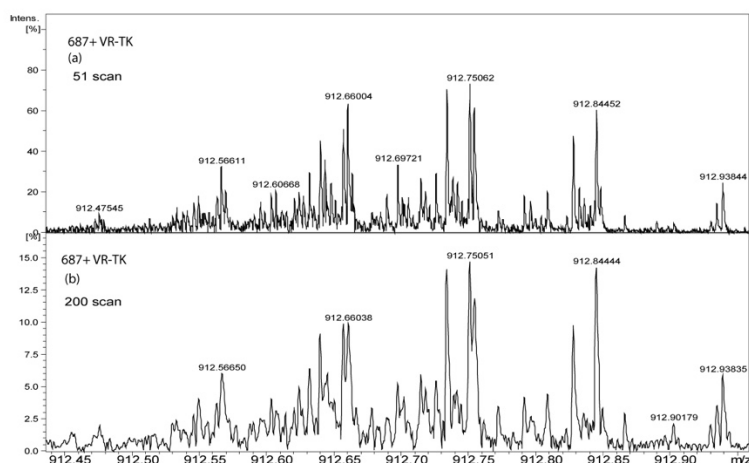


Figura 149. Ampliación del espectro de masas obtenido para la fracción 687+ del VR-TK. (a) espectro adquirido selectivamente con un IAT de 1.5 s en un rango espectral de apenas 30 Da centrado en 540 Da, (b) adquirido en el rango de masas completo sin acumulación selectiva.

Adicionalmente se observa que, a diferencia de los espectros de masas obtenidos en el rango completo, al aumentar el tiempo de acumulación de iones se puede mejorar significativamente la calidad de la señal iónica (ver Figura 150). Esto indica que hay efectos de espacio-carga significativos en la celda cuando es analizada la fracción 687+ °C AET en un rango espectral completo.

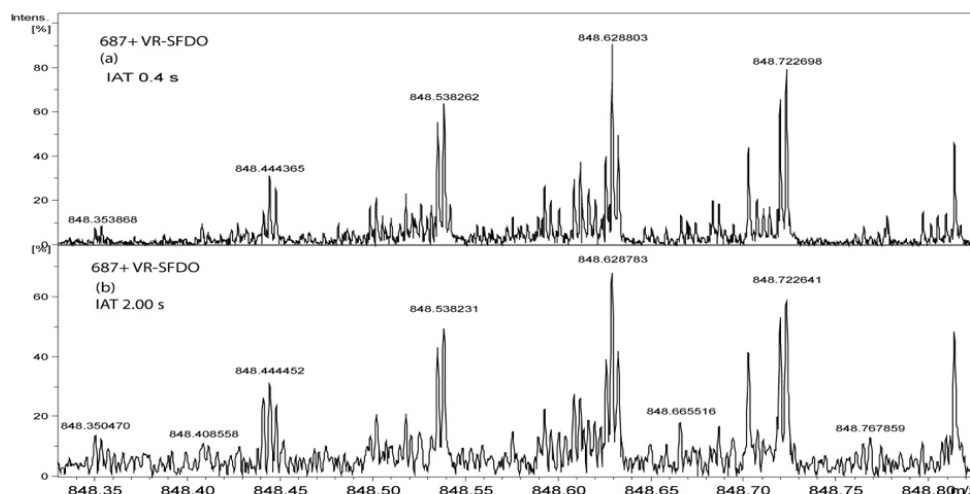


Figura 150. Espectro de la fracción 687+ SFDO obtenido por APPI- FT ICR MS de un rango de masas de 30 Da de ancho acumulada selectivamente por un periodo de (a)0.4 s y (b) 2.00 s.

A manera de comparación, se adquirieron espectros de asfaltenos de crudos pesados mexicanos bajo las mismas condiciones de preparación y de adquisición desarrollado para las fracciones 687+. Curiosamente, pese a que la densidad de señales obtenidas en este espectro fue mayor a la obtenida en los residuos 687+, no se observaron efectos de coalescencia de picos (incluso) a altos tiempos de acumulación iónica (ver Figura 151). Al acumular de manera selectiva iones en un rango de 60 Da por un periodo de 0.800 s, no se observa una mayor cantidad de picos. No obstante, si es mejorada la resolución y precisión de masa.

Esto indica, que el residuo 687+ es composicionalmente muy complejo, cabe recordar que esta fracción no solo contiene asfaltenos, tiene adicionalmente resinas y componentes aromáticos (ver Tabla 36). Adicionalmente en esta fracción se concentran las moléculas de mayor tamaño molecular (hasta 100 átomos de carbonos en sus constituyentes), y alto grado de aromaticidad, con moléculas que pueden tener temperaturas de hasta 1000 °C AET. En consecuencia, se pueden estar generando interacciones coulómbicas significativas entre las diferentes nubes iónicas.

En este capítulo se desarrollan dos estrategias para la adquisición de los iones precursores y sus respectivos fragmentos. Primero, las muestras fueron preparadas a concentraciones muy bajas (0.03mg/mL). Esto con el fin de disolver la muestra a concentraciones inferiores a la concentración crítica de nanoagregación de los asfaltenos (CNAC ~ 50 mg/L) (Gaelle Andreatta et al., 2005; Gaelle Andreatta et al., 2005; Haji-Akbari, Teeraphakul, & Fogler, 2014; Mullins et al., 2015; Painter et al., 2015; Porte, Zhou, & Lazzeri, 2003). A estas concentraciones, y en condiciones de adquisición de un rango ancho de detección de masas, son encontrados principalmente señales debidas a contaminantes, lo que oculta la señal iónica de la muestra. Sin embargo, a bajas concentraciones, y aplicando la metodología de adquisición selectiva de iones en un ancho espectral angosto, fue posible concentrar y por tanto detectar los iones de la muestra. Esto demuestra que ciertas muestras pueden verse significativamente beneficiadas con la adquisición en modo “spectral switching”, no solo para mejorar la calidad de los picos, sino también para disminuir los grandes efectos de espacio-carga. Esto con muestras diluidas a baja concentración, disminuyendo así la posible formación de nanoagregados.

Al comparar la distribución de clases entre los espectros obtenidos como iones precursores y un espectro adquirido en el rango completo de masas, se observa que la detección de nuevas clases heteroatómicas es mucho mayor en el residuo (ver Figura 152). Adicionalmente, las especies que se vieron afectadas por efectos de matriz en el destilado son composicionalmente menos complejas que las encontradas en su residuo. Esta alta complejidad podría estar relacionada con el alto punto de ebullición de estas fracciones.

A continuación, se hará una descripción de los espectros obtenidos con IRMPD de los destilados de los fondos de vacío.

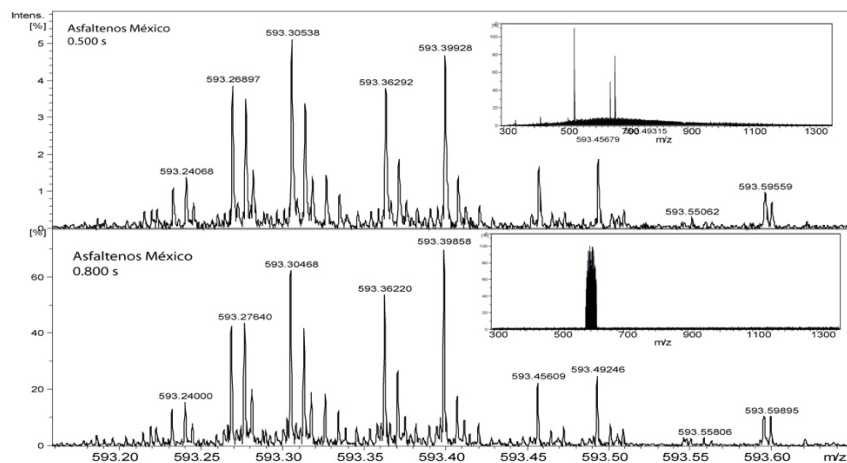


Figura 151. Espectro de masas APPI FT-ICR MS de asfaltenos mexicanos de crudos extra-pesados (a) en modo de ancho de banda completo y (b) selectivamente acumulados.

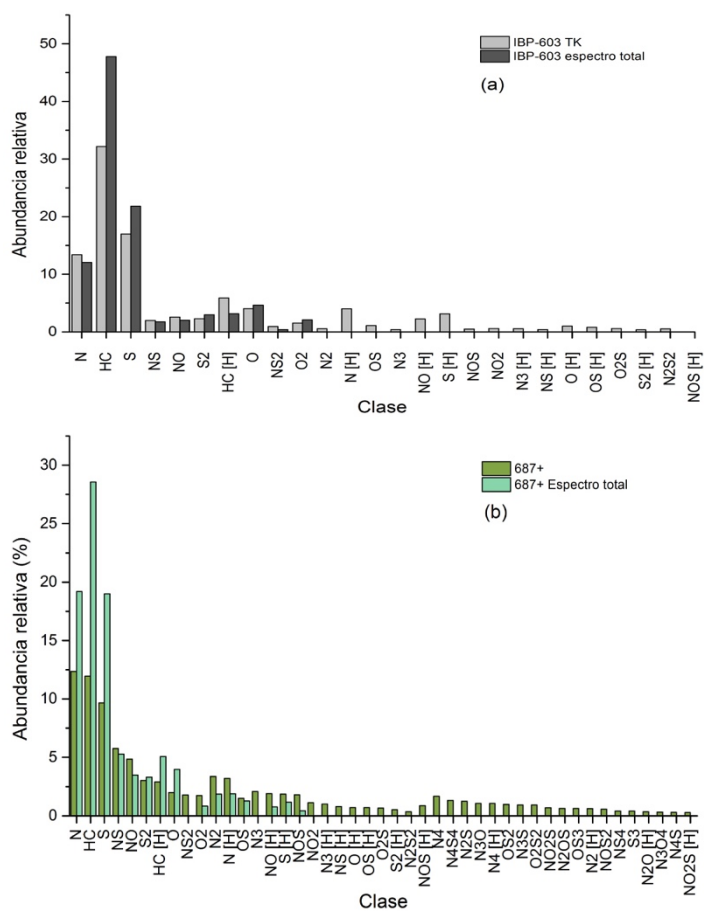


Figura 152. Distribución de clases APPI FT-ICR MS del destilado IBP-603 y el residuo 687+ del VR-TK en método de acumulación selectiva y en un rango espectral completo.

IRMPD de las fracciones de destilación molecular

Los iones precursores fueron aislados y acumulados por largos periodos de tiempo (hasta 1.5 s para los residuos 687+) en un rango de 30 Da previo a su detección en la celda ICR. Como se discutió anteriormente, esto permitió obtener una gran cantidad de clases, especialmente en los cortes de destilación de mayor temperatura. Las distribuciones de clases de estos espectros se pueden encontrar en el Apéndice T.

Tras el proceso disociativo con el haz laser en la celda, se obtienen los núcleos aromáticos que conforman cada fracción. La distribución de clases de estos núcleos se puede ver en la Figura 153. Si se compara la cantidad de clases obtenidas en esta figura con la distribución de clases de los iones precursores (Apéndice T), se observa que una gran cantidad de especies heteroatómicas es perdida tras el proceso disociativo dejando fragmentos que mayoritariamente contienen uno o dos heteroátomos. Solo se obtienen tres heteroátomos nucleares en los fragmentos del VR-SFDO (clase NOS[H]). Esto indica, que las moléculas de los fondos de vacío estudiados contienen a lo mucho dos heteroátomos en sus núcleos, los heteroátomos adicionales pueden estar ubicados en cadenas laterales unidas al núcleo o pueden estar ubicadas en cadenas que unen núcleos en una estructura tipo archipiélago.

Así mismo, se observa que las moléculas protonadas predominan tras el proceso disociativo. Posiblemente debido a que estas moléculas son más resistentes en procesos disociativos comparado con las moléculas radicales que son altamente reactivas. No obstante, la distribución de masas de los fragmentos obtenidos en los espectros IRMPD (ver Apéndice T y la Figura 148), indica que se llevó a cabo una alta eficiencia de fraccionamiento de los iones precursores.

Aunque la espectrometría de masas no es cuantitativa, se observan ciertas tendencias que se relacionan con la analítica elemental. Por ejemplo, en la distribución de clases de los fragmentos se puede ver que los fondos de vacío con mayor cantidad de azufre elemental (VR- TK y VR-SFDO), tienen a su vez una mayor cantidad de azufre en los núcleos. Es decir, se observan las clases $S_2[H]$, $OS[H]$ en las fracciones DM de los VR-TK y SFDO que no se encontraron en las fracciones del VR-Pal y se encuentran clases $NOS[H]$ y $OS_2[H]$ exclusivamente en el VR-SFDO. La obtención de fragmentos que contienen clases $O_2[H]$ fue encontrada únicamente en las muestras obtenidas por destilación molecular del VR-TK, las cuales son altamente ácidas.

La distribución de DBE vs número de carbonos de la clase HC antes y después de las colisiones también demuestra que las moléculas fueron fragmentadas durante el proceso disociativo (ver Figura 154). Las moléculas resultantes de la disociación IRMPD tienen menor cantidad de carbonos sustituyentes alquílicos laterales a los núcleos. Adicionalmente, se puede ver que las moléculas fraccionadas de las muestras destiladas por MD tienen un rango de DBE muy similar al de sus iones precursores, esto indica que los destilados están constituidos principalmente de estructuras tipo isla. En contraste, los residuos de destilación tienen una aromaticidad menor a la de sus iones precursores, indicando así una alta presencia de estructuras tipo archipiélago en esta fracción. Los residuos pueden contener igualmente estructuras tipo isla entre sus estructuras ya que el rango de aromaticidad de los fragmentos coincide con el DBE de sus iones precursores.

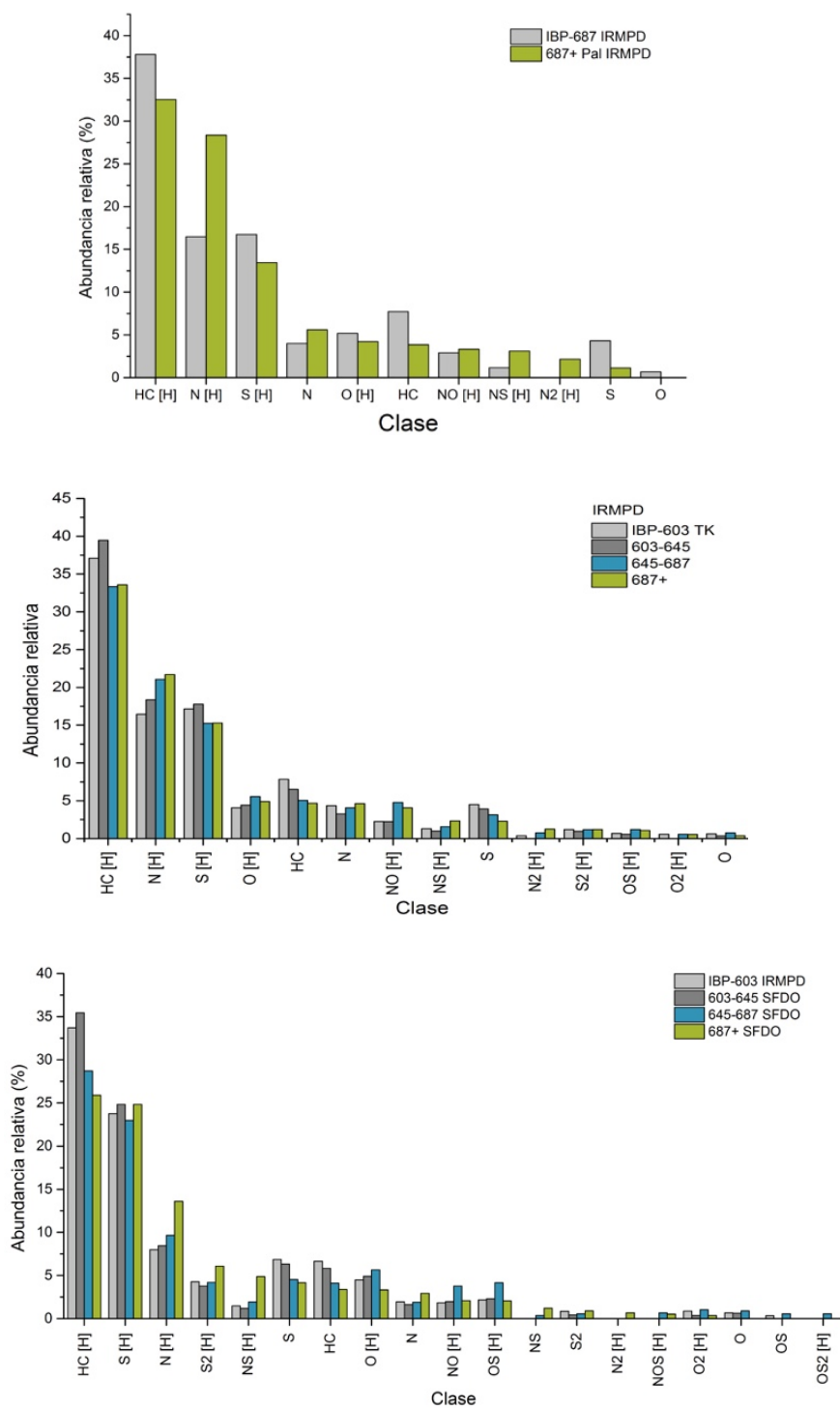


Figura 153. Distribución de clases obtenida tras la disociación IRMPD de las clases ionizadas por APPI(+) FT-ICR MS de las fracciones de destilación de todos los fondos.

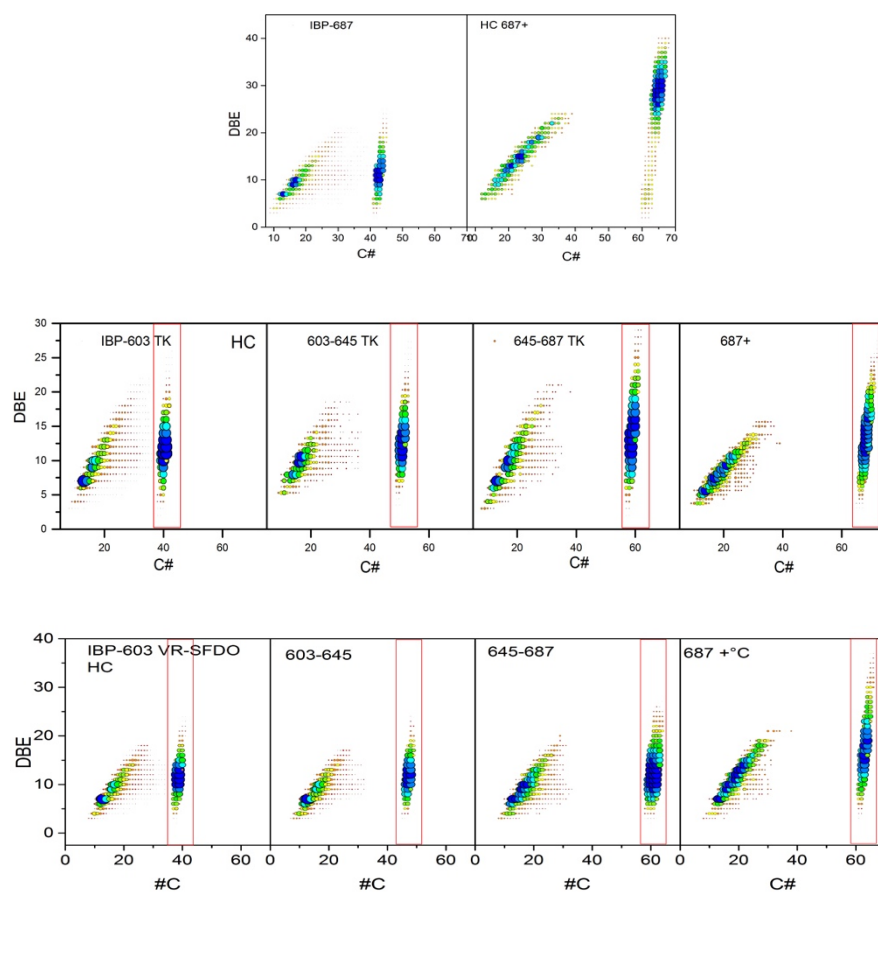


Figura 154. Distribución de los DBE y número de carbonos de la clase HC obtenida antes y después de IRMPD APPI FT-ICR MS.

Se observa que la aromaticidad de los núcleos que conforman la clase HC aumenta ligeramente a medida que aumenta el corte de destilación y se destaca la alta densidad de diferentes núcleos a lo largo de todo el rango de DBE en las fracciones más pesadas, especialmente en el residuo. Considere por ejemplo el histograma mostrado en la Figura 155. En este, se muestra que el destilado tiene fragmentos particularmente intensos en DBE = 7, 9 y 10. Es decir, posiblemente estructuras con dos y tres anillos aromáticos fusionados y un núcleo con dos anillos aromáticos fusionado con un anillo cíclico. Sin embargo, en el residuo apenas destacan levemente estas estructuras. Como se mostró en el capítulo anterior, la fracción 687+ °C AET tiene un alto punto

de ebullición y los datos ^{13}C NMR sugieren una alta aromaticidad de sus moléculas. Los fragmentos muestran que, en efecto, a medida que aumenta el punto de ebullición, se concentra una gran variedad de estructuras con núcleos cada vez más aromáticos que pueden tener hasta seis anillos aromáticos fusionados.

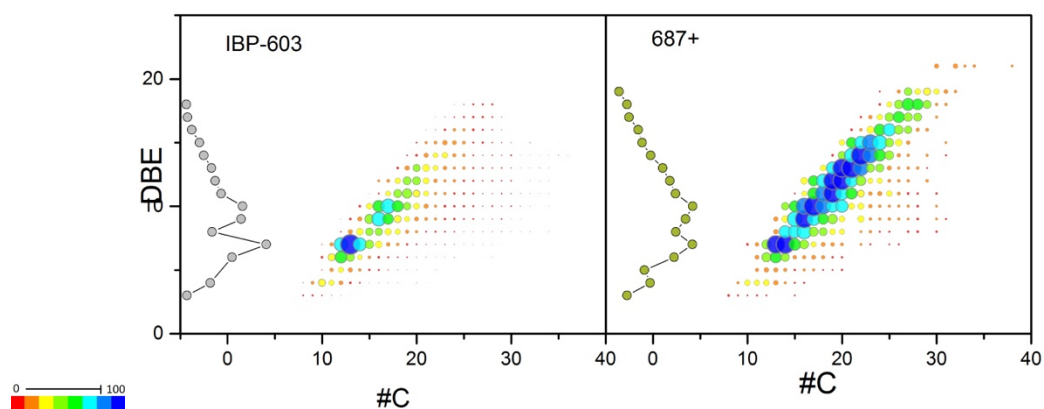


Figura 155. Distribución DBE vs número de carbonos de los fragmentos del destilado IBP-603 y el residuo no destilable del VR- SFDO con histograma para cada DBE.

A partir del cálculo de la línea planar se puede elucidar si los anillos nucleares son añadidos formando estructuras aromáticas pericondensadas o catacondensadas. Este cálculo se encuentra en la Tabla 42. Como se puede ver, la pendiente de la línea planar de la clase HC de la fracción IBP-603 VR-TK y VR Pal es más cercana al valor esperado por la adición de estructuras aromáticas en forma catacondensadas. Entonces, se puede pensar que la adición secuencial de anillos aromáticos en esta fracción se hace de manera lineal. El alto valor de la pendiente de las otras fracciones indica que los núcleos poliaromáticos son más pericondensados.

Tabla 42

Cálculo de las líneas planares de la clase HC obtenida por IRMPD APPI FT-ICR MS de cada una de las fracciones de destilación molecular

Fracción	VR-SFDO	VR-TK	Fracción	VR-Pal
IBP-603	DBE =0.87#C-2.52	DBE =0.77-1.39		
603-645	DBE =0.87#C -2.43	DBE =0.83-2.25	IBP-687	DBE =0.78#C -0.03
645-687	DBE =0.83#C -2.22	DBE =0.77-1.43		
687+	DBE =0.88#C -2.98	DBE =0.81-2.00	687+	DBE =0.83#C -2.57

Los fragmentos con un S en su núcleo contienen moléculas con DBE 6, 9 y 12 particularmente intensos en todos los cortes (Apéndice U). No obstante, de manera similar a la clase HC, la clase S del residuo de todos los fondos tiene una variada composición de núcleos con alta abundancia relativa que pueden ser obtenidos tanto de la fusión de núcleos aromáticos, como de la fusión de aromáticos con anillos cíclicos (ver Figura 156). Se observa además que los fragmentos S de los destilados IBP-603 y 603-645 parecen tener núcleos de azufre en estructuras originariamente tipo isla mientras el residuo puede estar constituido de estructuras tipo isla y archipiélago. Sin embargo, los fragmentos de la clase S del residuo VR-SFDO tienen una alta aromaticidad indicando que puede tener una mayor cantidad de moléculas tipo isla en comparación con los otros residuos. Igualmente, las clases $S_2[H]$, $NO[H]$ y $OS_2[H]$ de los iones precursores del 687+ VR SFDO parecen ser principalmente tipo isla (ver Apéndice U).

En contraparte, el residuo de palagua parece tener estructuras mucho más tipo archipiélago (ver Apéndice U), adicionalmente, el número de anillos más dobles enlaces de esta fracción es mayor en comparación con los residuos de otros fondos de vacío, lo que puede explicar la alta temperatura de ebullición de sus constituyentes. Es importante recordar, que se obtuvo una distribución particular de ciertas clases en este residuo (ver Figura 121). En el residuo de la destilación del VR-Pal se observa una doble distribución con moléculas de baja aromaticidad y otra con alta

aromaticidad. Es posible que las moléculas con mayor aromaticidad sean moléculas con múltiples núcleos unidos entre sí por cadenas laterales y las estructuras con menor aromaticidad correspondan a estructuras tipo isla con cadenas laterales.

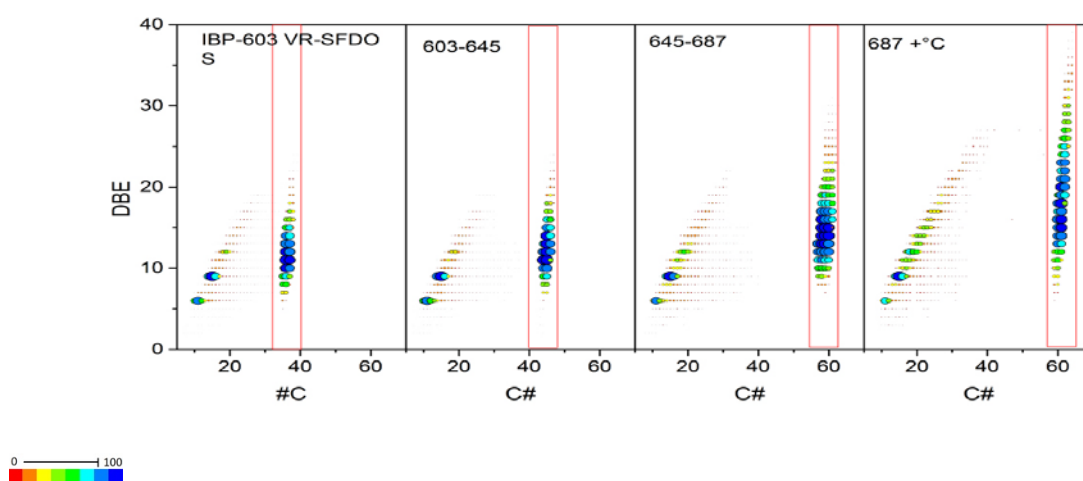


Figura 156. Distribución de la clase S de las fracciones DM del VR-SFDO obtenidas por APPI FT-ICR MS antes y después de la disociación por IRMPD.

Los fragmentos de la clase N fueron similares a los obtenidos para los fondos de vacío y se puede hacer un análisis similar al obtenido en las otras clases, las distribuciones de DBE vs #C se encuentran en el Apéndice U. En general, se puede decir que los fragmentos obtenidos a partir de los iones precursores del residuo 687+ pueden tener estructuras con un átomo de nitrógeno en un núcleo que puede contener hasta 8 anillos aromáticos fusionados.

Los núcleos obtenidos tras la fragmentación con un oxígeno pueden ser tipo alcoholes o cetonas, ya que se ha reportado cierta eficiencia de ionización para ambos grupos funcionales (Katarina et al., 2016; Ruddy et al., 2014). La espectroscopía ^{13}C NMR de las fracciones DM reporta igualmente la presencia de grupos funcionales carbonos aldehídicos y cetónicos, pero las regiones de ambos grupos se superponen en los espectros NMR. No obstante, se observa una

abundancia relativa mayor de una estructura con DBE neutro de 10 que podría corresponder a una estructura con tres anillos aromáticos fusionados.

Los iones precursores de las fracciones DM del VR-Pal y VR-TK tienen además de la clase O_2 y $O_2[H]$, una gran cantidad de clases que contienen dos átomos de oxígeno en su composición heteroatómica. Estas clases son fuentes precursoras de fragmentos con núcleos aromáticos di-oxigenados, por ejemplo, una clase $NO_2[H]$ puede perder un nitrógeno ubicado en una cadena lateral y generar un fragmento O_2 . Sin embargo, no se encontraron fragmentos O_2 en las fracciones DM del VR-Pal. Esto sugiere, que los oxígenos de este fondo de vacío pueden estar ubicados en cadenas laterales que son perdidas durante la fragmentación. En contraste, el VR-TK tiene fragmentos con dos átomos de oxígeno en un conjunto de anillos aromáticos fusionados (ver Figura 157). En consecuencia, la distribución de oxígenos en ambos fondos de vacío puede ser distinta.

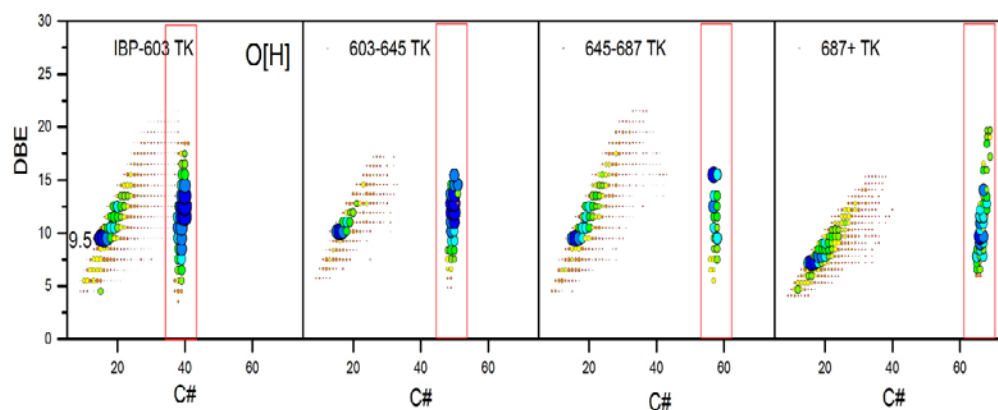


Figura 157. Distribución de DBE vs número de carbonos para la clase $O[H]$ obtenida por APPI FT-ICR MS para las fracciones DM del VR-TK con disociación IRMPD.

Los fragmentos di-oxigenados observados en las fracciones DM del VR-TK tienen una abundancia relativamente alta de moléculas con DBE neutro 7 y 15 (ver Figura 158). Estas clases podrían corresponder a ácidos carboxílicos o compuestos con dos grupos hidroxilo ($-OH$), ambos

ionizables por APPI en modo de iones positivos (Katarina et al., 2016). Sin embargo, es más probable que estas estructuras correspondan a ácidos carboxílicos, ya que estas fracciones tienen acidez alta y debido a que se han reportado ácidos carboxílicos acíclicos, policíclicos y poliaromáticos en fracciones de destilación de crudos (Barrow et al., 2015; Barrow, McDonnell, Feng, Walker, & Derrick, 2003; Headley et al., 2016; Stanford et al., 2006).

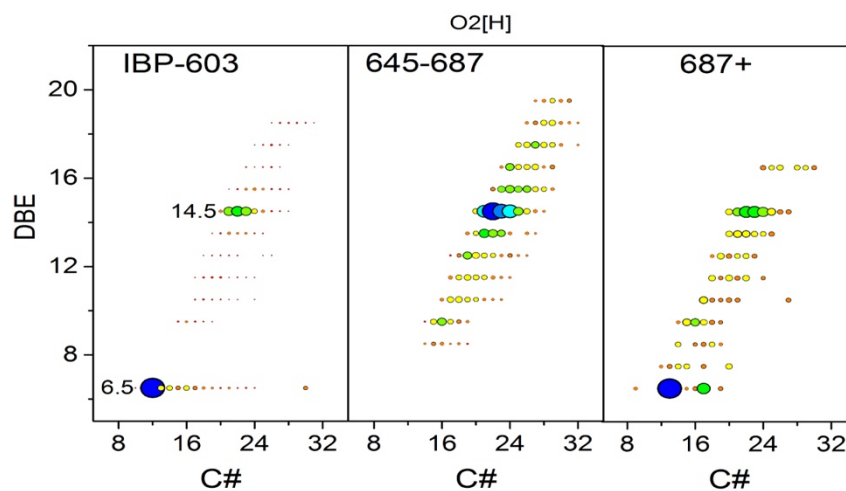


Figura 158. Distribución de fragmentos di-oxigenados en las fracciones de destilación del VR-TK. Método de ionización APPI(+) FT-ICR MS.

6.4 Conclusiones

En este capítulo fueron analizados los fragmentos obtenidos para los fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular. En primera instancia es analizada la eficiencia de formación de fragmentos mediante el método de disociación de colisiones (CID) comparado con el método de disociación multifotónica utilizando un láser infrarrojo CO₂ (IRMPD). Se observa que con IRMPD la fragmentación es más extensiva ya que se observa una distribución de masas centrada hacia valores m/z menores, igualmente es posible detectar eficientemente iones con bajo

peso molecular. Esto demuestra que IRMPD es el mejor método de fraccionamiento de los fondos de vacío.

Los fragmentos obtenidos tras disociar los iones precursores en la celda ICR, muestran que los fondos de vacío pueden estar constituidos tanto de estructuras tipo isla que fueron desalquiladas en el proceso conservando la misma aromaticidad de los iones precursores y también pueden tener estructuras tipo archipiélago. Adicionalmente, se observa que las especies obtenidas tras el proceso disociativo son mucho menos complejas que sus respectivos iones precursores. Es decir, los iones se disociaron para producir principalmente núcleos con un heteroátomo de N, O ó S, hidrocarburos y algunas clases con menor abundancia que contienen hasta dos heteroátomos en un solo núcleo (NO[H], NS[H], OS[H] y S₂[H]). Esto indica que las especies de los iones precursores con más de dos heteroátomos tendrán probablemente átomos de S, N o O en cadenas laterales unidas al núcleo poliaromático o en cadenas que unen diferentes núcleos aromáticos.

Los fragmentos obtenidos de los cortes de destilación molecular indican que los destilados están compuestos principalmente de estructuras tipo isla. En contraste, el residuo tiene un comportamiento más tipo archipiélago (en especial el residuo 687+ del VR-Pal). Se observa adicionalmente, que la abundancia relativa de núcleos de alta y variada aromaticidad se concentran en los residuos. El cálculo de la línea planar de los núcleos HC obtenidos tras los procesos disociativos, indican que anillos aromáticos podrían estar fusionándose de manera catacondensada en los destilados, en contraste con estructuras más pericondensadas en los residuos.

En general, se puede decir que los fondos de vacío analizados en este trabajo pueden tener de 2 a 8 anillos aromáticos fusionados, dependiendo de la clase heteroatómica. Las moléculas con alta aromaticidad (> 18 DBE) son probablemente estructuras tipo archipiélago. En este trabajo se consideró que las estructuras pueden empezar a construirse a partir de anillos condensados, esto

se hace considerando que la analítica convencional (baja relación H/C y alta densidad) y ^{13}C NMR sugieren que estas muestras pueden ser altamente aromáticas. No obstante, la distribución de estructuras con una alta diversidad de anillos aromáticos más dobles enlaces también demuestra una alta cantidad de anillos aromáticos fusionados con anillos cíclicos, especialmente para el fondo de vacío TK. Estos resultados se correlacionan con los resultados obtenidos por ^{13}C NMR, la cual sugiere estructuras más condensadas en los residuos, especialmente en le VR-SFDO y sus fracciones DM. Adicionalmente, hay buena relación con la alta cantidad de carbonos parafínicos y nafténicos del VR-TK y sus fracciones.

Capítulo 7. Perspectivas A Futuro En El Análisis De La Fracción No Destilable De Los Fondos De Vacío

Resumen

El residuo definitivamente no destilable está constituido por estructuras cuyos puntos de ebullición superan los 687 °C AET. No obstante, esta fracción constituye entre el 44-65% de los fondos de vacío. Es recomendable analizar a mayor profundidad esta fracción. En este capítulo se propone retomar el método de separación por elución secuencial en solventes que, en términos teóricos, continúa la separación de la fracción 687+ basado en el mismo concepto de separación utilizada en la destilación sin producir degradación de la muestra. Adicionalmente, mediante una ligera modificación de esta metodología, se pueden analizar las fracciones aromáticas y resinas que son los principales constituyentes de esta fracción. Los resultados preliminares mostrados en este capítulo sugieren que las muestras presentan los mismos efectos de espacio-carga observados en la fracción original 687+. Debido a esto, se sugiere la aplicación de la metodología de adquisición selectiva de múltiples ventanas de 30 Da que al final sean adicionadas para formar el espectro completo.

7.1 Introducción

Los fondos de vacío corresponden a la fracción del crudo que no destila a temperaturas inferiores a 537 °C AET y son obtenidos en las unidades de destilación al vacío de las grandes refinerías de crudo. Para destilar fracciones de esta muestra, es necesario el uso de las unidades piloto de destilación molecular. Bajo condiciones adecuadas, esto es: alto vacío, distancias cortas y cortos tiempos de residencia de la muestra en el destilador, se pueden alcanzar temperaturas equivalentes atmosféricas mayores que las alcanzadas en las unidades de destilación convencionales. Las versiones más modernas de destilación permiten alcanzar temperaturas de hasta 700 °C AET.

La metodología de destilación molecular implementada en este trabajo permite la obtención de una serie de destilados con temperaturas 537-603 °C (IBP-603), 603-645 y 645-687 °C AET, y un residuo 687+ °C. Las moléculas que componen el residuo no destilable tienen puntos de ebullición superiores a 700 °C y, en teoría, podrían tener puntos de ebullición infinitos. Adicionalmente esta fracción contiene una gran cantidad de componentes polares (resinas y asfaltenos).

Debido a que no es posible destilar el residuo 687+, es necesario usar el fraccionamiento por elución secuencial desarrollado por Boduszynski, que se basa en un principio equivalente al de separación por puntos de ebullición (Boduszynski, 1988). Como se mencionó en el Capítulo 1, el punto de ebullición es un criterio de medida de la interacción molecular ya que la energía para vaporizar la molécula debe ser mayor a la energía de interacción entre las moléculas. Es decir, a mayor punto de ebullición, mayor es la fuerza de interacción intermolecular. De manera similar, la solubilidad está estrechamente relacionada con las fuerzas de interacción intermoleculares.

El parámetro de solubilidad de Hildebrand, δ , indica el grado de solvencia de un solvente específico y está relacionado con la densidad de energía cohesiva del solvente, esto es, su energía de vaporización, ΔE^V por unidad de volumen molar V (D. L. Mitchell & Speight, 1972).

$$\delta = \left(\frac{\Delta E^V}{V} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación 64}$$

Si no se tiene en cuenta las fuerzas de interacción iónicas (escasas en los crudos), se puede representar el parámetro de solubilidad en término de las fuerzas de dispersión o polarizabilidad, δ_D , la polaridad, δ_P , y el enlace de hidrógeno, δ_H , como se ve en la Ecuación 62.

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad \text{Ecuación 65}$$

Según la Ecuación 65, la solubilidad de una sustancia en otra está determinada por el equilibrio de fuerzas intermoleculares entre el solvente y las moléculas de crudo. Así, para que dos componentes sean mutuamente solubles sus parámetros de solubilidad de Hildebrand deben ser similares. Como se puede ver en la Tabla 43, los parámetros de solubilidad de los asfaltenos son similares al tolueno, de ahí su solubilidad en este solvente.

En el método de separación por elución secuencial de fracciones (SEF, por sus siglas en inglés) desarrollado por Boduszynski, el residuo es extraído en una columna de acuerdo con la solubilidad de la muestra en cuatro solventes cuyos parámetros de solubilidad incrementan gradualmente. Así, en la primera fracción se obtienen los componentes que se disuelven en n-pentano (SEF-1), la segunda corresponde a los disueltos en ciclohexano (SEF-2), seguidos de los disueltos en tolueno (SEF-3) y finalmente se obtienen los disueltos en una mezcla 4:1 de diclorometano-metanol (SEF-4). Con esto, Boduszynski demostró que el método de separación SEF produce una primera fracción destilable por metodologías de destilación de altas temperaturas y las últimas cuatro

fracciones no pudieron ser destiladas sin descomposición térmica de la muestra. También fue observado un incremento progresivo de la distribución de peso molecular hasta ~ 2000 Da (Boduszynski, 1987).

Tabla 43

Parámetros de solubilidad de algunos solventes, asfaltenos y resinas de un crudo pesado (8 °C)

	δ_t (MPa) ^{1/2}	δ_D (MPa) ^{1/2}	δ_P (MPa) ^{1/2}	δ_H (MPa) ^{1/2}
Metanol	15.1	12.3	22.3	29.61
Propanol	16.0	6.8	17.4	24.6
Hexano	14.9	14.9	0.0	0.0
n-heptano	15.3	15.3	0.0	0.0
n-pentano	14.5	14.5	0.0	0.0
Ciclohexano	16.76	16.8	0.0	0.2
Tolueno	18.32	18.0	1.4	2.0
Diclorometano	20.79	18.2	6.3	6.5
Resinas*	18.7	18.6	3.6	3.2
Asfaltenos*	20.4	19.5	4.7	4.2

Nota: fuente: (Sócrates Acevedo, Castro, Vásquez, Marcano, & Ranaudo, 2010; D.S.J., Pujado, & R, 2006).

Los residuos 687+ obtenidos mediante destilación molecular de los fondos de vacío corresponden a 43%, 54% y 64.6% de los fondos de vacío VR-Pal, VR-TK y VR SFDO respectivamente. Es de esperarse que mediante la separación de esta muestra sea posible acceder a más información sobre la complejidad de los fondos de vacío. Igualmente, es posible que los efectos de espacio-carga observados en esta muestra sigan siendo considerables para sus fracciones.

En esta sección se describirá la metodología propuesta para el análisis más detallado de la fracción 687+ °C. Para esto, se describirá el modo de separación por medio de elución secuencial

propuesto y se hará una discusión de algunos resultados preliminares que muestran las dificultades encontradas en el análisis de estas muestras y la manera propuesta para solventarlas.

7.2 Metodología experimental Propuesta

7.2.1 Muestras

Los residuos 687+ fueron separados por dilución en diferentes solventes, utilizando un extractor Soxhlet como el mostrado en la Figura 159. En la extracción Soxhlet, el solvente es colocado en un balón y es evaporado hasta alcanzar el condensador donde es enfriado y condensado a reflujo. El solvente condensado cae sobre un cartucho poroso de alúmina ubicado al interior del extractor donde fue colocado 200 mg de la muestra. Una vez alcanzado un cierto nivel, dado por el sifón de descarga, la muestra que fue disuelta y el solvente caen al balón. El proceso de evaporación y condensación del solvente es llevado a cabo la cantidad de veces necesarias hasta que sea extraído el material soluble. En este trabajo, cada solvente es dejado en reflujo durante la noche. Como se observa en la Figura 160, el primer solvente utilizado como eluyente fue n-heptano, seguido de ciclohexano, tolueno y, finalmente, diclorometano/ tolueno en una relación 4:1. Todos los solventes fueron grado analítico (Chromasolv®)

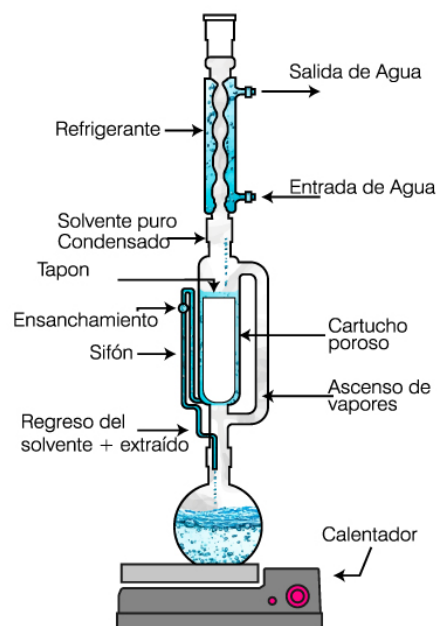


Figura 159. Diagrama del extractor Soxhlet utilizado en la separación de las fracciones 687+ del VR-Pal.

La muestra disuelta en n-heptano por el método de extracción Soxhlet es separada por cromatografía en columna usando 2.5g de sílica como fase normal, la cual fue activada previamente por 36 h. La fase móvil que empieza por n-hexano para obtener los saturados, hexano:diclorometano (8:2) para obtener los aromáticos y finalmente las resinas son obtenidas con una fase móvil compuesta de diclorometano:metanol (9:1).

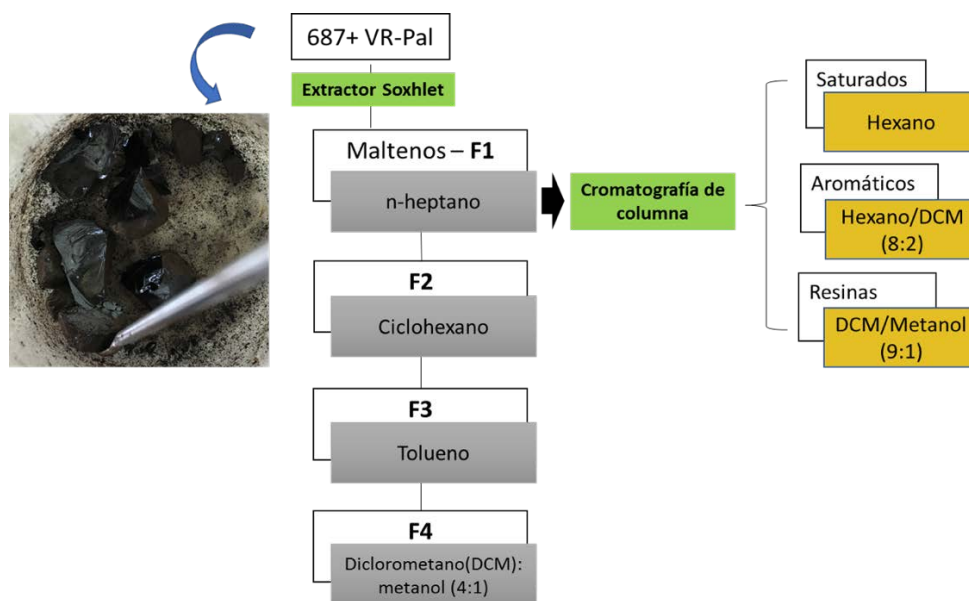


Figura 160. Esquema de separación de la muestra 687+ °C AET.

7.2.2 Espectrometría de masas de ultra alta resolución FT-ICR MS

Los espectros MS/MS fueron adquiridos usando un equipo de 12 T Bruker solarix FT-ICR MS (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) acoplado con una fuente APPI y nESI construida en casa. Este equipo pertenece a la Universidad de Warwick, UK. En general, las muestras fueron diluidas en tolueno grado HPLC para el análisis de las estructuras de baja polaridad (fracción aromática). Las fracciones 1-4 y las resinas fueron disueltas en una mezcla de tolueno/propanol 60/40 %V y fueron dopadas con ácido fórmico e hidróxido de amonio al 1% para su ionización por nESI(+) y nESI(-) respectivamente.

7.3 Discusión de resultados preliminares

Los espectros de la fracción 687+ °C AET fueron adquiridos bajo condiciones de baja densidad de iones atrapados en la celda, esto con el fin de evitar efectos de espacio-carga en la celda. Adicionalmente, debido al alto contenido de asfaltenos en esta muestra, la concentración y el solvente en el que la muestra es preparada tienen un rol importante a la hora de la adquisición de los espectros.

Actualmente, es aceptado que los asfaltenos se agregan incluso a muy bajas diluciones en buenos solventes como tolueno. Se ha determinado que a concentraciones de 0.1 mg/mL se comienzan a formar nanoagregados y entre 2-10 mg/mL estos nanoagregados se agrupan para formar micelas (Gallé Andreatta et al., 2005; Gaelle Andreatta et al., 2005; Haji-Akbari et al., 2014; Mullins et al., 2015; Painter et al., 2015; Porte et al., 2003). Si además se tiene en cuenta que las muestras deben prepararse en una mezcla de tolueno con otro solvente, metanol o 2-propanol, que en general son malos solventes de asfaltenos, el efecto de agregación puede ser más importante

Las fracciones obtenidas del residuo 687+ parecen presentar efectos tanto de agregación, como de efectos de espacio carga. Considere por ejemplo la distribución de masas obtenido de los maltenos de la muestra 687+ VR-Pal en modo nESI(+) (ver Figura 161). Se observa que la distribución se extiende a distribuciones m/z mayores cuando la muestra es preparada a mayor concentración. En ambos casos la distribución de picos es altamente compleja y tiene baja resolución. Como se puede observar en la distribución de DBE vs número de carbonos, cuando la concentración es más baja se obtiene una distribución de menor aromaticidad y número de carbonos, esto indica que esta fracción puede estar agregada incluso a esta concentración.

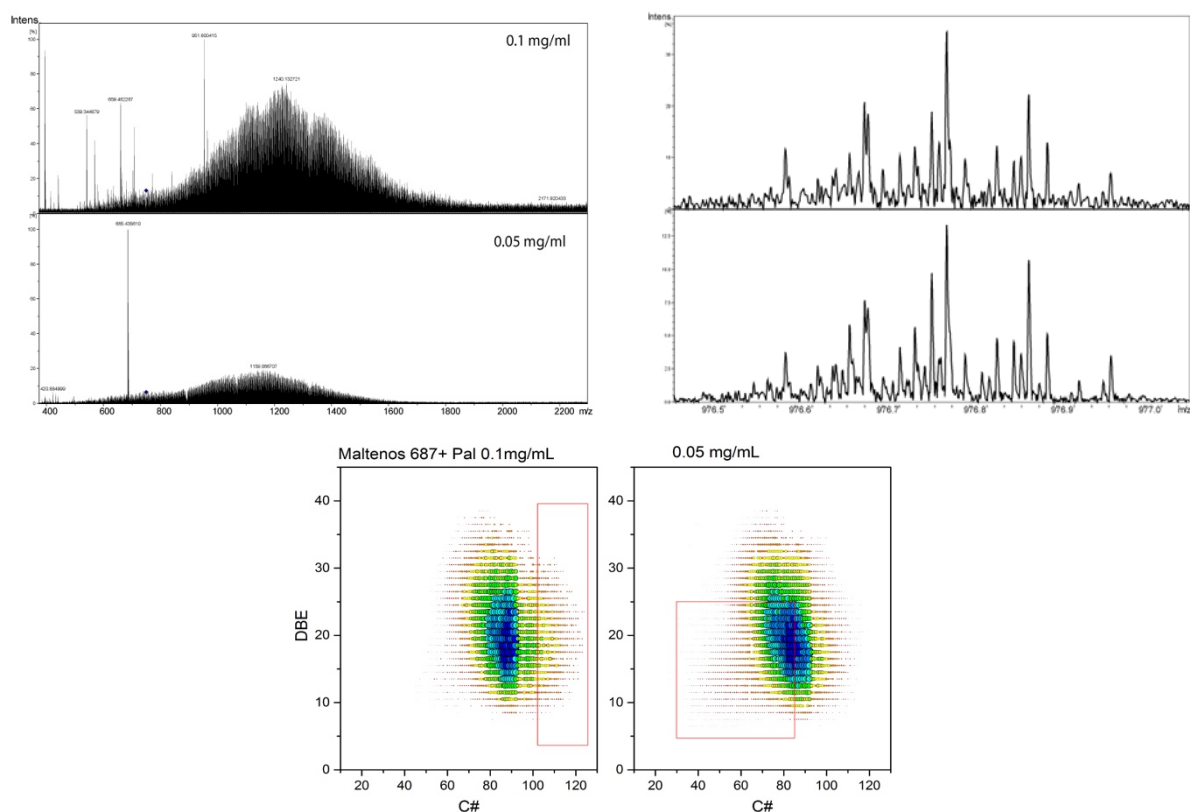


Figura 161. Espectros nESI(+) de la fracción de maltenos del residuo 687+ VR-Pal a diferentes concentraciones. Abajo- distribución DBE vs número de carbonos de la clase N[H].

Adicionalmente, fueron observados efectos de coalescencia de picos debido a la alta densidad de iones. Por ejemplo, al adquirir espectros en el rango completo de masas de las resinas (ver Figura 162), fue observada una baja relación señal/ruido y bajo poder de resolución pese a que fueron adicionados un total de 300 espectros individuales. Igualmente, la FID decrece hasta prácticamente cero a tan solo 0.8 s de la adquisición cuando el tiempo de acumulación es mayor.

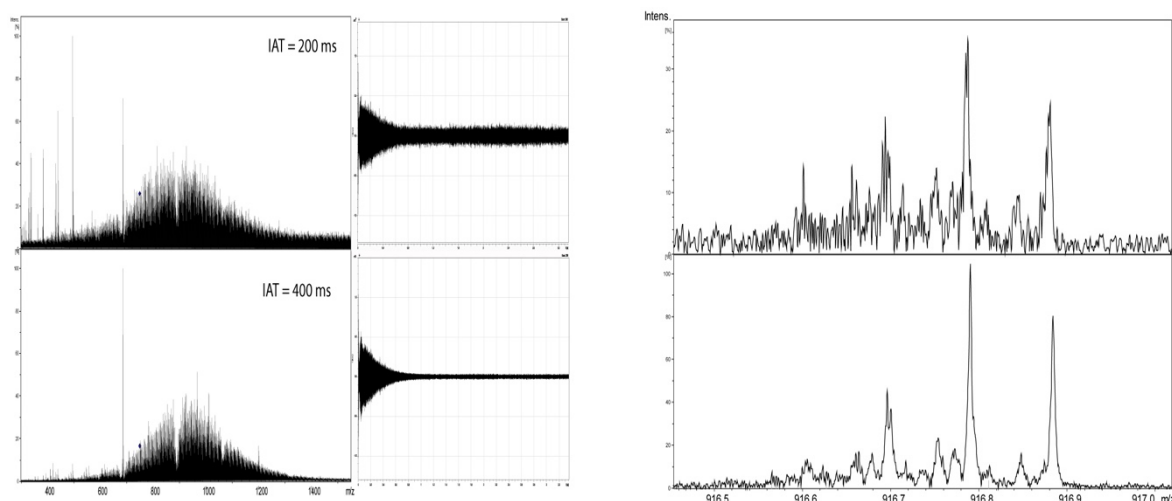


Figura 162. Distribución de masas obtenida por ESI(+) para las resinas obtenidas del residuo 687+ del VR-TK a tiempos de acumulación de iones (IAT por sus siglas en inglés) de 200 ms y 400 ms.

7.3.1 Análisis de la fracción aromática del residuo no destilable

Curiosamente, la fracción aromática analizada por APPI(+) FT-ICR MS a una concentración de 0.05 mg/mL no mostró los comportamientos observados en las resinas. Como se ve en la Figura 163, se obtuvo señal iónica de la muestra pese a las condiciones de baja concentración y altos tiempos de acumulación de iones. Igualmente, la FID tiene un comportamiento normal donde la señal se extiende a lo largo del tiempo de adquisición de la señal, sin decaimientos exponenciales abruptos. No obstante, cabe resaltar que las señales espectrales correspondientes a los iones de los aromáticos de la fracción 687+ VR pal fueron encontradas a muy baja intensidad relativa debido a la alta intensidad de las señales de contaminantes. Por lo tanto, este espectro no pudo ser asignado. La alta densidad de señales indica la alta complejidad de esta muestra.

Por el contrario, la fracción aromática del residuo 687+ de VR-TK pudo ser analizada lo suficiente para identificar algunas clases (ver Figura 164). Como se puede ver en la distribución de clases, no fueron observadas las clases comúnmente ionizadas por APPI, esto es, los

hidrocarburos y compuestos con un átomo de azufre. Esto se debe a que este doblete, separado por apenas 3.4 mDa fue el más afectado por efecto de coalescencia de picos y por ende mala resolución espectral.

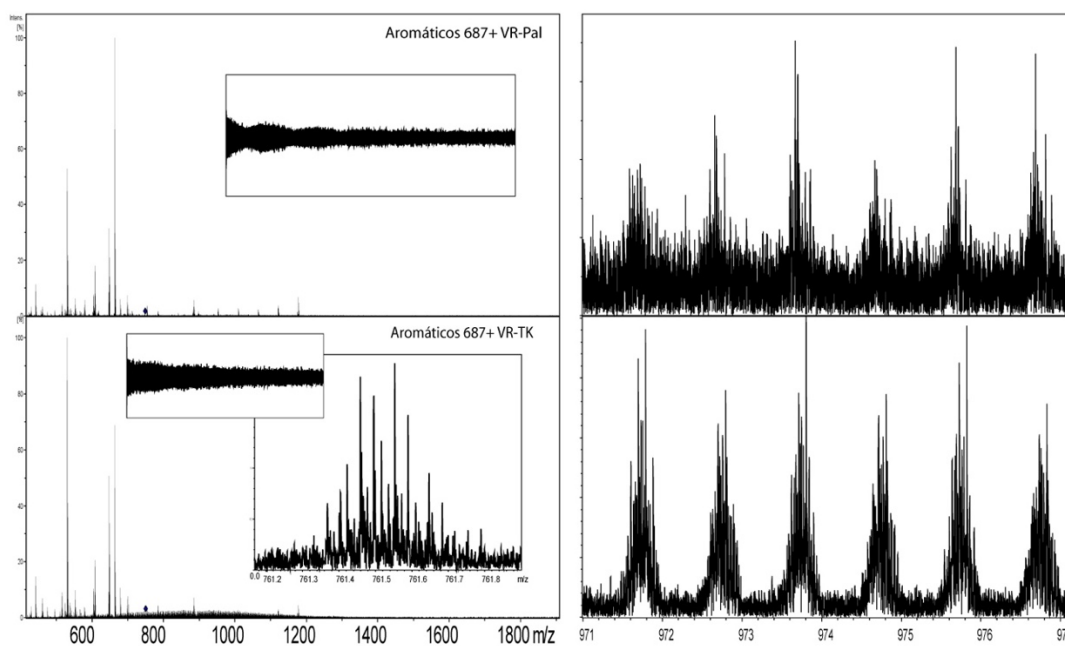


Figura 163. Distribución de masas APPI (+) FT-ICR MS (IAT = 500 ms) de la fracción aromática de los residuos 687+ Pal y 687+ del VR-TK. Las gráficas insertadas a la izquierda muestran el comportamiento de la FID en un espacio temporal de 4s y 4M datos.

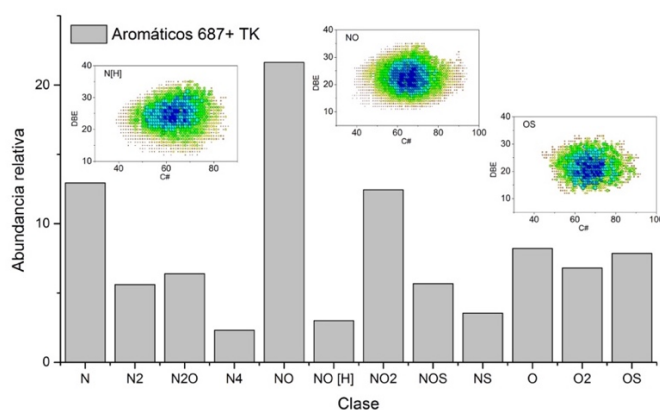


Figura 164. Distribución de clases de los aromáticos de la fracción 687+ de Vr-TK encontrados por APPI(+) FT-ICR MS.

Al adquirir un espectro de iones acumulados selectivamente en una ventana centrada en 900 Da con un ancho de 50 Da de la fracción aromática de 687+ VR-TK, se puede verificar que las clases HC y S están presentes tanto en modo protonada como radical (ver Figura 165). También fue encontrada una gran variedad de isótopos a lo largo del espectro. Como se evidencia en la Figura 165, hay una ligera degradación de la señal (mayor ruido espectral y pérdida de resolución) al ampliar gradualmente la ventana. Evidenciando así que la gran densidad iónica presente durante el análisis de la muestra en el rango espectral completo es una de las principales razones de pérdida de los iones con baja abundancia y de la pérdida de señal. Adicionalmente, las distribuciones de DBE vs #C de la Figura 165 indican que esta fracción es altamente aromática y tiene una longitud de cadena que puede contener hasta 100 átomos de carbono.

Los espectros de disociación usando el láser CO₂ tal como se describió en el capítulo anterior, muestra que la clase S y NO son principalmente tipo archipiélago (ver Figura 166). Pese a que la clase N y HC muestran cierta tendencia a tener también estructuras con múltiples núcleos, se observa además una importante cantidad de moléculas cuya estructura puede ser tipo isla. Adicionalmente, la clase N es la más aromática y sus constituyentes nucleares pueden estar constituidos por hasta 8 anillos aromáticos fusionados. La distribución de tipos de núcleos aromáticos y aromáticos fusionados con anillos cíclicos aproximadamente homogénea a lo largo del rango de DBE. Sin embargo, se sigue observando una abundancia relativa alta de estructuras con cierto DBE que corresponden a estructuras cuyos átomos de carbono están insaturados.

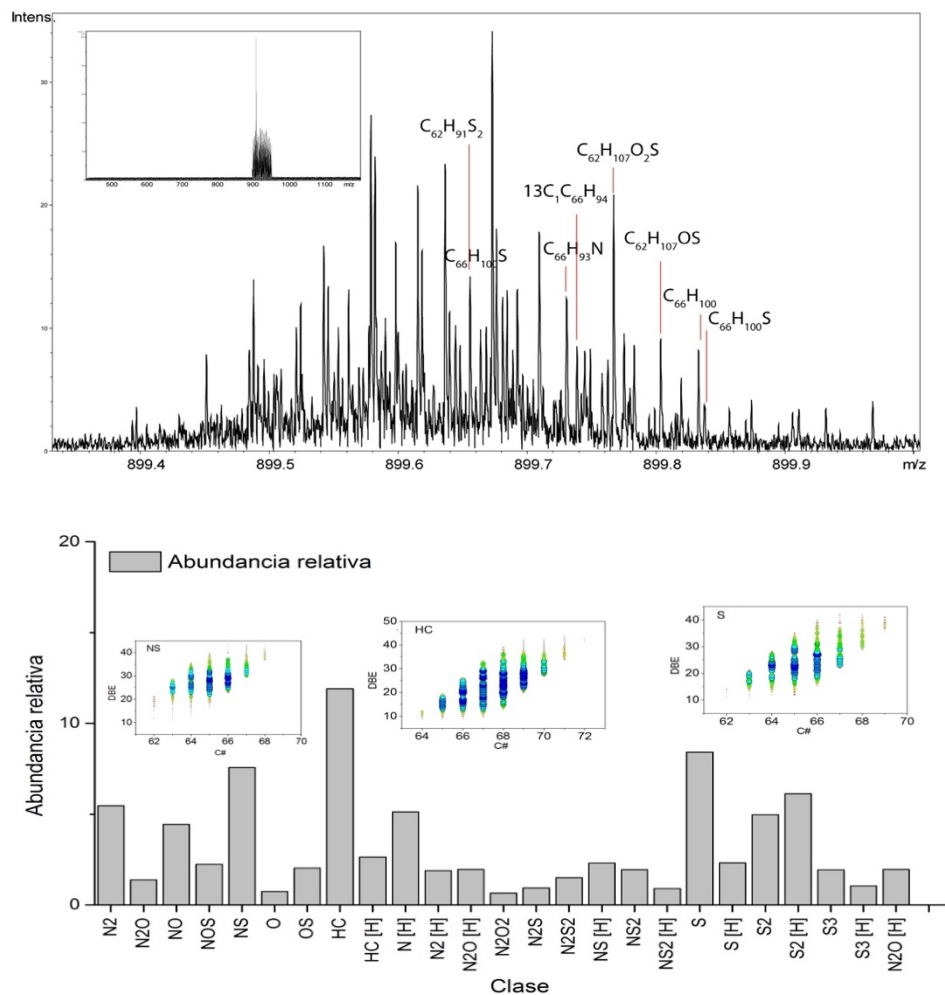


Figura 165. Arriba: ampliación del espectro obtenido para la fracción aromática del 687 VT-TK por APPI(+) FT-ICR MS. Abajo: distribución de clases.

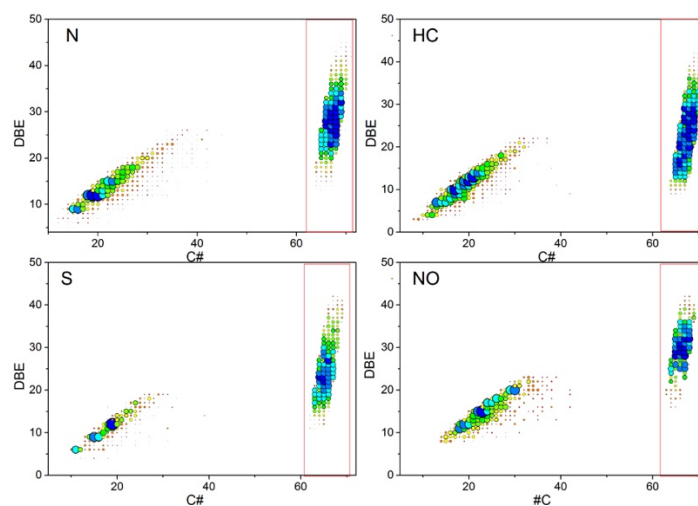


Figura 166. Distribución del número de carbonos y DBE de las clases más representativas de la fracción aromática 687+ de TK obtenida antes y después de colisiones IRMPD.

7.3.2 Limitaciones y sugerencias a futuro en el análisis de las fracciones polares del residuo 687+

Como se mostró en la Figura 162, al analizar las fracciones más polares, es decir resinas, y las fracciones F1, F2 y F3 no se obtuvieron señales espectrales con suficiente resolución y relación señal/ruido adecuadas para la adecuada calibración y correspondiente asignación de clases. Como se observa en la Figura 167, en el mejor de los casos fue obtenida una distribución de muy baja intensidad oculta por los contaminantes. Sin embargo, se puede observar que la distribución de masas se extiende hacia masas más altas desde la fracción 1 a la 3. Esta distribución parece no extenderse más allá de 1600 Da, lo que está en conformidad con lo observado por Boduszynski, quien sugiere que el peso molecular de estas fracciones no se extiende más allá de 2000 Da. No obstante, es necesario desarrollar una metodología de adquisición de estos espectros que permita la obtención de mejores distribuciones de masas.

En este sentido, se sugiere la adquisición los espectros de las muestras más polares adquiriendo múltiples ventanas de 30 Da con solapamiento entre ventanas de 5 Da para finalmente juntarlas y formar un único espectro, método conocido como “*spectral stitching*”. La versión más moderna del software de control del equipo solariX cuenta con un modo automático que permite el uso de esta metodología. De esto modo, es posible escoger el número de ventanas a adquirir y, de ser necesario, es posible modificar condiciones de ionización y transferencia de los iones entre las diferentes ventanas. Sin embargo, esta última versión no está disponible en el equipo de la Universidad de Warwick debido a la posible incompatibilidad de esta versión del software con el programa de control de la unidad de disociación IRMPD. Adicionalmente se recomienda el uso

de calibrantes entre las diferentes ventanas, ya que la alta cantidad de picos dificulta la adecuada calibración.

Es importante resaltar que también, se observaron ciertos “artefactos” en los espectros adquiridos por nESI en modo de iones negativos de las fracciones más polares, esto se muestra en la Figura 168. Estos espectros fueron adquiridos en modo de adquisición selectiva, la ventana fue centrada a 520 Da con un ancho de 30 Da. Esto quiere decir que los iones detectados en la celda deben tener un rango de masas entre ~490-550 Da. No obstante, se observan unos picos con pequeña abundancia relativa ubicados a ~1/3 de la masa de los iones acumulados. Estos pueden corresponder a armónicos de la señal ICR (A. G. Marshall & Hendrickson, 2002). Otros picos detectados con una abundancia relativa alta llamados por el momento “artefactos” puesto que con los datos obtenidos hasta el momento no es posible identificar su origen. Son necesarios estudios que permitan identificar el origen de estos “artefactos” y como evitarlos, puesto que la presencia de estas señales incrementa la complejidad del espectro de masas y haría más difícil la interpretación de los datos si es utilizada la metodología de acumulación selectiva (Mathur & O’Connor, 2009).

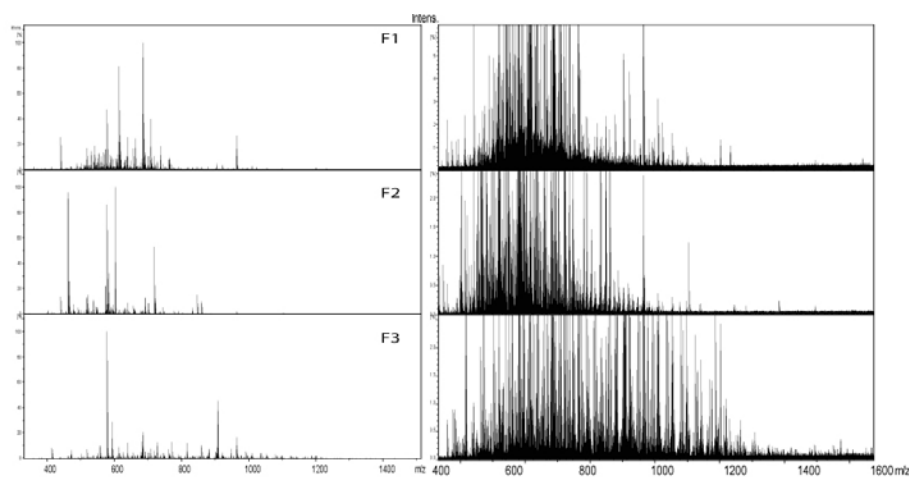


Figura 167 Espectros nESI(+) FT-ICR MS de las fracciones F1, F2 y F3 del VR-Pal. A la derecha una ampliación del espectro en la abundancia relativa.

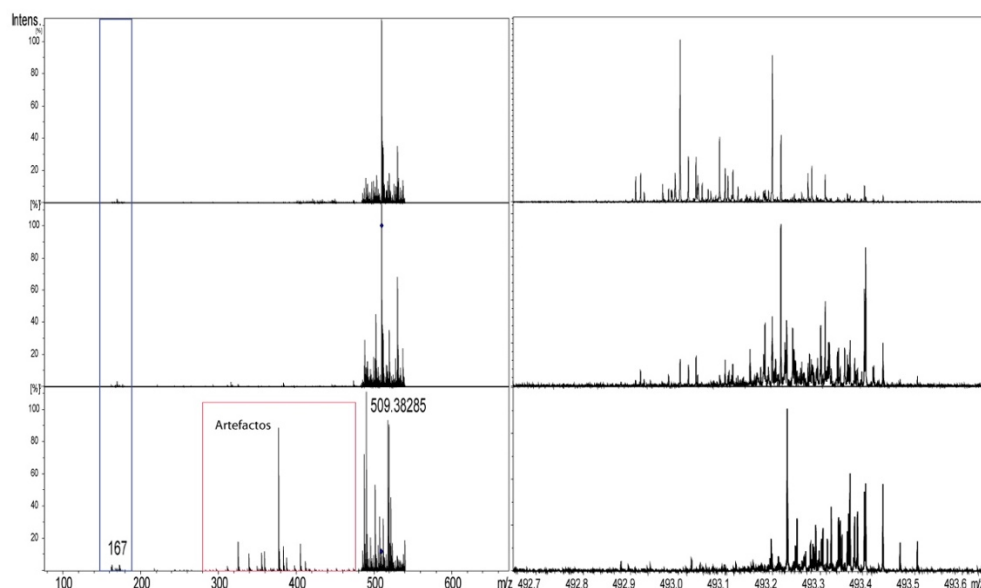


Figura 168. Espectros adquiridos en modo de acumulación selectiva centrada a 520 Da y con un ancho de 30 D. El tiempo de acumulación fue 0.120 s. Método de ionización nESI(-) FT-ICR MS.

7.4 Conclusiones

Pese a la no volatilidad de la fracción 687+ °C, es posible fraccionar esta muestra si es diluida secuencialmente en solventes con mayor grado de solubilidad. Esta metodología es análoga a la destilación por puntos de ebullición puesto que en ambos casos la separación se hace tras el rompimiento de las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas las moléculas. Este método fue desarrollado por Boduszynski en 1988 y fue retomado en este trabajo como metodología que permita la caracterización más detallada de la fracción cuyos componentes tienen la más alta temperatura de ebullición.

A lo largo de la discusión desarrollada en este capítulo se mostró la alta complejidad de las fracciones obtenidas del residuo no destilable 687+ °C. La gran cantidad de iones contenidos en

la celda tras la ionización por APPI(+) afecta significativamente la resolución de los espectros de la fracción aromática, este efecto es mucho mayor para la fracción aromática del VR-Pal quien ha mostrado ser la muestra más compleja en términos de los puntos de ebullición de sus componentes. No obstante, las clases encontradas en la fracción aromática 687+ de TK revela la presencia de estructuras nitrogenadas altamente aromáticas y con hasta 100 átomos de carbono en sus cadenas laterales. Sin embargo, de acuerdo con los resultados IRMPD, los núcleos constituyentes de las clases NO y S mostraron ser principalmente estructuras multi-nucleares con a lo mucho, seis anillos aromáticos fusionados por isla. Así mismo, la clase HC y nitrogenada pueden tener estructuras tipo isla con una mayor cantidad de anillos condensados en un solo núcleo.

Pese a que fueron usadas diferentes estrategias de preparación de muestra, que incluyen stitching, diferentes concentraciones, diferentes relaciones tolueno/metanol, calentamiento, entre otros, no fue posible obtener un espectro de masas de alta calidad, es decir, alta relación señal/ruido y alto poder de resolución, de las fracciones más polares de los residuos 687+ °C. En estas fracciones se observó una alta coalescencia de picos, distribuciones homogéneas y con resolución tal, que no es posible asignar una especie molecular única por pico. No obstante, los resultados indican que las distribuciones de masas de estas fracciones se extienden a valores de masa de hasta 1600 Da. Adicionalmente, se muestra en este capítulo el gran potencial de la metodología de la adquisición de los espectros en modo de acumulación selectiva en ventanas angostas de 30 Da. Usando esta metodología es posible observar la gran cantidad de picos y la alta complejidad de la muestra evitando efectos de espacio-carga en la celda.

Se sugiere así, para futuros proyectos el análisis de las fracciones no destilables del crudo mediante la técnica de ultra alta resolución utilizando la metodología conocida como “spectral stitching”. Para esto, se propone la separación espectral en ventanas de 30-40 Da solapadas entre

sí. Los espectros en cada ventana deberán ser adquiridos en lo posible bajo las mismas condiciones de transferencia y tiempo de acumulación, de manera que la información entre ventanas sea comparable. Así, se tendrían que realizar diferentes pruebas que permitan determinar las condiciones que optimicen la señal espectral tanto en bajas como en alta masa. Es altamente recomendable utilizar calibrantes internos en cada ventana de manera que los espectros puedan ser inequívocamente calibrados, ya que la gran cantidad de picos complica de manera considerable la calibración. Al utilizar esta metodología se podrá adquirir las ventanas a alto tiempo de acumulación de iones lo que permite entonces diluir la muestra a valores inferiores a 0.05 mg/mL evitando en lo posible la utilización de concentraciones a la que los asfaltenos tienen fuerte tendencias de nanoagregación. Esta metodología permite ampliar el tiempo de adquisición espectral, logrando extender la FID y por tanto aumentando la resolución espectral, la relación señal ruido y la precisión de cada pico.

8. Conclusiones

En este trabajo se llevó a cabo la caracterización a nivel molecular de tres fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular utilizando espectrometría de masas de alta y ultra-alta resolución. La caracterización de las muestras fue complementada con datos de analítica elemental, resonancia magnética nuclear, separación SARA y curvas reales de destilación.

Pese a la baja resolución del espectrómetro de masas LDI TOF-TOF, esta técnica analítica mostró ser una buena alternativa en la medición de pesos moleculares medios de muestras con un alto contenido de asfaltenos. Para esto, se determinó que a mayor contenido en peso de asfaltenos menor deberá ser la energía laser impartida en los procesos de desorción ionización de la muestra con el objetivo de evitar fragmentos de la muestra caracterizados por una distribución de alto peso molecular con picos separados por 24 Da.

Los resultados obtenidos por adquisición selectiva en un rango de ventana angosta evidenció la gran diferencia heteroatómica entre los residuos no destilables y las fracciones con menores temperaturas de ebullición. Igualmente, se demostró que los residuos están constituidos por especies con una alta deficiencia de hidrógenos, indicando la alta aromaticidad de sus constituyentes.

Se demostró la alta tendencia de observación de efectos de espacio-carga tales como coalescencia de iones, “peak splitting” y catástrofe de pérdida espontánea de coherencia cuando son analizadas las muestras no volátiles.

Los resultados de este trabajo indicaron que, debido a la gran complejidad de los residuos, estos espectros deben ser adquiridos con condiciones de ionización, detección y excitación diferente a las muestras con puntos de ebullición inferior a 687 °C AET. En el caso del análisis de las muestras no destilables se requiere un delicado balance de iones atrapados en la celda, controlados por los voltajes de atrapamiento, el tiempo de acumulación de iones, concentración, tiempo y voltajes de excitación.

Se mostró que los fondos de vacío están compuestos por clases HC, S, S2, NO, OS, NOS, O2, NS, NS2, entre otras. Las distribuciones de estas clases, su número de anillos más dobles enlaces (DBE) y el número de carbonos son diferentes para cada muestra representando su “petroleome” o huella dactilar composicional.

El número de anillos más dobles enlaces, el número de carbonos (peso molecular) y la variedad heteroatómica incrementan a medida que el punto de ebullición de las fracciones incrementa.

La alta aromaticidad de los residuos se vio reflejada en un alto factor de aromaticidad, un alto punto de ebullición y un alto valor de DBE de los residuos.

Se encontró que los resultados obtenidos por espectrometría de masas de ultra alta resolución son coherentes con las técnicas convencionales de análisis de muestras de fracciones de crudo pesado, es decir, análisis elemental, composición SARA, curvas de destilación y NMR.

Se demostró que los fondos de vacío están constituidos por una mezcla de estructuras tipo isla y tipo archipiélago. Las estructuras tipo isla se concentraron en las fracciones de menor punto de ebullición. En contraste, se observó que los residuos contienen probablemente una mayor proporción de estructuras tipo archipiélago.

Pese a la gran complejidad composicional de los fondos de vacío, los resultados obtenidos por multi-foto disociación con láser infrarrojo acoplado a espectrometría de masas de ultra alta

resolución demostraron que los núcleos poliaromáticos están constituidos por hasta dos heteroátomos. Especies con más de dos átomos de N, S, y/o O, tendrán heteroátomos ubicados en cadenas laterales al núcleo poliaromático.

En general, los fondos de vacío analizados en este trabajo tienen de 2 a 8 anillos aromáticos fusionados, dependiendo de la clase heteroatómica aquellas moléculas con alta aromaticidad (> 18 DBE) son probablemente estructuras tipo archipiélago.

El fraccionamiento de la muestra no destilable (687 +°C AET) por elución secuencial en solventes evidenció por primera vez la presencia de estructuras principalmente tipo archipiélago en crudos.

Bibliografía

- ACD/Labs. (2017). ACD/Labs Percepta Predictors—Software Modules to Predict Physicochemical, ADME, and Toxicity Properties from Structure. Retrieved January 1, 2014, from <http://www.acdlabs.com/products/percepta/predictors.php>
- Acevedo, S., Castro, A., Vásquez, E., Marcano, F., & Ranaudo, M. A. (2010). Investigation of physical chemistry properties of asphaltenes using solubility parameters of asphaltenes and their fractions A1 and A2. *Energy and Fuels*, 24(11), 5921–5933. <https://doi.org/10.1021/ef1005786>
- Acevedo, S., Gutierrez, L. B., Negrin, G., Pereira, J. C., Mendez, B., Delolme, F., ... Broseta, D. (2005). Molecular Weight of Petroleum Asphaltenes : A Comparison between Mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry Molecular Weight of Petroleum Asphaltenes : A Comparison between Mass Spectrometry and Vapor Pressure Osmometry So. *Energy & Fuels*, (15), 1548–1560. <https://doi.org/10.1021/ef040071>
- Aizikov, K. (2010). *Novel computational and instrumentation methodologies for biological Fourier-transform cyclotron resonanca mass spectrometry (FT-ICR MS) imaging*.
- Aizikov, K., Mathur, R., & O'Connor, P. B. (2009). The Spontaneous Loss of Coherence Catastrophe in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 20(2), 247–256. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2008.09.028>
- Akbarzadeh, K., Bressler, D. C., Wang, J., Gawrys, K. L., Gray, M. R., Kilpatrick, P. K., & Yarranton, H. W. (2005). Association behavior of pyrene compounds as models for asphaltenes. *Energy and Fuels*, 19(4), 1268–1271. <https://doi.org/10.1021/ef0496698>
- Alonso, J. a., & Gallego, L. J. (1996). Clusters of Fullerene Molecules. *Materials Science Forum*, 232(20), 155–172. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.232.155>
- Altgelt, K. H., & Boduszynski, M. M. (1992a). Composition of Heavy Petroleums. 3. An Improved Boiling-Point Molecular-Weight Relation. *Energy & Fuels*, 6(1), 68–72. <https://doi.org/10.1021/ef00031a010>
- Altgelt, K. H., & Boduszynski, M. M. (1992b). Composition of Heavy Petroleums .3. An Improved Boiling-Point Molecular-Weight Relation. *Energy & Fuels*, 6(1), 68–72. <https://doi.org/10.1021/ef00031a010>
- Altgelt, K. H., & Boduszynski, M. M. (1993). *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. Taylor & Francis. Retrieved from https://books.google.com.co/books?id=R__m2bZnRI8C
- Altgelt, K. H., & Boduszynski, M. M. (1994). *Composition and analysis of heavy petroleum fractions*. (I. Marcel Dekker, Ed.). New York.
- Amster, I. J. (1996). Fourier Transform Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 31, 1325–1337.

- Amundson, L. M., Eismín, R. J., Reece, J. N., Fu, M., Habicht, S. C., Mossman, A. B., ... Kenttämä, H. I. (2011). Identification and counting of oxygen functionalities in aromatic analytes related to lignin by using negative-mode electrospray ionization and multiple collision-activated dissociation steps. *Energy and Fuels*, 25(7), 3212–3222. <https://doi.org/10.1021/ef200141w>
- Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G., García, J. A., Tenorio, E., & Torres, A. (2002). Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. *Energy and Fuels*, 16(5), 1121–1127. <https://doi.org/10.1021/ef010300h>
- Ancheyta, J., Trejo, F., & Rana, M. S. (2010). *Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils*. CRC Press. Retrieved from https://books.google.com.co/books?id=uP_LBQAAQBAJ
- Andreatta, G., Bostrom, N., & Mullins, O. C. (2005). High-Q ultrasonic determination of the critical nanoaggregate concentration of asphaltenes and the critical micelle concentration of standard surfactants. *Langmuir*, 21(7), 2728–2736. <https://doi.org/10.1021/la048640t>
- Andreatta, G., Goncalves, C. C., Buffin, G., Bostrom, N., Quintella, C. M., Arteaga-larios, F., ... Perez, E. (2005). Nanoaggregates and Structure - Function Relations in Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 19(6), 1282–1289. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0497762>
- AS, C. P. (2006). The Unscrambler Tutorials, 179.
- Asomaning, S. (2003). Petroleum Science and Technology Test Methods for Determining Asphaltene Stability in Crude Oils Test Methods for Determining Asphaltene. *Petroleum Science and Technology*, 21(3), 581–590. <https://doi.org/10.1081/LFT-120018540>
- ASTM D4124 - 09 Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. (n.d.).
- ASTM E1655-05. (2012). Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. *ASTM International*, 5, 29. <https://doi.org/10.1520/E1655-05R12.2>
- B. Apicella, M. Alfe, A. Amoresano, E. Galano, & A. Ciajolo. (2010). advantages and limitation in LDI by Apicella.pdf.
- Bae, E., Na, J. G., Chung, S. H., Kim, H. S., & Kim, S. (2010). Identification of about 30 000 chemical components in shale oils by electrospray ionization (ESI) and atmospheric pressure photoionization (APPI) coupled with 15 T fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) and a comparison to. *Energy and Fuels*, 24(4), 2563–2569. <https://doi.org/10.1021/ef100060b>
- Bae, Y. J., & Kim, M. S. (2015). A Thermal Mechanism of Ion Formation in MALDI. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 8(1), 41–60. <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-081413-024102>
- Bang, S. H., Lim, S. J., & Yoon, T. (2014). Boiling Point Estimation Program Especially for Aromatic Compounds Supplementing Joback Method. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 5(4), 331–334. <https://doi.org/10.7763/IJCEA.2014.V5.404>
- Barrow, M. P. (n.d.). No Title.
- Barrow, M. P. (2010). Petroleomics: study of the old and the new. *Biofuels*, 1(5), 651–655.
- Barrow, M. P., Cammack, J. K., Goebel, M., Wasser, I. M., Volljardt, P. C., & Drewello, T. (1999). Penta(cyclopentadienyl)- Cyclopentadienylmanganesetricarbonyl: structure and laser-induced conversion to fullerenes. *Journal of Organo Metallic Chemistry*, 572, 135–139.
- Barrow, M. P., Headley, J. V., Peru, K. M., & Derrick, P. J. (2004). Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of principal components in oilsands naphthenic acids. *Journal*

- of Chromatography A*, 1058(1–2), 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.08.082>
- Barrow, M. P., McDonnell, L. A., Feng, X., Walker, J., & Derrick, P. J. (2003). 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 and also used to fingerprint samples from different oil. *Anal. Chem.*, 75(4), 860–866.
- Barrow, M. P., Peru, K. M., Fahlman, B., Hewitt, L. M., Frank, R. A., & Headley, J. V. (2015). Beyond Naphthenic Acids: Environmental Screening of Water from Natural Sources and the Athabasca Oil Sands Industry Using Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 26(9), 1508–1521. <https://doi.org/10.1007/s13361-015-1188-9>
- Barry, J. A., & Muddiman, D. C. (2011). Global optimization of the infrared matrix-assisted laser desorption electrospray ionization (IR MALDESI) source for mass spectrometry using statistical design of experiments. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25(23), 3527–3536. <https://doi.org/10.1002/rcm.5262>
- Barwise, A. J. G. (1990). Role of Nickel and Vanadium in Petroleum Classification. *Energy and Fuels*, 4(6), 647–652. <https://doi.org/10.1021/ef00024a005>
- Batistella, C. B., Maciel, M. R. W., & Maciel Filho, R. (2000). Rigorous modeling and simulation of molecular distillators: Development of a simulator under conditions of non ideality of the vapor phase. *Computers and Chemical Engineering*, 24(2–7), 1309–1315. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(00\)00392-6](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(00)00392-6)
- Behera, B., Ray, S. S., & Singh, I. D. (2008). Structural characterization of FCC feeds from Indian refineries by NMR spectroscopy. *Fuel*, 87(10–11), 2322–2333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.001>
- Behrouzi, M., & Luckham, P. F. (2008). Limitations of size-exclusion chromatography in analyzing petroleum asphaltenes: A proof by atomic force microscopy. *Energy and Fuels*, 22(3), 1792–1798. <https://doi.org/10.1021/ef800064q>
- Belov, M. E., Anderson, G. A., & Smith, R. D. (2002). Higher-resolution data-dependent selective external ion accumulation for capillary LC-FTICR. *International Journal of Mass Spectrometry*, 218(3), 265–279. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00736-4](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00736-4)
- Bianco, G., Agerbirk, N., Losito, I., & Cataldi, T. R. I. (2014). Acylated glucosinolates with diverse acyl groups investigated by high resolution mass spectrometry and infrared multiphoton dissociation. *Phytochemistry*, 100, 92–102. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2014.01.010>
- Boduszynski, M. M. (1987). Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatoms concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400°F. *Energy & Fuels*, 305(1), 2–11. <https://doi.org/10.1021/ef00001a001>
- Boduszynski, M. M. (1988). Composition of Heavy Petroleums. 2. Molecular Characterization. *Energy & Fuels*, 2(5), 2–11. <https://doi.org/10.1021/ef00011a001>
- Boduszynski, M. M., & Altgelt, K. H. (1992). Composition of heavy petroleums. 4. Significance of the extended atmospheric equivalent boiling point (AEBP) scale. *Energy & Fuels*, 6(1), 72–76. <https://doi.org/10.1021/ef00031a011>
- Boldin, I. A., & Nikolaev, E. N. (2009). Theory of peak coalescence in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry : RCM*, 23, 3213–3119. <https://doi.org/10.1002/rcm>

- Borton, D., Pinkston, D. S., Hurt, M. R., Tan, X., Azyat, K., Scherer, A., ... Kentt??maa, H. I. (2010). Molecular structures of asphaltenes based on the dissociation reactions of their ions in mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 24(10), 5548–5559. <https://doi.org/10.1021/ef1007819>
- Bouslimani, A., Sanchez, L. M., Garg, N., & Dorrestein, P. C. (2014). Mass spectrometry of natural products: current, emerging and future technologies. *Natural Product Reports*, 31(6), 718–29. <https://doi.org/10.1039/c4np00044g>
- Brandt, H., Ehmann, T., & Otto, M. (2010). Investigating the effect of mixing ratio on molar mass distributions of synthetic polymers determined by MALDI-TOF mass spectrometry using design of experiments. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21(11), 1870–1875. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2010.07.002>
- Brown, T. L., & Rice, J. a. (2000). Effect of Experimental Parameters on the ESI FT-ICR Mass Spectrum of Fulvic Acid. *Anal. Chem.*, 72(2), 384–390. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10658334>
- Bruce, J. E., Anderson, G. a, Udseth, H. R., & Smith, R. D. (1998). Large Molecule Characterization Based upon Individual Ion Detection with Electrospray Ionization-FTICR Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 70(3), 519–25. <https://doi.org/10.1021/ac9711706>
- Calemma, V., Iwanski, P., Nali, M., Scotti, R., Montanari, L., Eniricerche, S. P. A., & Milanese, S. D. (1995). Structural characterization of asphaltenes of different origins. *Fuel and Energy Abstracts*, 36(3), 192. [https://doi.org/10.1016/0140-6701\(95\)80392-0](https://doi.org/10.1016/0140-6701(95)80392-0)
- CAMPETROL. (2015). Crudos pesados: el reto para Colombia. Retrieved from <http://campetrol.org/el-55-del-petroleo-que-se-produce-en-colombia-es-crudo-pesado/>
- Caravatti, P., & Allemann, M. (1991). The “infinity cell”: A new trapped-ion cell with radiofrequency covered trapping electrodes for fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Organic Mass Spectrometry*, 26(5), 514–518. <https://doi.org/10.1002/oms.1210260527>
- Chacón-Patiño, M. L., Blanco-tirado, C., Orrego-ruiz, J. A., Gómez-Escudero, A., & Combariza, M. Y. (2015). Tracing the Compositional Changes of Asphaltenes after Hydroconversion and Thermal Cracking Processes by High- Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 29, 6330–6341. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01510>
- Chacón-Patiño, M. L., Blanco-Tirado, C., Orrego-Ruiz, J. A., Gómez-Escudero, A., & Combariza, M. Y. (2015). Tracing the Compositional Changes of Asphaltenes after Hydroconversion and Thermal Cracking Processes by High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 29(10), 6330–6341. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01510>
- Chang, A.-F., Pashikanti, K., & Liu, Y. a. (2012). Characterization , Physical and Thermodynamic Properties of Oil Fractions. *Refinery Engineering: Integrated Process Modeling and Optimization*, 1–56.
- Chen, K., Rannulu, N. S., Cai, Y., Lane, P., Liebl, A. L., Rees, B. B., ... Cole, R. B. (2008). Unusual Odd-Electron Fragments from Even-Electron Protonated Prodiginine Precursors Using Positive-Ion Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 19(12), 1856–1866. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2008.08.002>
- Chiaberge, S., Fiorani, T., Savoini, A., Bionda, A., Ramello, S., Pastori, M., & Cesti, P. (2013). Classification of crude oil samples through statistical analysis of APPI FTICR mass spectra. *Fuel Processing Technology*, 106, 181–185. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.023>
- Cho, Y., Ahmed, A., Islam, A., & Kim, S. (2015). Developments in FT-ICR MS instrumentation,

- ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics. *Mass Spectrometry Reviews*, 34, 248–263. <https://doi.org/10.1002/mas>
- Cho, Y., Kim, Y. H., & Kim, S. (2011a). Planar limit-assisted structural interpretation of saturates/aromatics/resins/asphaltenes fractionated crude oil compounds observed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83(15), 6068–6073. <https://doi.org/10.1021/ac2011685>
- Cho, Y., Kim, Y. H., & Kim, S. (2011b). Planar limit-assisted structural interpretation of saturates/aromatics/resins/asphaltenes fractionated crude oil compounds observed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83(15), 6068–73. <https://doi.org/10.1021/ac2011685>
- Cho, Y., Na, J., Nho, N., Kim, S., & Kim, S. (2012). Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionization. *Energy & Fuels*, 26(5), 2558–2565.
- Cho, Y., Witt, M., Jin, J. M., Kim, Y. H., Nho, N., & Kim, S. (2014). Evaluation of Laser Desorption Ionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry To Study Metalloporphyrin Complexes. *Energy & Fuels*, 28(11), 6699–6706. <https://doi.org/10.1021/ef500997m>
- Cho, Y., Witt, M., Kim, Y. H., & Kim, S. (2012). Characterization of crude oils at the molecular level by use of laser desorption ionization Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(20), 8587–8594. <https://doi.org/10.1021/ac301615m>
- Comisarow, M. B., & Marshall, A. G. (1974a). Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. *Chemical Physics Letters, Volume 25*, 282–283.
- Comisarow, M. B., & Marshall, A. G. (1974b). Frequency-sweep fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 26(4), 489–490. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)80397-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)80397-0)
- Cooper, H. (2010). *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry in the Analysis of Peptides and Proteins. Practical Aspects of Trapped Ion Mass Spectrometry, Volume V.*
- Corilo, Y. E., Vaz, B. G., Simas, R. C., Lopes Nascimento, H. D., Klitzke, C. F., Pereira, R. C. L., ... Eberlin, M. N. (2010). Petroleomics by EASI(±) FT-ICR MS. *Analytical Chemistry*, 82(10), 3990–3996. <https://doi.org/10.1021/ac100673v>
- D.S.J., J., Pujado, & R, P. (2006). *Handbook of Petroleum Processing. Handbook of Petroleum Processing*. <https://doi.org/10.1007/1-4020-2820-2>
- de Gouw, J., & Warneke, C. (2007). Developments in FT-ICR MS Instrumentation, Ionization techniques, and Data interpretation methods for petroleomics. *Mass Spectrometry Reviews*, 26(2), 223–257. <https://doi.org/10.1002/mas>
- Dechaine, G. P., & Gray, M. R. (2010). Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal [†]. *Energy & Fuels*, 24(5), 2795–2808. <https://doi.org/10.1021/ef100173j>
- Dejaegher, B., & Vander Heyden, Y. (2011). Experimental designs and their recent advances in set-up, data interpretation, and analytical applications. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 56(2), 141–158. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2011.04.023>
- Del Nogal Sánchez, M., Pavón, J. L. P., Laespada, M. E. F., Pinto, C. G., & Cordero, B. M. (2005).

- Factors affecting signal intensity in headspace mass spectrometry for the determination of hydrocarbon pollution in beach sands. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382(2), 372–380. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3114-7>
- Delfa, J. L. V., & Calleja, J. D. L. S. (2003). *Regresión PLS en las ciencias experimentales*. Editorial Complutense. Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=CbINsB8ftSMC>
- Denisov, E., Damoc, E., Lange, O., & Makarov, A. (2012). Orbitrap mass spectrometry with resolving powers above 1,000,000. *International Journal of Mass Spectrometry*, 325–327, 80–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.06.009>
- Dickinson, E. M. (1980). Structural comparison of petroleum fractions using proton and ^{13}C n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, 59(5), 290–294. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(80\)90211-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90211-2)
- Easterling, M. L., Mize, T. H., & Amster, I. J. (1999). Routine part-per-million mass accuracy for high-mass ions: Space-charge effects in MALDI FT-ICR. *Analytical Chemistry*, 71(3), 624–632. <https://doi.org/10.1021/ac980690d>
- Edwards, J. C. (2011). Applications of NMR Spectroscopy in Petroleum Chemistry. In *Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants* (pp. 423–472). Retrieved from http://www.researchgate.net/publication/200802375_Applications_of_NMR_Spectroscopy_in_Petroleum_Chemistry
- El-Faramawy, A., Siu, K. W. M., & Thomson, B. A. (2005). Efficiency of nano-electrospray ionization. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 16(10), 1702–1707. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2005.06.011>
- Elbaz, A. M., Gani, A., Hourani, N., Emwas, A., Sarathy, S. M., & Roberts, W. L. (2015). TG/DTG, FT-ICR Mass Spectrometry, and NMR Spectroscopy Study of Heavy Fuel Oil. *Energy & Fuels*, 29(12), 7825–7835. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01739>
- Enke, C. G., & Nagels, L. J. (2011). Undetected components in natural mixtures: How many? What concentrations? Do they account for chemical noise? What is needed to detect them? *Analytical Chemistry*, 83(7), 2539–2546. <https://doi.org/10.1021/ac102818a>
- Esbensen, K. H., Guyot, D., Westad, F., & Houmoller, L. P. (2002). *Multivariate Data Analysis: In Practice : an Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design*. CAMO. Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=Qsn6yjRXOaMC>
- Eyler, J. R. (2009). Infrared multiple photon dissociation spectroscopy of ions in penning traps. *Mass Spectrometry Reviews*, 28, 448–467. <https://doi.org/10.1002/mas>
- Fahim, M. A., Al-Sahhaf, T. A., & Elkilani, A. (2009). *Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier Science. Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=UcFsv1mMFHIC>
- Fernandez-Lima, F. A., Becker, C., McKenna, A. M., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., & Russell, D. H. (2009). Petroleum crude oil characterization by IMS-MS and FTICR MS. *Analytical Chemistry*, 81(24), 9941–9947. <https://doi.org/10.1021/ac901594f>
- Floris, F., van Agthoven, M., Chiron, L., Soulby, A. J., Wootton, C. A., Lam, Y. P. Y., ... O'Connell, P. B. (2016). 2D FT-ICR MS of Calmodulin: A Top-Down and Bottom-Up Approach. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 27(9), 1531–1538. <https://doi.org/10.1007/s13361-016-1431-z>
- Fornal, E. (2013). Formation of odd-electron product ions in collision-induced fragmentation of electrospray-generated protonated cathinone derivatives: Aryl α -primary amino ketones. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 27(16), 1858–1866. <https://doi.org/10.1002/rcm.6635>

- Francl, T. J., Sherman, M. G., Hunter, R. L., Locke, M. J., Bowers, W. D., & McIver, R. T. (1983). Experimental determination of the effects of space charge on ion cyclotron resonance frequencies. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 54(1–2), 189–199. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(83\)85017-4](https://doi.org/10.1016/0168-1176(83)85017-4)
- Freitas, S., Malacarne, M. M., Romão, W., Dalmaschio, G. P., Castro, E. V. R., Celante, V. G., & Freitas, M. B. J. G. (2013). Analysis of the heavy oil distillation cuts corrosion by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, electrochemical impedance spectroscopy, and scanning electron microscopy. *Fuel*, 104, 656–663. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.05.003>
- Fu, J., Purcell, J. M., Quinn, J. P., Schaub, T. M., Hendrickson, C. L., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2006). External electron ionization 7 T Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer for resolution and identification of volatile organic mixtures. *Review of Scientific Instruments*, 77(2). <https://doi.org/10.1063/1.2168679>
- Gallegos, E. J., & Sundararaman, P. (1985). Mass spectrometry of geoporphyrins. *Mass Spectrometry Reviews*, 4(1), 55–85. <https://doi.org/10.1002/mas.1280040103>
- Gaspar, A., & Schrader, W. (2012a). Expanding the data depth for the analysis of complex crude oil samples by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry using the spectral stitching method. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(9), 1047–1052. <https://doi.org/10.1002/rcm.6200>
- Gaspar, A., & Schrader, W. (2012b). Expanding the data depth for the analysis of complex crude oil samples by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry using the spectral stitching method. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(9), 1047–1052. <https://doi.org/10.1002/rcm.6200>
- Gaspar, A., Zellermann, E., Lababidi, S., Reece, J., & Schrader, W. (2012). Impact of different ionization methods on the molecular assignments of asphaltenes by FT-ICR mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(12), 5257–5267. <https://doi.org/10.1021/ac300133p>
- Gauthier, J. W., Trautman, T. R., & Jacobson, D. B. (1991). Sustained off-resonance irradiation for collision-activated dissociation involving Fourier transform mass spectrometry. Collision-activated dissociation technique that emulates infrared multiphoton dissociation. *Analytica Chimica Acta*, 246(1), 211–225. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)80678-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80678-9)
- Gemci, T., & Chigier, N. (2016). Atomization, Spraying, and Nebulization. In H. G. Merkus & G. M. H. Meesters (Eds.), *Production, Handling and Characterization of Particulate Materials* (pp. 201–256). Cham: Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-20949-4_7
- Giraldo-Dávila, D., Chacón-Patiño, M. L., Orrego-Ruiz, J. A., Blanco-Tirado, C., & Combariza, M. Y. (2016). Improving compositional space accessibility in (+) APPI FT-ICR mass spectrometric analysis of crude oils by extrography and column chromatography fractionation. *Fuel*, 185, 45–58. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.096>
- Gonzalez, N. P. (2012). *Planteamiento y optimización de experimentos analíticos*.
- Gorshkov, M. V., & Nikolaev, E. N. (1993). Optimal cyclotron radius for high resolution, 125, 1–8.
- Gray, M., Tykwinski, R., Stryker, J., & Tan, X. (2011). Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy & Fuels*, 25, 3125–3134.
- Griffiths, M. T., Campo, R. Da, Connor, P. B. O., & Barrow, M. P. (2014). Throwing Light on

- Petroleum: Simulated Exposure of Crude Oil to Sunlight and Characterization Using Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 86(1), 527–534.
- Gross, J. H. (2004). *Mass Spectrometry*. (S. Texts, Ed.), *Structure* (1st editio). <https://doi.org/10.1039/9781847551306>
- Gross, J. H. (2011). *Mass Spectrometry: A Textbook. Uma ética para quantos?* (Vol. XXXIII). Springer Science & Business Media, 2011. <https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Guan, S., & Marshall, A. G. (1995). Ion traps for Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: principles and design of geometric and electric configurations. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 146–147, 261–296. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(95\)04190-V](https://doi.org/10.1016/0168-1176(95)04190-V)
- Guan, S., & Marshall, A. G. (1996). Resolution and Chemical Formula Identification of Aromatic Hydrocarbons and Aromatic Compounds Containing Sulfur, Nitrogen, or Oxygen in Petroleum Distillates and Refinery Streams. *Anal. Chem.*, 68(1), 46–71.
- Guilhaus, M., Selby, D., & Mlynski, V. (2000). Orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 19(2), 65–107. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2787\(2000\)19:2<65::AID-MAS1>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2787(2000)19:2<65::AID-MAS1>3.0.CO;2-E)
- Haji-Akbari, N., Teeraphakul, P., & Fogler, H. S. (2014). Effect of asphaltene concentration on the aggregation and precipitation tendency of asphaltenes. *Energy and Fuels*, 28(2), 909–919. <https://doi.org/10.1021/ef4021125>
- Hanold, K. a., Fischer, S. M., Cormia, P. H., Miller, C. E., & Syage, J. a. (2004). Atmospheric pressure photoionization. 1. General properties for LC/MS. *Analytical Chemistry*, 76(10), 2842–2851. <https://doi.org/10.1021/ac035442i>
- Hastings, S. H., & Johnson, B. H. (1956). Analysis of the Aromatic Fraction of Virgin Gas Oils by Mass Spectrometer. *Anal. Chem.*, 28(8), 1243–1247.
- Headley, J. V., Peru, K. M., & Barrow, M. P. (2016). Advances in mass spectrometric characterization of naphthenic acids fraction compounds in oil sands environmental samples and crude oil—a review. *Mass Spectrometry Reviews*, 35, 311–328. <https://doi.org/10.1002/mas>
- Headley, J. V., Peru, K. M., Barrow, M. P., & Derrick, P. J. (2007). Characterization of naphthenic acids from athabasca oil sands using electrospray ionization: The significant influence of solvents. *Analytical Chemistry*, 79(16), 6222–6229. <https://doi.org/10.1021/ac070905w>
- Hecht, E. S., Oberg, A. L., & Muddiman, D. C. (2016). Optimizing Mass Spectrometry Analyses: A Tailored Review on the Utility of Design of Experiments. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 767–785. <https://doi.org/10.1007/s13361-016-1344-x>
- Herod, A. a., Bartle, K. D., & Kandiyoti, R. (2007). Characterization of heavy hydrocarbons by chromatographic and mass spectrometric methods: An overview. *Energy and Fuels*, 21(4), 2176–2203. <https://doi.org/10.1021/ef060642t>
- Herod, A. a., Bartle, K. D., & Kandiyoti, R. (2008). Comment on a paper by Mullins, Martinez-Haya, and Marshall “Contrasting perspective on asphaltene molecular weight. This comment vs the overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti.” *Energy and Fuels*, 22(6), 4312–4317. <https://doi.org/10.1021/ef8006036>
- Herod, A. A., Bartle, K. D., Morgan, T. J., & Kandiyoti, R. (2012). Analytical methods for characterizing high-mass complex polydisperse hydrocarbon mixtures: An overview.

- Chemical Reviews*, 112(7), 3892–3923. <https://doi.org/10.1021/cr200429v>
- Hoepfner, M. P., & Fogler, H. S. (2013). Multiscale scattering investigations of asphaltene cluster breakup, nanoaggregate dissociation, and molecular ordering. *Langmuir*, 29(49), 15423–15432. <https://doi.org/10.1021/la403531w>
- Holowenko, F. M., Mackinnon, M. D., & Fedorak, P. M. (2002). Characterization of naphthenic acids in oil sands wastewaters by GC-MS.pdf, 36, 2843–2855.
- Hortal, A. R., Hurtado, P., Martínez-Haya, B., & Mullins, O. C. (2007). Molecular-weight distributions of coal and petroleum asphaltenes from laser desorption/ionization experiments. *Energy & Fuels*, 21(5), 2863–2868. <https://doi.org/10.1021/ef700225s>
- Hortal, A. R., Martinez-Haya, B., Lobato, M. D., Petroza, J. M., & Lago, J. (2006). On the determination of molecular weight distributions of asphaltenes and their aggregates in laser desorption ionization experiments. *Journal of Mass Spectrometry: JMS*, 42, 960–968. <https://doi.org/10.1002/jms>
- Hosseini-Dastgerdi, Z., Tabatabaei-Nejad, S. A. R., Khodapanah, E., & Sahraei, E. (2015). A comprehensive study on mechanism of formation and techniques to diagnose asphaltene structure; molecular and aggregates: a review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 10, 1–14. <https://doi.org/10.1002/apj>
- Hsu, C. S. (2012a). Mass Resolving Power Requirement for Molecular Formula Determination of Fossil Oils. *Energy & Fuels*, 26(2), 1169–1177. <https://doi.org/10.1021/ef201848k>
- Hsu, C. S. (2012b). Mass Resolving Power Requirement for Molecular Formula Determination of Fossil Oils. *Energy & Fuels*, 26, 1169–1177.
- Hsu, C. S., Hendrickson, C. L., Rodgers, R. P., McKenna, A. M., & Marshall, A. G. (2011). Petroleomics: Advanced molecular probe for petroleum heavy ends. *Journal of Mass Spectrometry*, 46(4), 337–343. <https://doi.org/10.1002/jms.1893>
- Hsu, C. S., Llang, Z., & Campanas, J. E. (1994). Hydrocarbon Characterization by Ultrahigh Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 66(6), 850–855.
- Hsu, C. S., Lobodin, V. V., Rodgers, R. P., McKenna, A. M., & Marshall, A. G. (2011). Compositional boundaries for fossil hydrocarbons. *Energy & Fuels*, 25(5), 2174–2178. <https://doi.org/10.1021/ef2004392>
- Hsu, C. S., Qian, K., & Chen, Y. C. (1992). An innovative approach to data analysis in hydrocarbon characterization by on-line liquid. *Analytica Chimica Acta*, 264, 79–89.
- Hu, Q., Noll, R. J., Li, H., Makarov, A., Hardman, M., & Cooks, R. G. (2005). The Orbitrap: A new mass spectrometer. *Journal of Mass Spectrometry*, 40(4), 430–443. <https://doi.org/10.1002/jms.856>
- Hughey, C. A., Hendrickson, C. L., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., & Qian, K. (2001). Kendrick mass defect spectrum: A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra. *Analytical Chemistry*, 73(19), 4676–4681. <https://doi.org/10.1021/ac010560w>
- International Energy Agency. (2016). Key world energy statistics. *Statistics*, 80. https://doi.org/10.1787/key_energ_stat-2016-en
- Jarrell, T. M., Jin, C., Riedeman, J. S., Owen, B. C., Tan, X., Scherer, A., ... Kenttämää, H. I. (2014). Elucidation of structural information achievable for asphaltenes via collision-activated dissociation of their molecular ions in MS_n experiments: A model compound study. *Fuel*, 133, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.040>

- Kaiser, N. K. (2007). *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry instrumentation design and development: reduction of ion cloud de-phasing and time of flight discrimination*.
- Kaiser, N. K., & Bruce, J. E. (2005). Observation of increased ion cyclotron resonance signal duration through electric field perturbations. *Analytical Chemistry*, 77(18), 5973–5981. <https://doi.org/10.1021/ac050606b>
- Kaiser, N. K., & Bruce, J. E. (2007). Reduction of ion magnetron motion and space charge using radial electric field modulation. *International Journal of Mass Spectrometry*, 265(2–3), 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.02.040>
- Kaiser, N. K., McKenna, A. M., Savory, J. J., Hendrickson, C. L., & Marshall, A. G. (2013). Tailored ion radius distribution for increased dynamic range in FT-ICR mass analysis of complex mixtures. *Analytical Chemistry*, 85(1), 265–272. <https://doi.org/10.1021/ac302678v>
- Karas, M., Bahr, U., & Dülcks, T. (2000). Nano-electrospray ionization mass spectrometry: addressing analytical problems beyond routine. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 366(6), 669–676. <https://doi.org/10.1007/s002160051561>
- Karas, M., & Gil, M. (2000). Ionization in matrix-assisted laser desorption / ionization : singly charged molecular ions are the lucky survivors. *Journal of Mass Spectrometry*, 35, 1–12.
- Karas, M., & Krüger, R. (2003). Ion formation in MALDI: The cluster ionisation mechanism. *Chemical Reviews*, 103(2), 427–439. <https://doi.org/10.1021/cr010376a>
- Kasuya, D., Kokai, F., Takahashi, K., Yudasaka, M., & Iijima, S. (2001). Formation of C60 using CO2 laser vaporization of graphite at room temperature. *Chemical Physics Letters*, 337(1–3), 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00139-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00139-7)
- Katarina, A., Huba, K., & Gardinali, P. R. (2016). Understanding the atmospheric pressure ionization of petroleum components: The effects of size, structure, and presence of heteroatoms. *Science of the Total Environment*, 563–564, 600–610.
- Kearle, P., & Verkerk, U. H. (2009). Electrospray: from ions in solution to ions in the gas phase, what we know now. *Mass Spectrometry Reviews*, 28, 898–917. <https://doi.org/10.1002/mas>
- Kekäläinen, T., Pakarinen, J. M. H., Wickström, K., Lobodin, V. V., McKenna, A. M., & Jänis, J. (2013). Compositional Analysis of Oil Residues by Ultrahigh-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 27(4), 2002–2009. <https://doi.org/10.1021/ef301762v>
- Kekäläinen, T., Pakarinen, J. M. H., Wickström, K., Lobodin, V. V., McKenna, A. M., & Janis, J. (2013). Compositional Analysis of Oil Residues by Ultrahigh-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 27(4), 2002–2009. <https://doi.org/10.1021/ef301762v>
- Kim, D., & Kim, S. (2015). Combination of ring type HPLC separation UHR-MS and high field NMR for comprehensive characterization of crude oil components. *Fuel*, 157, 48–55.
- Kim, E., No, M. H., Koh, J., & Kim, S. (2011). Compositional characterization of petroleum heavy oils generated from vacuum distillation and catalytic cracking by positive-mode APPI FT-ICR mass spectrometry. *Mass Spectrometry Letters*, 2(2), 41–44. <https://doi.org/10.5478/MSL.2011.2.2.041>
- Kim, S., Myoung, C. C., Kim, S., Hur, M., Hyun, S. K., Jong, S. Y., ... Marshall, A. G. (2007). Modification of trapping potential by inverted sidekick electrode voltage during detection

- to extend time-domain signal duration for significantly enhanced fourier transform ion cyclotron resonance mass resolution. *Analytical Chemistry*, 79(10), 3575–3580. <https://doi.org/10.1021/ac062016z>
- Klitzke, C. F., Corilo, Y. E., Siek, K., Binkley, J., Patrick, J., & Eberlin, M. N. (2012). Petroleomics by ultrahigh-resolution time-of-flight mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 26(9), 5787–5794. <https://doi.org/10.1021/ef300961c>
- Knochenmuss, R. (2002). A quantitative model of ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionization. *Journal of Mass Spectrometry*, 37(8), 867–877. <https://doi.org/10.1002/jms.349>
- Knochenmuss, R. (2004). Photoionization pathways and free electrons in UV-MALDI. *Analytical Chemistry*, 76(11), 3179–3184. <https://doi.org/10.1021/ac035501s>
- Knochenmuss, R., & Zenobi, R. (2003). MALDI Ionization : The Role of In-Plume Processes. *Chemical Reviews*, 103, 441–452.
- Kofel, P., Allemann, M., Kellerhals, H., & Wanczek, K. P. (1986). Coupling of axial and radial motions in ICR cells during excitation. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 74(1), 1–12. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(86\)85019-4](https://doi.org/10.1016/0168-1176(86)85019-4)
- Koolen, H. H. F., Klitzke, C. F., Cardoso, F. M. R., Rosa, P. T. V, & Gozzo, F. C. (2016). Fullerene separation and identification by traveling wave ion mobility mass spectrometry in laser desorption processes during asphaltene analysis. *Journal of Mass Spectrometry*, 51(3), 254–256. <https://doi.org/10.1002/jms.3745>
- Korsten, H. (1997). Characterization of hydrocarbon systems by DBE concept. *AIChE Journal*, 43(6), 1559–1568. <https://doi.org/10.1002/aic.690430619>
- Leach, F. E., Kharchenko, A., Heeren, R. M. A., Nikolaev, E., & Amster, I. J. (2010). Comparison of Particle-In-Cell Simulations with Experimentally Observed Frequency Shifts Between Ions of the Same Mass-To-Charge in Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21(2), 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2009.10.001>
- Lifshitz, C. (2000). Carbon clusters. *International Journal of Mass Spectrometry*, 200(June), 423–442.
- Lima, N. M. N., Liñan, L. Z., Manenti, F., Filho, R. M., Maciel, M. R. W., Embiruçu, M., & Medina, L. C. (2011). Fuzzy cognitive approach of a molecular distillation process. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(4), 471–479. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.08.010>
- Liñan, L. Z., Lima, N. M. N., Wolf Maciel, M. R., Maciel Filho, R., Medina, L. C., & Embiruçu, M. (2011). Correlation for predicting the molecular weight of brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78(1), 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.04.014>
- Liñan, L. Z., Lopes, M. S., Wolf Maciel, M. R., Nascimento Lima, N. M., Filho, R. M., Embiruçu, M., & Medina, L. C. (2010). Molecular distillation of petroleum residues and physical-chemical characterization of distillate cuts obtained in the process. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55(9), 3068–3076. <https://doi.org/10.1021/je9010807>
- Liu, H., Mu, J., Wang, Z., Ji, S., Shi, Q., Guo, A., ... Lu, J. (2015). Characterization of Vanadyl and Nickel Porphyrins Enriched from Heavy Residues by Positive-Ion Electrospray Ionization FT-

- ICR Mass Spectrometry. *Energy and Fuels*, 29(8), 4803–4813. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00763>
- Liu, Y., & Kujawinski, E. B. (2015). Chemical composition and potential environmental impacts of water-soluble polar crude oil components inferred from esi FT-ICR MS. *PLoS ONE*, 10(9), 1–18. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0136376>
- Madeira, P. J. A., Alves, P. a, & Borges, C. M. (2012). High Resolution Mass Spectrometry Using FTICR and Orbitrap Instruments. In Dr. Salih Salih (Ed.) (In tech).
- Mandal, M. K., Yoshimura, K., Saha, S., Ninomiya, S., Rahman, M. O., Yu, Z., ... Hiraoka, K. (2012). Solid probe assisted nanoelectrospray ionization mass spectrometry for biological tissue diagnostics. *Analyst*, 137(20), 4658–4661. <https://doi.org/10.1039/C2AN36006C>
- Marshall, A. G., & Chen, T. (2014). 40 years of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 377, 410–420. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2014.06.034>
- Marshall, A. G., & Hendrickson, C. L. (2002). Fourier transform ion cyclotron resonance detection: Principles and experimental configurations. *International Journal of Mass Spectrometry*, 215(1–3), 59–75. [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(01\)00588-7](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(01)00588-7)
- Marshall, A. G., & Hendrickson, C. L. (2008). High-Resolution Mass Spectrometers. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 1(1), 579–599. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.1.031207.112945>
- Marshall, A. G., Hendrickson, C. L., & Jackson, G. S. (1998). Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer. *Mass Spectrometry Reviews*, 17(1), 1–35. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1098-2787\(1998\)17:1<1::AID-MAS1>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1098-2787(1998)17:1<1::AID-MAS1>3.0.CO;2-K)
- Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2004). Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. *Accounts of Chemical Research*, 37(1), 53–59. <https://doi.org/10.1021/ar020177t>
- Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2008). Petroleomics: chemistry of the underworld. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008. <https://doi.org/10.1073/pnas.0805069105>
- Marshall, A. G., & Schweikhard, L. (1992). Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: technique developments. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 118–119(C), 37–70. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(92\)85058-8](https://doi.org/10.1016/0168-1176(92)85058-8)
- Marshall, A., & Rodgers, R. (2004). Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis. *Accounts of Chemical Research*, 37, 53–59.
- Marshall, a. G., & Grosshans, P. B. (1991). Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: The Teenage Years. *Anal. Chem.*, 63(4), 215A–229A.
- Mathur, R., & O'Connor, P. B. (2009). Artifacts in Fourier transform mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 23(4), 523–529. <https://doi.org/10.1002/rcm.3904>
- Mckenna, A. M. (2009). Detailed Characterization of Heavy Crude Oils and Asphaltenes by Ultrahigh Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry.
- McKenna, A. M., Donald, L. J., Fitzsimmons, J. E., Juyal, P., Spicer, V., Standing, K. G., ... Rodgers, R. P. (2013). Heavy Petroleum Composition. 3. Asphaltene Aggregation. *Energy & Fuels*, 27(3), 1246–1256. <https://doi.org/10.1021/ef3018578>
- McKenna, A. M., Marshall, A. G., & Rodgers, R. P. (2013). Heavy petroleum composition. 4. Asphaltene compositional space. *Energy & Fuels*, 27(3), 1257–1267. <https://doi.org/10.1021/ef301747d>

- McKenna, A. M., Purcell, J. M., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2009). Identification of Vanadyl Porphyrins in a Heavy Crude Oil and Raw Asphaltene by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry Identification of Vanadyl Porphyrins in a Heavy Crude Oil and Raw A. *Energy & Fuels*, (9), 2122–2128. <https://doi.org/10.1021/ef800999e>
- McKenna, A. M., Purcell, J. M., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2010). Heavy petroleum composition. 1. Exhaustive compositional analysis of athabasca bitumen HVGO distillates by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A definitive test of the boduszynski model. *Energy & Fuels*, 24(5), 2929–2938. <https://doi.org/10.1021/ef100149n>
- McKenna, A. M., Williams, J. T., Putman, J. C., Aeppli, C., Reddy, C. M., Valentine, D. L., ... Rodgers, R. P. (2014). Unprecedented ultrahigh resolution FT-ICR mass spectrometry and parts-per-billion mass accuracy enable direct characterization of nickel and vanadyl porphyrins in petroleum from natural seeps. *Energy and Fuels*, 28(4), 2454–2464. <https://doi.org/10.1021/ef5002452>
- Merdrignac, I., & Espinat, D. (2007). Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. *Oil & Gas Science and Technology-Revue ...*, 62(1), 7–32. <https://doi.org/10.2516/ogst>
- Miller, J. N., Miller, J. C., Jiménez, C. M., & Hornillos, R. I. (2002). *Estadística y quimiometría para química analítica*. Pearson Educaci{ó}n. Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=n6RRAgAACAAJ>
- Mitchell, D. L., & Speight, J. G. (1972). The Solubility of Asphahtlenes in hydrocarbon solvents. *Energy & Fuels*, 52(2), 149–152.
- Mitchell, D. W., & Smith, R. D. (1995). Cyclotron motion of two Coulombically interacting ion clouds with implication to Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Physical Review E*, 25(4), 4366–4385.
- Montgomery, D. (2004). Libro de Diseño y Análisis de Experimentos-Montgomery.pdf. Retrieved from <https://dl.dropboxusercontent.com/u/95998974/Libro de Diseño y Análisis de Experimentos-Montgomery.pdf>
- Morgan, T. J., Alvarez-Rodriguez, P., George, A., Herod, A. A., & Kandiyoti, R. (2010). Characterization of maya crude oil maltenes and asphaltenes in terms of structural parameters calculated from nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and laser desorption-mass spectroscopy (LD-MS). *Energy and Fuels*, 24(7), 3977–3989. <https://doi.org/10.1021/ef100320t>
- Mullins, O. C. (2010). The modified yen model. *Energy and Fuels*, 24(4), 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>
- Mullins, O. C., Martinez-Haya, B., & Marshall, A. G. (2008). Contrasting perspective on asphaltene molecular weight. This comment vs the overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti. *Energy and Fuels*, 22(6), 1765–1773. <https://doi.org/10.1021/ef8006036>
- Mullins, O. C., Pomerantz, A. E., Andrews, A. B., & Zuo, J. Y. (2015). Asphaltenes Explained for the Nonchemist. *Petrophysics*, 56(3), 266–275. Retrieved from <https://www.onepetro.org/journal-paper/SPWLA-2015-v56n3a3>
- Mullins, O. C., Sabbah, H., Pomerantz, A. E., Barre, L., Andrews, a. B., Ruiz-Morales, Y., ... Barré, L. (2012). Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model. *Energy & Fuels*, 26, 3986–4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>

- Mullins, O. C., Y., S. E., Ahmed., H., & G., M. A. (2013). *Asphaltenes, Heavy oils, and Petroleomics. Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Nickolay V. Miluchihin, K. M. M. I. (1993). Application of a parallel computer to simulation of ion trajectories in an ion cyclotron resonance spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 7(11), 966–970. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.1290071103>
- Nikolaev, E. N., Heeren, R. M. A., Popov, A. M., Pozdnev, A. V., & Chingin, K. S. (2007). Realistic modeling of ion cloud motion in a Fourier transform ion cyclotron resonance cell by use of a particle-in-cell approach. *Rapid Communications in Mass Spectrometry : RCM*, 21, 3527–3546. <https://doi.org/10.1002/rcm>
- Nikolaev, E. N., Kostyukevich, Y. I., & Vladimirov, G. N. (2013). Fourier transform ion cyclotron resonance (FT ICR) mass spectrometry: Theory and simulations. *Mass Spectrometry Reviews*, 35(2), 219–258. <https://doi.org/10.1002/mas.21422>
- Nikolaev, E. N., Kostyukevich, Y. I., & Vladimirov, G. N. (2016). Fourier transform ion cyclotron resonance (FT ICR) mass spectrometry: Theory and simulations. *Mass Spectrometry Reviews*, 35(2), 219–258. <https://doi.org/10.1002/mas.21422>
- Nikolaev, E. N., Miluchihin, N. V., & Inoue, M. (1995). Evolution of an ion cloud in a Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer during signal detection : its influence on spectral line shape and position. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 148, 145–157.
- Nikolaev, E. N., Vladimirov, G., & Boldin, I. A. (2013). Influences of non-neutral plasma effects on analytical characteristics of the top instruments in mass spectrometry for biological research. *AIP Conference Proceedings*, 1521, 281–290. <https://doi.org/10.1063/1.4796085>
- Nikolaev, E. N., Vladimirov, G. N., Jertz, R., & Baykut, G. (2013). From Supercomputer Modeling to Highest Mass Resolution in FT-ICR. *Mass Spectrometry*, 2, 1–6. <https://doi.org/10.5702/massspectrometry.S0010>
- Oomens, J., Sartakov, B. G., Meijer, G., & von Helden, G. (2006). Gas-phase infrared multiple photon dissociation spectroscopy of mass-selected molecular ions. *International Journal of Mass Spectrometry*, 254(1–2), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2006.05.009>
- Orrego-ruiz, J. A. (2013). *Fraccionamiento por destilación molecular y caracterización de fondos de vacío colombianos*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Orrego-ruiz, J. A., Cabanzo, R., & Mejía-ospino, E. (2014). PLS models for determination of SARA analysis of Colombian vacuum residues and molecular distillation fractions using MIR-ATR Modelos PLS para determinación del Análisis SARA en residuos de vacío y fracciones de destilación molecular usando MIR-ATR PLS mo. *Revista ION*, 27(1), 43–48.
- Orrego-Ruiz, J. A., Gomez-Escudero, A., & Rojas-Ruiz, F. A. (2016). Combination of negative ESI and positive APPI FT-ICR Mass Spectrometry as a Quantitative Approach of Acid Species in Crude Oils. *Energy & Fuels*, 30(10), 8209–8215. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01524>
- Oscar Fernando, C. B. (2014). *Fraccionamiento de fondos de vacío empleando el proceso de destilación molecular configuración película descendente para la caracterización fisicoquímica y extensión de curvas TBP de assays de crudos colombianos*.
- Painter, P., Veytsman, B., & Youtcheff, J. (2015). Asphaltene aggregation and solubility. *Energy and Fuels*, 29(4), 2120–2133. <https://doi.org/10.1021/ef5024912>

- Palacio Lozano, D. C., Orrego-Ruiz, J. A., Barrow, M. P., Cabanzo Hernandez, R., & Mejía-Ospino, E. (2016). Analysis of the molecular weight distribution of vacuum residues and their molecular distillation fractions by laser desorption ionization mass spectrometry. *Fuel*, 171, 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.058>
- Palacio Lozano, D. C., Orrego-Ruiz, J. A., Cabanzo Hernández, R., Guerrero, J. E., & Mejía-Ospino, E. (2017). APPI(+)-FTICR mass spectrometry coupled to partial least squares with genetic algorithm variable selection for prediction of API gravity and CCR of crude oil and vacuum residues. *Fuel*, 193, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.029>
- Panda, S. K., Brockmann, K.-J., Benter, T., & Schrader, W. (2011). Atmospheric pressure laser ionization (APLI) coupled with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry applied to petroleum samples analysis: comparison with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization methods. *Rapid Communications in Mass Spectrometry : RCM*, 25(16), 2317–26. <https://doi.org/10.1002/rcm.5122>
- Pellegrin, V. (1983). Molecular formulas of organic compounds: the nitrogen rule and degree of unsaturation. *Journal of Chemical Education*, 626–633. <https://doi.org/10.1021/ed060p626>
- Pereira, R. C. L., Simas, R. C., Corilo, Y. E., Vaz, B. G., Klitzke, C. F., Schmidt, E. M., ... Nascimento, H. D. L. (2013). Precision in Petroleomics via Ultrahigh Resolution Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 27(12), 7208–7216. <https://doi.org/10.1021/ef4006498>
- Pereira, T. M. C., Vanini, G., Tose, L. V., Cardoso, F. M. R., Fleming, F. P., Rosa, P. T. V., ... Romão, W. (2014). FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. *Fuel*, 131, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.049>
- Podgorski, D. C., Corilo, Y. E., Nyadong, L., Lobodin, V. V., Bythell, B. J., Robbins, W. K., ... Rodgers, R. P. (2013a). Heavy petroleum composition. 5. Compositional and structural continuum of petroleum revealed. *Energy & Fuels*, 27(3), 1268–1276. <https://doi.org/10.1021/ef301737f>
- Podgorski, D. C., Corilo, Y. E., Nyadong, L., Lobodin, V. V., Bythell, B. J., Robbins, W. K., ... Rodgers, R. P. (2013b). Heavy petroleum composition. 5. Compositional and structural continuum of petroleum revealed. *Energy & Fuels*, 27(3), 1268–1276. <https://doi.org/10.1021/ef301737f>
- Pomerantz, A. E., Hammond, M. R., Morrow, A. L., Mullins, O. C., & Zare, R. N. (2008). Two-step laser mass spectrometry of asphaltenes. *Journal of the American Chemical Society*, 130(23), 7216–7217. <https://doi.org/10.1021/ja801927v>
- Pomerantz, A. E., Hammond, M. R., Morrow, A. L., Mullins, O. C., & Zare, R. N. (2009). Asphaltene molecular-mass distribution determined by two-step laser mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 23(3), 1162–1168. <https://doi.org/10.1021/ef8006239>
- Pomerantz, A. E., Wu, Q., Mullins, O. C., & Zare, R. N. (2015). Laser-Based Mass Spectrometric Assessment of Asphaltene Molecular Weight, Molecular Architecture, and Nanoaggregate Number. *Energy & Fuels*, 29(5), 2833–2842. <https://doi.org/10.1021/ef5020764>
- Porte, G., Zhou, H., & Lazzeri, V. (2003). Reversible description of asphaltene colloidal association and precipitation. *Langmuir*, 19(1), 40–47. <https://doi.org/10.1021/la0260279>
- Poveda, J. C., & Molina, D. R. (2012). Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 84–85, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.005>
- Poveda, J. C., Molina, D. R., Bohorquez-Toledo, N. A., Torres, M.-H., & Ariza-Leon, E. (2016). Chemical characterization of the asphaltenes from Colombian colorado light crude oil.

- Ciencia, Tecnología Y Futuro*, 6(3), 105–122.
- Poveda, J. C., Molina, D. R., & Pantoja-Agreda, E.-F. (2014). ^1H - AND ^{13}C -NMR structural characterization of asphaltenes from vacuum residua modified by thermal cracking, *C*(4), 49–59.
- Prahlada Rao, S., & Sunkada, S. (2007). Making sense of boiling points and melting points. *Resonance*, 12(6), 43–57. <https://doi.org/10.1007/s12045-007-0059-5>
- Purcell, J. M., Merdrignac, I., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., Gauthier, T., & Guibard, I. (2010). Stepwise structural characterization of asphaltenes during deep hydroconversion processes determined by atmospheric pressure photoionization (APPI) fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 24(4), 2257–2265. <https://doi.org/10.1021/ef900897a>
- Purcell, J. M., Rodgers, R. P., Hendrickson, C. L., & Marshall, A. G. (2007). Speciation of Nitrogen Containing Aromatics by Atmospheric Pressure Photoionization or Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18, 1265–1273. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2007.03.030>
- Qi, Y., Barrow, M. P., Li, H., Meier, J. E., Van Orden, S. L., Thompson, C. J., & O'Connor, P. B. (2012). Absorption-mode: The next generation of Fourier transform mass spectra. *Analytical Chemistry*, 84(6), 2923–2929. <https://doi.org/10.1021/ac3000122>
- Qi, Y., Barrow, M. P., Van Orden, S. L., Thompson, C. J., Li, H., Perez-Hurtado, P., & O'Connor, P. B. (2011). Variation of the fourier transform mass spectra phase function with experimental parameters. *Analytical Chemistry*, 83(22), 8477–8483. <https://doi.org/10.1021/ac2017585>
- Qi, Y., & O'Connor, P. B. (2014). Data processing in Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 33(5), 333–352. <https://doi.org/10.1002/mas.21414>
- Qi, Y., Thompson, C. J., Van Orden, S. L., & O'Connor, P. B. (2011). Phase Correction of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra Using MatLab. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 22(1), 138–147. <https://doi.org/10.1007/s13361-010-0006-7>
- Qian, K., Edwards, K. E., Diehl, J. H., & Green, L. a. (2004). Fundamentals and Applications of Electrospray Ionization Mass Spectrometry for Petroleum Characterization, (14), 1784–1791.
- Qian, K., Edwards, K. E., Mennito, A. S., Freund, H., Saeger, R. B., Hickey, K. J., ... Olmstead, W. N. (2012). Determination of structural building blocks in heavy petroleum systems by collision-induced dissociation fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 84(10), 4544–4551. <https://doi.org/10.1021/ac300544s>
- Raffaelli, A., & Saba, A. (2003). Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 22(5), 318–331. <https://doi.org/10.1002/mas.10060>
- Raji, M. a., & Schug, K. a. (2009). Chemometric study of the influence of instrumental parameters on ESI-MS analyte response using full factorial design. *International Journal of Mass Spectrometry*, 279(2–3), 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.10.013>
- Ramírez, F. A., & Morales, Y. R. (2013). Island versus archipelago architecture for asphaltenes: Polycyclic aromatic hydrocarbon dimer theoretical studies. *Energy & Fuels*, 27(4), 1791–1808. <https://doi.org/10.1021/ef301522m>

- Ramos-forero, J. E., Parrado-galvis, L. M., Zarate-solano, H. M., & Ramos-forero, J. E. (2016). Borradores de Economía. Retrieved from http://www.banrep.gov.co/sites/default/files/publicaciones/archivos/be_961.pdf
- Randall, S. M., Cardasis, H. L., & Muddiman, D. C. (2013). Factorial experimental designs elucidate significant variables affecting data acquisition on a quadrupole orbitrap mass spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. <https://doi.org/10.1007/s13361-013-0693-y>
- Riazi, M. R. (1989). Distribution model for properties of hydrocarbon-plus fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28(11), 1731–1735. <https://doi.org/10.1021/ie00095a026>
- Riazi, M. R. (2005). *Characterization and Properties of Petroleum Fractions. Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015* (First edit). West Conshohocken, PA: ASTM. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Riter, L. S., Vitek, O., Gooding, K. M., Hodge, B. D., & Julian, R. K. (2005). Statistical design of experiments as a tool in mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry : JMS*, 40(5), 565–579. <https://doi.org/10.1002/jms.871>
- Robb, D. B., Covey, T. R., & Bruins, A. P. (2000). Atmospheric pressure photoionisation: An ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 72(15), 3653–3659. <https://doi.org/10.1021/Ac0001636>
- Rocha, E. R. L., Lopes, M. S., Wolf Maclel, M. R., Maclel Filho, R., & Medina, L. C. (2013). Fractionation and characterization of a petroleum residue by molecular distillation process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(44), 15488–15493. <https://doi.org/10.1021/ie400669k>
- Rodgers, R. P., Hughey, C. A., Marshall, A. G., Paul, E., & Drive, D. (2002). Past, Present, and Future of Environmental Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Proc. 50th ASMS Conf. Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando*, 6–7.
- Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2007). Petroleomics : Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS). In *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics* (pp. 63–93). New York: Springer Science & Business Media.
- Rodgers, R. P., & McKenna, A. M. (2011). Petroleum analysis. *Analytical Chemistry*, 83(12), 4665–4687. <https://doi.org/10.1021/ac201080e>
- Rodgers, R. P., Schaub, T. M., & Marshall, A. G. (2005). PETROLEOMICS: MS Returns to Its Roots. *Analytical Chemistry*, 77(1), 20 A-27 A. <https://doi.org/10.1021/ac053302y>
- Rodgers, R. P., White, F. M., Hendrickson, C. L., Marshall, A. G., & Andersen, K. V. (1998). Resolution, elemental composition, and simultaneous monitoring by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of organosulfur species before and after diesel fuel processing. *Analytical Chemistry*, 70(22), 4743–4750. <https://doi.org/10.1021/ac980487i>
- Rodgers, R., Schaub, T., & Marshall, A. (2005). Petroleomics: MS Returns to Its Roots. *Analytical Chemistry*, 77(1), 20A–27A.
- Rodriguez, J., Tierney, J. W., & Wender, I. (1994). Evaluation of a delayed coking ‘H and ¹³C n . m . r . spectroscopy 1: Material balances. *Fuel*, 73(12), 1863–1869.
- Rogel, E., & Carbognani, L. (2003). Density Estimation of Asphaltenes Using Molecular Dynamics Simulations. *Energy & Fuels*, 17(2), 378–386. <https://doi.org/10.1021/ef020200r>
- Rogel, E., Moir, M., & Witt, M. (2015). Atmospheric Pressure Photoionization and Laser

- Desorption Ionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry To Characterize Asphaltene Solubility Fractions: Studying the Link between Molecular Composition and Physical Behav. *Energy & Fuels*, 29(7), 4201–4209. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00574>
- Ruddy, B. M., Huettel, M., Kostka, J. E., Lobodin, V. V., Bythell, B. J., McKenna, A. M., ... Rodgers, R. P. (2014). Targeted Petroleomics: Analytical Investigation of Macondo Well Oil Oxidation Products from Pensacola Beach. *Energy & Fuels*, 28(6), 4043–4050.
- Rueda-Velásquez, R. I., & Gray, M. R. (2014). Monte Carlo simulation of asphaltenes and products from thermal cracking. *Energy and Fuels*, 28(4), 2352–2364. <https://doi.org/10.1021/ef402390w>
- Sabbah, H., Morrow, A. L., Pomerantz, A. E., & Zare, R. N. (2011). Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes. *Energy & Fuels*, 25, 1597–1604. <https://doi.org/10.1021/ef101522w>
- Saim, N., Dean, J. R., Abdullah, M. P., & Zakaria, Z. (1998). An Experimental Design Approach for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Highly Contaminated Soil Using Accelerated Solvent Extraction. *Analytical Chemistry*, 70(2), 420–424. <https://doi.org/10.1021/ac970473x>
- Santos, J. M., Galaverna, R. de S., Pudenzi, M. A., Schmidt, E. M., Sanders, N. L., Kurulugama, R. T., ... Eberlin, M. N. (2015). Petroleomics by ion mobility mass spectrometry: resolution and characterization of contaminants and additives in crude oils and petrofuels. *Anal. Methods*, 7(11), 4450–4463. <https://doi.org/10.1039/C5AY00265F>
- Santos, V. G., Fasciotti, M., Pudenzi, M. A., Klitzke, C. F., Nascimento, H. L., Pereira, R. C. L., ... Eberlin, M. N. (2016). Fullerenes in asphaltenes and other carbonaceous materials: natural constituents or laser artifacts. *The Analyst*, 141(9), 2767–2773. <https://doi.org/10.1039/C5AN02333E>
- Satyro, M. A., & Yarranton, H. (2009). Oil characterization from simulation of experimental distillation data. *Energy and Fuels*, 23(8), 3960–3970. <https://doi.org/10.1021/ef9000242>
- Sbaitte, P., Batistella, C. B., Winter, A., Vasconcelos, C. J. G., & Wolf Maciel, M. R. (2006). True Boiling Point Extended Curve of Vacuum Residue Through Molecular Distillation. *Petroleum Science and Technology*, 24(January), 265–274. <https://doi.org/10.1080/10916460500283195>
- Senko, M. W., Canterbury, J. D., Guan, S., & Marshall, a G. (1996). A high-performance modular data system for Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: RCM*, 10, 1839–1844. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0231\(199611\)10:14<1839::AID-RCM718>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(199611)10:14<1839::AID-RCM718>3.0.CO;2-V)
- Setz, P. D., & Knochenmuss, R. (2005). Exciton mobility and trapping in a MALDI matrix. *Journal of Physical Chemistry A*, 109(18), 4030–4037. <https://doi.org/10.1021/jp050622c>
- Severin, D. (1992). Characterization of high-boiling and non-boiling crude oil fractions - Invited lecture. *Analyst*, 117(March), 305–311.
- Shaw, J. B., Lin, T., Iii, F. E. L., Tolmachev, A. V., Toli, N., Robinson, E. W., ... Pa, L. (2016). 21 Tesla Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer Greatly Expands Mass Spectrometry Toolbox, 1929–1936. <https://doi.org/10.1007/s13361-016-1507-9>
- Silva, S. L., Silva, A. M. S., Ribeiro, J. C., Martins, F. G., Da Silva, F. a., & Silva, C. M. (2011). Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in

- nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta*, 707(1–2), 18–37. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.09.010>
- Sleno, L., & Volmer, D. A. (2004). Ion activation methods for tandem mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry*, 39(10), 1091–1112. <https://doi.org/10.1002/jms.703>
- Smith, D. F., Schaub, T. M., Kim, S., Rodgers, R. P., Rahimi, P., Teclemariam, A., & Marshall, A. G. (2008). Characterization of acidic species in Athabasca bitumen and bitumen heavy vacuum gas oil by negative-ion ESI FT-ICR MS with and without acid-ion exchange resin prefractionation. *Energy and Fuels*, 22(4), 2372–2378. <https://doi.org/10.1021/ef8000345>
- Southam, A. D., Payne, T. G., Cooper, H. J., Arvanitis, T. N., & Viant, M. R. (2007). Dynamic range and mass accuracy of wide-scan direct infusion nanoelectrospray fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry-based metabolomics increased by the spectral stitching method. *Analytical Chemistry*, 79(12), 4595–4602. <https://doi.org/10.1021/ac062446p>
- Speight, J. G. (1997). *Petroleum Chemistry And Refining*. Taylor & Francis. Retrieved from <https://books.google.com.co/books?id=qaMXFpEflbwC>
- Speight, J. G. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum, Fourth Edition*. CRC Press. Retrieved from <https://books.google.co.uk/books?id=ymL2S9RWzx4C>
- Stanford, L. a, Kim, S., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., State, F., Uni, V., ... May, V. (2006). Characterization of Compositional Changes in Vacuum Gas Oil Distillation Cuts by Electrospray Ionization Fourier Transform - Ion Cyclotron Resonance (FT - ICR) Mass Spectrometry, 33(7), 1664–1673.
- Stratiev, D. S., Dinkov, R. K., Shishkova, I. K., Nedelchev, a. D., Tasaneva, T., Nikolaychuk, E., ... Yordanov, D. (2015). An Investigation on the Feasibility of Simulating the Distribution of the Boiling Point and Molecular Weight of Heavy Oils. *Petroleum Science and Technology*, 33(5), 527–541. <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.999945>
- Stratiev, D., Shishkova, I., Tsaneva, T., Mitkova, M., & Yordanov, D. (2016). Investigation of relations between properties of vacuum residual oils from different origin, and of their deasphalted and asphaltene fractions. *Fuel*, 170, 115–129. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.038>
- Strausz, O. P., Safarik, I., Lown, E. M., & Morales-Izquierdo, A. (2008). A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture. *Energy and Fuels*, 22(2), 1156–1166. <https://doi.org/10.1021/ef700320p>
- Székely, G., Henriques, B., Gil, M., Ramos, a., & Alvarez, C. (2012). Design of experiments as a tool for LC-MS/MS method development for the trace analysis of the potentially genotoxic 4-dimethylaminopyridine impurity in glucocorticoids. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 70, 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2012.07.006>
- Takayama, M., Tachibana, M., Uchida, T., Kawamoto, H., Nishikaze, T., Kawabata, S., ... Kojima, K. (2006). Evidence for the Presence of Fullerene in Diesel Soot Using Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, 54(2), 39–44. Retrieved from <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.JSTAGE/massspec/54.39?from=Google>
- Tan, X., Fenniri, H., & Gray, M. R. (2008). Pyrene Derivatives of 2 , 2 ' -Bipyridine as Models for Asphaltenes : Synthesis , Characterization , and Supramolecular Organization †. *Energy & Fuels*, (22), 715–720. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef700395g>
- Tan, X., Fenniri, H., & Gray, M. R. (2009). Water enhances the aggregation of model asphaltenes

- in solution via hydrogen bonding. *Energy and Fuels*, 23(7), 3687–3693. <https://doi.org/10.1021/ef900228s>
- Terra, L. A., Filgueiras, P. R., Tose, L. V., Romão, W., De Castro, E. V. R., De Oliveira, L. M. S. L., ... Poppi, R. J. (2015). Laser desorption ionization FT-ICR mass spectrometry and CARSPLS for predicting basic nitrogen and aromatics contents in crude oils. *Fuel*, 160, 274–281. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.099>
- Trasobares, S., Callejas, M. A., Benito, A. M., Martvñez, M. T., Severin, D., & Brouwer, L. (1999). Upgrading of a petroleum residue. Kinetics of conradson carbon residue conversion. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(3), 938–943. <https://doi.org/10.1021/ie980285c>
- Trimpin, S., Räder, H. J., & Müllen, K. (2006). Investigations of theoretical principles for MALDI-MS derived from solvent-free sample preparation. Part I. Preorganization. *International Journal of Mass Spectrometry*, 253(1–2), 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2005.10.008>
- U.S Energy Information Administration. (2016). Country Analysis Brief: Colombia, 1–20. Retrieved from http://www.iberglobal.com/files/2016-2/colombia_eia.pdf
- Urban, D. L., Huey, S. P. C., & Dryer, F. L. (1992). Evaluation of the coke formation potential of residual fuel oils. *Symposium (International) on Combustion*, 24(1), 1357–1364. [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80158-X](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80158-X)
- Vaikkinen, A., Haapala, M., Kersten, H., Benter, T., Kostiaainen, R., & Kauppila, T. J. (2012). Comparison of Direct and Alternating Current Vacuum Ultraviolet Lamps in Atmospheric Pressure Photoionization. *Anal Chem*, 84(3), 1408–1415. <https://doi.org/10.1021/Ac2024574>
- Vasconcelos, G. A., Pereira, R. C. L., Santos, C. de F., Carvalho, V. V., Tose, L. V., Romão, W., & Vaz, B. G. (2016). Extraction and fractionation of basic nitrogen compounds in vacuum residue by solid-phase extraction and characterization by ultra-high resolution mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, In press. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.11.019>
- Venable, J. D., Dong, M.-Q., Wohlschlegel, J., Dillin, A., & Yates, J. R. (2004). Automated approach for quantitative analysis of complex peptide mixtures from tandem mass spectra. *Nat Meth*, 1(1), 39–45. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1038/nmeth705>
- Verentchikov, a. N. (2005). Multireflection Planar Time-of-Flight Mass Analyzer. II: The High-Resolution Mode. *Technical Physics*, 50(1), 82. <https://doi.org/10.1134/1.1854828>
- Vetere, A., & Schrader, W. (2015). 1- and 2-Photon Ionization for Online FAIMS-FTMS Coupling Allows New Insights into the Constitution of Crude Oils. *Analytical Chemistry*, 87(17), 8874–8879. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b01969>
- Vladimirov, G., Hendrickson, C. L., Blakney, G. T., Marshall, A. G., Heeren, R. M. A., & Nikolaev, E. N. (2012). Fourier transform ion cyclotron resonance mass resolution and dynamic range limits calculated by computer modeling of ion cloud motion. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 23(2), 375–384. <https://doi.org/10.1007/s13361-011-0268-8>
- Wang, J., & Anthony, E. J. (2003). A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes. *Chemical Engineering Science*, 58(1), 157–162. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00430-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00430-X)
- Wasburn, H. W., Wiley, H. F., Rock, S. M., & Berry, C. E. (1945). *Mass Spectrometry*, 17(2), 74–81.
- Wei, J., & O'Connor, P. B. (2015). Extensive fragmentation of pheophytin- a by infrared

- multiphoton dissociation tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 29(24), 2411–2418. <https://doi.org/10.1002/rcm.7391>
- Wetzel, S. J., Guttman, C. M., Flynn, K. M., & Filliben, J. J. (2006). Significant parameters in the optimization of MALDI-TOF-MS for synthetic polymers. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 17(2), 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.jasms.2005.11.007>
- Williams, J. P., Nibbering, N. M. M., Green, B. N., Patel, V., & Scrivens, J. H. (2006). Collision-induced fragmentation pathways including odd-electron ion formation from desorption electrospray ionisation generated protonated and deprotonated drugs derived from tandem accurate mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry : JMS*, 41, 1277–1286. <https://doi.org/10.1002/jms>
- Wootton, C. A. (2016). *Exploring biomolecules , metallodrugs , and their interactions via the use of UHR-FT- ICR Mass Spectrometry*.
- Wu, Z., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2004a). Two- and three-dimensional van krevelen diagrams: a graphical analysis complementary to the kendrick mass plot for sorting elemental compositions of complex organic mixtures based on ultrahigh-resolution broadband fourier transform ion cyclotron resonance. *Analytical Chemistry*, 76(9), 2511–6. <https://doi.org/10.1021/ac0355449>
- Wu, Z., Rodgers, R. P., & Marshall, A. G. (2004b). Two- and Three-Dimensional van Krevelen Diagrams: A Graphical Analysis Complementary to the Kendrick Mass Plot for Sorting Elemental Compositions of Complex Organic Mixtures Based on Ultrahigh-Resolution Broadband Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance. *Analytical Chemistry*, 76(9), 2511–2516. <https://doi.org/10.1021/ac0355449>
- Xian, F., Hendrickson, C. L., & Marshall, A. G. (2012). High resolution mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 84(7), 708–719. [https://doi.org/10.1016/S1044-0305\(99\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S1044-0305(99)00033-1)
- Xiang, X., Grosshans, P. B., & Marshall, A. G. (1993). Image charge-induced ion cyclotron orbital frequency shift for orthorhombic and cylindrical FT-ICR ion traps. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 125, 33–43.
- Zabrouskov, V., & Senko, M. (2005). Direct Analysis of the Polar Fraction of Heavy Petroleum Crude Oil using a Linear Ion Trap / FTICR Hybrid Mass Spectrometer. *Proc. 53th ASMS Conf. Mass Spectrometry and Allied Topics, San Antonio*, 3–4.
- Zenobi, R., & Knochenmuss, R. (1998). Ion formation in MALDI mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 17(5), 337–366. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1098-2787\(1998\)17:5<337::aid-mas2>3.0.co;2-s](https://doi.org/10.1002/(sici)1098-2787(1998)17:5<337::aid-mas2>3.0.co;2-s)
- Zhan, D., & Fenn, J. B. (2000). Electrospray mass spectrometry of fossil fuels. *International Journal of Mass Spectrometry*, 194(2–3), 197–208. [https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806\(99\)00186-4](https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806(99)00186-4)
- Zhang, L., Hou, Z., Horton, S. R., Klein, M. T., Shi, Q., Zhao, S., & Xu, C. (2014a). Molecular representation of petroleum vacuum resid. *Energy and Fuels*, 28(3), 1736–1749. <https://doi.org/10.1021/ef402081x>
- Zhang, L., Hou, Z., Horton, S. R., Klein, M. T., Shi, Q., Zhao, S., & Xu, C. (2014b). Molecular representation of petroleum vacuum resid. *Energy and Fuels*, 28(3), 1736–1749. <https://doi.org/10.1021/ef402081x>
- Zhang, L., Xu, Z., Shi, Q., Sun, X., Zhang, N., Zhang, Y., ... Zhao, S. (2012). Molecular

- characterization of polar heteroatom species in Venezuela Orinoco petroleum vacuum residue and its supercritical fluid extraction subfractions. *Energy and Fuels*, 26(9), 5795–5803. <https://doi.org/10.1021/ef3009663>
- Zhang, L., Zhang, Y., Zhao, S., Xu, C., Chung, K. H., & Shi, Q. (2013). Characterization of heavy petroleum fraction by positive-ion electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry and collision induced dissociation: Bond dissociation behavior and aromatic ring architecture of basic nitrogen compounds. *Science China Chemistry*, 56(7), 874–882. <https://doi.org/10.1007/s11426-013-4899-4>
- Zhang, Y., Zhang, L., Xu, Z., Zhang, N., Chung, K. H., Zhao, S., ... Shi, Q. (2014). Molecular Characterization of Vacuum Resid and Its Fractions by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry with Various Ionization Techniques. *Energy & Fuels*, 28, 7448–7456. <https://doi.org/10.1021/ef502162b>
- Zhao, X., Liu, Y., Xu, C., Yan, Y., Zhang, Y., Zhang, Q., ... Shi, Q. (2013). Separation and characterization of vanadyl porphyrins in Venezuela Orinoco heavy crude oil. *Energy and Fuels*, 27(6), 2874–2882. <https://doi.org/10.1021/ef400161p>
- Zhou, X., Zhang, Y., Zhao, S., Chung, K. H., Xu, C., & Shi, Q. (2014). Characterization of saturated hydrocarbons in vacuum petroleum residua: Redox derivatization followed by negative-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 28(1), 417–422. <https://doi.org/10.1021/ef4016284>
- Zuñiga Liñan, L., Lima, N. M. N., Manenti, F., Wolf Maciel, M. R., Filho, R. M., & Medina, L. C. (2012). Experimental campaign, modeling, and sensitivity analysis for the molecular distillation of petroleum residues 673.15K+. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(2), 243–258. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2011.07.001>

Apéndices

Apéndice A. Quimiometría: consideraciones teóricas

- Análisis por componente principales (PCA)

Debido a la gran cantidad de datos obtenidos en los análisis multivariados, se presenta una gran dificultad para el reconocimiento de patrones y posibles relaciones entre los datos. Por ejemplo, un espectro de masas de un crudo puede tener decenas de miles de compuestos con diferente relación m/z caracterizados por una respectiva intensidad. Por lo tanto, el análisis por componentes principales es una técnica que permite reducir la cantidad de datos cuando hay presente una correlación.

El PCA es una técnica que consiste en la reducción de la cantidad de datos cuando está presente una correlación. (Esbensen, Guyot, Westad, & Houmoller, 2002; Miller, Miller, Jiménez, & Hornillos, 2002) La idea general 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, es decir:

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

$$Z_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n, \text{ etc} \quad \text{Ecuación A.1}$$

Los coeficientes $a_{11}, a_{12}, \text{ etc.}$, se eligen de manera que las nuevas variables no se encuentren correlacionadas unas con otras. De esta forma, se obtienen un conjunto de nuevas variables

reduciendo así el conjunto de datos. Las componentes se eligen de manera que la primera componente principal, PC1, (Z_1 en la Ecuación A.1), recoge la mayor parte de la variación del conjunto de datos, la segunda PC2 (Z_2), recoge la siguiente mayor variación y así sucesivamente. Por consiguiente, cuando hay una mayor correlación de los datos, el número de componentes principales que explican la varianza de los datos de manera significativa es mucho menor que el conjunto de variables originales.

En PCA se construye una matriz "X", construida de la información espectral obtenida por S muestras medidas a W valores de m/z (en el caso de datos espectrométricos), se realiza una descomposición por componentes principales que proporciona una aproximación a la matriz X como un producto de dos matrices: la matriz de puntuaciones (scores) T y la matriz de cargas (Loadings) P como se muestra en la siguiente ecuación:

$$X = TP^T + E \quad \text{Ecuación A.2}$$

Donde E es la matriz de residuos de dimensiones $S \times W$ y " P^T " es la transpuesta de la matriz P. La matriz T contiene información pertinente a la relación entre muestras y está construida por S filas, que corresponden al número de muestras, y A columnas que corresponden al número de componentes principales. La matriz P explica la relación existente entre las variables originales y está constituida por A filas y W columnas.

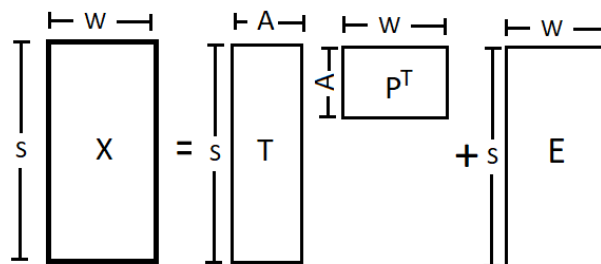


Figura A 1. Notación matricial de la descomposición por componentes principales. Fuente: Adaptación grupo de quimiometría y cualimetría de Tarragona, España. Quimiometría: una disciplina útil para el análisis químico.

El producto TP^T se puede representar como la suma de A términos de la forma $t_a p_a^T$ que corresponde a cada una de las columnas y filas de la matriz T y P respectivamente (ver Ecuación A.2), cada uno de dichos términos se denomina factor o componente principal.

$$X = t_1 P_1^T + t_2 P_2^T + \dots + t_a P_a^T \quad \text{Ecuación A.3}$$

Los componentes principales se determinan de manera que el primer componente es aquel que explica una mayor cantidad de la información contenida en X. Sucesivamente, cada nuevo término explica cada vez menos información de los datos originales.

- Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)

La regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) es un método matemático que modela simultáneamente las matrices X y Y (matriz de datos y matriz de propiedad a predecir respectivamente) para encontrar un conjunto de variables latentes (VL) en X que predicen de manera adecuada los valores latentes en Y (Esbensen et al., 2002). Estas nuevas variables latentes se pueden representar como un producto de matrices según se muestra en las siguientes ecuaciones:

$$X = TP^T + E = \sum t_a P_a^T + E \quad \text{Ecuación A.4}$$

$$Y = UQ^T + F = \sum u_a Q_a^T + F \quad \text{Ecuación A.5}$$

donde, T y P son las matrices de puntuación (*scores*) de X y Y respectivamente, P y Q son las matrices de carga o *loadings* de X y Y respectiva y finalmente E y F son los residuos. Las variables originales X y Y se pueden relacionar mediante scores de cada una de las nuevas variables latentes como se muestra en la siguiente ecuación:

$$u_a = b_a t_a \quad \text{Ecuación A.6}$$

donde,

$$b_a = \frac{u_a^T t_a}{t_a^T t_a} \text{ Ecuación A.7}$$

b_a es el coeficiente de regresión de cada variable latente. Los coeficientes hallados para cada componente son agrupados en una matriz diagonal B, que contiene los coeficientes de regresión de los scores T y U de las matrices X y Y respectivamente. De tal manera que matriz Y puede ser calculada de la siguiente manera:

$$Y = TBQ^T + F \text{ Ecuación A.8}$$

En PLS, las variables latentes son determinadas considerando conjuntamente X y Y. Para la regresión PLS, cada componente se obtiene maximizando el cuadrado de la covarianza entre Y y las posibles combinaciones lineales de X. De este modo se obtiene las variables latentes que contienen la información de la correlación entre las matrices X y Y, presentando una relación más directa con la respuesta. Al igual que en PCA, los primeros componentes tienen una mayor información predictiva. Al finalizar los cálculos de PLS, se obtienen loadings y scores (puntuaciones) para cada uno de los espacios de X y Y.

Detección de muestras atípicas:

Los outliers o muestras atípicas corresponden a observaciones numéricamente distintas del resto de datos. La detección de outliers se puede hacer de la siguiente manera (AS, 2006) :

1. Gráfica de scores: Si una muestra es muy diferente de las demás, puede considerarse atípica.

Estas muestras pueden corresponder a problemas en la obtención de datos o transcripción.

Por el contrario, muestras similares entre sí se ubicarán una cerca a la otra. La visualización de la llamada elipse T2 de Hotelling mide la variación de cada muestra dentro del modelo y se calcula como la suma de los cuadrados de los scores. Los valores por fuera de la elipse son considerados posibles outliers.

2. Gráficas de influencia: la influencia es una gráfica de la varianza residual versus el T2 de Hotelling. Esta gráfica es muy importante para detección de posibles outliers, muestras influyentes y outliers peligrosos. Las muestras con una varianza residual alta son probablemente outliers y muestras con alto T2 de Hotelling, pero en un rango residual similar al de la mayoría de las muestras, corresponderá a una muestra influyente. Esto significa que estas muestras describen mejor el modelo. Las muestras con alta influencia y alto T2 de Hotelling serán outliers peligrosos que pueden distorsionar el modelo.
3. Residuales Q: Estos residuales están relacionados con la varianza de las variables que no es explicado en el modelo usado. Altos valores de residual indican un posible outlier.

Apéndice B Espectros LDI TOF-TOF MS complementarios.

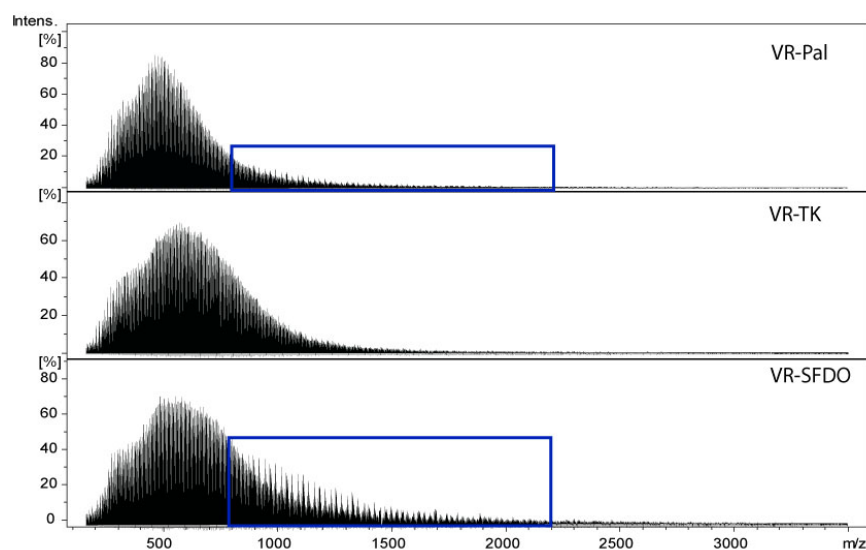


Figura B 1. Espectros de masas LDI TOF/TOF MS de los fondos de vacío Pal, TK y SFDO obtenidos a 80% de energía láser. Las señales remarcadas en el recuadro azul presentan una diferencia de masa de 24 Da.

Tabla B1

Pesos moleculares medios de las 27 muestras usadas en el modelo PLS.

Muestra	M _w	Muestra	M _w	Muestra	M _w	Muestra	M _w
C2G	567.47	C6R	545.11	R2T	700.00	VRP	572.84
C2R	516.4	C6T	622.32	R4R	677.08	VRR	649.02
C2T	558.53	C2P	568.19	R4T	700.63	VRT	598.98
C4G	587.89	C4P	539.28	R4G	644.89	VR-SF	603.29
C4R	529.41	C6P	515.30	R6R	691.59	C2-SF	563.21
C4T	581.08	R2G	660.00	R6T	744.20	C6-SF	623.65
C6G	613.43	R2R	676.38	VRG	614.07		

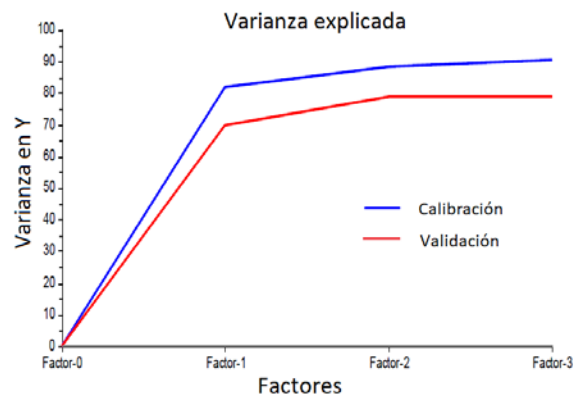


Figura B 2. Varianza explicada del modelo PLS para 26 muestras (fondos de vacío y sus fracciones de destilación molecular de la Tabla B 1) la muestra C6T fue identificada como outlier y no fue incluida en el modelo.

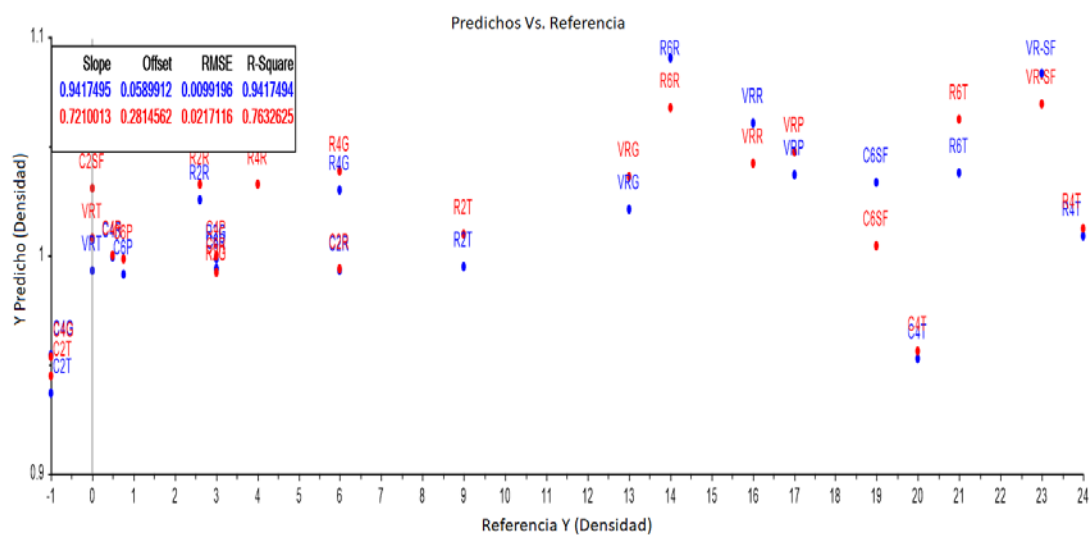


Figura B 3. Valores predichos versus valores de referencia de las muestras del modelo PLS de predicción de la densidad.

Apéndice C Propiedades de las muestras utilizadas en el modelo PLS.

Descripción de las propiedades de las muestras utilizadas en el modelo PLS de fondos de vacío y sus fracciones obtenidas por destilación molecular. *Densidad en g/mL. Los nombres de las muestras son nombres teóricos usados a modo de simplificación. Aquellos cuyo nombre empieza por la letra C corresponden a destilados, R a residuos y VR a fondos de vacío.*

Muestra	Densidad experimental	Densidad predicha	Error %
C2G	0.9626	0.9556	0.727
C2R	0.9986	0.9979	0.071
C2T	0.9383	0.9591	-2.217
C4G	0.9613	0.9566	0.489
C4R	0.9951	0.974	2.120
C4T	0.9389	0.9545	-1.661
C6G	0.9652	0.9639	0.135
C6R	0.9652	0.9639	0.135
C2P	0.9928	1.0018	-0.906
C4P	0.9977	1.0018	-0.410
C6P	0.9905	0.9925	-0.202
R2G	1.0172	1.0051	1.189
R2R	1.0271	1.0211	0.584
R2T	0.9867	1.0087	-2.229
R4R	1.0802	1.0458	3.185
R4G	1.0291	1.0114	1.719
R6R	1.0935	1.0878	0.521
R6T	1.0313	1.0301	0.116
VRG	1.0007	1.0139	-1.319
VRP	1.0251	1.041	-1.55
VRT	0.9889	0.9939	-0.506
VRSF	1.0687	1.0827	-1.310
C2SF	1.0687	1.0827	-1.310
C6SF	1.0428	1.0407	0.201
C2G	0.9626	0.9556	0.727

Apéndice D. Arreglo experimental del diseño de experimentos tipo factorial 2^4

Aleatoriedad experimental para el diseño experimental 2^4 del destilado IBP-603 de Palagua. Los puntos centrales fueron resaltados en color gris. Las últimas cuatro columnas corresponden a las variables codificadas.

Experimento #	Concentración [C]	Temperatura Del vaporizador VT	Tiempo de vuelo TOF	Velocidad de flujo FR	[C]	VT	TOF	FR
1a	0.050	300	0.8	300	-	+	+	-
2a	0.125	280	0.7	400	C	C	C	C
3a	0.200	260	0.6	500	+	-	-	+
4a	0.050	300	0.6	500	-	+	-	+
5a	0.200	300	0.8	300	+	+	+	-
6a	0.050	300	0.8	500	-	+	+	+
7a	0.200	260	0.8	500	+	-	+	+
8a	0.050	260	0.8	300	-	-	+	-
9a	0.200	260	0.8	300	+	-	+	-
10a	0.200	300	0.6	500	+	+	-	+
11a	0.050	300	0.6	300	-	+	-	-
12a	0.125	280	0.7	400	C	C	C	C
13a	0.050	260	0.6	300	-	-	-	-
14a	0.200	300	0.8	500	+	+	+	+
15a	0.200	300	0.6	300	+	+	-	-
16a	0.200	260	0.6	300	+	-	-	-
17a	0.125	280	0.7	400	C	C	C	C
18a	0.050	260	0.8	500	-	-	+	+
19a	0.050	260	0.6	500	-	-	-	+

Aleatoriedad experimental para el diseño experimental 2⁴ del residuo 687+ °C de Palagua. Los puntos centrales fueron resaltados en color gris. Al final de la tabla, se encuentra el valor de los factores codificadas.

Experimento #	Concentración [C]	Temperatura Del vaporizador VT	Tiempo de vuelo TOF	Velocidad de flujo FR	R ²	[C]	VT	TOF	FR
1	0.1	280	0.7	300	0.867	-	-	-	-
2	0.3	310	0.9	300	0.928	+	+	+	-
3	0.1	280	0.9	300	0.866	-	-	+	-
4	0.3	310	0.7	300	0.831	+	+	-	-
5	0.1	280	0.9	500	0.923	-	-	+	+
6	0.3	280	0.7	300	0.837	+	-	-	-
7	0.1	310	0.7	500	0.935	-	+	-	+
8	0.1	310	0.9	500	0.974	-	+	+	+
9	0.2	295	0.8	400	0.937	C	C	C	C
10	0.3	280	0.9	300	0.959	+	-	+	-
11	0.3	310	0.9	500	0.95	+	+	+	+
12	0.1	310	0.9	300	0.957	-	+	+	-
13	0.1	280	0.7	500	0.765	-	-	-	+
14	0.2	295	0.8	400	0.95	C	C	C	C
15	0.2	295	0.8	400	0.946	C	C	C	C
16	0.3	280	0.7	500	0.862	+	-	-	+
17	0.3	280	0.9	500	0.958	+	-	+	+
18	0.1	310	0.7	300	0.901	-	+	-	-
19	0.3	310	0.7	500	0.787	+	+	-	+

Apéndice E. Descripción básica del programa Composer.

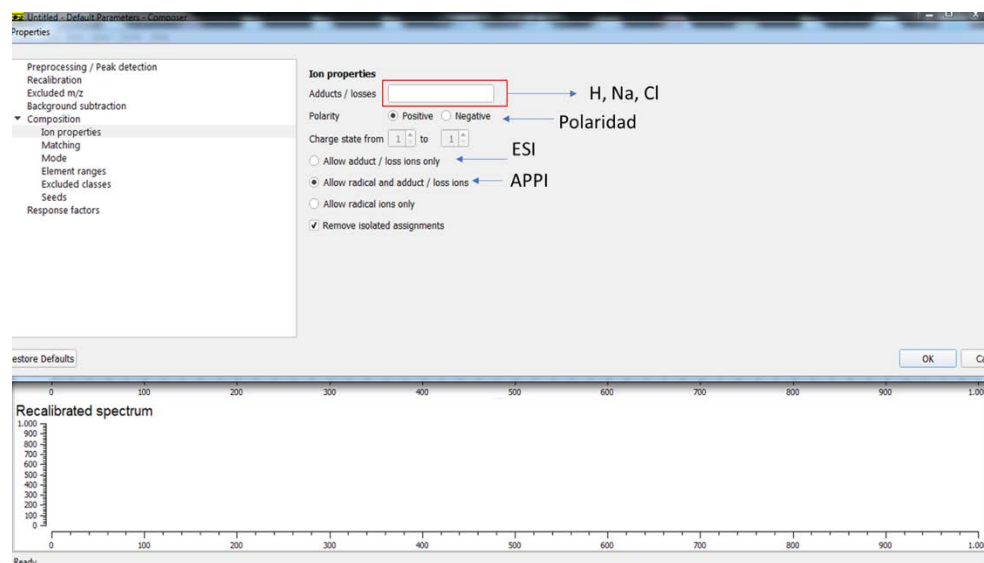


Figura E 1. Definición de la polaridad de la fuente, tipo de fuente de ionización y el o los aductos esperados en la ionización.

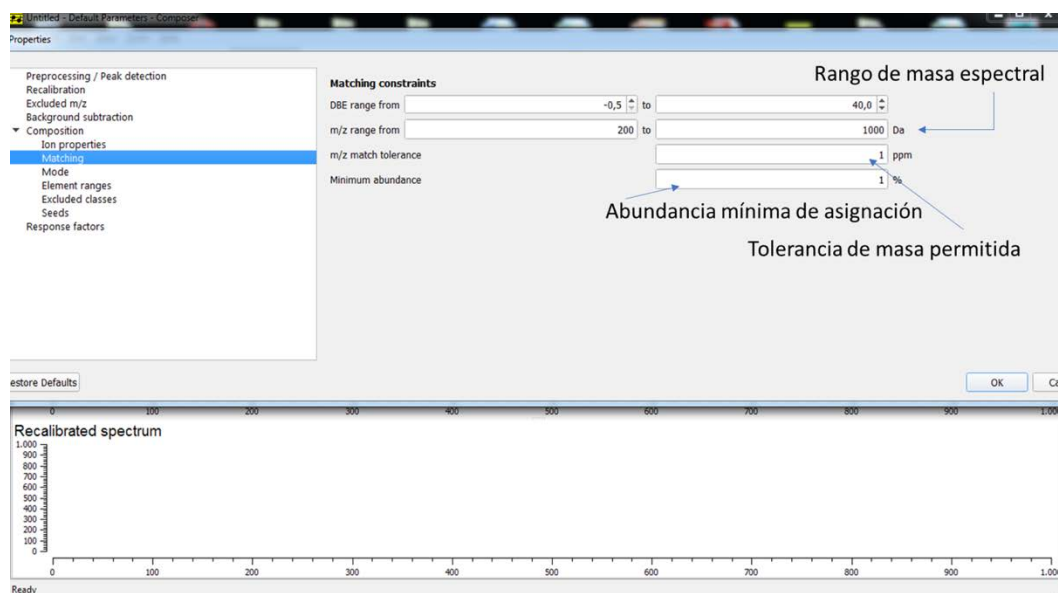


Figura E 2. Una vez escogido el tipo de iones esperados de acuerdo con el tipo de fuente de ionización y su polaridad se limita la asignación de masas con respecto al número de anillo más dobles enlaces (DBE), rango de masas, error máximo permitido para la asignación y el porcentaje da abundancia mínima de las señales que serán asignadas.

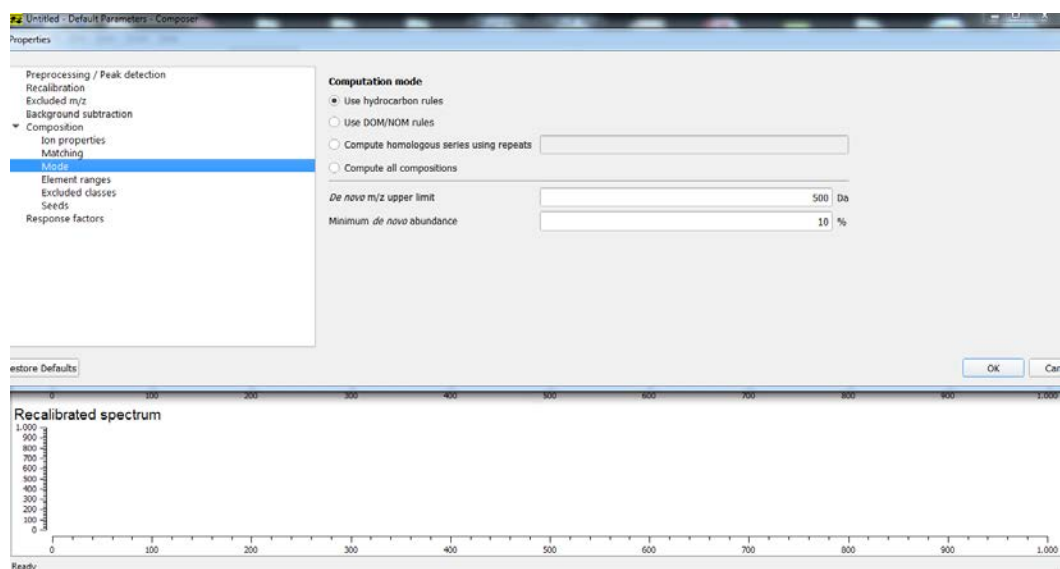


Figura E 3.. Tercer paso: definición del modo computacional para la asignación de los espectros. El De novo (m/z) upper limit indica el valor de masa hasta el cual se seguirá buscando una nueva serie homóloga para la asignación del espectro y la abundancia mínima de esta serie homóloga es definida en la parte inferior (mínimum de novo abundance). La regla de hidrocarburos consiste en la asignación basado en la diferencia CH_2 y H_2 entre los picos, las reglas DOM/NOM considera la diferencia entre señales con diferencia de CH_2 , H_2 y O . Por otro lado, la asignación que permite computar todas las composiciones no se verifica diferencias de composición entre picos, en este caso los iones son asignados con respecto al error de medida de la masa.

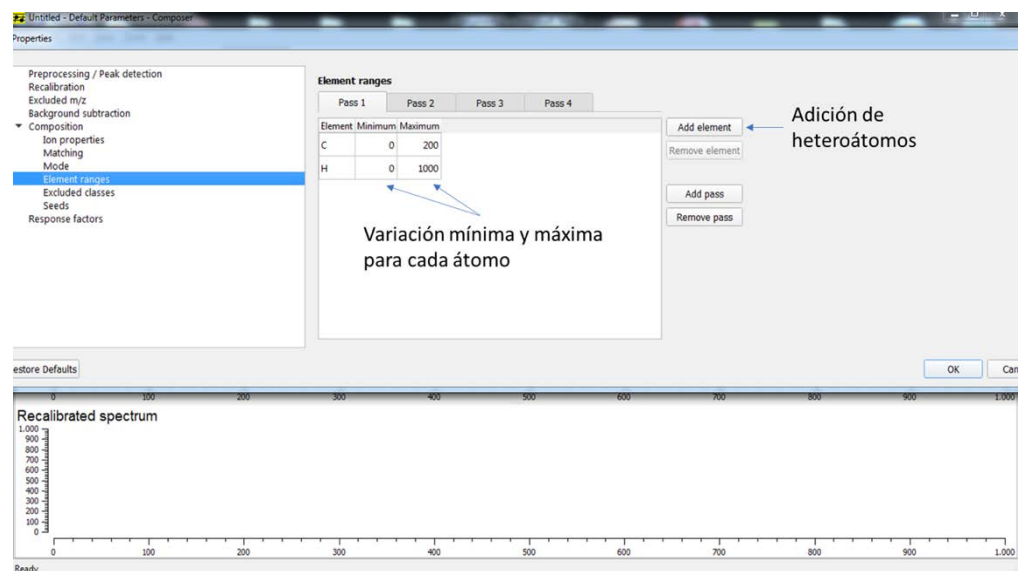


Figura E 4. En este procedimiento se escoge el número de pasos y heteroátomos (N, O, S, entre otros).

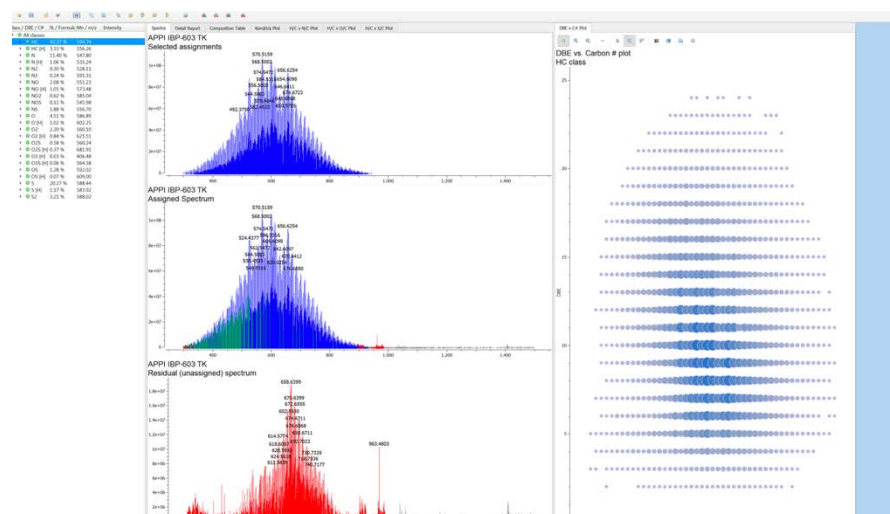


Figura E 5. Ejemplo de una asignación obtenida en Composer para una muestra de crudo. A la izquierda se muestra la lista de compuestos asignados, en el centro se observa la distribución asignada a la clase HC y el espectro residual después del análisis y a la derecha, se muestra la distribución de DBE versus número de carbono de la clase HC.

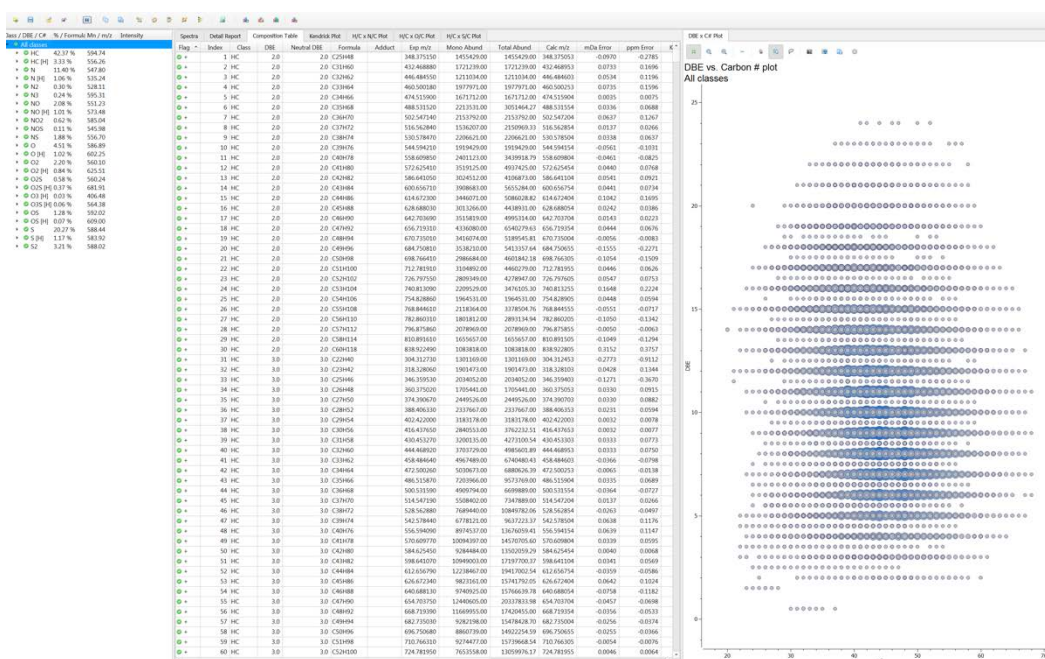
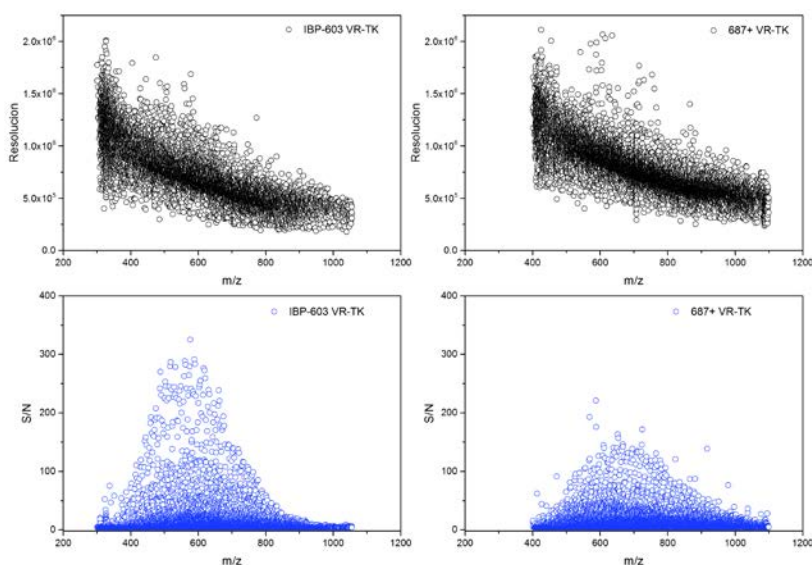


Figura E 6. Tabla de composiciones obtenida por el programa Composer después del análisis. Esta tabla se puede copiar y pegar en una hoja de Excel para llevar a cabo los análisis respectivos.

Apéndice F. Resolución y relación señal a ruido (S/N)



Resolución y relación S/N del destilado IBP-603 VR-TK y el residuo 687+ VR-TK obtenidos por ESI en modo de iones negativos acoplado a FT-ICR MS.

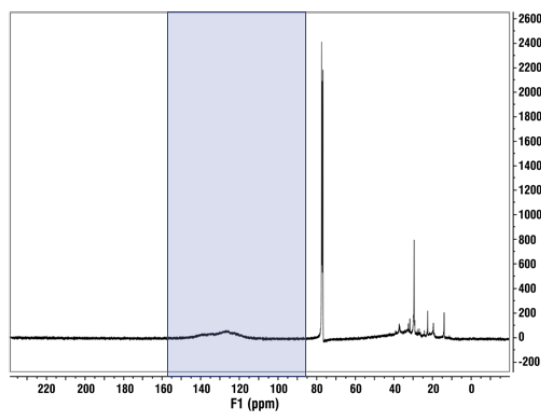
Apéndice G. Espectro ¹³C NMR, típico encontrado para los fondos de vacío.

Figura G 1. Espectro ¹³C NMR del fondo de vacío TK. La región resaltada corresponde al núcleo ¹³C en un grupo aromático.

Tabla G 1. Área integrada de los espectros NMR del fondo de vacío TK.

Región del espectro ^{13}C NMR	Área integrada	Región del espectro ^1H NMR	Área integrada
C11	6.58	H8	21.12
C10	5.42	H7	41.26
C9	51.15	H6	13.37
C8	3.60	H5	17.01
C7	1.09	H4	0.26
C6	15.21	H3	2.40
C5	7.47	H2	4.36
C4	7.01	H1	0.20
C3	0.72		
C2	0.43		
C1	1.28		

Tabla G 2. Área integrada y composición por número de los espectros NMR del fondo de vacío SFDO.

Región del espectro ^{13}C NMR	Área integrada	Región del espectro ^1H NMR	Área integrada
C11	5.95	H8	18.92
C10	5.06	H7	38.8
C9	49.09	H6	14.6
C8	2.51	H5	19.06
C7	0.46	H4	0.79
C6	18.60	H3	2.99
C5	9.54	H2	5.04
C4	8.06	H1	0.33
C3	0.56		
C2	0.35		
C1	0.79		

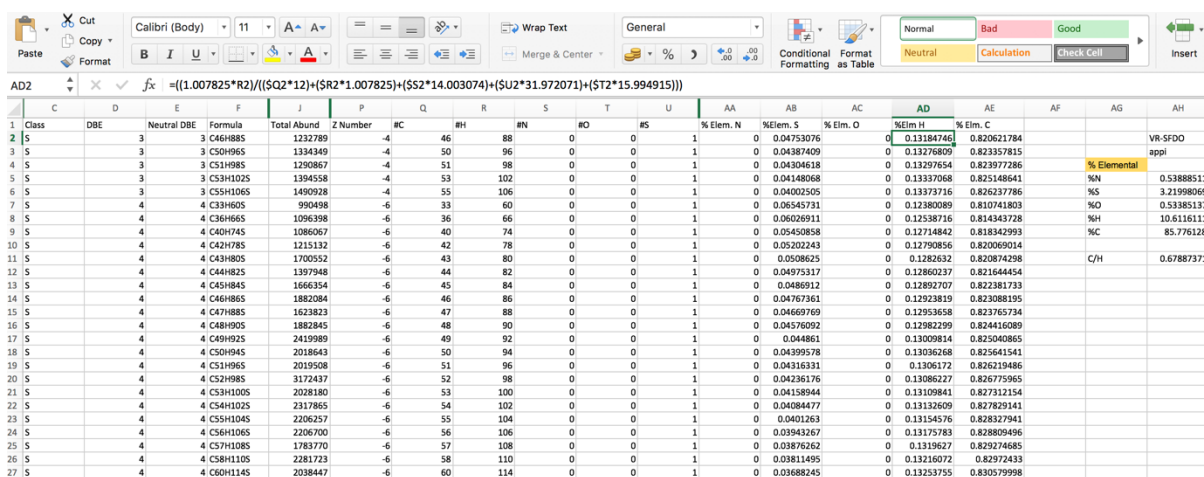
Apéndice H. Asignación de vanadyl porfirina encontrada en los VR-SFDO y TK usando ESI(+) FT-ICR MS

Fórmula	Experimen- tal	VR-SFDO			Experimen- tal m/z	VR-TK		
		Calculado	Error mDa	Error ppm		Calculado m/z	Error mDa	Error ppm
C27H26N4OV	474.162	474.161	0.0984	-0.207				
C28H28N4OV	488.1776	488.177	0.0017	0.0035	488.1776	488.1776	-0.028	-0.058
C29H30N4OV	502.1932	502.193	0.0082	-0.016	502.1932	502.1932	-0.018	-0.036
C30H32N4OV	516.2088	516.208	0.0118	-0.022	516.2088	516.2089	0.0218	0.0423
C31H34N4OV	530.2245	530.224	0.0319	0.0601	530.2245	530.2245	0.0319	0.0601
C32H36N4OV	544.2401	544.240	0.012	0.022	544.2402	544.2402	0.002	0.0036
C33H38N4OV	558.2558	558.255	0.032	0.0573	558.2558	558.2558	0.042	0.0753
C34H40N4OV	572.2715	572.271	-0.017	-0.031				
C35H42N4OV	586.2871	586.287	0.0321	0.0548				

C36H44N4OV	600.3028	600.302	-0.057	-0.096					
C37H46N4OV	614.3184	614.318	-0.007	-0.012					
C38H48N4OV	628.334	628.334	0.0223	0.0355					
C40H52N4OV	656.3652	656.365	0.1225	0.1866					
C41H54N4OV	670.3811	670.381	-0.127	-0.190					
C44H60N4OV	712.4281	712.428	-0.117	-0.164					
C45H62N4OV	726.4435	726.446	0.1428	0.1966					
C46H64N4OV	740.4592	740.459	0.0428	0.0579					
C28H26N4OV	486.1619	486.161	-0.018	-0.037					
C29H28N4OV	500.1776	500.177	-0.068	-0.136	500.1775	500.1776	0.0217	0.0434	
C30H30N4OV	514.1932	514.193	-0.038	-0.074	514.1932	514.1932	-0.028	-0.055	
C31H32N4OV	528.2088	528.208	0.0218	0.0413	528.2089	528.2089	-0.001	-0.003	
C32H34N4OV	542.2245	542.224	0.0319	0.0588	542.2245	542.2245	-0.008	-0.015	
C33H36N4OV	556.2402	556.240	-0.048	-0.086	556.2401	556.2402	0.032	0.0574	
C34H38N4OV	570.2558	570.255	0.042	0.0737	570.2558	570.2558	-0.028	-0.049	
C35H40N4OV	584.2714	584.271	0.0421	0.072					
C36H42N4OV	598.2871	598.287	0.0221	0.037	598.2871	598.2871	0.0279	0.0466	
C37H44N4OV	612.3028	612.302	-0.007	-0.014					
C38H46N4OV	626.3184	626.318	-0.037	-0.060					
C39H48N4OV	640.3341	640.334	0.0023	0.0036					
C40H50N4OV	654.3498	654.349	-0.057	-0.088					
C41H52N4OV	668.3651	668.365	0.2125	0.3179					
C42H54N4OV	682.381	682.381	0.0525	0.077					
C43H56N4OV	696.3962	696.396	0.4326	0.6212					
C44H58N4OV	710.4123	710.412	-0.027	-0.038					
C45H60N4OV	724.4279	724.428	0.0427	0.059					
C46H62N4OV	738.4438	738.443	-0.187	-0.253					
C32H32N4OV	540.2088	540.208	0.1018	0.1885					
C33H34N4OV	554.2244	554.224	0.0619	0.1117					
C34H36N4OV	568.241	568.240	0.042	0.0738					
C35H38N4OV	582.2558	582.256	0.012	0.0206					
C36H40N4OV	596.2715	596.271	-0.057	-0.097					
C37H42N4OV	610.287	610.287	0.0721	0.1182					
C38H44N4OV	624.3027	624.302	0.0222	0.0356					
C39H46N4OV	638.3182	638.318	0.1723	0.2699					
C40H48N4OV	652.334	652.334	0.0923	0.1415					
C41H50N4OV	666.3497	666.349	-0.017	-0.026					
C42H52N4OV	680.3654	680.365	0.0025	0.0036					
C43H54N4OV	694.381	694.381	-0.107	-0.155					
C46H60N4OV	736.48	736.428	-0.077	-0.105					
C48H64N4OV	764.4594	764.459	-0.187	-0.245					
C32H30N4OV	538.1931	538.193	0.0918	0.1705					
C33H32N4OV	552.2087	552.208	0.1918	0.3474					

C35H36N4OV	580.2402	580.240	-0.068	-0.117
C36H38N4OV	594.2556	594.256	0.162	0.2726
C37H40N4OV	608.275	608.271	-0.057	-0.095
C39H44N4OV	636.3026	636.302	0.1122	0.1763
C41H48N4OV	664.3341	664.334	-0.047	-0.072
C42H50N4OV	678.3498	678.349	-0.137	-0.203
C44H54N4OV	706.3807	706.381	0.2925	0.4141
C45H56N4OV	720.3969	720.396	0.2074	-0.288
C46H58N4OV	734.4119	734.412	0.3827	0.521
C47H60N4OV	748.4278	748.428	0.1827	0.2441
C48H62N4OV	762.4438	762.443	-0.227	-0.298

Apéndice I. Cálculo del porcentaje elemental utilizando las salidas obtenidas por FT-ICR MS.



Class	DBE	Formula	Total Abund	Z Number	IC	HC	HN	HO	HS	U	% Elem. N	% Elem. S	% Elem. O	% Elem. H	% Elem. C	AF	AG	AH
1	S	3	1232789	-4	46	88	0	0	1	0	0.04753076	0	0.13184746	0.820621784				VR-SFDO
2	S	3	1334349	-4	50	96	0	0	1	0	0.04387409	0	0.13276809	0.823357815				appl
4	S	3	1290867	-4	51	98	0	0	1	0	0.04304618	0	0.13297654	0.823977286				% Elemental
5	S	3	1394558	-4	53	102	0	0	1	0	0.04148068	0	0.13337068	0.825148641				NH
6	S	3	1490928	-4	55	106	0	0	1	0	0.04002505	0	0.13373716	0.826237786				NS
7	S	4	990498	-6	33	60	0	0	1	0	0.06545731	0	0.12380089	0.810741803				%O
8	S	4	1096398	-6	36	66	0	0	1	0	0.06026911	0	0.12538716	0.813434728				NH
9	S	4	1086067	-6	40	74	0	0	1	0	0.05450858	0	0.12714842	0.818342993				%C
10	S	4	1215132	-6	42	78	0	0	1	0	0.05202243	0	0.12790856	0.820069014				
11	S	4	1700552	-6	43	80	0	0	1	0	0.0508625	0	0.1282632	0.820874298				C/H
12	S	4	1397948	-6	44	82	0	0	1	0	0.04975317	0	0.12860237	0.821644454				
13	S	4	1666354	-6	45	84	0	0	1	0	0.0486912	0	0.12892707	0.822381733				
14	S	4	1882084	-6	46	86	0	0	1	0	0.04767361	0	0.12923819	0.823088195				
15	S	4	1623823	-6	47	88	0	0	1	0	0.04669769	0	0.12953658	0.823765734				
16	S	4	1882845	-6	48	90	0	0	1	0	0.04576092	0	0.12982299	0.824160809				
17	S	4	2419989	-6	49	92	0	0	1	0	0.044861	0	0.13009814	0.825040865				
18	S	4	2018643	-6	50	94	0	0	1	0	0.04399578	0	0.13036268	0.825641541				
19	S	4	2019508	-6	51	96	0	0	1	0	0.04316331	0	0.1306172	0.826219486				
20	S	4	3127437	-6	52	98	0	0	1	0	0.04236176	0	0.13086227	0.826775965				
21	S	4	2028180	-6	53	100	0	0	1	0	0.04158944	0	0.13109841	0.827312154				
22	S	4	2317865	-6	54	102	0	0	1	0	0.04084477	0	0.13132609	0.827829141				
23	S	4	2206257	-6	55	104	0	0	1	0	0.0401263	0	0.13154576	0.828327941				
24	S	4	2206700	-6	56	106	0	0	1	0	0.03943267	0	0.13175783	0.828809496				
25	S	4	1783770	-6	57	108	0	0	1	0	0.03876262	0	0.1319627	0.829274685				
26	S	4	2281723	-6	58	110	0	0	1	0	0.03811495	0	0.13216072	0.82972433				
27	S	4	2038447	-6	60	114	0	0	1	0	0.03688245	0	0.13253755	0.830579998				

Libro de Excel con las composiciones moleculares del VR-SFDO obtenidas por APPI FT-ICR MS tras el análisis del espectro en el programa Composer, para este fondo se encontraron un total de 7130 componentes diferentes. Ejemplo ilustrando la fórmula utilizada en Excel para obtener el porcentaje elemental de H para la fórmula molecular C46H88S. A la derecha se observa el valor calculado para el porcentaje de carbono, hidrógeno y heteroátomos y la relación C/H.

Apéndice J. Áreas asignadas en los espectros NMR de las fracciones obtenidas por destilación molecular

Tabla J 1

Área asignada en los espectros ^{13}C NMR y ^1H NMR de las fracciones DM de los fondos de vacío TK y SFDO.

	C11	C10	C9	C8	C7	C6	C5	C4	C3	C2	C1
TK	18.50 .. 3.00	21.50 .. 18.50	50.00 .. 21.50	60.00 .. 50.00	75.50 .. 60.00	129.20 .. 78.50	137.00 .. 129.20	160.00 .. 137.00	178.00 .. 160.00	190.00 .. 178.00	220.00 .. 190.00
IBP-603	9.0140	6.6220	49.5423	2.9549	0.8463	13.1600	6.9648	8.0517	0.9360	0.5977	1.3104
603-645	9.4383	5.8645	44.0247	2.1224	1.3563	11.5232	6.5257	10.1979	2.8822	1.6165	4.4482
645-687	7.1534	6.0737	55.4481	2.9428	0.7443	12.2333	6.8004	6.8479	0.3520	0.2589	1.1451
687+	7.4856	5.1818	46.9730	1.8976	0.5163	15.6634	8.8428	9.6946	1.1468	0.7154	1.8828
SFDO	18.50 .. 3.00	21.50 .. 18.50	50.00 .. 21.50	60.00 .. 50.00	75.50 .. 60.00	129.20 .. 78.50	137.00 .. 129.20	160.00 .. 137.00	178.00 .. 160.00	190.00 .. 178.00	220.00 .. 190.00
IBP-603	7.1962	6.0412	48.1410	3.6399	1.1400	15.1551	7.8586	7.6468	0.9763	0.5900	1.6149
603-645	6.8056	5.8657	49.1852	3.5108	1.6861	14.7351	7.3835	7.4591	1.1346	0.4392	1.7952
645-687	7.4002	5.5152	48.2060	2.9883	1.4796	14.9757	7.8632	7.8802	0.9771	0.5511	2.1635
687+	6.6419	4.7422	43.9384	2.4644	0.8949	18.2729	9.7966	9.3153	0.9836	0.7186	2.2311
	H8	H7	H6	H5	H4	H3	H2	H1			
TK	1.00 .. 0.10	1.50 .. 1.00	2.00 .. 1.50	4.50 .. 2.00	6.00 .. 4.50	7.20 .. 6.00	9.00 .. 7.26	12.00 .. 9.00			
IBP-603	24.193	38.167	13.495	16.639	0.504	2.781	4.165	0.056			
603-645	22.740	40.599	13.274	16.190	0.662	2.523	3.886	0.125			
645-687	22.022	42.439	13.125	15.594	0.507	2.571	3.645	0.097			
687+	19.169	41.008	13.491	18.127	0.633	2.786	4.540	0.245			
SFDO	1.00 .. 0.10	1.50 .. 1.00	2.00 .. 1.50	4.50 .. 2.00	6.00 .. 4.50	7.20 .. 6.00	9.00 .. 7.26	12.00 .. 9.00			
IBP-603	22.941	37.312	13.396	17.956	0.483	2.854	4.984	0.074			
603-645	22.250	39.399	13.363	17.175	0.557	2.831	4.348	0.076			
645-687	20.224	40.248	13.471	17.798	0.745	3.056	4.311	0.148			
687+	17.813	38.823	14.208	19.573	0.947	3.162	5.088	0.386			

Apéndice K. Ajuste Log-Normal de los espectros FT-ICR MS

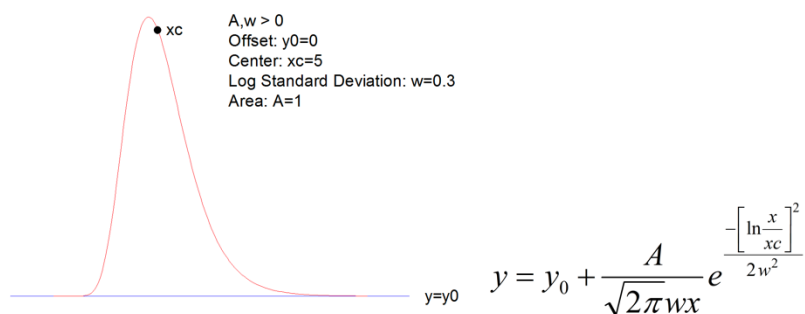


Figura K 1. Distribución Log-Normal de ajuste utilizada por el programa Origin. El programa ajusta los valores correspondientes del punto medio de la distribución (x_c), el parámetro de forma (w) que es la desviación estándar de la distribución log, el área de la curva y el offset de la distribución en el punto $y=y_0$.

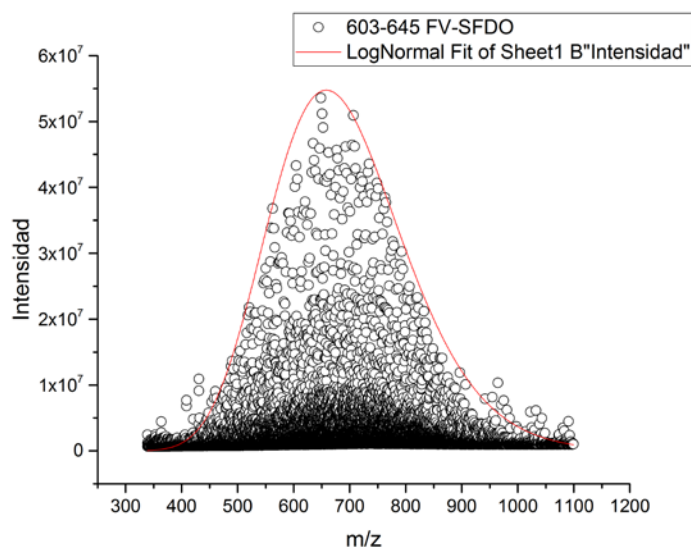


Figura K 2. En negro, distribución del peso molecular de la fracción 603-645 del FV-SFDO obtenido por ESI en modo de iones positivos acoplado a FT-ICR MS. El peso molecular medio reportado para este espectro por el programa Composer corresponde a 689 Da. Este valor fue ajustado como el valor medio x_c de la distribución log-normal en Origin y el offset fue escogido en 0. El valor w y el área fueron ajustados de manera tal que la línea de ajuste (roja) se ajustara a la distribución de datos.

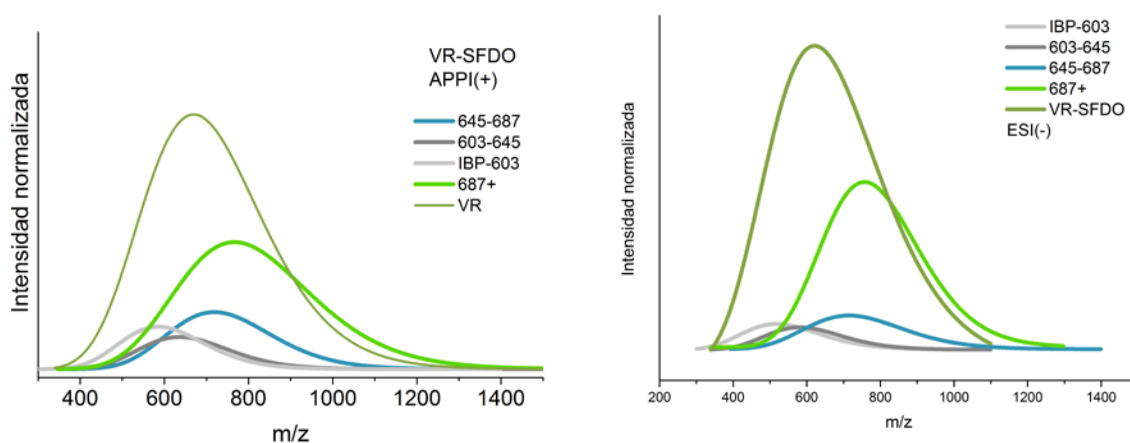
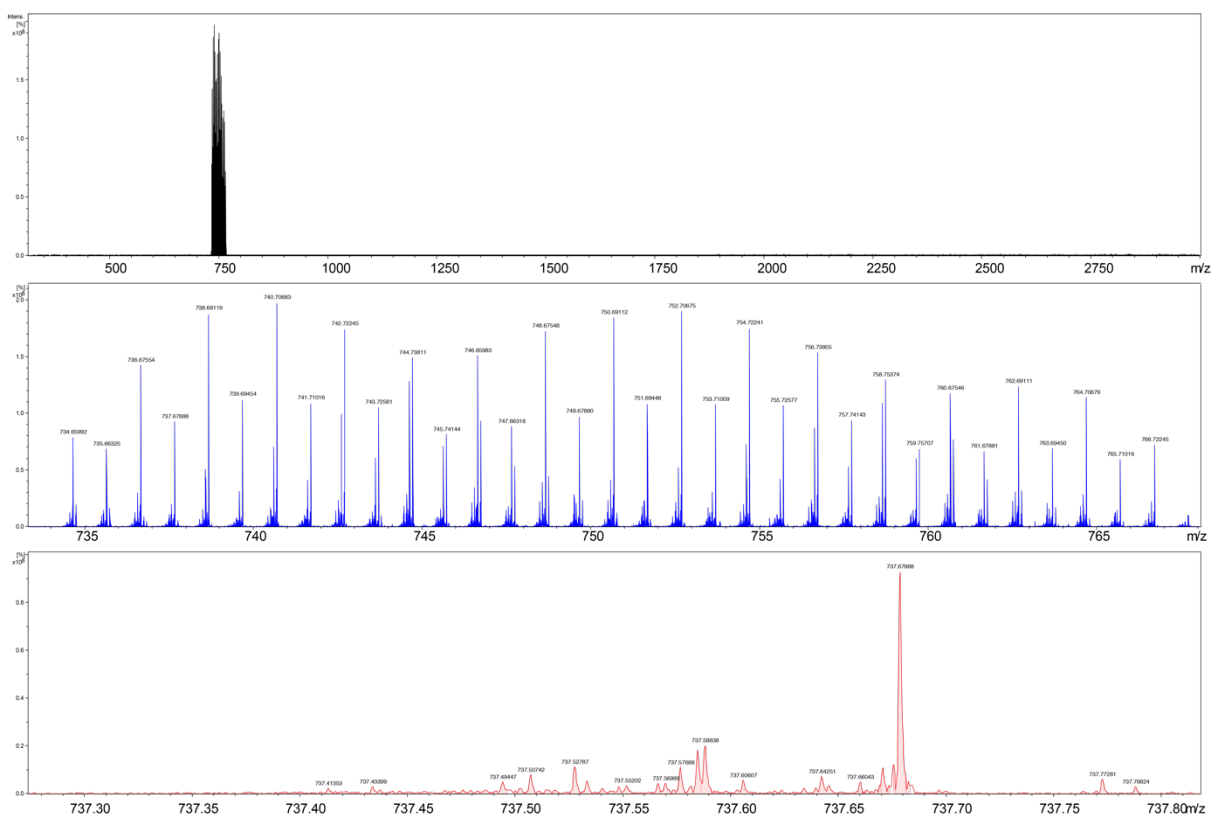


Figura K 3. Distribuciones del peso molecular obtenido por FT-ICR MS. Las distribuciones fueron normalizadas con respecto al rendimiento de las fracciones de destilación molecular del VR-SFDO. Se muestra el caso de APPI y ESI(-).

Apéndice L. Acumulación selectiva de señales de los espectros ESI FT-ICR MS



Espectros 12T FT-ICR MS adquiridos para el IBP-603 de TK en ESI(+). El espectro fue adquirido en un rango de 30 Da centrado a 750 Da y los iones fueron acumulados por 3 segundos previo a la detección. Arriba, se muestra la apariencia de un espectro de masas obtenido en modo de acumulación selectiva y en la parte inferior se muestra una ampliación del espectro a 30 Da (azul) y ~ 50 mDa (rojo).

Apéndice M. Espectros de masa APPI FT-ICR MS de todas las fracciones DM de los fondos de vacío Pal y SFDO.

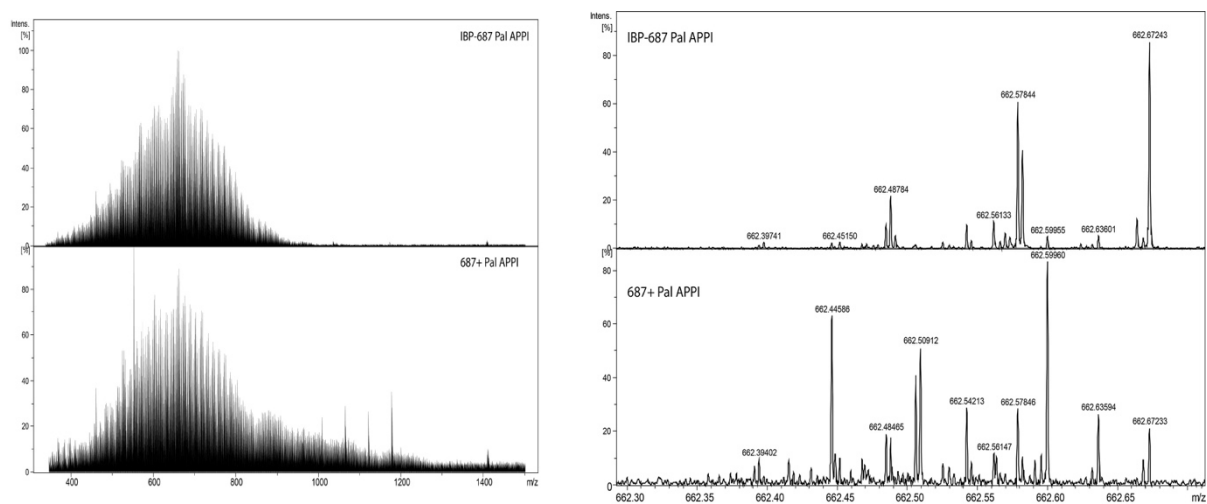


Figura M 1. Espectros APPI-FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-Pal. A la izquierda región ampliada del espectro de 0.4 Da centrada en 662 Da.

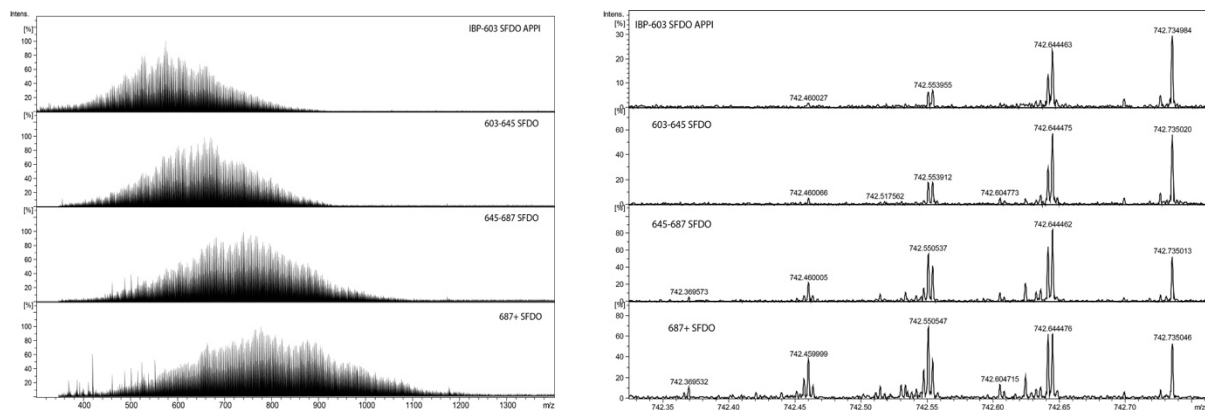


Figura M 2. Espectros APPI-FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-SFDO. A la izquierda región ampliada del espectro de 0.4 Da centrada en 742 Da

Apéndice N. Espectros obtenidos por ESI en modo de iones positivos de las fracciones obtenidas por destilación molecular de los VR-Pal, VR-TK.

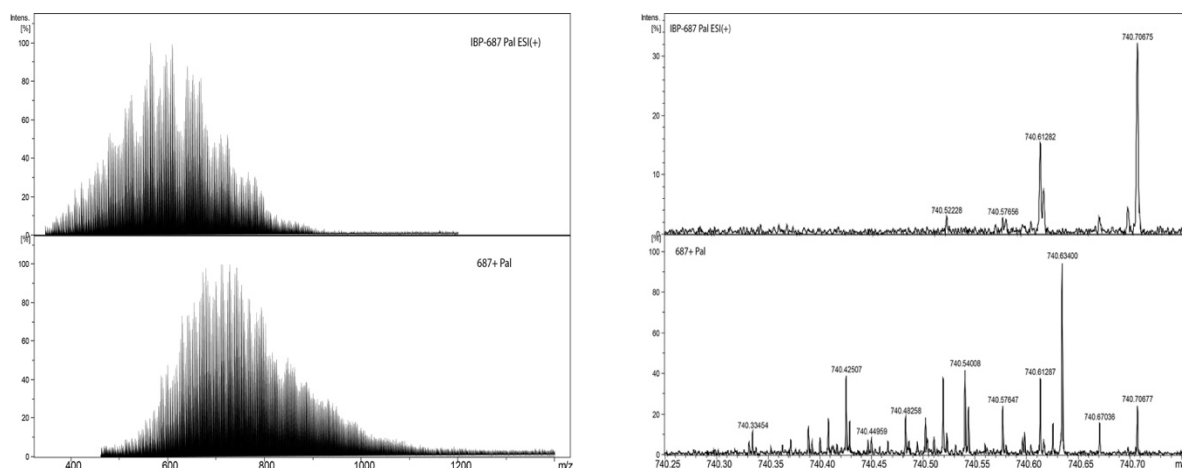


Figura N 1. Espectros ESI(+) FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-pal. A la izquierda región ampliada del espectro de 0.4 Da centrada en 740 Da.

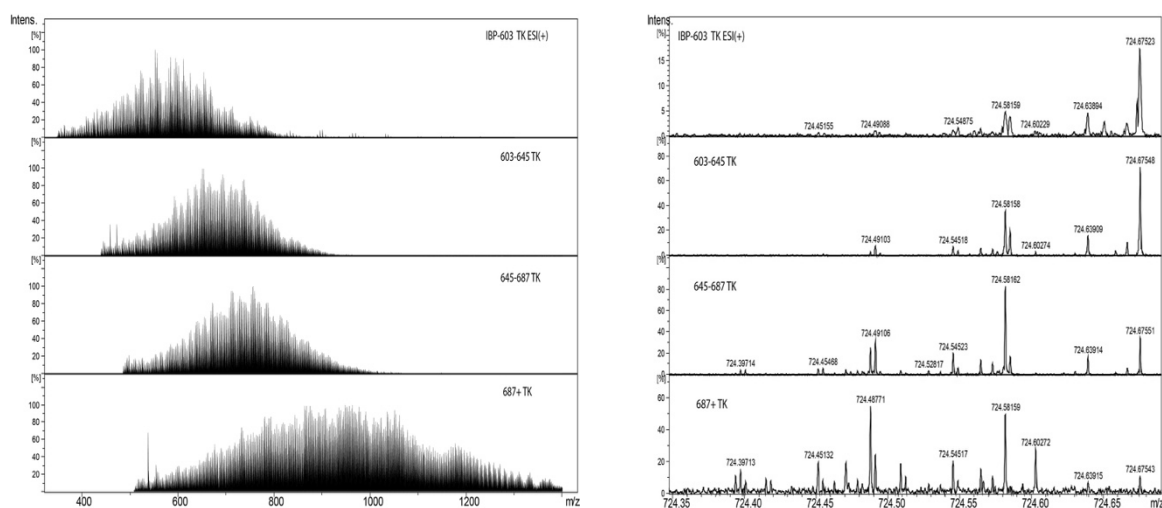


Figura N 2. Espectros ESI(+) FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-TK. A la izquierda región ampliada del espectro de 0.4 Da centrada en 724 Da.

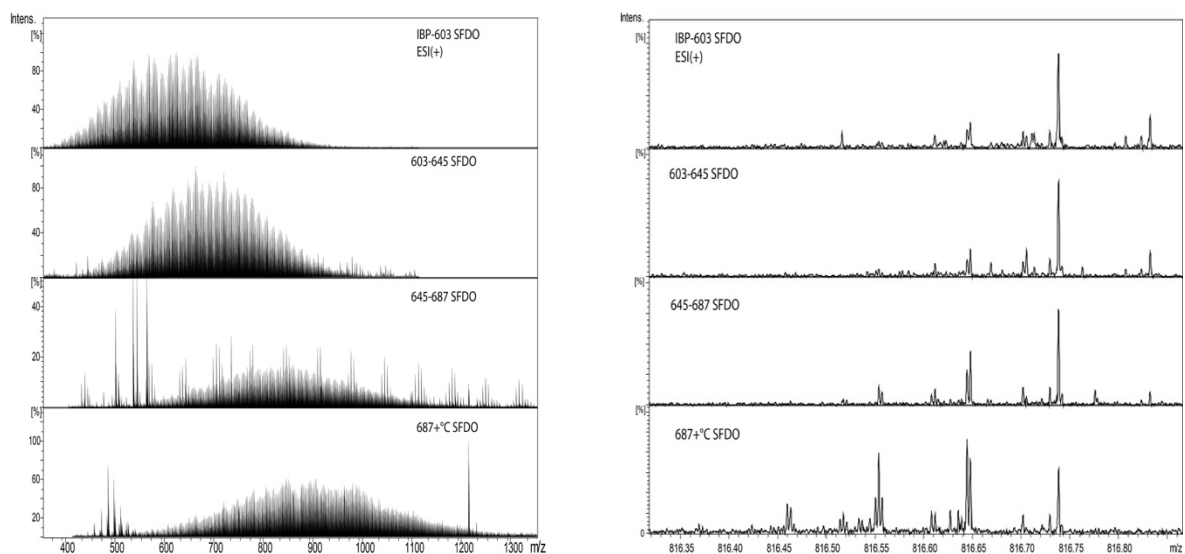


Figura N 3. Espectros ESI(+) de las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-SFDO.

Apéndice O. Espectros de masas obtenidos en ESI(-) de las fracciones DM de los VR-Pal, VR-TK y VR-SFDO.

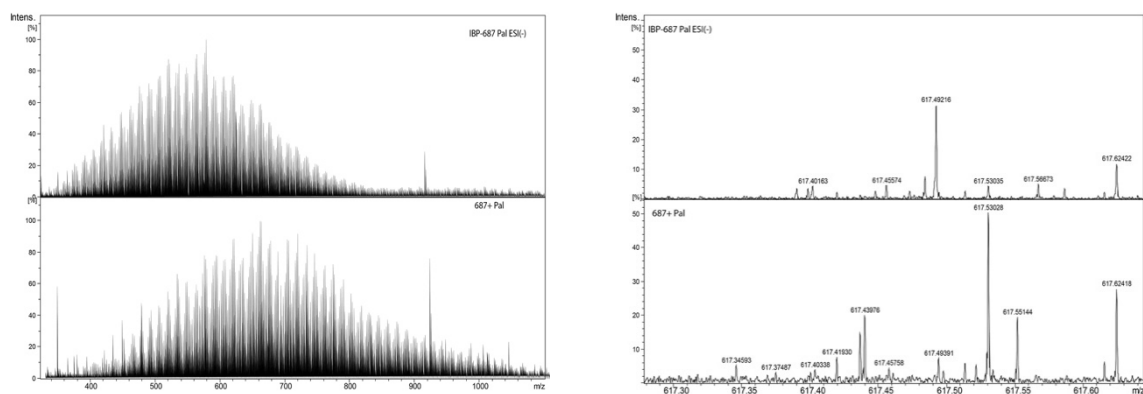


Figura O 1. Espectros ESI(-)-FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-Pal. A la izquierda región ampliada del espectro de 0.4 Da centrada en 617 Da.

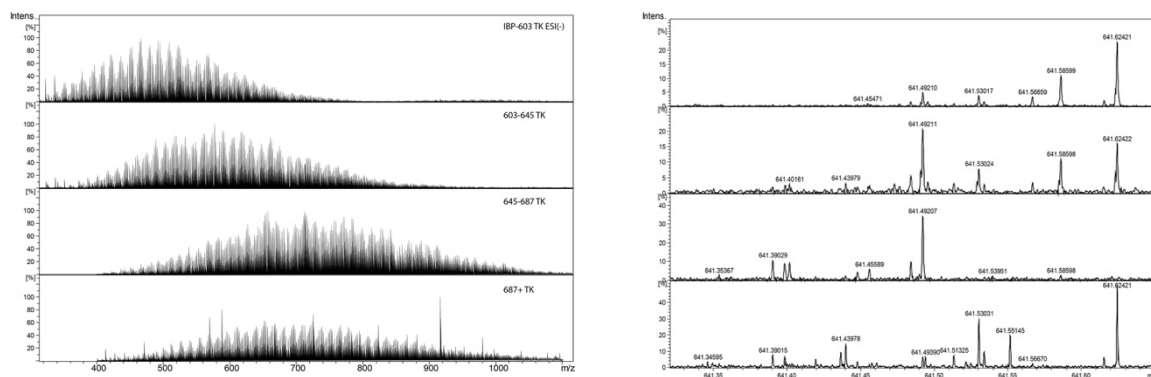


Figura O 2. Espectros ESI(-)I-FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-TK. A la izquierda región ampliada del espectro de 0.4 Da centrada en 617 Da.

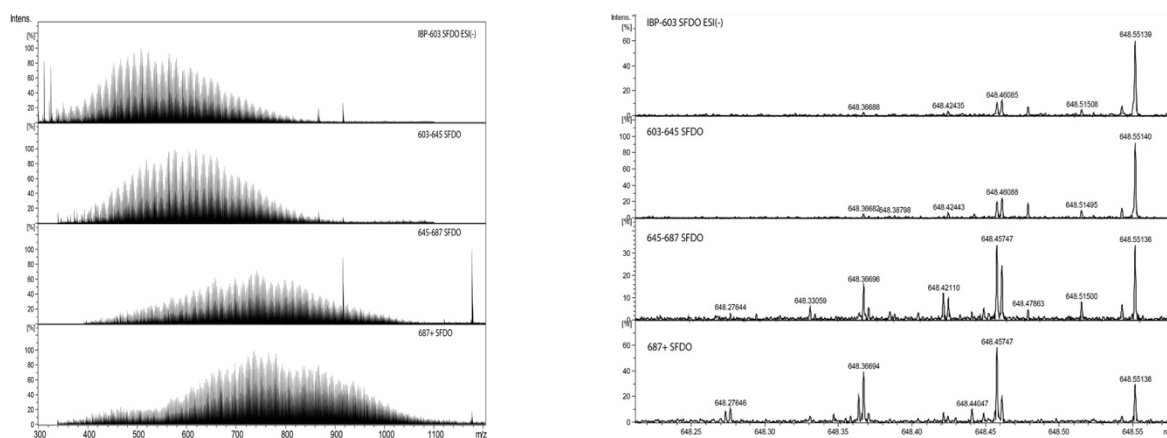


Figura O 3. Espectros ESI(-)I-FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular del VR-SFDO. A la izquierda región ampliada del espectro de 0.4 Da centrada en 648 Da.

Apéndice P. Distribución de DBE versus número de carbonos para las clases más representativas encontradas en las fracciones DM obtenidas por APPI.

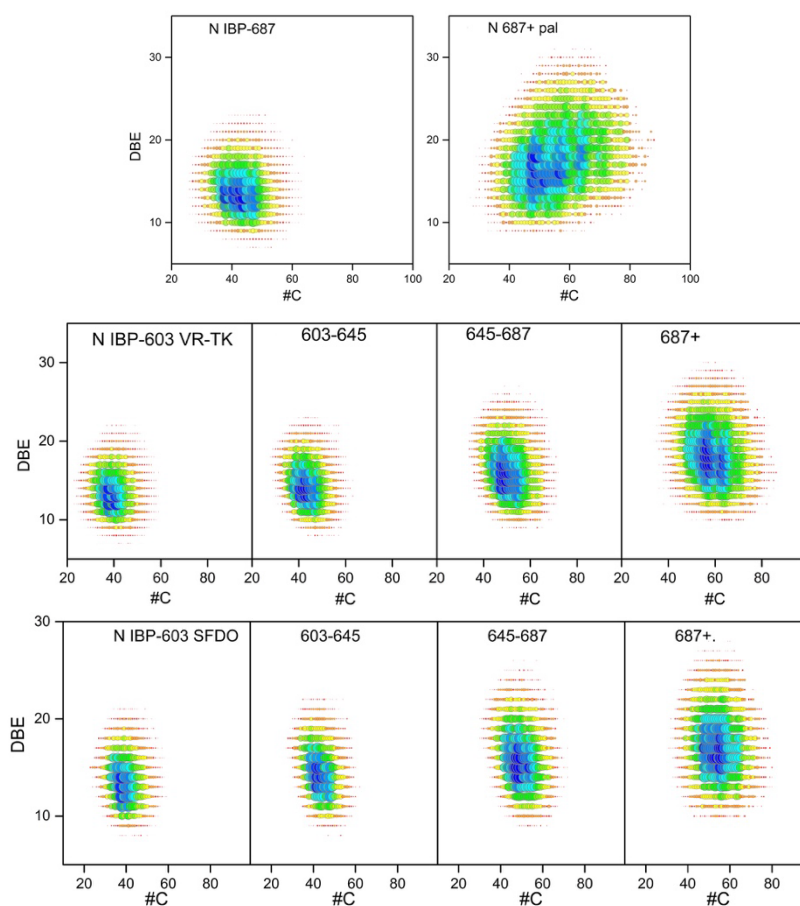


Figura P 1. Distribución de la clase N obtenida por APPI-FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular.

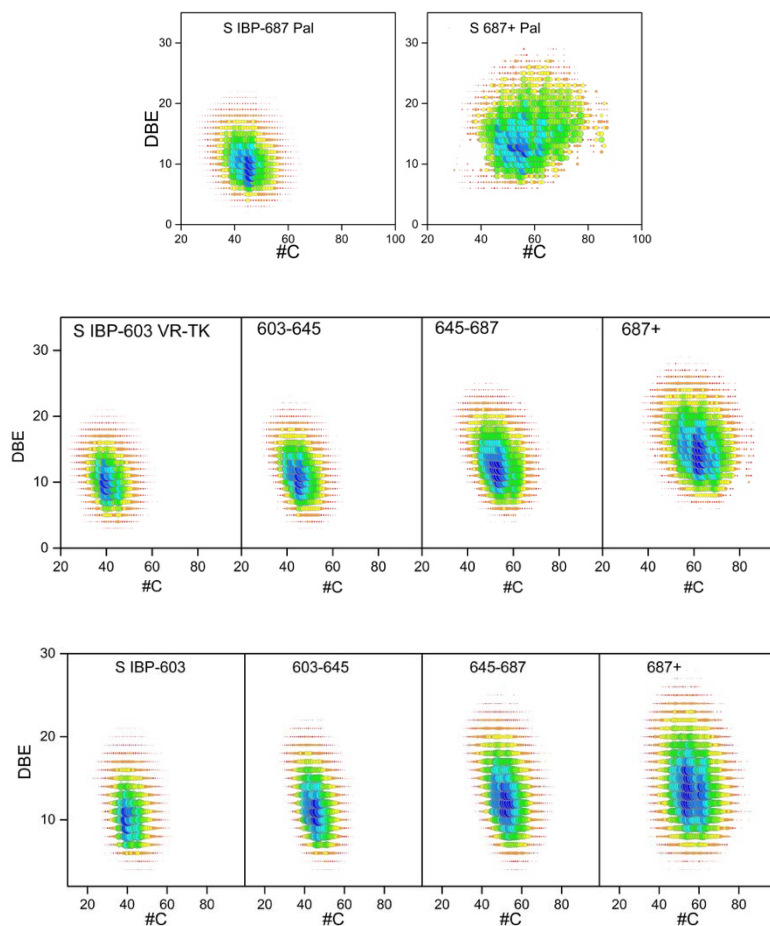


Figura P 2. Distribución de la clase S obtenida por APPI-FT-ICR MS de las fracciones obtenidas por destilación molecular Arriba destilación molecular de TK y abajo destilación de San Fernando.

Apéndice Q. Distribución DBE vs.# C de las fracciones DM del fondo de vacío Palagua obtenidas por ESI(-)

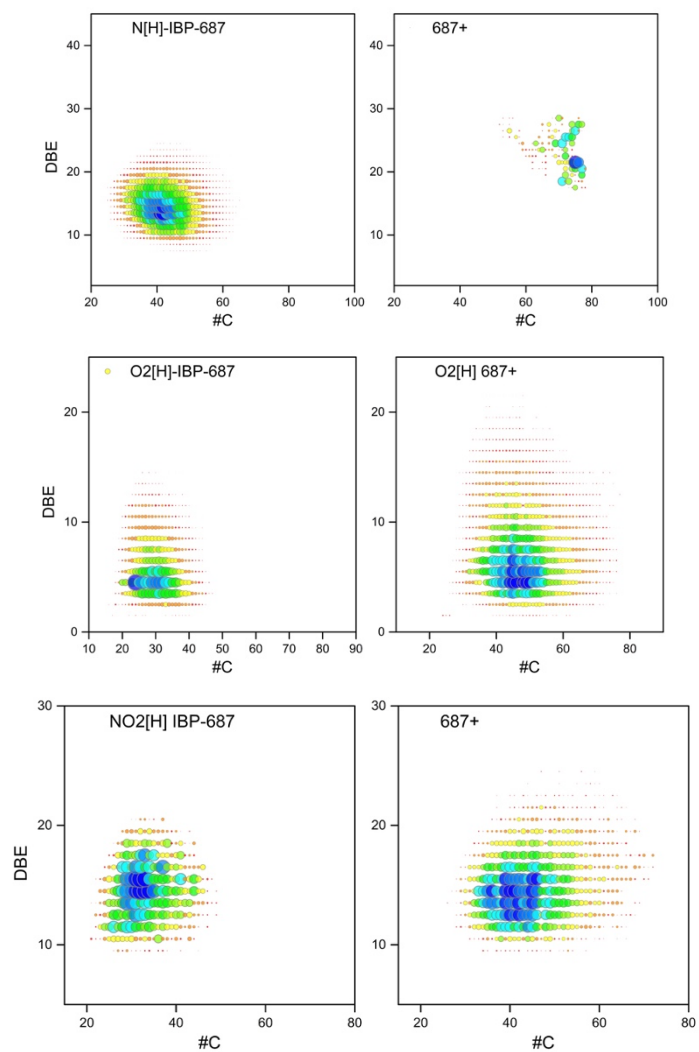


Figura Q 1. Distribución DBE vs.# C de las fracciones DM del fondo de vacío Palagua obtenidas por ESI(-) para la clase N[H], O2[H] y NO2[H]

Apéndice R. Distribuciones DBE vs #C de algunas clases encontradas por ESI(+) y ESI(-) de las fracciones DM de los VR-TK y VR SFDO.

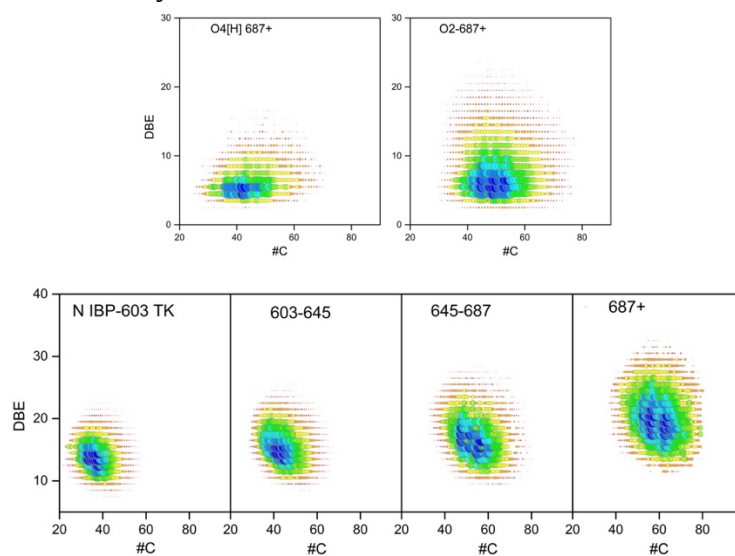


Figura R 1. Distribución del DBE vs. #C de algunas clases ionizadas por ESI(-) de las fracciones del VR-TK.

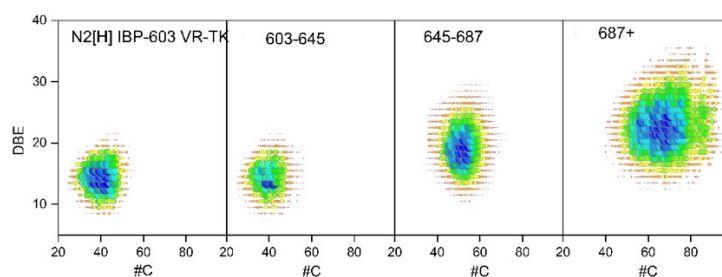


Figura R 2. Distribución del DBE vs. #C de la clase $N_2[H]$ básica encontrado en las fracciones del VR-TK.

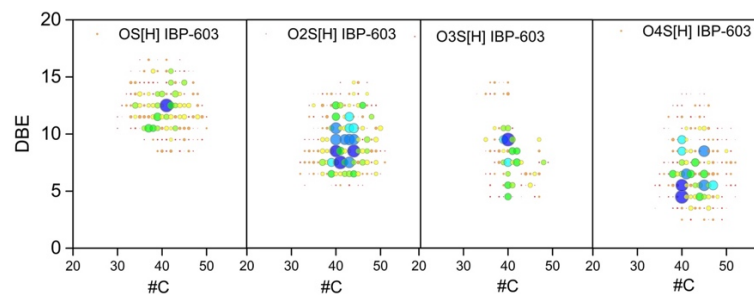


Figura R 3. Distribución DBE vs. #C para las clases $OxS[H]$ de la fracción IBP-603 del VR-SFDO obtenido en ESI-FT-ICR MS en modo de iones negativos.

Apéndice S. Espectros IRMPD de las fracciones DM de los fondos de vacío Palagua y Teca

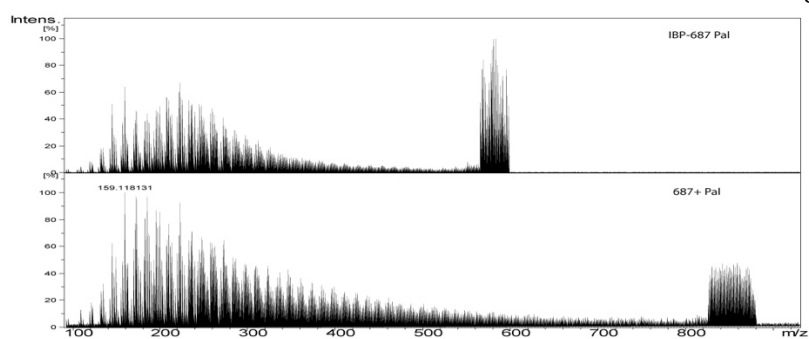
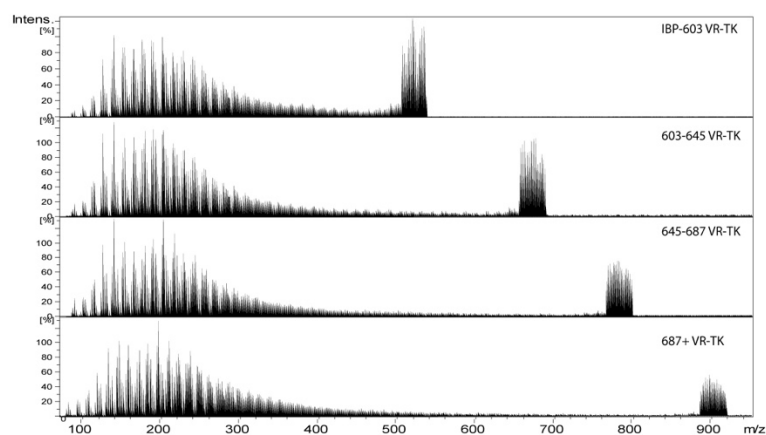
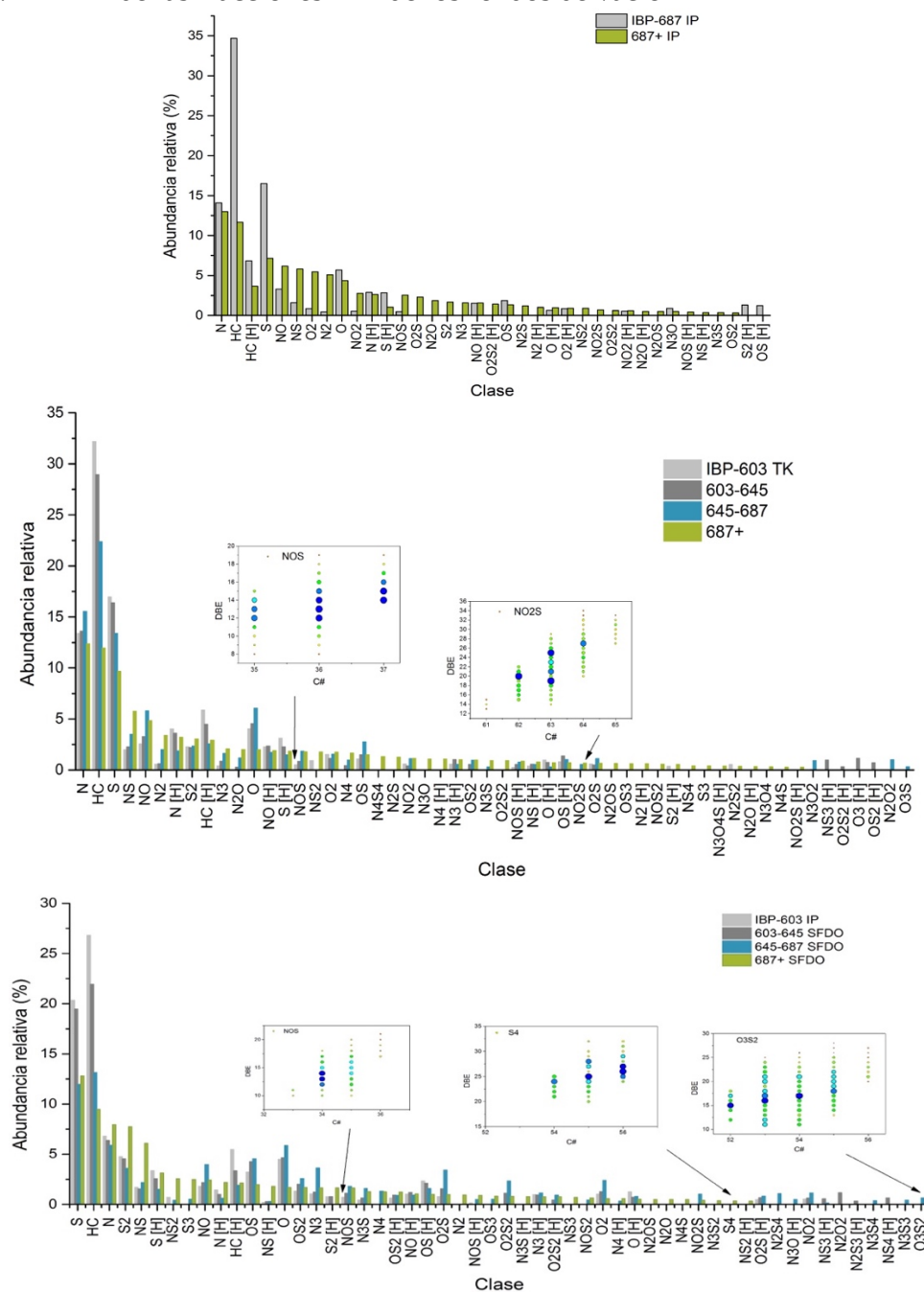
Figura S 1.. Espectros IRMP de las fracciones DM Pal. El láser CO₂ fue aplicado por un período de 0.5 s.

Figura S 2. Distribuciones de los espectros de masas IRMPD APPI FT-ICR MS de las fracciones DM del VR-T

Apéndice T. IRMPD de las fracciones DM de los fondos de vacío



Distribución de clases de los iones precursoros obtenidos por APPI FT-ICR MS de las fracciones DM del VR-Pal, TK y SFDO. Los iones precursoros fueron acumulados selectivamente en un rango de 30 Da en la celda Qh por un periodo de hasta 1.5 s. Se identifica una gran cantidad de especies heteroatómicas que no fue encontrada anteriormente en un modo espectral completo. Las clases mostradas en esta gráfica tienen como mínimo tres series homólogas.

Apéndice U. Núcleos más representativos de las fracciones DM.

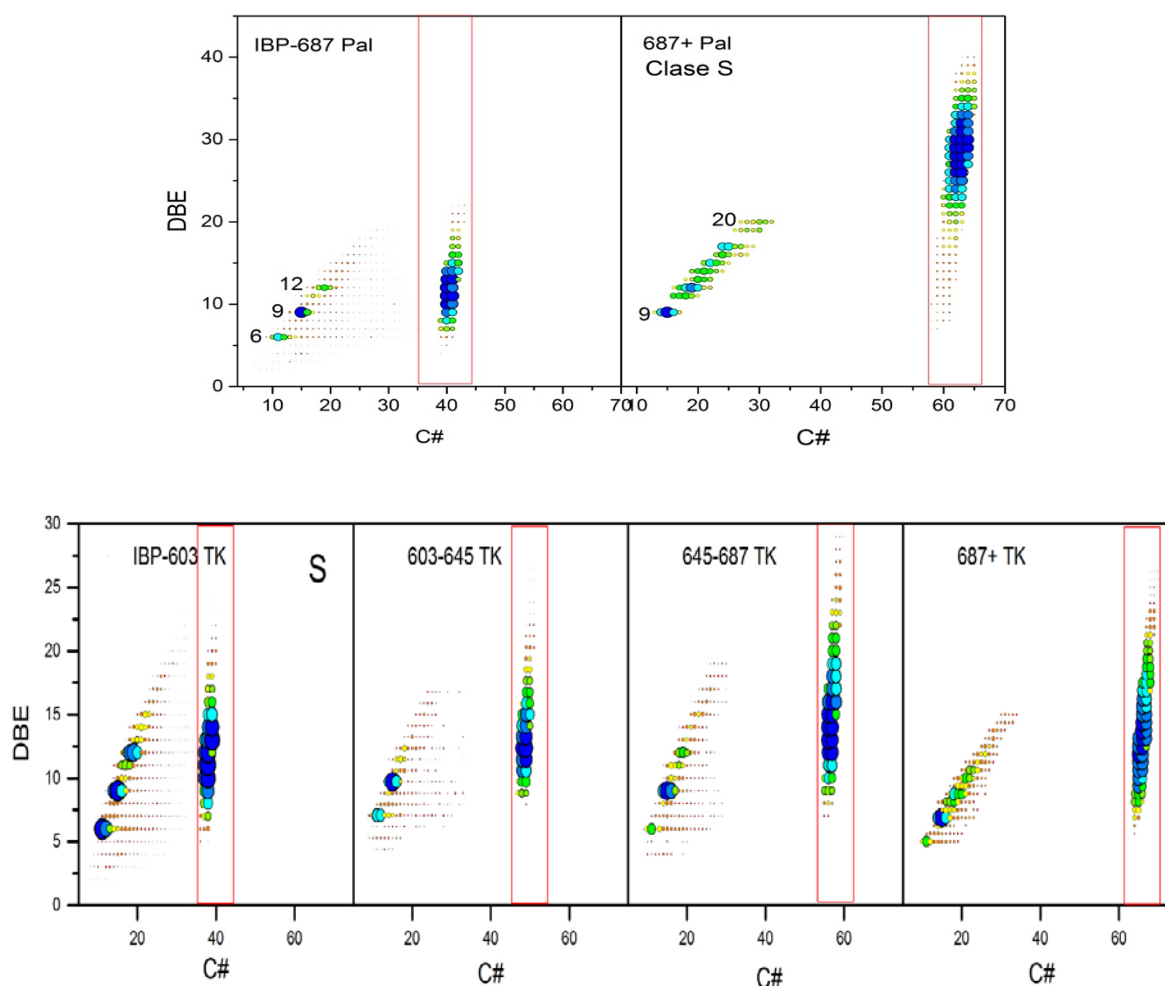


Figura U 1. Distribución de DBE vs #C de la clase S para las fracciones DM Pal y TK obtenidos antes y después de IRMPD. Método de ionización APPI(+). Se señala en un recuadro rojo los iones precursores de cada clase.

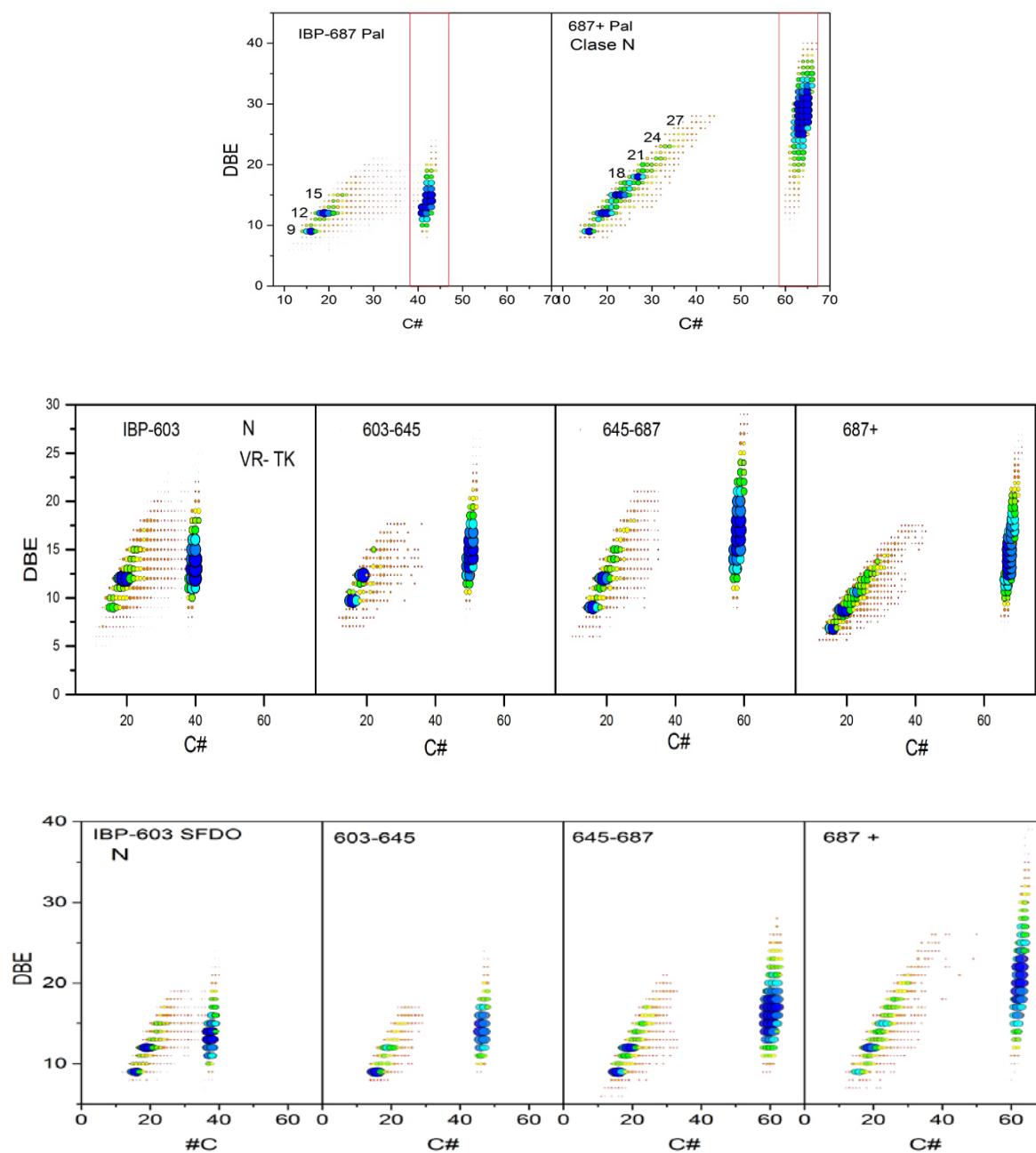


Figura U 2. Distribución de DBE vs #C de la clase N para las fracciones DM TK SFDO obtenidos antes y después de IRMPD. Método de ionización APPI(+). Se señala en un recuadro rojo los iones precursores de cada clase

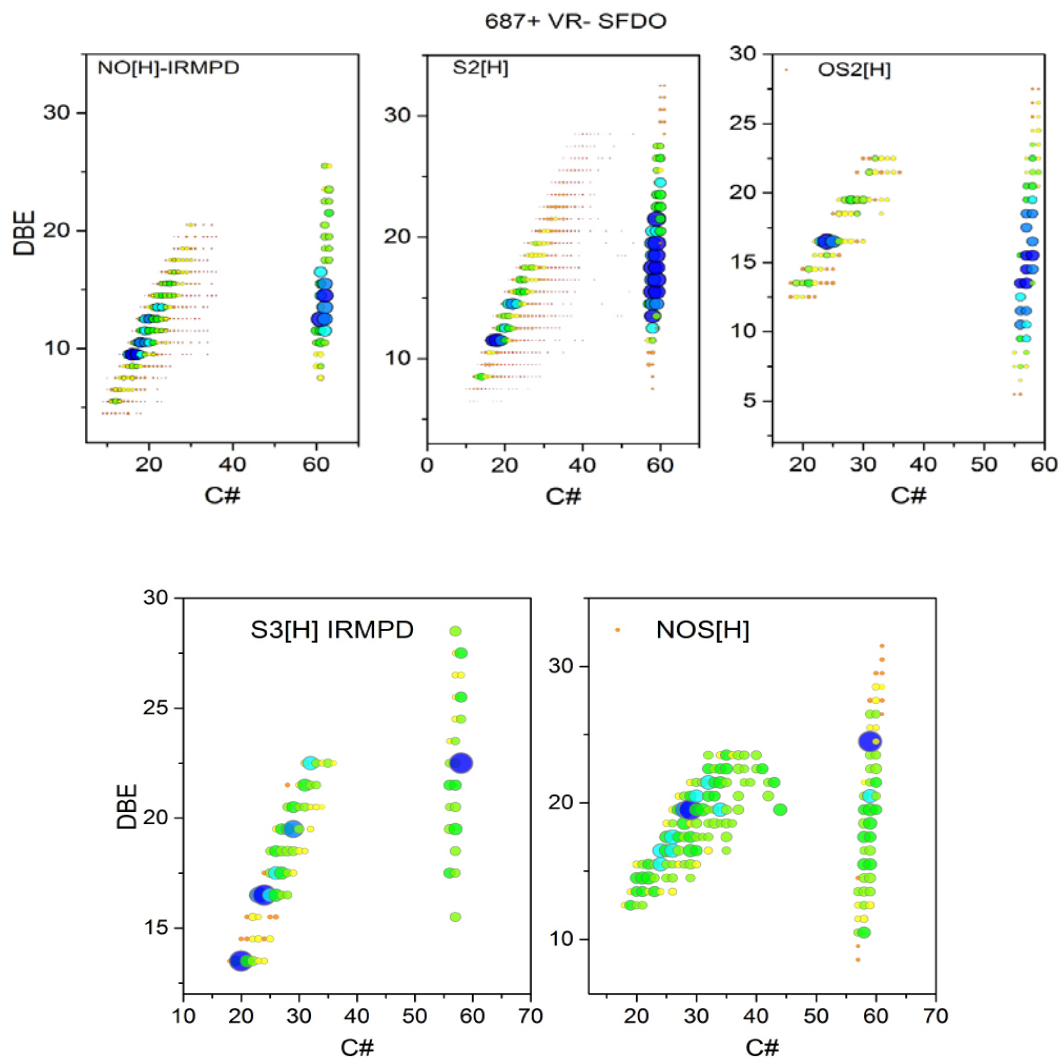


Figura U 3. Distribución de DBE vs #C de clases con dos o más heteroátomos para la 687+ del VR SFDO obtenidos antes y después de IRMPD. Método de ionización APPI(+). Se señala en un recuadro rojo los iones precursores de cada clase