

**DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD Y DEPENDENCIA DE LAS
EMULSIONES PETRÓLEO-AGUA RESPECTO A LA ESTRUCTURA
MOLECULAR DE LOS ASFALTENOS**

SILVIA ALEXANDRA ACOSTA RODRÍGUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2021**

**DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD Y DEPENDENCIA DE LAS
EMULSIONES PETRÓLEO-AGUA RESPECTO A LA ESTRUCTURA
MOLECULAR DE LOS ASFALTENOS**

SILVIA ALEXANDRA ACOSTA RODRÍGUEZ

Proyecto de grado para optar el título de Química

Director:

**Enrique Mejía Ospino
Doctor en Ciencias Químicas**

Colaborador externo

**Martha Liliana Chacón Patiño
PhD- Research Faculty I-Maglab**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2021**

A Dios, familia y amigos, por su apoyo incondicional.

“The art and science of asking questions is the source of all knowledge”

Thomas Berger

AGRADECIMIENTOS

Gracias al Doctor Enrique Mejía por su apoyo, conocimiento, lectura crítica y guía durante la realización del proyecto de grado. De la misma forma, agradezco de manera particular a la Doctora Martha Chacón por la orientación, cooperación en la toma de datos, así como asistencia en la elaboración, corrección y preparación del documento.

Es importante mencionar que este proyecto no hubiese sido posible sin la colaboración de la Universidad del Estado de la Florida, el Laboratorio de Alto Campo Magnético (MAGLAB), y en especial su grupo de investigación en mezclas complejas (ICR). Gracias a estos últimos por facilitar las muestras, solventes, equipos, programas e información relevante para la tesis (previamente reportada por ICR), así como por enriquecer mi formación personal y profesional.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	12
1. OBJETIVOS.....	17
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	17
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2. MARCO REFERENCIAL.....	18
2.1 EL PETRÓLEO	18
2.2 LOS ASFALTENOS Y SUS MODELOS ESTRUCTURALES.....	19
2.3 EMULSIONES DE PETRÓLEO	23
2.4 MÉTODOS PARA EXTRAER MATERIAL INTERFACIALMENTE ACTIVO.....	27
2.4.1 Método de Sílice-Húmeda.	28
2.5 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ULTRA ALTA RESOLUCIÓN FT-ICR MS.....	29
2.5.1 Movimiento de Ciclotrón de Iones.....	30
2.5.2 Excitación y Detección de Iones.....	31
2.5.3 Calibración de Masa.	35
2.5.4 Fotoionización a presión atmosférica APPI.	35
2.5.5 Estudios estructurales por IRMPD.....	38
2.5.6 Análisis de Datos.	39
2.6 MODELO CONTINUO DE BODUSZYNSKI	40
2.7 PROPORCIÓN DE MODELOS ESTRUCTURALES EN LOS ASFALTENOS DE UN CRUDO COLOMBIANO, DEPÓSITO DE WYOMING Y BITUMEN CANADIENSE.....	47

3. PARTE EXPERIMENTAL	63
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	63
3.1.1 Equipo.....	63
3.2 METODOLOGÍA.....	64
3.2.1 Preparación de la muestra.....	65
3.2.2 Validación de material interfacial.	70
3.2.3 Estabilidad de las Emulsiones o Pruebas de “botellas”.	71
3.2.4 Espectrometría de masas por resonancia de ciclotrón de iones por transformada de Fourier de fotoionización a presión atmosférica de iones positivos [(+) APPI 9.4 T FT-ICR MS] y Disociación multifotónica Infrarroja (IRMPD).....	71
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	75
4.1 ADQUISICIÓN DE DATOS Y CALIBRACIÓN DEL ESPECTRO	75
4.2 TRATAMIENTO DE DATOS EN PETROORG Y LISTAS ITERADAS	86
4.3 ANÁLISIS DE DATOS	98
5. CONCLUSIONES	143
BIBLIOGRAFÍA.....	145

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Configuración general de un espectrómetro de masas 9.4 T FT-ICR.....	32
Figura 2. Fuente de Fotoionización a presión atmosférica	36
Figura 3. Proceso de Ionización APPI	37
Figura 4. Espacio composicional de cada una de las fracciones extrográficas, de la muestra de asfaltenos Colombianos, para la clase O ₁ S ₁	50
Figura 5. Espectro de fragmentación de las fracciones extrográficas de las asfaltenos de un Colombiano.....	54
Figura 6. Gráficos de isoabundancia para la clase S ₁ junto a sus respectivos espectros de fragmentación para los iones precursores en <i>m/z</i> 453–457 de las fracciones extrográficas del Depósito de Wyoming (panel superior) y el Bitumen Canadiense (panel inferior).....	58
Figura 7. Tipos de estructuras archipiélago, junto a sus productos de fragmentación.	61
Figura 8. Esquema de la metodología de investigación en tres (3) etapas, seis (6) pasos.	64
Figura 9. Protocolo de extracción por oclusión utilizando <i>n</i> -C ₇	66
Figura 10. Protocolo de fraccionamiento por extrografía.	68
Figura 11. Método de silica húmeda para la separación de material interfacialmente activo de las muestras de asfaltenos.	70
Figura 12. Ventana del Programa <i>PREDATOR</i> donde se Muestra el FID.	76
Figura 13. Señales detectadas por el equipo APPI ICR-FT MS para cada masa nominal, después de someter el FID a la Transformada de Fourier.	77
Figura 14. Señales observadas después de hacer zoom en el espectro mostrado en la figura 13.	78

Figura 15. Ventana del programa PREDATOR para realizar el cálculo de picos o señales.	79
Figura 16. Picos encontrados en la muestra por el equipo APPI FT-ICR MS.	80
Figura 17. Lectura de las señales identificadas por el programa PREDATOR.	81
Figura 18. Zoom figura 17.	82
Figura 19. Picos ordenados en Series de Kendrick.	83
Figura 20. Construcción de la lista de picos según una serie homóloga dada mediante el programa <i>MIDAS Calibration</i>	84
Figura 21. Gráfica de distribución de error.	85
Figura 22. Ventana inicial del programa PetroOrg, antes del tratamiento de datos.	87
Figura 23. <i>Recal and Assignments</i>	88
Figura 24. <i>PetroOrg Mass Calculator</i>	89
Figura 25. <i>Advanced Settings</i>	90
Figura 26. Ventana <i>Recal and Assignments</i>	92
Figura 27. Asignación de fórmulas moleculares a compuestos hidrocarbonados.	93
Figura 28. Pasos para guardar la tabla de iteraciones.	95
Figura 29. Fórmulas moleculares asignadas mediante el programa PetroOrg.	96
Figura 30. Distribución de error de las asignaciones moleculares.	97
Figura 31. Porcentaje de masa del IM extraído de las fracciones SARA del crudo Colombiano.	99
Figura 32. Gráfico de isoabundancia, DBE frente al número de carbono para la clase S1.	101
Figura 33. Cationes radicales ($M \bullet +$) y protonados ($M + H +$) para las clases O_1S_1 y O_2S_2 , de las resinas y asfaltenos completos junto a su respectivo IM.	103
Figura 34. DBE vs N° de carbono para especies N_xO_y y S_xO_y de muestras completas, no activas e IM de resinas y asfaltenos de un crudo Colombiano.	106
Figura 35. Cationes Protonados, para las clases O_1S_1 , O_1S_2 , O_2S_2 , O_3S_2 de las fracciones acetona y Tol/THF/MeOH, de los Asfaltenos Colombianos.	110

Figura 36. Porcentaje de masa IM en A. muestras enteras y B. fracciones de acetona y Tol/THF/MeOH de asfaltenos C7, para el Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense.....	113
Figura 37. Espacio composicional vs fragmentación del ion precursor, Muestra Completa y fracciones extrográficas de los asfaltenos del Depósito de Wyoming.	118
Figura 38. Espacio composicional vs fragmentación del ion precursor, Muestra Completa y fracciones extrográficas de los asfaltenos del Bitumen Canadiense.	122
Figura 39. Gráficas de isoabundancia de las fracciones de acetona y Tol/THF/MeOH de los asfaltenos C7 del depósito de Wyoming, junto con sus respectiva subfracción IM.....	127
Figura 40. Gráficas de isoabundancia de las fracciones de Acetona y Tol/THF/MeOH de los asfaltenos C7 del Bitumen Canadiense, junto con su respectiva subfracción IM.....	129
Figura 41. Efecto del envejecimiento (0, 24 y 168 horas) en el % de masa (fila superior) y el espacio composicional del IM, fracciones de Acetona y Tol/THF/MeOH de asfaltenos C ₇ del Depósito de Wyoming.	132
Figura 42. Efecto del envejecimiento (0, 24 y 168 horas) en el % de masa (fila superior) y el espacio composicional del IM, fracciones de Acetona y Tol/THF/MeOH de asfaltenos C ₇ del Bitumen Canadiense.....	134
Figura 43. Composición molecular de los iones precursores con alto DBE y fragmentos de IRMPD del IM envejecido por 168 horas, para la fracción de acetona del Depósito de Wyoming y la fracción asfáltica Tol/THF/MeOH del Bitumen Canadiense.....	138
Figura 44. Ensayos de estabilidad de la emulsión. Volumen (mL) de fase orgánica libre + agua libre después de 24 horas de generación de emulsión. El volumen total de orgánico fase + agua es 6 mL.....	141

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD Y DEPENDENCIA DE LAS EMULSIONES DE PETRÓLEO-AGUA RESPECTO A LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS ASFALTENOS*

AUTOR: SILVIA ALEXANDRA ACOSTA RODRÍGUEZ**

PALABRAS CLAVE: Emulsiones Petróleo/Agua, Material Interfacial, APPI (+) FT-ICR.

DESCRIPCIÓN: La composición química asfáltica es fundamental para el estudio del envejecimiento, así como en la estabilidad de las emulsiones petróleo/agua. Recientemente, se ha demostrado la coexistencia de estructuras moleculares isla/archipiélago en asfaltenos mediante fraccionamiento extrográfico, un método que separa las moléculas según su estructura molecular, polarizabilidad, y tendencias de agregación. Este trabajo proporciona información sobre la composición y estructura de las especies asfálticas que se acumulan de manera desproporcionada en la interfase petróleo/agua. El material interfacial (IM) se extrae de forma selectiva de muestras asfálticas y fracciones extrográficas enriquecidas con compuestos isla y/o archipiélago, utilizando una versión modificada del método "sílica húmeda". La caracterización se realiza mediante 9.4 T APPI (+) FT-ICR con IRMPD. Los resultados indican que el IM está comprendido mayoritariamente por compuestos "atípicos" con baja aromaticidad y funcionalidades que contienen azufre/oxígeno. Los resultados que se obtienen de muestras de diferente origen geológico indican que las fracciones asfálticas enriquecidas en especies archipiélago exhiben un mayor contenido de IM. Además, las pruebas de envejecimiento de interfases y estabilidad de emulsiones (pruebas de botella) sugieren que las muestras con abundantes estructuras archipiélago (en especial los compuestos "atípicos") producen emulsiones más estables que los asfaltenos ricos en especies isla.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino PhD-En ciencias Químicas. Codirector: Martha Liliana Chacón Patiño PhD- Research Faculty I-Maglab.

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF THE STABILITY AND DEPENDENCE OF OIL-WATER EMULSIONS ON THE MOLECULAR STRUCTURE OF ASPHALTENES*

AUTHOR: SILVIA ALEXANDRA ACOSTA RODRÍGUEZ**

KEY WORDS: Oil/Water Emulsions, Interfacial Material, APPI (+) FT-ICR

DESCRIPTION: Investigation of asphaltene molecular composition is critical to understand aging and stability of water-in-oil emulsions in the petroleum industry. Recently, the coexistence of island/archipelago motifs in asphaltenes was demonstrated by extrographic fractionation and ultra-high resolution mass spectrometry. Extrography enables the separation of petroleum molecules based their molecular structure, polarizability, and aggregation tendency. This work focusses on the composition and structure of asphaltene species that disproportionally accumulate at the oil/water interfase. Interfacial material (IM) is selectively isolated from asphaltene samples and extrography fractions enriched in island and/or archipelago motifs, using a modified version of the "wet silica" method. The characterization of samples and interfacially active species is performed by 9.4 Tesla (+) APPI FT-ICR with IRMPD. The results indicate that IM is mostly enriched in "atypical" asphaltene compounds that feature low aromaticity and high amounts of oxygen/sulfur-containing functionalities. The results for samples from different geological origin indicate that asphaltene fractions enriched in abundant archipelago motifs reveal a higher IM content. Furthermore, aging and emulsion stability bottle tests suggest that samples enriched in archipelago motifs (especially "atypical" compounds) produce more stable emulsions than asphaltenes with abundant island structures.

* Degree work

** Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Enrique Mejía Ospino PhD-In Chemistry. Co-director: Martha Liliana Chacón Patiño PhD- Research Faculty I-Maglab.

INTRODUCCIÓN

Indiscutiblemente, los asfaltenos son la fracción más controversial en la química del petróleo. No sólo representan un cúmulo de problemas que incluyen la estabilización de emulsiones y precipitación de sólidos que bloquean las tuberías de producción;^{1,2} sino que, además, definir su composición molecular ha representado un desafío para la comunidad científica.^{3,4} En consecuencia, han surgido métodos de separación como la extrografía,⁵ desarrollado en el Laboratorio Nacional de Alto Campo Magnético, que acoplado a técnicas espectrométricas de ultra alta resolución (FT-ICR MS) permiten la dilucidación de las estructuras moleculares asfálticas.⁶ El método extrográfico⁷ fracciona los asfaltenos según su solubilidad, polarizabilidad, así como estructura molecular, y ha demostrado la coexistencia de configuraciones moleculares tipo isla junto a archipiélago en las muestras de combustibles fósiles.^{8,9} Actualmente, los estudios de petroleómica se enfocan en comprender la disposición y comportamiento de dichas estructuras en muestras de asfaltenos, así como su responsabilidad en el envejecimiento y estabilidad de las emulsiones petróleo/agua.¹⁰

¹ SCHRAMM, L. L. Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. 1st ed. 1992.

² KILPATRICK, P. K. Energy Fuels 2012. En: 26. p. 4017-4026

³ SHEU, E. Y. Energy Fuels. p. 16, 74-82

⁴ MCKENNA, A. M., et al. Energy Fuels. p. 27, 1246-1256

⁵ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18., vol. 32, no. 1, p. 314-328

⁶ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy Fuels. Sep 20. vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

⁷ Ibid.

⁸ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy Fuels. Dec 21. vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

⁹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L Part 2 Op. Cit., p. 314-328

¹⁰ CHEN, J., et al. Mesoscopic Probes in Asphaltenes Nanoaggregate Structure: From Perpendicular to Paralleled Orientation at the Water-in-Oil Emulsions Interface. En: RSC Adv. p. 7, 38193-38203

Las emulsiones petróleo-agua suelen darse de forma natural en la industria del petróleo durante su producción,¹¹ y son ampliamente utilizadas para revestir brocas de perforación, así como para promover el transporte del crudo. Sin embargo, representan grandes contratiempos en el proceso de refinación y destilación del petróleo. La corrosión en las tuberías, las fallas en los equipos, los bajos rendimientos en procesos de refinación del crudo, y derrames accidentales son algunos de los problemas que ocasionan las emulsiones.^{12,13}

Por ejemplo, el incidente de *Deepwater Horizon* (2010), es hasta hoy, uno de los derrames accidentales más importantes de la industria del petróleo.^{14,15} Con aproximadamente 210 millones de galones de crudo vertidos en las aguas del golfo de México, este accidente ha causado daños irreversibles en los ecosistemas acuáticos.¹⁶ Por otra parte, el Ministerio de Ambiente de Colombia estima que más de 155,4 millones de galones de petróleo han sido derramados en aguas Colombianas los últimos 38 años.¹⁷

Ante todo, el petróleo es una de las mezclas naturales más complejas que existe, compuesta por una amplia variedad de especies químicas como los PAHs, altamente tóxicos con efectos cancerígenos en los organismos vivos.^{18,19} Por lo tanto, entender la estructura molecular de las especies químicas responsables de la formación de emulsiones es una línea de investigación crítica para la industria

¹¹ KILPATRICK, P. K. *Energy Fuels* 2012. En: 26, p. 4017-4026

¹² TCHOUKOV, P., et al. *Langmuir* 2014, 30, 3024-3033.

¹³ YANG, F., et al. *Energy Fuels*. p. 28, 6987-6904

¹⁴ SAMMARCO, P. W., et al. *Arch. Toxicol.* p. 1-9

¹⁵ MILLER, K. y WICKLIFFE, J. K. *Environ. Heal. Perspect.* p. 123, 152-159

¹⁶ Marcia K. McNutt, et al. Review of flow rate estimates of the Deepwater Horizon oil spill. En: *Proceedings of the National Academy of Sciences - PNAS*. Dec 11., vol. 109, no. 50, p. 20260-20267

¹⁷ Ecopetrol. ATAQUES HISTÓRICOS CONTRA LOS OLEODUCTOS DE ECOPETROL. 20 Abril 2018. [Consultado el 12 de Diciembre 2020]. Disponible en: <https://www.minambiente.gov.co>

¹⁸ USEPA. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 1993.

¹⁹ INCARDONA, John P., et al. Exxon Valdez to Deepwater Horizon: comparable toxicity of both crude oils to fish early life stages. En: *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)*. vol. 142-143, p. 303-316

energética y el medio ambiente, ya que este conocimiento aumenta las posibilidades de determinar un tratamiento adecuado junto al diseño de eficientes estrategias de remediación.²⁰

Es importante resaltar que la estabilidad de una emulsión es controlada por las características tensoactivas de compuestos que se conocen como material interfacialmente activo (IM). Dichas especies están en alta concentración en la fracción asfáltica y generan una capa molecular, o de agregados, en la interfase petróleo/agua; este fenómeno causa la estabilización de emulsiones y retarda los procesos de coalescencia de fases.²¹ Sin embargo, el problema entorno al tratamiento de emulsiones petróleo-agua radica en que actualmente no se tiene conocimiento sobre la influencia de la estructura molecular asfáltica en la estabilización de emulsiones.²² Además, se desconoce si los modelos estructurales tipo isla y archipiélago emulsifican en igual medida o en diferente proporción.²³

Con el fin de resolver dichos contratiempos, esta investigación analiza cual sistema estructural asfáltico (isla o archipiélago) contribuye en mayor proporción en la estabilidad de las emulsiones petróleo/agua, implementando métodos de separación como los reportados por Chacón-Patiño et al.,²⁴ (limpieza profunda y fraccionamiento extrográfico para separar islas de archipiélagos); Jarvis et al.,²⁵ (silica-húmeda, para aislamiento de material interfacial), así como una

²⁰ SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Analysis. En: Wiley-Interscience.

²¹ SCHRAMM, L. L. Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. 1st ed. 1992.

²² CHEN, J., et al. Mesoscopic Probes in Asphaltenes Nanoaggregate Structure: From Perpendicular to Paralleled Orientation at the Water-in-Oil Emulsions Interface. En: RSC Adv. p. 7, 38193-38203

²³ CLINGENPEEL, Amy Caitlin. Characterization of Interfacial Material Isolated from Petroleum Crude Oils by FT-ICR MS. Tallahassee, Fla: College, 2015.

²⁴ CHACÓN-PATIÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18. vol. 32, no. 1, p. 314-328

²⁵ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method to Isolate Interfacial Material. En: Energy & Fuels. Nov 19., vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

caracterización a nivel molecular por espectrometría de masas de ultra alta resolución APPI (+) FT-ICR. Además, con el propósito de avanzar en el conocimiento, así como la ciencia de emulsiones, en el estudio se establecen correlaciones entre pruebas de estabilidad, y la composición molecular del IM junto con las estructuras asfálticos.

Para este proyecto de grado se pueden reconocer los aspectos derivados de la etapa de justificación, experimentación y análisis del estudio, en el siguiente orden: objetivos, marco referencial, parte experimental, discusión de resultados, conclusiones y bibliografía. Inicialmente, se presenta el objetivo general y los objetivos específicos que exponen las metas que se buscan alcanzar por medio del proyecto, lo cual contempla: 1) La identificación de muestras de asfaltenos enriquecidas con diferentes modelos estructurales; 2) el aislamiento de su material interfacial; 3) pruebas de estabilidad de emulsiones con muestras enriquecidas con compuestos isla o archipiélago; y 4) caracterización a nivel molecular por medio de APPI (+) FT-ICR MS. Posteriormente, en el marco de referencia se encuentra un breve resumen sobre la química del petróleo, emulsiones, asfaltenos y el compendio de aspectos teóricos y prácticos que sustentan la investigación del proyecto. En cuanto al aspecto metodológico, se describe el tipo de investigación que se lleva a cabo y los procedimientos estructurados en etapas, cada una relacionada con uno de los objetivos específicos planteados.

Esta investigación busca servir de apoyo a los estudios realizados en petroleómica, enfocado al conocimiento sobre el material interfacial asfáltico. Así mismo, se busca brindar la oportunidad de ampliar el discernimiento sobre las emulsiones petróleo/agua dentro de la dinámica científica de la Universidad Industrial de Santander junto con la colaboración del Laboratorio Nacional de Alto Campo Magnético del Estado de la Florida, lo cual contribuye a la internacionalización de la Escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

Es importante señalar que el proyecto nace a partir de estudios previos realizados en el Laboratorio de Alto Campo Magnético (MAGLAB) de la Universidad del Estado de la Florida. Por tanto, el laboratorio no sólo facilitó las muestras, solventes, equipos y programas, sino que además suministró información relevante para el proyecto, previamente reportada por el grupo de investigación en mezclas complejas ("ICR Group").

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar si la estabilidad de las emulsiones petróleo-agua depende de la estructura molecular de los asfaltenos (isla o archipiélago).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar tres (3) muestras de petróleo que presenten diferentes proporciones entre los modelos estructurales que componen los asfaltenos y proceder a separar dicha fracción así como el material interfacialmente activo por medio de extrografía²⁶ y el método de “silica húmeda”²⁷ respectivamente.
- Caracterizar las muestras de asfaltenos y el material interfacial separado utilizando espectrometría de masas de ultra alta resolución FT-ICR asistida por fotoionización a presión atmosférica (APPI).
- Determinar si la estructura y composición molecular de los asfaltenos (isla-archipiélago) influye en la estabilidad de las emulsiones.

26 CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

27 JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method To Isolate Interfacial Material. En: Energy Fuels. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 EL PETRÓLEO

El petróleo es una mezcla compleja, constituida mayoritariamente por hidrocarburos, así como pequeñas cantidades de compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno, azufre y varios constituyentes metálicos.²⁸ Estudios han demostrado que las propiedades físicas de un crudo están estrechamente relacionadas con la abundancia de estos compuestos,²⁹ y dado que la composición de los combustibles fósiles varía ampliamente según su origen,^{30,31,32} el *American Petroleum Institute* (API) ha designado la gravedad API como criterio para su clasificación. Dicho valor se calcula usando la gravedad específica, que corresponde a la densidad del petróleo dividida en la densidad del agua.^{33,34}

$$\text{Gravedad API} = \left(\frac{141.5}{\text{gravedad específica a } 60^{\circ}\text{C}} \right) - 131.5 \quad (1)$$

Actualmente, los hidrocarburos se clasifican según sus propiedades físicas (gravedad API) como Ligero o pesado, de la siguiente forma: los crudos ligeros tienen una gravedad API superior a 31°, los combustibles fósiles medios entre 31° y 22°, mientras que el petróleo pesado presenta un valor API inferior a 22°. El betún y los hidrocarburos extrapesados reflejan un valor por debajo de 10°.³⁵

²⁸ DICKIE, J. P. y YEN, T. F. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. Anal. Chem. p. 39, 1847-1852

²⁹ ASTM D287 12b. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products. 5th ed. West Conshohocken: PA, 2012. p. 1-5.

³⁰ MULLINS, O. C., et al. Energy Fuels, 2012, 26, 3986-4003.

³¹ LEONTARITIS, K. J. y ALI MANSOORI, G. J. Pet. Sci. Eng. 1998, 1, 229-239.

³² MOLINA V., D.; ARIZA, E. y POVEDA, J. C. Energy Fuels 2017, 31, 133-139.

³³ SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Analysis. En: Wiley-Interscience.

³⁴ SPEIGHT, J. G. Petroleum Refining Processes. En: Taylor & Francis Group: Boca Raton.

³⁵ Petroleum.Co.UK. API Gravity. Disponible en: <http://www.petroleum.co.uk/api>

Si bien las propiedades físicas del crudo proporcionan descripciones útiles, el conocimiento sobre la composición molecular detallada de los combustibles fósiles puede ayudar a determinar su calidad y a entender cómo las diferentes especies contribuyen a las complicaciones que se presentan durante el refinado del mismo.³⁶ Investigaciones han encontrado que los hidrocarburos ligeros contienen gran cantidad de compuestos con punto de ebullición más bajo como las parafinas, a diferencia de los crudos pesados que tienen gran abundancia de especies con punto de ebullición más alto (naftenos), así como mayor contenido de grupos aromáticos y heteroátomos (N, O y S).³⁷ Es importante resaltar, que las familias con presencia de metales y heteroátomos en su estructura pueden contribuir a una variedad de problemas graves de refinación, entre los que se incluye la corrosión, deposición, envenenamiento o desactivación de los catalizadores,³⁸ formación de coke, fácil generación de emulsiones estables y daños ambientales.^{39,40} Por lo tanto, la presencia y abundancia de dichas especies en los hidrocarburos determinan su facilidad de procesamiento y valor.⁴¹

2.2 LOS ASFALTENOS Y SUS MODELOS ESTRUCTURALES

La optimización adecuada y eficaz de los procesos de refinería requiere un conocimiento profundo de los efectos de las fracciones de petróleo pesado como los asfaltenos. La inmensa complejidad composicional de dichos compuestos cambia entre los de diferentes reservorios debido a variaciones en las condiciones geológicas.⁴² Los asfaltenos se definen operativamente como la fracción de petróleo

³⁶ SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Analysis. En: Wiley-Interscience. Hadbook.

³⁷ MULLINS, O. C. Energy Fuels 2010, 24 (4), 2179-2207.

³⁸ LEE, R. F. Spill Sci. Technol. Bull. 1999, 5, 117-126.

³⁹ KILPATRICK, P. K. Energy Fuels 2012. En: 26. p. 4017-4026

⁴⁰ SCHRAMM, L. L. Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. 1st ed. 1992.

⁴¹ ALVAREZ-RAMIREZ, F. y RUIZ-MORALES, Y. Energy Fuels 2013, 27, 1791-1808.

⁴² LEONTARITIS, K. J. y ALI MANSOORI, G. J. Pet. Sci. Eng. 1998, 1, 229-239.

crudo insoluble en disolventes parafínicos (p. ej, n-heptano, n-pentano) pero soluble en solventes aromáticos (p. ej, benceno, tolueno).⁴³

Estudios han identificado que el factor determinante en el comportamiento macroscópico del crudo es sin duda la composición molecular.^{44,45} Desde 1950 existe la idea de que la estructura asfáltica está dominada por al menos quince anillos aromáticos con sustituciones alquilo (modelo de isla) y pesos moleculares de hasta 100.000 g/mol.^{46,47} Sin embargo, el arquetipo isla no es consistente con algunas propiedades así como productos derivados que demuestran los asfaltenos como la agregación heterogénea y compuestos nafténicos respectivamente.⁴⁸ Por consiguiente, estas discrepancias han llevado a la comunidad científica a plantear el modelo de archipiélago, un arquetipo que presenta a las moléculas asfálticas con varios núcleos aromáticos unidos por restos alifáticos (puentes) en su estructura.^{49,50}

Al incluir este nuevo concepto, los asfaltenos (Tolueno soluble/Heptano insoluble) han pasado a ser una mezcla polidispersa de hidrocarburos ricos en heteroátomos compuesta por modelos estructurales isla y archipiélago;⁵¹ en esta nueva concepción es importante resaltar que cada estructura molecular contiene diversos

⁴³ MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y. y MARSHALL, A. G. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*: 2007.

⁴⁴ STRAUSS, O. P.; MOJELSKY, T. W. y LOWN, E. M. The Molecular Structure of Asphaltene: An Unfolding Story. *Fuel* 1992, 71 (12), 1355-1363.

⁴⁵ SPEIGHT, J. G. *Handbook of Petroleum Analysis*. En: Wiley-Interscience. Op. Cit.

⁴⁶ MULLINS, O. C. The Asphaltenes. En: *Annu. Rev. Anal. Chem.* p. 4, 393-418

⁴⁷ YEN, T. F. y ERDMAN, J. G. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. En: *Anal. Chem.* p. 33, 1587-1594

⁴⁸ GRAY, M. R., et al. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy and Fuels* 2011, 25, 3125-3134.

⁴⁹ CHACON-PATÍÑO, M. L., et al. High Resolution Mass Spectrometric View of Asphaltene-SiO₂ Interactions. *Energy Fuels* 2015, 29 (3), 1323-1331.

⁵⁰ PODGORSKI, D. C., et al. Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed. *Energy Fuels* 2013, 27 (3), 1268-1276.

⁵¹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: *Energy Fuels*. Dec 21., vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

grados de sustitución de alquilo, junto con diferente concentración de familias heteroatómicas,⁵² actores responsables de la formación de agregados a través de asociaciones intermoleculares débiles y fuertes.⁵³ Dichas asociaciones intermoleculares incluyen interacciones ácido-base, puentes de hidrógeno, coordinación con complejos metálicos, apilamiento π - π entre núcleos aromáticos,⁵⁴ y fuerzas de dispersión de London. En ese orden de ideas, los mecanismos de agregación y precipitación de asfaltenos dependen en gran medida de la composición molecular del crudo original.⁵⁵ Por tanto, para mejorar o crear soluciones eficaces que minimicen dicha agregación es necesario caracterizar su composición a nivel molecular.

A principios de la década de 2000, la petroleómica surgió como un campo de investigación destinado a predecir el comportamiento del petróleo crudo a través de una caracterización detallada a nivel molecular de su composición.⁵⁶ Una de las herramientas que más avances ha traído a este campo de la ciencia es la espectrometría de masas de ultra alta resolución FT-ICR MS.⁵⁷ Dicha técnica analítica ha permitido separar y resolver decenas de miles de picos que proporciona una muestra de hidrocarburos.^{58,59} Un hecho que demostró Cho et al.,⁶⁰ al realizar

⁵² GOUAL, L., et al. *Langmuir* 2014, 30, 5394-5403.

⁵³ HOSSEINI-DASTGERDI, Z., et al. *Asia-pac. J. Chem. Eng.* 2015, 10, 1-14.

⁵⁴ YEN, T. F. y ERDMAN, J. G. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. En: *Anal. Chem.* p. 33, 1587-1594

⁵⁵ SILVA, H. S., et al. Impact of H- Bonds and Porphyrins on Asphaltene Aggregation As Revealed by Molecular Dynamics Simulations. *Energy Fuels* 2018, 32, 11153-11164.

⁵⁶ RODGERS, R. P.; SCHAUB, T. M. y MARSHALL, A. G. *Anal. Chem.* 2005, 77, 20 A-27 A.

⁵⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. *ACS Symposium Series*, 2018.

⁵⁸ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: *Energy Fuels*. Sep 20, . vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

⁵⁹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. En: *Energy Fuels*. Mar 19, . vol. 34, no. 3, p. 3013-3030

⁶⁰ CHO, Y., et al. *Energy Fuels* 2012, 26, 2558-2565.

un análisis por medio de un equipo de espectrometría de masas de resonancia ion ciclotrón equipado con fotoionización de presión atmosférica por Transformada de Fourier a compuestos saturados, aromáticos, resinas, y asfaltenos (SARA) por separado. Los autores no solo comprobaron la pertinencia del equipo en la caracterización de mezclas complejas sino que además concluyeron que la fracción de asfaltenos estaba enriquecida con grandes cantidades de especies peri condensadas PAHs.

Aunque los reportes realizados por Cho et al.,⁶¹ impulsaron las investigaciones sobre los combustibles fósiles, y revelaron que analizar las fracciones del crudo por separado brinda una ventana más amplia sobre la composición del mismo, los avances recientes en la caracterización de asfaltenos aclaran que el fraccionamiento SARA, donde los hidrocarburos se separan en dos fracciones: maltenos (solubles en n-alcanos (saturados, aromáticos, resinas)) y asfaltenos (insoluble en n-alcanos), no son suficiente para ampliar la panorámica estructural de los de los asfaltenos.⁶²

Lo anterior se puede notar en los reportes de Rogel et al.,⁶³ y Chacón-Patiño et al.,⁶⁴ quienes señalaron que la limpieza secuencial de asfaltenos con heptano caliente no garantiza la extracción total de compuestos ocluidos (norma D6560-12 ASTM), a diferencia de un lavado extensivo como el propuesto por dichos autores que sí logra disminuir la cantidad de coprecipitados malténicos y compuestos ocluidos. Los procesos de limpieza y fraccionamiento además de la espectrometría de masas FT-ICR son herramientas que han sido fundamentales a la hora de develar la estructura

⁶¹CHO, Y., et al. *Energy Fuels* 2012, 26, 2558-2565.

⁶² MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y. y MARSHALL, A. G. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*; 2007.

⁶³ ROGEL, Estrella. *Fuel* 2017, 208, 271-280.

⁶⁴CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. *Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry*. En: *Energy Fuels*. Jun 16. vol. 30, no. 6, p. 4550-4561

molecular asfáltica. Estudios realizados por investigadores como Gray et al.,⁶⁵ Podgorski et al.,⁶⁶ y Chacón-Patiño et al.,⁶⁷ se han servido de dichas técnicas indispensables para argumentar la coexistencia asfáltica de los modelos estructurales tipo isla y archipiélago.

En el 2017 Giraldo-Dávila⁶⁸ fraccionó los asfaltenos de una muestra denominada “Petrophase 2017” utilizando la técnica de cromatografía en capa fina de alto rendimiento (TLC), para un análisis posterior por espectrometría de masas FT-ICR. Los autores observaron que las especies con más interacciones y por ende mayormente retenidas en las de placas de TLC, fueron compuestos asfálticos polares con alto contenido de cadenas alquílicas y enriquecidos con heteroátomos. Los autores revelaron que las fracciones que presentaban mayor interacción con la sílice, mostraban una tendencia de precipitación más rápida. Las pruebas de estabilidad realizadas a dichas precipitaciones sugieren que la fracción de asfaltenos más polar produce emulsiones más estables. Estos hallazgos indican la existencia de una relación clara entre la polaridad de los asfaltenos así como su capacidad de agregación y la estabilidad de las emulsiones.⁶⁹

2.3 EMULSIONES DE PETRÓLEO

Las emulsiones ocurren cuando un líquido se dispersa de manera estable en otro líquido en el que, en condiciones normales, es inmiscible.⁷⁰ Las emulsiones

⁶⁵ GRAY, M. R., et al. Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 3317-3324.

⁶⁶ PODGORSKI, D. C., et al. Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed. Energy Fuels 2013, 27 (3), 1268-1276.

⁶⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

⁶⁸ Deisy Giraldo-Dávila, et al. Correlations between Molecular Composition and the Adsorption, Aggregation and Emulsifying Behavior of Petrophase 2017 Asphaltenes and their TLC Fractions.

⁶⁹ JUNG, Y. C. y BHUSHAN, B. Langmuir 2009, 25, 14165-14173.

⁷⁰ SCHRAMM, L. L. Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. 1st ed. 1992.

petróleo/agua son ampliamente utilizadas en la industria de hidrocarburos para revestir brocas de perforación, así como para promover el transporte del crudo.⁷¹ A pesar de su innegable utilidad, las emulsiones pueden llegar a ser indeseables si se generan por ejemplo durante el proceso de refinación y destilación de los combustibles fósiles,⁷² ya que provocan problemas como la corrosión en las tuberías, fallas en los equipos al momento del refinamiento, una notable reducción en el rendimiento de los procesos, y adicionalmente pueden generar daños irreversibles en los ecosistemas acuáticos durante un derrame.⁷³

Estudios han observado que las emulsiones estables de petróleo/agua tienen la capacidad de incorporar grandes volúmenes de H₂O y así expandir el área de impacto del crudo durante un derrame; además, a medida que la emulsión incorpora más agua y los compuestos volátiles de los hidrocarburos se evaporan, la viscosidad aumenta.⁷⁴ Dichos factores dificultan en gran medida los procesos de remediación;^{75,76} así que para determinar formas más eficaces de tratar las emulsiones indeseables, es necesario comprender qué tipos de especies contribuyen a la formación de emulsiones estables, es decir, poca o ninguna separación de fases en el contexto de las pruebas de emulsificación.⁷⁷

La formación y estabilización de una emulsión ocurre cuando los emulsionantes (compuestos con la capacidad de reducir la tensión interfacial aceite/agua) o estabilizadores (compuestos que restringen las interacciones) están presentes en una mezcla de dos líquidos inmiscibles. En este orden de ideas es importante

⁷¹ MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y. y MARSHALL, A. G. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*; 2007.

⁷² AGRAWALA, M. y YARRANTON, H. W. *Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 4664-4672.

⁷³ MCKENNA, A. M., et al. *Energy Fuels*. p. 27, 1246-1256

⁷⁴ FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. y MULLIN, J. *Spill. Sci. Technol. Bull.* 1999, 5, 81-91.

⁷⁵ FINGAS, M. y FIELDHOUSE, B. J. *Hazard. Mater.* 2004, 107, 37-50.

⁷⁶ FINGAS, M. *The Basics of Oil Spill Cleanup*; 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2013.

⁷⁷ CLINGENPEEL, Amy Caitlin. *Characterization of Interfacial Material Isolated from Petroleum Crude Oils by FT-ICR MS*. Tallahassee, Fla: College, 2015.

resaltar que el proceso de degradación en una emulsión ocurre a través de fenómenos que involucran floculación, formación de crema, sedimentación, coalescencia o inversión de fase. En esa perspectiva, los emulsionantes o estabilizadores activos son los compuestos que promueven la formación de emulsiones estables e interrumpen los procesos de degradación de la misma.

Kilpatrick y colaboradores,⁷⁸ fraccionaron y analizaron crudos de Argentina así como de California haciendo uso de la precipitación diferencial. Los autores observaron que la composición molecular de los asfaltenos tiene una estrecha relación con los problemas de agregación-emulsión del petróleo, pues no todas las muestras demostraron los mismos mecanismos de agregación. Basados en proporciones atómicas (H/C, O/C y N/C), los investigadores concluyeron que la agregación de asfaltenos en la muestra de hidrocarburos argentinos fue impulsada por interacciones aromáticas (apilamiento entre los enlaces π) así como fuerzas de dispersión; mientras que las fracciones asfálticas de la costa californiana se agregaron a través de puentes de hidrógeno entre moléculas polares.⁷⁹ Dentro de los estudios y análisis realizados por Kilpatrick, se encuentran pruebas de redisolución hechas a las subfracciones de ambos combustibles fósiles, en las cuales se observó que la fracción de asfaltenos menos estable (petróleo de California) era poco soluble en cloruro de metileno, por ende requería un aumento de temperatura para mejorar la solubilidad y romper los puentes de hidrógeno, un hecho que señala a dichas interacciones como las principales causas de agregación en el crudo.⁸⁰

⁷⁸ KILPATRICK, P. K. Energy Fuels 2012. En: 26. p. 4017-4026

⁷⁹ Deisy Giraldo-Dávila, et al. Correlations between Molecular Composition and the Adsorption, Aggregation and Emulsifying Behavior of Petrophase 2017 Asphaltenes and their TLC Fractions.

⁸⁰ KILPATRICK, Op. Cit.

Fogler et al.,⁸¹ fraccionaron asfaltenos de hidrocarburos estables e inestables, por medio de una precipitación con diferencial de polaridad utilizando mezclas de DCM/Pentano.⁸² Los investigadores reportaron que la fracción inestable de petróleo enriquecido en compuestos altamente polares exhibía una fuerte tendencia de floculación y deposición,⁸³ con lo cual concluyeron que los asfaltenos de alta polaridad influyen de manera importante en la estabilidad del petróleo crudo.⁸⁴

Giraldo-Dávila et al.,⁸⁵ compararon la composición molecular de asfaltenos fraccionados, por TLC, y caracterizados mediante espectrometría de masas de ultra alta resolución FT-ICR MS. Posteriormente correlacionaron la composición de las muestras con mediciones de dispersión (NIR) utilizando HepTol (heptano: tolueno). Los autores observaron que la retención de asfaltenos en las placas de SiO₂ está dictada por características moleculares como la aromaticidad, cantidad de heteroátomos y grado de saturación (o contenido de unidades de metileno). Teniendo en cuenta lo anterior, los compuestos que presentan fuertes interacciones con la silica gel son en su mayoría compuestos polares con altos niveles de alquilación y heteroátomos (N, O, S) con efecto bimodal. En contraste, los investigadores reportaron que los compuestos menos retenidos por el SiO₂ consisten principalmente en especies altamente aromáticas que contienen azufre con cadenas de alquilo cortas, lo que indica una clara relación entre la polaridad de la fracción y su capacidad de interactuar con la sílice.^{86,87} Giraldo-Dávila y colaboradores también observaron que al agregar HepTol a la fracción más polar

⁸¹ KRAIWATTANAWONG, K., et al. *Energy Fuels* 2009, 22, 1575-1582.

⁸² WATANNA, Piyaat y FLOGER, S. *Energy Fuels* 2004, 19, 101-110.

⁸³ NALWAYA, V., et al. *Ind. Chem. Res.* 1999, 38, 964-972.

⁸⁴ MAQBOOL, T., et al. *Energy Fuels* 2011, 25, 1585-1596.

⁸⁵ Deisy Giraldo-Dávila, et al. *Correlations between Molecular Composition and the Adsorption, Aggregation and Emulsifying Behavior of Petrophase 2017 Asphaltenes and their TLC Fractions.*

⁸⁶ JARVIS, Jacqueline M., et al. *Novel Method To Isolate Interfacial Material.* En: *Energy Fuels*. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

⁸⁷ CLINGENPEEL, Amy Caitlin. *Characterization of Interfacial Material Isolated from Petroleum Crude Oils by FT-ICR MS.* Tallahassee, Fla: College, 2015.

se formaban emulsiones estables, con lo cual indicaron la existencia de una correlación entre la capacidad de agregación y polaridad de los asfaltenos así como la estabilidad de sus emulsiones.

En este proyecto se analizará si la estabilidad de las emulsiones se encuentra relacionada con la composición estructural de los asfaltenos (isla y archipiélago), pues dicho conocimiento permite encontrar métodos para tratar y manipular correctamente estos compuestos.

2.4 MÉTODOS PARA EXTRAER MATERIAL INTERFACIALMENTE ACTIVO

En 1999, Xu⁸⁸ demostró que el material interfacial (IM), por sus siglas en inglés podía aislarse de la matriz de petróleo crudo, un hecho de vital importancia que permite entender la composición molecular de las especies químicas responsable de la estabilización de emulsiones. Sin embargo, el método de Xu tiene una gran desventaja pues conlleva a un arrastre significativo de moléculas sin actividad interfacial que en definitiva contamina la muestra de IM. En el 2003 Wu⁸⁹ mejoró este método agregando óxido de deuterio conocido como “agua pesada” (D₂O), en lugar de H₂O como Xu,⁹⁰ para generar la emulsión. Posteriormente, la muestra se sometió a ultra sonido, con el fin de facilitar la emulsión; agregó H₂O a la solución y centrifugó, permitiendo la precipitación de las micro gotas de emulsión formadas por el D₂O y el crudo. Esta modificación ayudó a reducir el arrastre de petróleo, permitiendo una mejor caracterización del IM; sin embargo, este método aún es propenso a dichos problemas, ya que el material interfacial y el petróleo comparten el mismo tubo de centrífuga.

⁸⁸ XU, Y., et al. Pet. Sci. Technol. 1999, 17, 1051-1070.

⁸⁹ WU, X. Investigating the Stability Mechanism of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions through Isolation and Characterization of the Stabilizing Materials at the Interface. En: Energy Fuels. Jan 15, vol. 17, no. 1, p. 179-190

⁹⁰ XU, Y., Op. cit.

2.4.1 Método de Sílice-Húmeda. En el año 2015 Jarvis et al.,⁹¹ introdujeron y estudiaron el método de “sílica húmeda” para el aislamiento de IM utilizando un gel de sílice saturado en agua de grado HPLC (66,6% de H₂O g⁻¹ gel de sílice). El método consiste en utilizar un gel de sílica saturado de agua (en promedio 26 mono capas de agua por cada partícula de sílice) para aislar especies interfacialmente activas del petróleo crudo. El petróleo es mezclado con sílice húmeda; el material resultante se empaqueta en una columna de vidrio. Posteriormente, se introduce una solución de tolueno y heptano (50:50) al sistema para eluir los compuestos del crudo que no interactúan con el agua. Finalmente para desplazar el IM retenido en la fase estacionaria húmeda, y algunas mono-capas de agua, se utiliza metanol como solvente.

En la investigación, Jarvis y colaboradores analizaron y compararon el material interfacial aislado mediante ambos métodos (Wu⁹² y sílica-húmeda) de crudos arábigos (pesados), así como del golfo de México (ligeros), utilizando FT-ICR MS, una herramienta de ultra alta resolución que permite la asignación fórmulas elementales para miles de picos en cada espectro de masas. Los resultados obtenidos revelaron un alto grado de similitud en el IM aislado de ambos métodos; mayor presencia de heteroátomos (O, N, y S) interfacialmente activos (en la muestra) respecto al crudo de origen, y más abundancia de dichas especies en el IM aislado del crudo pesado respecto al ligero.⁹³

Este estudio no sólo demuestra la competencia del método de sílica-húmeda al obtener el IM y eliminar el potencial de contaminación residual de petróleo crudo,

⁹¹ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method To Isolate Interfacial Material. En: Energy Fuels. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

⁹² WU, X. Investigating the Stability Mechanism of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions through Isolation and Characterization of the Stabilizing Materials at the Interface. En: Energy Fuels. Jan 15, vol. 17, no. 1, p. 179-190

⁹³ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method To Isolate Interfacial Material. En: Energy Fuels. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

sino que además sugiere que la capacidad de formar emulsiones estables depende de la cantidad de especies heteroatómicas interfacialmente activas en el crudo.^{94,95,96,97}

2.5 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE ULTRA ALTA RESOLUCIÓN FT-ICR MS

La espectrometría de masas por resonancia de ciclotrón de iones con transformada de Fourier de ultra alta resolución (FT-ICR MS) es una herramienta con gran resolución y precisión que permite separar y asignar decenas de miles de compuestos presentes en una sola muestra, una cualidad necesaria e invaluable en la caracterización de muestras de petróleo.⁹⁸ El uso de FT-ICR MS para analizar muestras de crudo permite predecir las propiedades y el comportamiento de los hidrocarburos, como la tendencia a la emulsión y la corrosión, basándose en la caracterización a nivel molecular.⁹⁹ Dichos estudios son actualmente reconocidos como una nueva línea de investigación llamada petroleómica.¹⁰⁰ Sin embargo, para predecir dichos comportamientos, es necesario identificar las especies responsables de cada fenómeno.¹⁰¹ En el presente proyecto de investigación se tiene como objetivo determinar qué modelos estructurales presentes en los

⁹⁴ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method To Isolate Interfacial Material. En: Energy & Fuels. Nov 19,. vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

⁹⁵ CLINGENPEEL, Amy Caitlin. Characterization of Interfacial Material Isolated from Petroleum Crude Oils by FT-ICR MS. Tallahassee, Fla: College, 2015.

⁹⁶ Deisy Giraldo-Dávila, et al. Correlations between Molecular Composition and the Adsorption, Aggregation and Emulsifying Behavior of Petrophase 2017 Asphaltenes and their TLC Fractions.

⁹⁷ KILPATRICK, P. K. Energy & Fuels 2012. En: 26. p. 4017-4026

⁹⁸ MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L. y JACKSON, G. S. Mass Spectrom. Rev. 1998, 17, 1-35.

⁹⁹ CHACON-PATÍÑO, Martha; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. ACS Symposium Series, 2018.

¹⁰⁰ RODGERS, R. P.; SCHAUB, T. M. y MARSHALL, A. G. Anal. Chem. 2005, 77, 20 A-27 A.

¹⁰¹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. En: Energy Fuels. Mar 19, vol. 34, no. 3, p. 3013-3030

asfaltenos son los responsables de generar emulsiones petróleo-agua estables. A continuación, se describe la teoría FT-ICR MS, la ionización por fotoionización a presión atmosférica (APPI) y el proceso de visualización de datos necesario para comprender cómo se caracterizan los compuestos de material interfacial aislado (IM).

2.5.1 Movimiento de Ciclotrón de Iones.¹⁰² Cuando un ion encuentra un campo magnético espacialmente uniforme, B , el ion está sujeto a la fuerza de Lorentz, F . Lo anterior se expresa mediante la siguiente ecuación,

$$F = \text{masa} \times \text{aceleración} = m \frac{dv}{dt} = qv \times B \quad (2)$$

En la anterior ecuación m , q y v corresponden a la masa del ion, la carga, y la velocidad respectivamente. Si el ion viaja a velocidad constante el campo magnético dobla el movimiento de los iones en una trayectoria circular con radio r . Si la velocidad del ion en el plano xy se denota como $v_{xy} = \sqrt{v_x^2 + v_y^2}$ y la aceleración angular como $\left| \frac{dv}{dt} \right| = \frac{v_{xy}^2}{r}$ entonces,

$$\frac{mv_{xy}^2}{r} = qv_{xy}B_0 \quad (3)$$

Si se sustituye por la velocidad angular, ω (rad/s) donde $\omega = \frac{v_{xy}}{r}$ se tiene,

$$m\omega^2 r = qB_0 \omega r \quad (4)$$

¹⁰² MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L. y JACKSON, G. S. Mass Spectrom. Rev. 1998, 17, 1-35. ; HENDRICKSON, C. L. y JACKSON, G. S. Mass Spectrom. Rev. 1998, 17, 1-35.

$$\omega_c = \frac{qB_0}{m} \quad (5)$$

La anterior ecuación se puede reescribir con el fin de encontrar la frecuencia ciclotrónica ν_c de la siguiente forma,

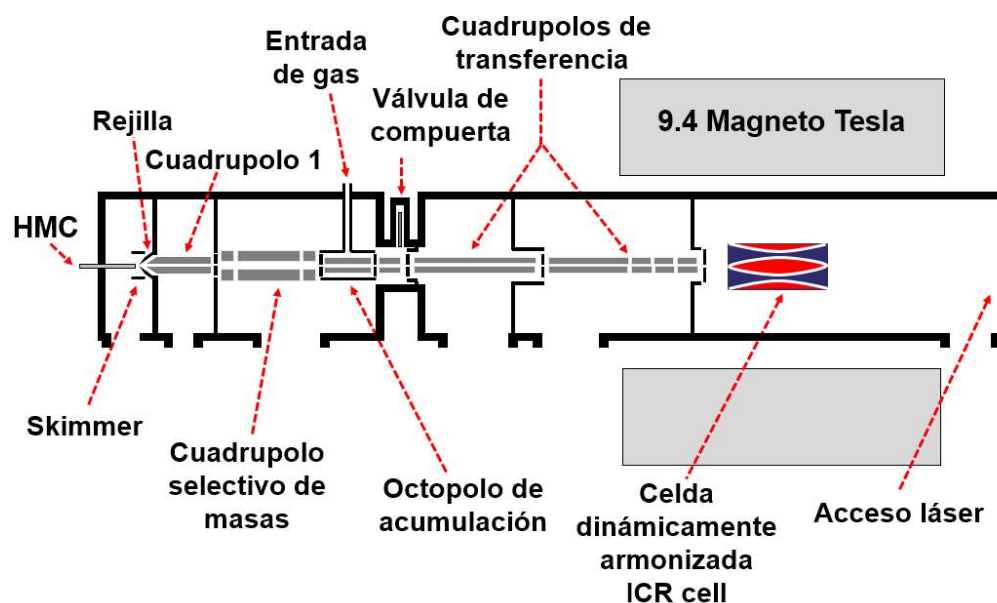
$$\nu_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{1.535611 \times 10^7}{m/z} \quad (6)$$

Donde ν_c está en Hz, B_0 es la fuerza del campo magnético en tesla, m es la masa del ion en Da, y z está en múltiplos de carga elemental. Con las ecuaciones anteriores se puede observar que los iones con una relación masa-carga particular (m/z) presentan la misma frecuencia del ciclotrón de iones, independientemente de su velocidad. Por tanto, el enfoque de la energía de traslación no es necesario para determinar el valor m/z , ya que es un analizador de masas de alta resolución intrínsecamente.

2.5.2 Excitación y Detección de Iones. Dado que el radio del movimiento ciclotrónico de los iones es demasiado pequeño para inducir corriente entre las placas de detección del analizador de masas (figura 1) los iones deben excitarse a un radio orbital mayor. Por lo tanto, se introduce un campo eléctrico (rf) espacialmente uniforme para excitar los iones atrapados. Es decir, la frecuencia del rf oscila de valores altos a bajos, así cuando la frecuencia del campo eléctrico rf resuena con la frecuencia de ciclotrón, los iones se excitan en un radio orbital más grande. De esta forma, los iones con un amplio rango m/z se excitan con una frecuencia de barrido (excitación "*chirp*") que produce paquetes de iones coherentes de diferentes m/z , orbitando en un radio mucho mayor para la detección. Dichos paquetes de iones coherentes inducen corriente entre placas de detección

opuestas. La corriente generada entre las placas es proporcional a la señal ICR. Las señales de los diferentes paquetes de iones (en un amplio rango m/z) se detectan simultáneamente en el Celda ICR. La señal resultante en el dominio del tiempo es procesada rápidamente utilizando la transformada de Fourier para obtener las señales de un espectro en el dominio de la frecuencia.¹⁰³

Figura 1. Configuración general de un espectrómetro de masas 9.4 T FT-ICR



Fuente: Modificado de *The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry*. ACS Symposium Series.¹⁰⁴

La configuración general del espectrómetro de masas se muestra en la Figura 1. Después de la fase de ionización, los iones se transportan de la atmósfera al vacío

¹⁰³ BLAKNEY, G. T.; HENDRICKSON, C. L. y MARSHALL, A. G. Int. J. Mass Spectrom. 2011, 306, 246-252.

¹⁰⁴ KAISER, Nathan K., et al. A Novel 9.4 Tesla FTICR Mass Spectrometer with Improved Sensitivity, Mass Resolution, and Mass Range. En: Journal of the American Society for Mass Spectrometry. May 5, vol. 22, no. 8, p. 1343-1351.

a través de un capilar metálico caliente “*Heated Metal Capillary*” (HMC) a un skimmer. Luego, los iones son agrupados mediante un cuadrupolo encargado de guiar los iones (cuadrupolo 1). En medio del cuadrupolo 1 y el dispositivo de almacenamiento multipolar octopolar (octopolo de acumulación) se ubica un cuadrupolo selectivo, que realiza la selección de masas de forma externa a la celda ICR. El octopolo de acumulación contiene electrodos de alambre inclinados para mejorar la expulsión de iones. Durante la transferencia de los iones a la celda ICR se aplica una onda de radiofrecuencia auxiliar. Esta frecuencia tiene el propósito de corregir las diferentes energías cinéticas, unificando las variadas distribuciones de peso molecular, muy similar a un tubo de tiempo de vuelo. Los cuadrupolos de transferencia son los encargados de llevar a los iones a través del gradiente de campo magnético a una celda armonizada dinámicamente ICR.¹⁰⁵

El aislamiento de iones no deseados en la celda o “filtrado iónico” se realiza por medio del proceso: *High Resolution Stored Waveform Inverse Fourier Transform* (SWIFT). Dicha técnica consiste en aplicar una onda ciclotrónica que contiene las frecuencias de los iones indeseables de modo que se exciten a un radio mayor que el del ICR. Posteriormente, dichos iones chocan con las placas y son filtrados de la celda ciclotrónica. El procedimiento de “filtrado iónico” sólo es posible si se puede realizar Tándem en el tiempo (dentro de la celda). La excitación y la detección se realizan en los mismos electrodos, los cuales tienen una extensión angular de 120 grados. El alto poder de resolución de masas, la precisión y la sensibilidad están garantizados únicamente para espectros con una señal de masas promediada con aproximadamente el mismo número de iones. Esto se logra mediante el cálculo de

¹⁰⁵ CHACON-PATÍÑO, Martha; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. ACS Symposium Series, 2018.

la corriente iónica total en un rango m/z deseado, y solo se promedian las señales de los valores que caen dentro de un rango óptimo predeterminado.¹⁰⁶

El octopolo de acumulación funciona como una trampa de iones, en este dispositivo se puede manejar períodos de acumulación que oscilan entre 5 y 10,000 ms. Las fracciones de petróleo aromáticas SARA,¹⁰⁷ PAH y porfirinas de vanadio son ionizadas de manera eficiente en APPI. Lo anterior es posible, ya que se requieren períodos de acumulación entre ~1-10 ms para alcanzar una señal óptima para la recopilación de datos. Por el contrario, las muestras como los residuos de vacío y los asfaltenos con limitada ionización, pueden requerir períodos 60 veces más largos, o incluso de hasta 10.000 ms. En consecuencia, el período de acumulación refleja la eficiencia de producción de iones para iones monómeros.¹⁰⁸

La capacidad para formar iones monómeros se ha definido como un parámetro inversamente proporcional al período de acumulación (ecuación 1). Dicha cualidad es una medida de la eficiencia de producción de iones asfálticos no agregados ("monómeros") en APPI, y detectados por espectrometría de masas. El concepto no está relacionado con la ionización por impacto de electrones. En cambio, la producción de iones monoméricos¹⁰⁹ es una medida indirecta de la cantidad de especies cargadas monoméricas. MIY corresponde a las siglas en inglés de *Monomeric Ion Yield* (campo de iones monoméricos).¹¹⁰

¹⁰⁶ CHACON-PATÍÑO, Martha; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. ACS Symposium Series, 2018.

¹⁰⁷ MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y. y MARSHALL, A. G. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics; 2007.

¹⁰⁸ SMITH, D. F., et al. In 21 Tesla FT-ICR Mass Spectrometer for Complex Mixture Analysis; Proceedings of the ASMS Asimolar Conference 2016, Pacific Grove, CA, Oct 14-18, 2016.

¹⁰⁹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328.

¹¹⁰ Ibid.

$$MIY = \frac{1}{\text{Período de Acumulación}} \times 1000 \quad (7)$$

2.5.3 Calibración de Masa.¹¹¹ Se aplica un campo electrostático axial a la celda ICR para confinar los iones atrapados a lo largo del eje z, ya que el campo magnético estático solo confina el movimiento de los iones a lo largo de los ejes x y y. Sin embargo, la adición de este potencial eléctrico desplaza la frecuencia del ciclotrón de todos los iones atrapados en una cantidad constante. Por lo tanto, se utiliza una calibración de frecuencia a m/z para corregir el desplazamiento inducido en parte por el potencial electrostático. Esta conversión se determina midiendo la frecuencia ICR de al menos dos iones calibrantes de masa conocida y ajustándolos a la siguiente ecuación para determinar los valores A y B.

$$\frac{m}{z} = \frac{A}{v_+} + \frac{B}{v_+^2} \quad (8)$$

La calibración puede ser externa o interna. La calibración externa ocurre cuando los términos A y B se calculan sin la muestra de interés. La calibración interna permite una alta precisión de masa (<1 ppm) ya que los iones analito y calibrante están sujetos a las mismas interacciones de nubes de iones, así como a las condiciones de campo eléctrico y magnético durante todo el experimento.

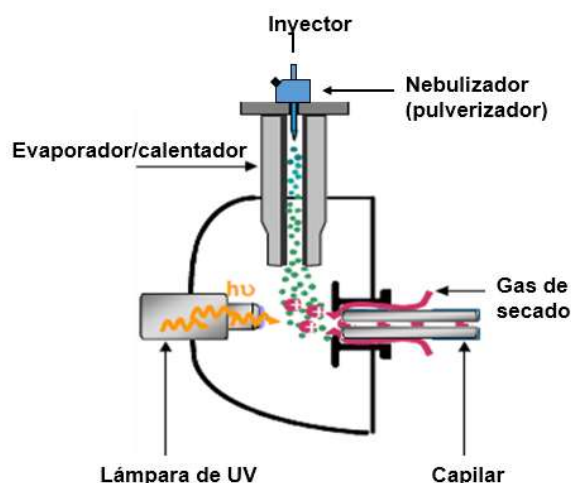
2.5.4 Fotoionización a presión atmosférica APPI. La técnica APPI (*Atmospheric Pressure Photo Ionization*) se utiliza para ionizar moléculas no polares o menos polares (p. ej. PAHs, PCBs, ftalatos, alcoholes o ácidos grasos) y compuestos con heteroátomos que no se pueden ionizar en APCI o ESI. Dicho método proporciona

¹¹¹ MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L. y JACKSON, G. S. *Mass Spectrom. Rev.* 1998, 17, 1-35.

un rango dinámico expansivo y un ruido químico muy mínimo, además de tener un flujo operacional de $2\mu\text{l}/\text{min}$ - $1500\mu\text{L}/\text{min}$.¹¹²

El proceso APPI requiere que las muestras tengan cierto grado de volatilidad y estabilidad térmica que permita formar iones cargados en fase gaseosa. La fuente de ionización a presión atmosférica se encuentra descrita en la figura 2 y a continuación se explica de forma breve: en un inicio el eluyente se lleva a través de una aguja de nebulización para crear un spray fino, y las gotas se vaporizan completamente en un tubo cerámico calentado.¹¹³ Posteriormente, la mezcla de gas/vapor pasa por una lámpara de criptón que produce luz ultravioleta en vacío con el fin de ionizar las moléculas del analito, y finalmente, dichos iones son llevados hacia el capilar (figura 2).¹¹⁴

Figura 2. Fuente de Fotoionización a presión atmosférica



Fuente: Adaptado de *Agilent Technologies*. Espectrometría De Masas Fundamentos y Teoría.¹¹⁵

¹¹² Agilent Technologies. Espectrometría De Masas Fundamentos Y Teoría, 2016.

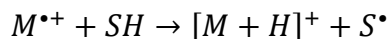
¹¹³ Agilent Technologies. Mass Spectrometry, SUIC.

¹¹⁴ Agilent Technologies. 2016. Op. Cit.

¹¹⁵ Agilent Technologies. Espectrometría De Masas Fundamentos Y Teoría, 2016.

En cuanto al proceso de ionización es importante señalar que en APPI se puede manejar en modo directo o dopante (figura 3). En este último, se usa un disolvente adicional o modificador de fase móvil, llamado "dopante" (*D*) para facilitar el proceso de fotoionización. El proceso de ionización se describe así:

APPI directa: $M + h\nu \rightarrow M^{\bullet+} + e^-$



APPI dopante: $D + h\nu \rightarrow D^{\bullet+} + e^-$

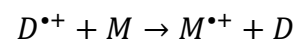
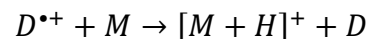
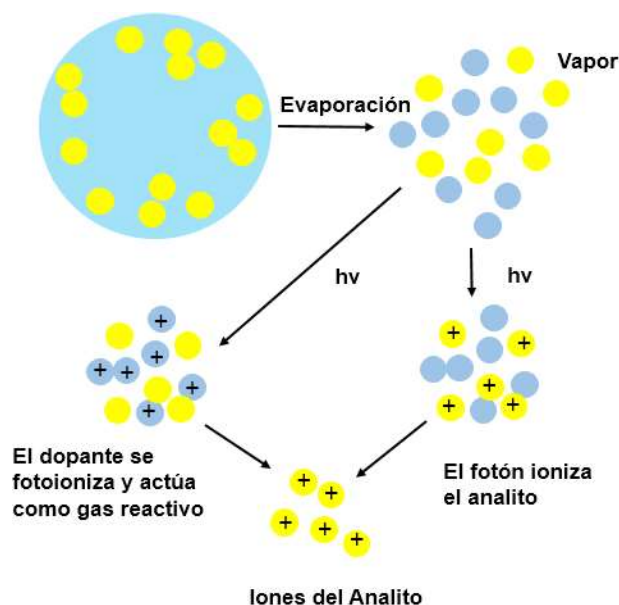


Figura 3. Proceso de Ionización APPI



Fuente: Adaptado de *Agilent Technologies*. Espectrometría De Masas Fundamentos y Teoría.¹¹⁶

Recientes investigaciones han revelado que la fuente de fotoionización a presión atmosférica (APPI) es capaz de brindar una ionización uniforme y completa a

¹¹⁶ Agilent Technologies. Espectrometría De Masas Fundamentos Y Teoría, 2016.

mezclas complejas del petróleo como los asfaltenos.¹¹⁷ Estudios como los de Huba et al.,¹¹⁸ quienes analizaron ácidos nafténicos, 2-7 PAHs, PHAs heteroatómicos, furanos y fenoles (compuestos del petróleo), demuestran que APPI tiene menos efectos de supresión de iones, lo que permite acceder a un rango de ionización más amplio.

Schrader et al.,¹¹⁹ analizaron asfaltenos norteamericanos por FT-ICR MS, y compararon los siguientes métodos de ionización: ESI, APPI, APCI y APLI. Los autores concluyeron que APPI así como APLI son las fuentes de ionización que revelaron mayor número de fórmulas moleculares asignadas. Otra importante investigación que señala a APPI como un método pertinente para el análisis de compuestos y modelos estructurales asfálténicos, es la realizada por Chacón-Patiño¹²⁰ et al, en la cual el uso de una fuente APPI junto con un método de fraccionamiento extrográfico (explicado a detalle en la sección de metodología) mejoró ampliamente la caracterización de asfaltenos.

2.5.5 Estudios estructurales por IRMPD. Los estudios estructurales realizados por FT-ICR MS en el equipo de 9.4 Tesla del MAGLAB se realizan por medio de una disociación multifotónica inducida por láser infrarrojo, IRMPD por sus siglas en ingles de “*Infrared Multiple Photon Dissociation*”. Dicho proceso se puede catalogar como tándem en el tiempo ya que los iones se fragmentan en la misma sección del

¹¹⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy Fuels. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

¹¹⁸ HUBA, Anna Katarina; HUBA, Kristina y GARDINALI, Piero R. Understanding the atmospheric pressure ionization of petroleum components: The effects of size, structure, and presence of heteroatoms. En: The Science of the Total Environment. Oct 15, vol. 568, p. 1018-1025

¹¹⁹ GASPAR, Andras, et al. Impact of Different Ionization Methods on the Molecular Assignments of Asphaltenes by FT-ICR Mass Spectrometry. En: Analytical Chemistry (Washington). Jun 19, vol. 84, no. 12, p. 5257-5267

¹²⁰ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

equipo donde ocurre la detección de iones según la relación m/z . Cuando los iones llegan y son confinados en la celda ciclotrónica se irradian con un láser infrarrojo en un tiempo que puede variar desde los 5ms hasta los 10s. Finalmente, los fragmentos generados se excitan y se lleva a cabo el proceso de detección.^{121,122}

2.5.6 Análisis de Datos.¹²³ Una vez que se recopila cada espectro de masas, se generan listas de picos para las señales dentro del espectro con una magnitud superior a 6 veces el ruido de la raíz cuadrada media o *RMS* (por sus siglas en inglés) de la línea base. Luego, todas las masas de iones se convierten a la escala de masa de Kendrick, que se puede observar en la siguiente ecuación, para clasificar fácilmente las series homólogas.

$$\text{Masa de Kendrick} = \text{Masa IUPAC} \times \frac{14}{14.01565} \quad (9)$$

Una vez que las masas de iones se convierten a la escala de masa de Kendrick, las especies con los mismos heteroátomos y equivalentes de dobles enlaces (DBE = número de anillos + dobles enlaces a carbono) pero diferentes grados de alquilación 10 pueden agruparse fácilmente porque tienen el mismo defecto de masa Kendrick conocido como *KMD* por sus siglas en inglés.

$$\text{KMD} = (\text{Masa de Kendrick Nominal} - \text{Masa Exacta de Kendrick}) \times 1,000$$

(10)

¹²¹ MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L. y JACKSON, G. S. *Mass Spectrom. Rev.* 1998, 17, 1-35.

¹²² CHACON-PATÍÑO, Martha; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. *The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry*. ACS Symposium Series, 2018.

¹²³ BLAKNEY, G. T.; HENDRICKSON, C. L. y MARSHALL, A. G. *Int. J. Mass Spectrom.* 2011, 306, 246-252.

Luego, cada espectro de masas puede calibrarse según la serie homóloga más abundante. Una vez que se calibra cada espectro de masas y se asignan las fórmulas elementales, los datos se pueden visualizar mediante el uso de gráficos de clases de heteroátomos y diagramas de DBE versus números de carbono. Los gráficos de las clases de heteroátomos representan las especies más abundantes dentro de cada muestra ($\geq 1\%$ de abundancia relativa). Se pueden utilizar gráficas de contorno de isoabundancia específicas de clase de DBE frente al número de carbonos para comparar las diferencias en la cobertura del espacio de composición entre muestras. Sin embargo, dado que las gráficas de DBE versus número de carbono se escalan en relación con el pico más abundante dentro de cada clase, no es posible realizar una comparación directa de las abundancias relativas entre muestras. Todas las asignaciones de picos y la visualización de datos que se mostrarán en el proyecto se realizan con el software PetroOrg.¹²⁴

2.6 MODELO CONTINUO DE BODUSZYNSKI

En la década de los 90's Mieczyslaw (Mietek) Boduszynski junto a otras personalidades científicas como Klaus Altgelt, presentaron a la comunidad académica análisis innovadores sobre la disposición de los hidrocarburos.¹²⁵ Dichas investigaciones han sido ampliamente estudiadas, y aunque hoy hacen parte del conocido “modelo continuo de Boduszynski”,^{126,127} todavía se consideran un aporte revolucionario en la ciencia por su capacidad de describir, así como de predecir la

¹²⁴ CORILO, Y. E. PetroOrg. N-18.3; Florida State University, Omics LLC: Tallahassee, FL; 2014.

¹²⁵ CHACON-PATÍÑO, Martha; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. ACS Symposium Series, 2018.

¹²⁶ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). Energy Fuels 1987, 305 (1), 2-11.

¹²⁷ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 2. Molecular Characterization. Energy Fuels 1988, 2 (5), 2-11.

composición del petróleo.¹²⁸ Durante sus observaciones, los autores realizaron varias correlaciones entre compuestos del crudo que presentan un peso molecular similar y cubren un amplio rango de punto de ebullición o viceversa.^{129,130,131} A continuación se encuentra un breve resumen del capítulo “*The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. ACS Symposium Series, 2018*”,¹³² en el que se describe en detalle el modelo continuo.

Boduszynski demostró que el alto punto de ebullición de los residuos de destilación (en los combustibles fósiles), no necesariamente es una consecuencia del aumento del peso molecular, sino del incremento de fuerzas intermoleculares. Fuerzas que derivan de una mayor concentración de restos poliaromáticos, o de funcionalidades heteroatómicas capaces de realizar interacciones ácido/base y promover enlaces de hidrógeno. En este orden de ideas, el modelo continuo señala que para compuestos con un número dado de carbonos, la adición de átomos como S, N y O, se verá reflejada en un aumento del punto de ebullición 10).^{133,134} Sin embargo, hay que tener en cuenta que el incremento del punto de ebullición variará según la

¹²⁸ BODUSZYNSKI, M. M.; HURTUBISE, R. J. y SILVER, H. F. Separation of Solvent-Refined Coal Into Compound-Class Fractions. *Anal. Chem.* 1982, 54 (3), 375-381.

¹²⁹ ALTGELT, K. H. y BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 3. An Improved Boiling-Point Molecular-Weight Relation. *Energy Fuels* 1992, 6 (1), 68-72.

¹³⁰ BODUSZYNSKI, M. M., et al. Determination of Hydrocarbon Composition in High-Boiling and Nondistillable Coal Liquids by Liquid-Chromatography Field-Ionization Mass-Spectrometry. *Anal. Chem.* 1983, 55 (2), 232-241.

¹³¹ BODUSZYNSKI, M. M., et al. Liquid Chromatography/Field Ionization Mass Spectrometry in the Analysis of High-Boiling and Nondistillable Coal Liquids for Hydrocarbons. *Anal. Chem.* 1983, 55, 225-231.

¹³² CHACON-PATÍÑO, Martha; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. *The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. ACS Symposium Series, 2018.*

¹³³ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy Fuels* 1987, 305 (1), 2-11.

¹³⁴ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 2. Molecular Characterization. *Energy Fuels* 1988, 2 (5), 2-11.

especie heteroatómica que se adicione.¹³⁵ Un ejemplo de ello, son las familias de hidrocarburos tipo S_1O_1 que reflejan un mayor punto de ebullición en comparación con el de las clases diheteroatómicas S_2 , como consecuencia del momento dipolar del oxígeno.^{136,137}

Boduszynski y Altgelt también observaron que las especies con funcionalidades ácidas (p. ej. O_2), presentaban menor aromaticidad o valor DBE (equivalencia de doble enlace), así como un número inferior de carbonos respecto a familias de compuestos que comparten similar punto de ebullición.¹³⁸ En una investigación realizada por McKenna et al.,¹³⁹ se analizó un corte de destilación de 475-500 °C perteneciente a una muestra de arena bituminosa de Athabasca HVGO. Los autores compararon los datos del espacio compositivo de las clases HC Vs O_2 , obtenidas por ionización APPI (+) y ESI (-) respectivamente, y encontraron que las especies ácidas (O_2) exhibían una caída del valor DBE de 4 unidades, pasando de 9 a 5. Dichos estudios sugieren que las familias heteroatómicas con O_2 en su estructura pueden presentar entre ~ 1 y ~ 1.4 anillos aromáticos o nafténicos, menos en comparación con compuestos de hidrocarburos homólogos. Una conclusión que resulta ser completamente afín con el “modelo continuo de Boduszynski” y demuestra la capacidad del mismo para describir la composición del petróleo.¹⁴⁰

¹³⁵ ALTGELT, K. H. y BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 3. An Improved Boiling-Point Molecular-Weight Relation. *Energy Fuels* 1992, 6 (1), 68-72.

¹³⁶ MCKENNA, A. M., et al. 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* 2010, 24 (5), 2929-2938.

¹³⁷ CHACON-PATÍÑO, M. L., et al. High Resolution Mass Spectrometric View of Asphaltene-SiO₂ Interactions. *Energy and Fuels* 2015, 29 (3), 1323-1331.

¹³⁸ ALTGELT, K. H. y BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 3. An Improved Boiling-Point Molecular-Weight Relation. *Energy Fuels* 1992, 6 (1), 68-72.

¹³⁹ MCKENNA, A. M., Op. Cit.

¹⁴⁰ CHACON-PATÍÑO, Martha; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. *ACS Symposium Series*, 2018.

Es importante resaltar, que a medida que un compuesto aromático policíclico es sustituido con múltiples heteroátomos, el número de carbonos disminuye. Esta premisa hace parte del “modelo continuo”, y además señala que dicho compuesto puede presentar hasta ~ 6-7 átomos de carbono menos que el hidrocarburo análogo.¹⁴¹ Siendo así, los autores observaron que mientras aumentaba el punto de ebullición y por consiguiente el rango de masa, según la relación H:C, el peso molecular de los asfaltenos no excedía 2000 g/mol.¹⁴² De modo que los investigadores concluyeron que el modelo no sólo era viable para las fracciones destilables o ligeras del petróleo, pues podría extenderse hacia las fracciones residuales y asfálticas de los combustibles fósiles.¹⁴³

Teniendo en cuenta lo anterior, el modelo continuo de Boduszynski señala que los residuos de destilación así como los asfaltenos con altos puntos de ebullición no sólo son resultado de altos pesos moleculares.¹⁴⁴ Sino que también pueden ser producto de una mayor concentración de especies heteroatómicas que promueven interacciones más fuertes y nanoagregación.¹⁴⁵ Una de las correlaciones más revolucionarias de los autores, fue el afirmar que la naturaleza “no destilable” de los asfaltenos se basaba en el aumento de la concentración de aromáticos así como de funcionalidades con N, S y O, y no en un peso molecular cada vez mayor.¹⁴⁶ Pues, la hipótesis de que la mayoría de compuestos del petróleo poseía un peso molecular

¹⁴¹ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy Fuels* 1987, 305 (1), 2-11.

¹⁴² BODUSZYNSKI, M. M.; HURTUBISE, R. J. y SILVER, H. F. Separation of Solvent-Refined Coal Into Compound-Class Fractions. *Anal. Chem.* 1982, 54 (3), 375-381.

¹⁴³ STRAUZ, O. P.; MOJELSKY, T. W. y LOWN, E. M. The Molecular Structure of Asphaltene: An Unfolding Story. *Fuel* 1992, 71 (12), 1355-1363.

¹⁴⁴ BODUSZYNSKI, M. M. *Energy Fuels* 1987, 305 (1), 2-11. Op. Cit.

¹⁴⁵ ALTGELT, K. H. y BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleum Fractions. In *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*; In *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*; CRC Press: New York, 2016; pp 393-477.

¹⁴⁶ BODUSZYNSKI, M. M. y ALTGELT, K. H. Composition of Heavy Petroleums. 4. Significance of the Extended Atmospheric Equivalent Boiling-Point (AEBP) Scale. *Energy Fuels* 1992, 6 (1), 72-76.

inferior a 2000 g/mol, aún no era reconocida de forma oficial. El modelo continuo resaltó que aunque una menor aromaticidad en los hidrocarburos represente una disminución en las fuerzas de dispersión de London, así como de interacciones tipo $\pi - \pi$, esto se compensa con la capacidad de formar puentes de hidrógeno que presentan las funcionalidades heteroatómicas.^{147,148}

Aquí es importante señalar que las investigaciones de Boduszynski instaron a cambiar el enfoque dado a la composición estructural de los hidrocarburos, mediante una observación profunda al grado y abundancia de las sustituciones de cicloalcanos.¹⁴⁹ De manera que los productos que se obtienen de los asfaltenos sometidos a procesos de craqueo térmico, o pirólisis suave no sólo son coque, nafta y gas (típicos de especies insulares).¹⁵⁰ Empero, se encuentran productos destilables con abundantes estructuras tanto alquil como cicloalquil aromáticas de 1-4 anillos, junto con derivados de benzo o dibenzotiofeno, que sugieren a los asfaltenos como mezclas de compuestos estructurales isla y archipiélago.¹⁵¹

Sin embargo, las muestras enteras de asfaltenos son mezclas complejas con decenas de miles de compuestos, que durante tiempo y temperaturas geológicas han sufrido de nanoagregación heterogénea.¹⁵² Ello, no solo dificulta los procesos

¹⁴⁷ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy Fuels* 1987, 305 (1), 2-11.

¹⁴⁸ MCKENNA, A. M., et al. 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* 2010, 24 (5), 2929-2938.

¹⁴⁹ ALTGELT, K. H. y BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 3. An Improved Boiling-Point Molecular-Weight Relation. *Energy Fuels* 1992, 6 (1), 68-72.

¹⁵⁰ RUIZ-MORALES, Y. y MULLINS, O. C. Measured and Simulated Electronic Absorption and Emission Spectra of Asphaltenes. *Energy Fuels* 2009, 23 (3), 1169-1177.

¹⁵¹ RUIZ-MORALES, Y. HOMO-LUMO Gap as an Index of Molecular Size and Structure for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Asphaltenes: A Theoretical Study. I. *J. Phys. Chem. A* 2002, 106 (46), 11283-11308.

¹⁵² LIAO, Z., et al. Adsorption/Occlusion Characteristics of Asphaltenes: Some Implication for Asphaltene Structural Features. *Energy Fuels* 2004, 19 (19), 180-186.

de caracterización, una consecuencia del sesgo de ionización, sino que además enmascara las estructuras "lábilas" y obstruye su detección.^{153,154} Por tanto, es necesario el uso de técnicas de ionización acopladas a procesos que permitan la separación de muestras asfálticas con diferentes tendencias de agregación.

En base a las hipótesis planteadas por el modelo de Boduszynski, se han realizado diferentes investigaciones mediante variadas técnicas analíticas entre los que se destacan FT-ICR MS, acoplado a APPI o ESI, IRMDP y HPLC. Un ejemplo de esto son los estudios realizados por Podgorski et al.,¹⁵⁵ mediante la técnica IRMPD. En dichos análisis, los autores encontraron que la fragmentación de los compuestos de petróleo se podía producir por dos rutas diferentes y no una sola como se pensaba. Un vía es la desalquilación, donde se fragmentan cadenas hidrocarbonadas laterales (alquilo) que están unidas a un único núcleo aromático (tipo isla), y la otra es por escisión de puentes (aril-arilo, alquilo o cicloalquilo) entre núcleos aromáticos.¹⁵⁶

Es preciso tener en cuenta que en el proceso de desalquilación, disminuye el número de carbonos, pero no el DBE del compuesto, ya que la carga permanece con el fragmento aromático estable.¹⁵⁷ La segunda ruta, es exclusiva de estructuras del tipo archipiélago. Dicha fragmentación da como resultado tanto la pérdida del

¹⁵³ GRAY, M. R., et al. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy and Fuels* 2011, 25, 3125-3134.

¹⁵⁴ DERAKHSHESH, M.; BERGMANN, A. y GRAY, M. R. Occlusion of Polyaromatic Compounds in Asphaltene Precipitates Suggest Porous Nanoaggregates. *Energy Fuels* 2013, 27 (4), 1748-1751.

¹⁵⁵ PODGORSKI, D. C., et al. Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed. *Energy & Fuels* 2013, 27 (3), 1268-1276.

¹⁵⁶ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroeomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: *Energy Fuels*. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

¹⁵⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518. Op. Cit.

número de carbonos como la pérdida de DBE, ya que la carga solo puede permanecer con uno de los 2 (o más) fragmentos aromáticos generados.¹⁵⁸

Otras de las observaciones que reafirman el modelo continuo, son por ejemplo, que el espacio compositivo de los monómeros asfálticos C7 (insolubles en heptano) se desplazan hacia un número de carbono más bajo^{159,160,161} y una aromaticidad mayor (DBE = 25).¹⁶² Así mismo, que los asfaltenos exhiben mayor DBE que sus contrapartes malténicas, aunque comparten un rango de números de carbono similar.^{163,164,165}

Las separaciones son fundamentales al momento de analizar mezclas complejas como los asfaltenos. Por ende, procesos de separación como el método extrográfico¹⁶⁶ o el fraccionamiento selectivo de familias de compuestos específicos permite la caracterización de especies a las que no habría acceso si se analiza la

¹⁵⁸ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroeconomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

¹⁵⁹ LI, S., et al. Origin of the Unusually High Dibenzothiophene Concentrations in Lower Ordovician Oils from the Tazhong Uplift, Tarim Basin, China. Pet. Sci. 2011, 8 (4), 382-391.

¹⁶⁰ ÁVILA, B. M. F., et al. Comprehensive Chemical Composition of Gas Oil Cuts Using Two-Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometry and Electrospray Ionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. Energy Fuels 2012, 26 (8), 5069-5079.

¹⁶¹ PURCELL, J. M., et al. Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. Energy Fuels 2007, 21 (5), 2869-2874.

¹⁶² MCKENNA, A. M.; MARSHALL, A. G. y RODGERS, R. P. Heavy Petroleum Composition. 4. Asphaltene Compositional Space. Energy Fuels 2013, 27, 1257-1267.

¹⁶³ Ibid.

¹⁶⁴ ROGEL, E. y WITT, M. Asphaltene Characterization During Hydroprocessing by Ultrahigh-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. Energy Fuels 2017, 31 (4), 3409-3416.

¹⁶⁵ CHACÓN-PATÍÑO, M. L., et al. Tracing the Compositional Changes of Asphaltenes after Hydroconversion and Thermal Cracking Processes by High-Resolution Mass Spectrometry. Energy Fuels 2015, 29 (10), 6330-6341.

¹⁶⁶ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; vol. 32, no. 1, p. 314-328. Op. Cit.

muestra entera.¹⁶⁷ Un hecho que comprobó Podgorski et al.,¹⁶⁸ quienes estudiaron un corte de destilación de asfaltenos C7-DAO, proveniente de una muestra de crudo pesado del Oriente Medio. Los investigadores separaron el corte de destilación en siete fracciones según la cantidad de anillos aromáticos de cada compuesto utilizando HPLC, mediante un solvente de alto rendimiento y dos columnas aceptoras de electrones. Los autores encontraron mediante una caracterización por FT-ICR MS, que la fracción de familias con 1 anillo exhibía una abundancia ponderada promedio de número de carbonos de ~ 51 y un DBE ~11, mientras que la fracción con 5 o más anillos presentaba un promedio ponderado de abundancia del número de carbonos de ~ 36 y DBE ~ 23. Estos resultados además de mostrar la importancia del fraccionamiento, también enseñan que la progresión del espacio compositivo de las fracciones de anillo concuerda con el modelo continuo de Boduszynski. Pues, el número de carbonos disminuye progresivamente en función del aumento del número de anillos en el compuesto.^{169,170,171}

2.7 PROPORCIÓN DE MODELOS ESTRUCTURALES EN LOS ASFALTENOS DE UN CRUDO COLOMBIANO, DEPÓSITO DE WYOMING Y BITUMEN CANADIENSE.

2.7.1 Caracterización Molecular de Asfaltenos de un Crudo Colombiano. En el artículo *“Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method*

¹⁶⁷ NASCIMENTO, P. T. H., et al. Fractionation of Asphaltenes by Adsorption onto Silica and Chemical Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* 2016, 30, 5439-5448.

¹⁶⁸ PODGORSKI, D. C., et al. Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed. *Energy Fuels* 2013, 27 (3), 1268-1276.

¹⁶⁹ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy Fuels* 1987, 305 (1), 2-11.

¹⁷⁰ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 2. Molecular Characterization. *Energy Fuels* 1988, 2 (5), 2-11.

¹⁷¹ ALTGELT, K. H. y BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 3. An Improved Boiling-Point Molecular-Weight Relation. *Energy Fuels* 1992, 6 (1), 68-72.

That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry”, los autores estudian la composición molecular de los asfaltenos de un Crudo Colombiano. Para ello, los asfaltenos se precipitan según la norma D2007 y D6560-12 ASTM (modificada),¹⁷² y se someten a una limpieza profunda (sección 3.2.1), la cual consiste en una extracción Soxhlet de asfaltenos utilizando *n*-heptano, seguida de trituración y una posterior extracción con *n*-heptano nuevo.¹⁷³ Dicho proceso permite extraer compuestos solubles en heptano/tolueno (maltenos) que han coprecipitado con asfaltenos.

Después de obtener los asfaltenos “limpios” de un Crudo Colombiano los autores aplican el método extrográfico, el cual es un método útil en la separación de compuestos según su solubilidad, polaridad y estructura molecular.¹⁷⁴ El proceso de separación extrográfico utilizado en los reportes de Chacón-Patiño consiste en disolver 20 mg de asfaltenos en 400 mL de DCM (50 µg/mL), que posteriormente se mezclan con 4 g de silica gel seco. Dicha mezcla se agita a 1500 rpm y se evapora el disolvente mediante N₂. En seguida, el sistema SiO₂/asfaltenos se lleva a un aparato de extracción Soxhlet, y se realiza la extracción de las subfracciones asfálticas en 8 etapas de 24 horas cada una, mediante el uso de los disolventes: acetona, acetonitrilo, heptano, heptano/Tolueno 1:1, tolueno, Tol/THF, THF y THF/MeOH.

Luego, las fracciones son caracterizadas mediante la técnica APPI (+) FT-ICR MS, la cual permite asignar fórmulas químicas tanto a los iones precursores como a los

¹⁷² ASTM D287 12b. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products. 5th ed. West Conshohocken: PA, 2012. p. 1-5.

¹⁷³ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jun 16, vol. 30, no. 6, p. 4550-4561

¹⁷⁴ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

fragmentos. Además, proporciona la capacidad única de aislar una pequeña cantidad de iones (definidos en masa) e investigar los cambios que sufre su composición elemental durante fragmentación en fase gaseosa (p.ej. CID, IRMPD).

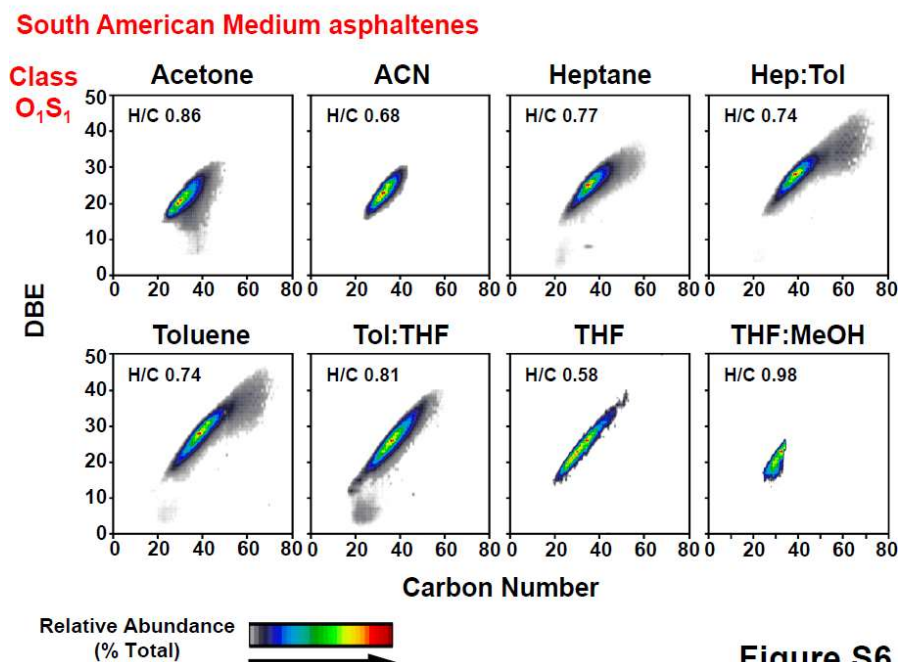
Recientes estudios han demostrado que las estructuras asfálticas que presentan diferencias en la tendencia de agregación, también difieren en la eficiencia de producción de iones, lo que resulta en una ionización selectiva de asfaltenos mediante APPI (sección 2.5.4).¹⁷⁵ En resumen, las especies asfálticas con mayor agregación suelen contener funcionalidades heteroatómicas que presentan altas afinidades protónicas y por ende están más inclinadas a realizar reacciones de transferencia protónica en fase gaseosa durante el proceso de ionización APPI asistido por dopante (ionizan como catión protonado). Mientras, las muestras altamente aromáticas y deficientes en átomos que promueven puentes de hidrógeno (menos agregadas) tienden a ionizarse como catión radical.¹⁷⁶ En ese orden de ideas, la fotoionización a presión atmosférica (APPI) produce iones con alta energía interna, presenta menos efecto de supresión de iones, y permite diferenciar especies según su estructura molecular.

En la figura 4 se puede observar el espacio composicional de cada una de las 8 fracciones extraídas de la muestra de asfaltenos de un crudo Colombiano. Es adecuado señalar que la separación química (limpieza profunda y método extrográfico) permite profundizar en la complejidad compositiva de los asfaltenos, a través de una eliminación selectiva de especies que tienen eficiencias de ionización muy elevadas, por lo cual “enmascaran” compuestos altamente agregados.

¹⁷⁵ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy Fuels. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

¹⁷⁶ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. En: Energy Fuels. Mar 19, vol. 34, no. 3, p. 3013-3030

Figura 4. Espacio composicional de cada una de las fracciones extrográficas, de la muestra de asfaltenos Colombianos, para la clase O_1S_1 .



Fuente: *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry*, Figura 6.¹⁷⁷

El espacio composicional de las fracciones extrográficas de un Crudo Colombiano (figura 4) revela una tendencia hacia valores más altos de DBE a medida que avanza el orden de elución, de Acetona a la fracción THF. Las fracciones Tol/THF y THF exhiben un espacio composicional característico de especies con una distribución de número de carbono más estrecha, lo cual se traduce en menos miembros por serie homóloga. Por otra parte los bajos y estrechos números de carbono también indican que las fracciones presentan un bajo grado de alquilo o

¹⁷⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry*. En: *Energy & Fuels*. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

sustituciones, es decir, pocas unidades de metileno (CH_2) unidas al núcleo aromático en forma de cadenas de alquilo o anillos nafténicos.¹⁷⁸

Es importante resaltar que la última fracción THF/MeOH exhibe una composición a espacios que no siguen la tendencia establecida por fracciones anteriores. Los autores señalan que los análisis de MS fueron particularmente difíciles en esta fracción, ya que se formaron precipitados en el capilar (posiblemente asociados a una alta agregación). Lo anterior, permite establecer diferencias composicionales entre fracciones que se relacionan directamente con el orden de elución de los solventes, ya que dicho proceso separa las especies asfálticas de acuerdo a su polaridad, así como posiblemente el modelo estructural.

Los estudios revelaron un decrecimiento gradual en la cantidad de iones monoméricos (no agregados) según la progresión de solventes, en otros términos, la acetona muestra un mayor rendimiento mientras la fracción THF/MeOH el menor. Aquí es importante aclarar que el rendimiento de iones monoméricos se entiende como la medida de la eficiencia de producción de iones no agregados. Esto quiere decir, que un mayor tiempo de acumulación en la celda significa un menor rendimiento (o eficiencia de ionización en APPI). Por lo tanto, los autores sugieren que la muestra extrográfica de Acetona está mayoritariamente enriquecida con especies poco agregadas, mientras la fracción THF/MeOH posee abundantes compuestos con altas tendencias de agregación.

En consecuencia, es probable que las similitudes entre espacios composicionales de diferentes fracciones se deriven de isómeros con diferentes modelos estructurales, los cuales influyen en las tendencias de agregación, o de

¹⁷⁸ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy & Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

funcionalidades heteroatómicas que contribuyen a la diferencia de elución. Esto se ve reflejado en la figura 4, donde la clase O_1S_1 ocupa diferentes espacios composicionales según la fracción, por ejemplo, la muestra heptano/tolueno presenta una tendencia a altos DBE y N° de carbono (>20), mientras los compuestos de la fracción THF/MeOH se desplazan hacia bajos DBE <30 junto a un N° de carbono <40 , lo cual sugiere que la química de los compuestos O_1S_1 presentes en cada muestra es diferente.

Por otro lado, los autores señalan que la fracción acetonitrilo contribuyó en la eliminación de porfirinas remanentes después de la extracción con acetona. La extracción con n-heptano resultó en la desorción de especies asfálticas de “baja polaridad”, y las fracciones de tolueno, así como heptano/tolueno funcionaron como gradiente de polaridad. Sin embargo, en la investigación el elemento central lo ocupan las fracciones de acetona y Tol/THF/MeOH, pues demostraron ser las más abundantes según su porcentaje en peso, 27,9% y 37,2% respectivamente.

La acetona interactúa preferencialmente con especies que presentan interacciones dipolo-dipolo,¹⁷⁹ como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) y algunos complejos metálicos (mayoritariamente de un solo núcleo aromático); mientras que la mezcla de Tol/THF/MeOH tiene la habilidad de romper las interacciones de puentes de hidrógeno entre compuestos asfálticos polares, así como los grupos silanol de la silica gel, por lo cual mayoritariamente extrae especies heteroatómicas difíciles de ionizar con múltiples núcleos aromáticos. Como resultado, aunque en el trabajo se realizaron 8 extracciones en total, los autores se enfocaron en las fracciones de acetona y Tol/THF/MeOH.

¹⁷⁹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy & Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

Posteriormente, para conocer el patrón de fragmentación de las especies a m/z 450 de cada una de las fracciones extrográficas, los iones son aislados mediante el cuadrupolo selectivo de masa y acumulación (revisar figura 1), seguido por transformada de Fourier inversa con almacenamiento de onda tipo “*multi-notch*” (SWIFT).^{180,181,182} Este método permite apartar iones con un defecto de masa <0.25000 Da ($\text{DBE}>15-18$), que permanecen en el ICR a una presión $<1 \times 10^{-10}$ Torr, donde posteriormente son fragmentados mediante radiación infrarroja (IRMPD) durante 50-2000 ms, para un posterior análisis por FT-ICR MS convencional.

La técnica IRMPD (*Infrared Multiple Photon Dissociation*, sección 2.5.5) es utilizada para fragmentar iones almacenados en la celda ciclotrónica según su rango de masa. Como resultado, dicha herramienta permite comprender la estructura molecular de los iones precursores más abundantes generados a partir de cada fracción. La fragmentación en fase gaseosa por disociación multifotónica inducida por láser infrarrojo (IRMPD) reveló que la fracción Acetona produce ~50 veces más iones monoméricos (no agregados), que resultan de abundantes especies estructurales de un solo núcleo.¹⁸³ Por el contrario, los compuestos de la muestra Tol/THF/MeOH con mayor agregación (más difíciles de ionizar) enseñaron

¹⁸⁰ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy Fuels. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

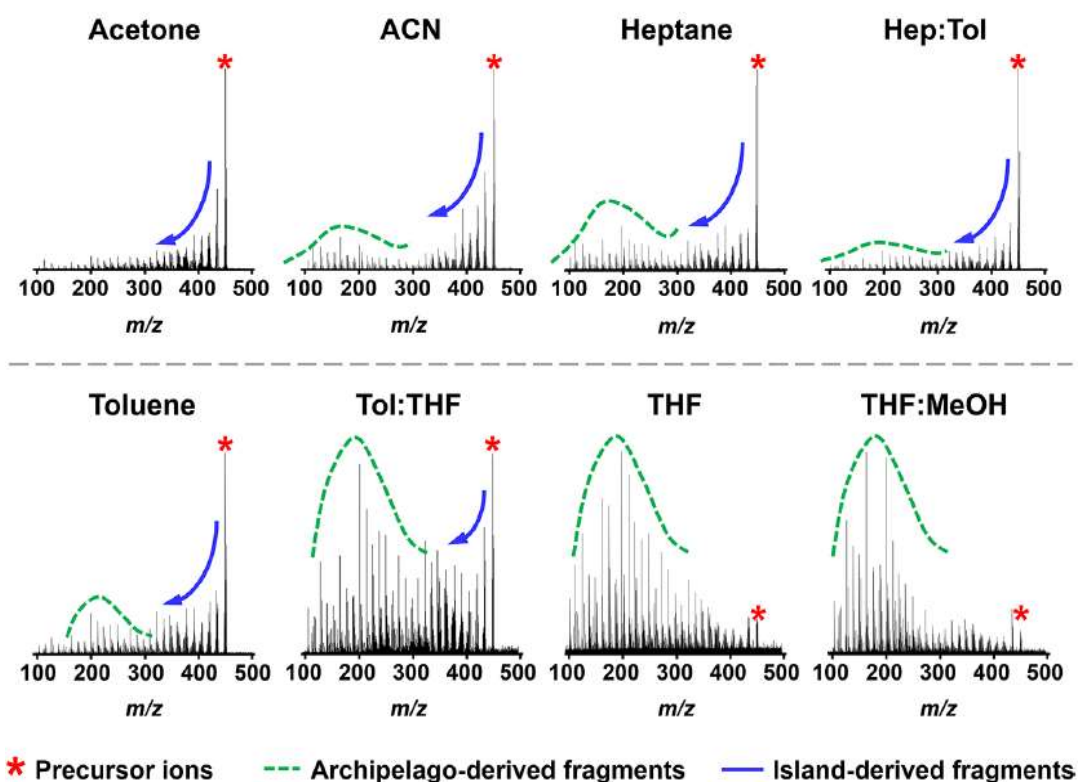
¹⁸¹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

¹⁸² CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. En: Energy Fuels. Mar 19, vol. 34, no. 3, p. 3013-3030

¹⁸³ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy Fuels. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

abundantes estructuras con múltiples núcleos aromáticos.¹⁸⁴ En la figura 5 se observa el espectro de masas resultante de la fragmentación de iones precursor a m/z a 450, de cada una de las fracciones extrográficas de los asfaltenos de un Crudo Colombiano (seleccionado para este proyecto de grado).

Figura 5. Espectro de fragmentación de las fracciones extrográficas de las asfaltenos de un Colombiano.



Fuente: *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry*, Figura 11.¹⁸⁵

¹⁸⁴ CHACÓN-PATIÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry*. En: *Energy Fuels*. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

¹⁸⁵ CHACÓN-PATIÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry*. En: *Energy Fuels*. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

La figura 5 muestra los fragmentos de cada una de las fracciones, los cuales se ubican en 2 regiones diferentes del espectro. Para relaciones de masa/carga arriba de 350 las señales presentan una fragmentación que sigue un patrón de desalquilación, es decir, la muestra sufre la pérdida de carbonos de tipo CH_2 (14.02638 g/mol), pero no de DBE. Por otro lado, los fragmentos m/z entre 100 y 350 enseñan un menor DBE, así como un número de carbono típico de disociaciones archipiélago. Esto, es el resultado de la asignación molecular de los picos, ya que las masas exactas de los iones fragmento a bajo m/z coinciden con la masa exacta de PAHs pequeños (naftaleno, fenantreno, pireno o dibenzotiofeno), producto de precursores con alto DBE.

Los autores encontraron que la fracción acetona revela un alto rendimiento de iones monoméricos, así como una fragmentación típica de estructuras tipo isla (compuestos menos agregados). Lo anterior, indica que una menor agregación deriva en una ionización más eficiente, con lo cual se explica el decrecimiento en la señal del ion precursor a medida que aumenta el contenido de arquetipos archipiélago (especies más agregadas). Estas últimas estructuras se aprecian a partir de la fracción Acetonitrilo (ACN) donde se observan fragmentos derivados de compuestos con múltiples núcleos aromáticos.

Es importante señalar, que las últimas tres fracciones, en especial THF y THF/MeOH, son prácticamente fragmentos de estructuras archipiélago (altamente agregados) y en consecuencia enseñan un rendimiento muy bajo del ion precursor. Ello, confirma la presencia de ambos modelos estructurales en los asfaltenos del Crudo Colombiano e indica que el método extrográfico no sólo fracciona los asfaltenos según su estructura, sino que además promueve la eliminación selectiva

de especies que influyen significativamente en la señal de los iones monoméricos.¹⁸⁶ Por lo tanto, los autores sugieren al Crudo Colombiano (seleccionado para este proyecto de grado) como una mezcla asfáltica compleja con proporciones similares de especies estructurales isla y archipiélago.

2.7.2 Caracterización Molecular de Asfaltenos del Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense. La caracterización molecular de los asfaltenos presentes en el Depósito de Wyoming y el Bitumen Canadiense (seleccionados para este proyecto de grado) fue reportada por Chacón-Patiño et al., en el artículo “*Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif is Sample Dependent*”.¹⁸⁷ Tanto el Depósito de Wyoming como el Bitumen Canadiense son bien conocidos por sus grandes diferencias en los rendimientos de coque y productos destilables de pirolisis, lo cual está estrechamente relacionado a la composición química de las muestras. Por lo tanto, los autores someten las muestras asfálticas a métodos de limpieza profunda,¹⁸⁸ junto con fraccionamiento extrográfico¹⁸⁹ (descritos previamente) para una posterior caracterización molecular mediante espectrometría de masas de ultra alta resolución (9.4 T APPI (+) FT-ICR MS con IRMPD). El uso de dichas técnicas analíticas permite acceder a la composición elemental de miles de compuestos en matrices complejas a través de la medición de masa exacta, defecto de masa según series de Kendrick y la

¹⁸⁶ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

¹⁸⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy Fuels. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

¹⁸⁸ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jun 16, vol. 30, no. 6, p. 4550-4561

¹⁸⁹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

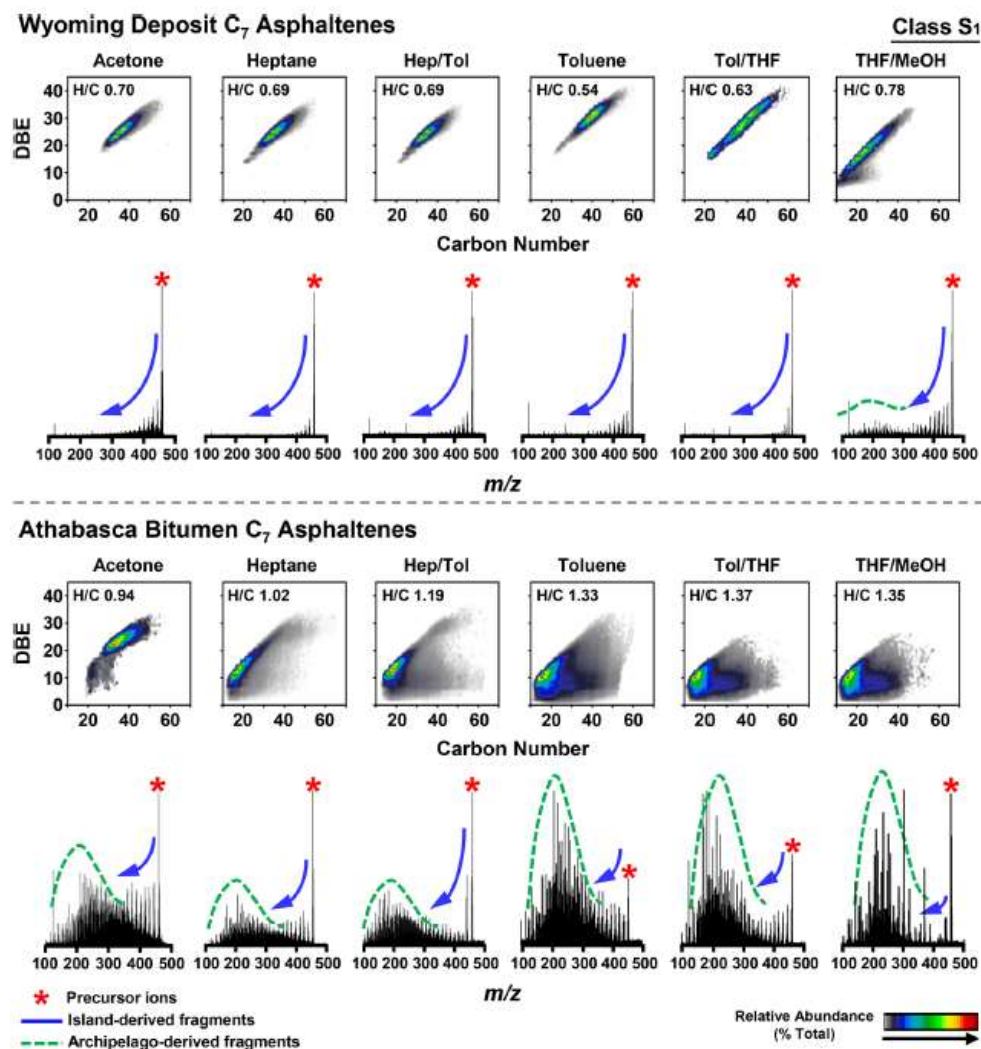
estructura isotópica.^{190,191} El análisis estructural se realiza utilizando la técnica SWIFT que permite aislar selectivamente los iones precursores de alta aromaticidad en cada uno de los diferentes rangos de masa nominal antes de la fragmentación por IRMPD; con lo cual, se puede identificar de manera inequívoca las especies isla frente a archipiélago en muestras que contienen compuestos de alta y baja aromaticidad.¹⁹² La figura 6 revela el espacio composicional para la clase S₁ versus los respectivos patrones de fragmentación de las fracciones extrográficas del Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense, después de IRMPD 1000 ms en *m/z* 454-457.

¹⁹⁰ SMITH, D. F., et al. 21 T FT-ICR Mass Spectrometer for Ultrahigh Resolution Analysis of Complex Organic Mixtures. *Anal. Chem.* 2018, 90 (3), 2041-2047.

¹⁹¹ KRAJEWSKI, L. C.; RODGERS, R. P. y MARSHALL, A. G. 126 264 Assigned Chemical Formulas from an Atmospheric Pressure Photoionization 9.4 T Fourier Transform Positive Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum. *Anal. Chem.* 2017, 89 (21), 11318-11324.

¹⁹² CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: *Energy Fuels*. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

Figura 6. Gráficos de isoabundancia para la clase S₁ junto a sus respectivos espectros de fragmentación para los iones precursor en m/z 453–457 de las fracciones extrográficas del Depósito de Wyoming (panel superior) y el Bitumen Canadiense (panel inferior).



Fuente: *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent*, figura 5.¹⁹³

¹⁹³ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent*. En: *Energy Fuels*. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

Las fracciones asfálticas del Depósito de Wyoming ocupan un espacio composicional a alto DBE junto con N° de carbono, a excepción de la muestra THF/MeOH. Ello, indica una insaturación en la muestra junto a una abundancia de especies azufradas altamente aromáticas. En contraste, las muestras extrográficas del Bitumen Canadiense ocupan espacios composicionales atípicos de bajo DBE y N° de carbono, lo cual sugiere compuestos poco aromáticos con gran contenido de sustituciones alquilo, así como funcionalidades heteroatómicas que promueven puentes de hidrógeno (sulfóxidos).

Es importante resaltar que la amplia eficiencia de ionización por parte de los iones monoméricos de un solo núcleo aromático puede limitar la caracterización de la muestra asfáltica, ya que “enmascaran” la señal de especies menos eficientes.¹⁹⁴ Por consiguiente, el espacio composicional de una muestra, como la fracción THF/MeOH del Depósito de Wyoming, puede resultar de la ionización selectiva y no de su composición química real. Siendo así, la gráfica de isoabundancia de dicha fracción muestra una tendencia hacia valores de DBE y N° de carbono más bajos en comparación con las demás muestras extrográficas, lo que sugiere la presencia de especies menos aromáticas con un mayor grado de sustituciones alquilo. Sin embargo, esta información se encuentra sesgada y no permite correlacionar el comportamiento de la muestra a una especie asfáltica en particular. Para ello, es necesario el uso de técnicas como IRMPD que facilita los procesos de caracterización de modelos estructurales asfálticos, pues permite observar el comportamiento de fragmentación de los iones precursores.

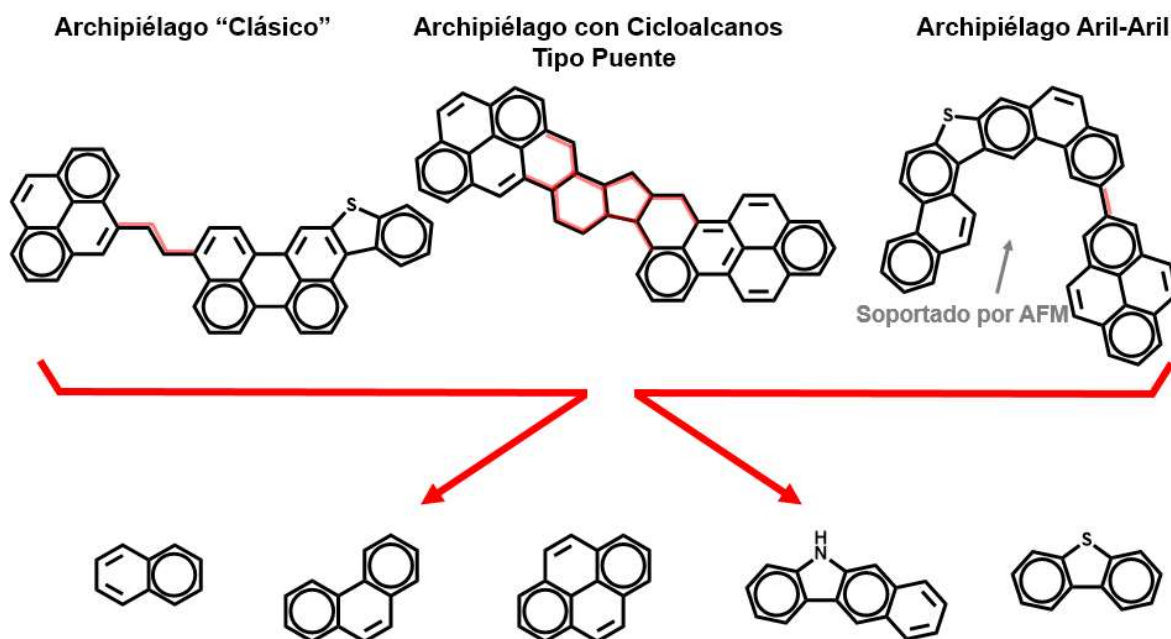
Los patrones de fragmentación de los iones precursores para las fracciones extrográficas del Depósito de Wyoming (figura 6, panel superior) demuestran en su

¹⁹⁴ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy Fuels. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

mayoría una fragmentación por la vía de desalquilación (línea azul) donde se rompen cadenas hidrocarbonadas laterales (alquilos) que están unidas a un único núcleo aromático, lo cual revela una dominancia de arquetipos insulares (a excepción de la fracción THF/MeOH). En contraste, la fracción THF/MeOH del Depósito de Wyoming así como todas las muestras extrográficas del Bitumen Canadiense (figura 6, panel inferior) enseñan una pérdida de carbonos de tipo CH_2 (14.02638 g/mol), además de distribuciones a bajo peso molecular a $m/z < 300$ (línea punteada verde), lo cual denota escisiones de puentes (aril-arilo, alquilo o cicloalquilo) entre núcleos aromáticos (figura 7), típico de especies archipiélago.

En la figura 7 se enseñan las posibles rutas de fragmentación junto a los compuestos derivados más probables del fraccionamiento de las estructuras asfálticas tipo archipiélago.

Figura 7. Tipos de estructuras archipiélago, junto a sus productos de fragmentación.



Fuente: Modificado de "Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy (AFM)",¹⁹⁵ y "Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed".^{196,197}

Por consiguiente, las muestras de asfaltenos de diferente origen geológico producen proporciones variadas de coque y productos destilables, ya que su relación de especies estructurales isla/archipiélago difiere. En resumen, el modelo isla genera mayoritariamente coque, gas y algunos alcanos de mayor número de carbono (nafta), mientras los compuestos archipiélago producen preferiblemente

¹⁹⁵ SCHULER, Bruno, et al. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. En: Journal of the American Chemical Society. vol. 137, no. 31, p. 9870-9876

¹⁹⁶ PODGORSKI, D. C., et al. Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed. Energy & Fuels 2013, 27 (3), 1268-1276.

¹⁹⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy & Fuels. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

productos aromáticos destilables de 1-5 anillos como naftaleno, fenantreno, pireno y dibenzotiofeno;^{198,199} producto de escisiones se puentes alquilo o “puentes archipiélago” entre núcleos aromáticos (figura 7).²⁰⁰

En conclusión, los autores sugieren que el Depósito de Wyoming es dominante en especies isla, mientras la muestra del Bitumen Canadiense es una mezcla de compuestos asfálténicos con mayor proporción de estructuras archipiélago.²⁰¹

¹⁹⁸ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 2. Molecular Characterization. Energy Fuels 1988, 2 (5), 2-11.

¹⁹⁹ SCHULER, Bruno, et al. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. En: Journal of the American Chemical Society. vol. 137, no. 31, p. 9870-9876

²⁰⁰ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy Fuels. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

²⁰¹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy Fuels. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Tolueno (Tol), n-heptano (nC₇ o Hep), acetona, acetonitrilo (ACN), diclorometano (DCM), tetrahidrofurano inestable (THF), agua y metanol (MeOH), todos grado HPLC. Comprado a JT Baker (Phillipsburg, Nueva Jersey) y utilizado tal como se recibió. Papel de filtro Whatman grado 42 y dedales de microfibra de vidrio de alta pureza (Whatman, GE Healthcare, Little Chalfont, Reino Unido) se utilizaron para la precipitación de asfaltenos de petróleos crudos, limpieza y fraccionamiento por extrografía. Se utilizó gel de sílice de grado cromatográfico (malla 100-200, tipo 60 Å, Fisher Scientific) para la extracción y separación del material interfacial. Los asfaltenos se precipitaron de un petróleo crudo medio sudamericano, un depósito de Wyoming y un betún de Athabasca.

Las tres (3) muestras de crudo analizadas han sido estudiadas y facilitadas por el grupo de investigación *Future Fuels Institute* del MAGLAB de la Universidad del Estado de la Florida (FSU).

3.1.1 Equipo. Para el análisis de las muestras se utilizó un espectrómetro de masas de ultra alta resolución con resonancia ciclotrónica de iones con fotoionización por presión atmosférica de iones positivos y transformada de Fourier (campo magnético: 9.4 Tesla), conocido como APPI FT-ICR MS por sus siglas en inglés “*Positive-Ion Atmospheric Pressure Photoionization High-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*”. Los análisis en este equipo fueron posibles gracias a una colaboración con el Laboratorio Nacional de Alto Campo Magnético de la Universidad del Estado de la Florida en Tallahassee (Estados Unidos), también conocido como MAGLAB. El equipo consta de una fuente APPI Thermo-Fisher Ion Max (Thermo-Fisher Scientific, Inc., San José, CA, EE. UU.),

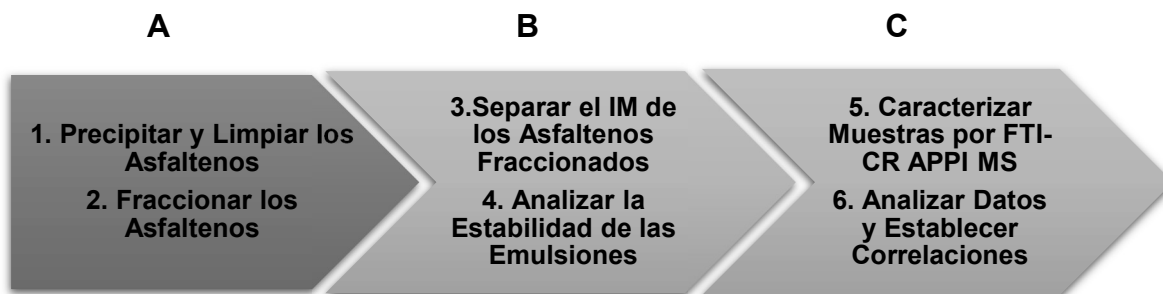
equipada con una lámpara de Kriptón ultravioleta de 10 eV que funciona como fotoionizador (120 nm) (Syagen Technology, Inc., Tustin, CA, EE. UU.), y una celda de resonancia ciclotrónica armonizada dinámicamente (ICR). La colección de datos y su calibración es facilitada por un software conocido como PREDATOR. Las asignaciones de fórmulas y la visualización de datos se realizaron mediante el Software PetroOrg.

3.2 METODOLOGÍA

El proyecto de investigación se llevó a cabo en tres (3) etapas (figura 8) que facilitaron la realización del mismo.

- A.** Extracción y fraccionamiento de asfaltenos.
- B.** Caracterización de asfaltenos y análisis de la estabilidad de sus emulsiones.
- C.** Obtención del IM de los asfaltenos fraccionados y análisis de datos.

Figura 8. Esquema de la metodología de investigación en tres (3) etapas, seis (6) pasos.



Fuente: Autor.

Las tres (3) muestras de petróleo, se seleccionaron según su composición de asfaltenos, que ha sido previamente estudiada, así como ampliamente reportada.

Los estudios sugieren que las muestras de crudo contienen diferente configuración de modelos estructurales (isla y archipiélago).

Según los reportes de Otto Strausz,²⁰² y Murray Gray,²⁰³ los asfaltenos presentes en la muestra del Bitumen Canadiense están enriquecidos mayoritariamente con compuestos tipo archipiélago. A diferencia del crudo proveniente del Estado de Wyoming, que de acuerdo a la literatura contiene abundantes especies isla.²⁰⁴ Por otra parte, el petróleo originario de los llanos orientales colombianos fue escogido teniendo en cuenta los estudios realizados por Chacón-Patiño et al.,²⁰⁵ quienes sugieren la existencia de proporciones similares de ambos modelos estructurales (isla y archipiélago) en dicho combustible fósil.

3.2.1 Preparación de la muestra. Inicialmente, los asfaltenos son precipitados según la norma D2007 y D6560-12 ASTM (modificada).²⁰⁶ En breve, se someten a ultra sonido 10 g de petróleo crudo a 60 °C, luego se añaden gota a gota 400 ml de *n*-heptano. Después, la mezcla es llevada a reflujo durante 90 min y se deja reposar por doce (12) horas. Posteriormente, los sólidos son filtrados en papel (grado Whatman 42), y se realiza una extracción Soxhlet con *n*-heptano hasta que el solvente de reciclaje luzca transparente. Finalmente, los asfaltenos se recuperan por disolución en tolueno caliente (~50 °C) y el solvente se elimina mediante un proceso de evaporación asistida por flujo de N₂.

²⁰² STRAUZ, O. P., et al. Energy Fuels 2006, 20, 2013-2021.

²⁰³ GRAY, M. R., et al. Energy Fuels 2011, 25, 3125-3134.

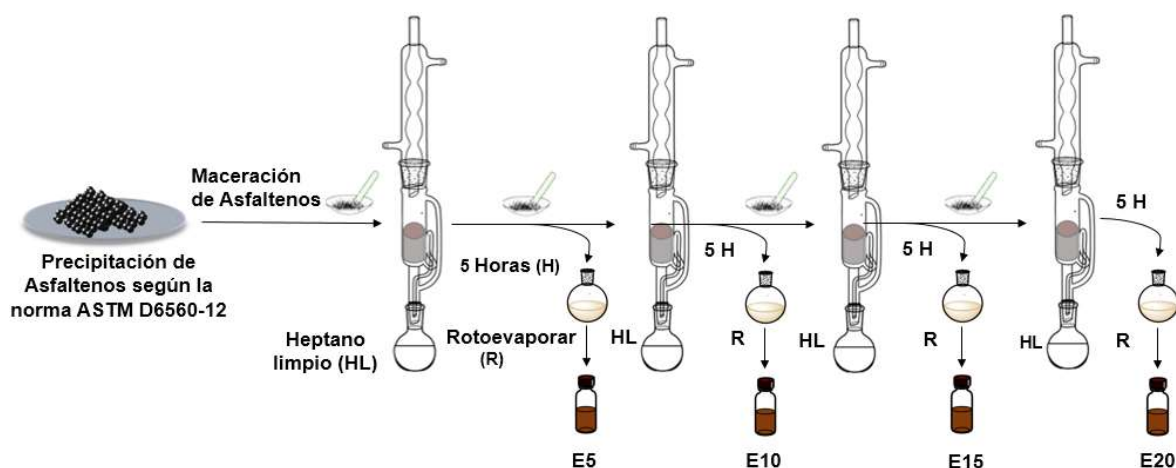
²⁰⁴ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

²⁰⁵ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy Fuels. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

²⁰⁶ ASTM D287 12b. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products. 5th ed. West Conshohocken: PA, 2012. p. 1-5.

Posteriormente, los asfaltenos son sometidos a una limpieza profunda como la reportada por Chacón-Patiño et al.²⁰⁷ Dicho proceso consiste inicialmente en una extracción Soxhlet de asfaltenos utilizando *n*-heptano, seguida de una trituración y su posterior extracción con *n*-heptano nuevo. Dicho proceso de (trituración seguida de extracción Soxhlet) se lleva a cabo cuatro (4) veces en intervalos de 5 horas como lo muestra la figura 9. Este método permite extraer compuestos solubles en heptano/tolueno (maltenos) que han coprecipitado con asfaltenos.

Figura 9. Protocolo de extracción por oclusión utilizando *n*-C₇.



Fuente: Tomado y adaptado de *Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry*.²⁰⁸

²⁰⁷ CHACÓN-PATIÑO, Martha L., et al. Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jun 16, vol. 30, no. 6, p. 4550-4561

²⁰⁸ CHACÓN-PATIÑO, Martha L., et al. Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jun 16, vol. 30, no. 6, p. 4550-4561

Seguidamente, los asfaltenos “limpios” son sometidos a un proceso de fraccionamiento extrográfico reportado por Chacón-Patiño et al.,²⁰⁹ que permite separar las especies de los asfaltenos en función de su polaridad y estructura. Dicho método tiene como función evitar el “efecto de supresión de iones” (compuestos que ionizan y enmascaran a las especies con potencial de ionización más bajo); eliminar especies que son fácilmente ionizadas por APPI y ampliar la caracterización molecular.

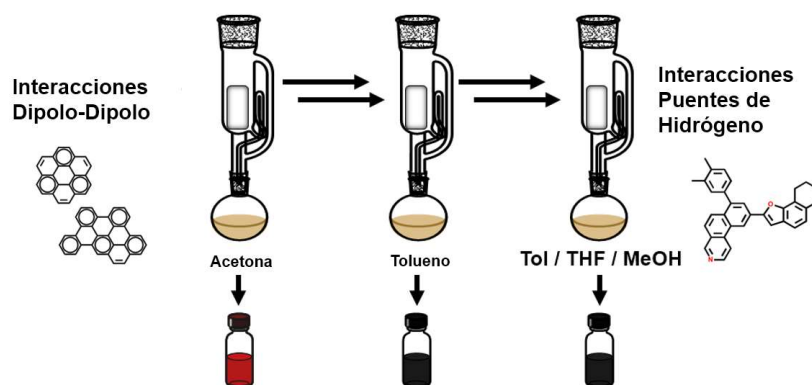
El método de fraccionamiento extrográfico consiste en disolver 20 mg de asfaltenos en 400 mL de DCM (50 µg/mL) en un matraz de fondo redondo y mezclar con 4 g de gel de sílice previamente seco (12 horas a 120°C). La relación que se utiliza es de 5 mg de asfaltenos/g de SiO₂, ya que de esta forma se asegura una monocapa asfáltica para las partículas de sílica (capacidad de carga al 1%). La mezcla se agita a 1500 rpm y se evapora el disolvente mediante flujo de N₂. El sistema SiO₂/asfaltenos se lleva a un aparato de extracción Soxhlet, y se realiza la extracción de fracciones de asfaltenos en tres (3) etapas (cada etapa de 24 h), utilizando los siguientes disolventes: acetona, Heptano/Tolueno 1:1 (hepTol), Tol/THF/MeOH (2: 2: 1).²¹⁰ La acetona tiene interacciones dipolo-dipolo por lo que interactúa con especies que presentan dichas interacciones, como los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) y algunos complejos metálicos. El uso de hepTol 1:1 funciona como gradiente de polaridad, así como de aromaticidad para extraer compuestos alquil aromáticos; y la mezcla Tol/THF/MeOH se encarga de romper las interacciones de puentes de hidrógeno entre compuestos asfálticos “polares” y los grupos silanol sobre la sílica gel. El fraccionamiento extrográfico

²⁰⁹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

²¹⁰ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328.

permite separar especies según su polaridad y estructura, una herramienta fundamental a la hora de revelar la estrecha relación que existe entre la estabilidad de las emulsiones petróleo/agua, y la proporción de modelos estructurales en los asfaltenos. En los estudios realizados por Chacón-Patiño et al.,²¹¹ los autores encontraron que la fracción de asfaltenos extraída con acetona presentaba abundantes especies con un solo núcleo aromático (isla) mientras que la extraída con Tol/THF/MeOH contenía compuestos difíciles de ionizar y gran cantidad de estructuras archipiélago. El proceso de fraccionamiento está descrito en la figura 6 y se realiza tres (3) veces para cada muestra de asfaltenos. Todas las fracciones se secan en N₂, pesan y almacenan.

Figura 10. Protocolo de fraccionamiento por extrografía.



Fuente: Tomado y modificado de *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry*.²¹²

²¹¹ CHACÓN-PATIÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry*. En: *Energy Fuels*. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328.

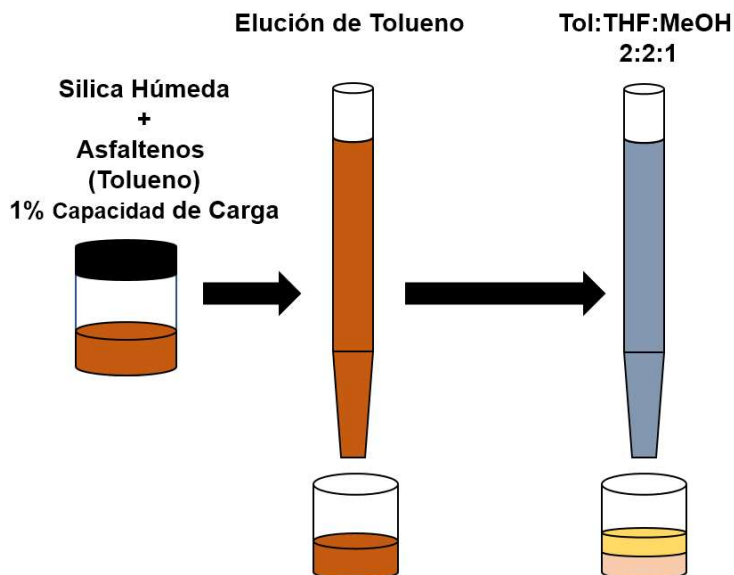
²¹² CHACÓN-PATIÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry*. En: *Energy & Fuels*. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

Posteriormente, el material interfacial se extrae de muestras de asfaltenos enriquecidas en islas (fracción de acetona) y archipiélago (Tol/THF/MeOH) mediante una versión modificada del método de “sílice húmeda” (descrito en el marco teórico). En resumen, se prepara gel de sílice saturado en agua al 66% (sílice húmeda) mezclando 100 g de gel de sílice cromatográfico activado con 40 g de agua (calidad HPLC), según informó Jarvis y Clingenpeel et al.^{213,214} Se disuelven 20\mu g de asfaltenos en tolueno (a 250 \mu g/ml, bajo ultra sonido durante 30 minutos) y se mezclan con 2 g de sílice húmeda (capacidad de carga al 1%). La mezcla se agita con vórtex durante un minuto para generar una suspensión que se transfiere a una columna de vidrio. Se pasan 100 ml de tolueno a través de la columna para eliminar las especies de asfaltenos que no interactúan con el agua (fracción no activa). Luego, el material interfacial se eluye con Tol/THF/MeOH (2: 2: 1), como se muestra en la figura 11.

²¹³ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method To Isolate Interfacial Material. En: Energy & Fuels. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

²¹⁴ CLINGENPEEL, Amy Caitlin. Characterization of Interfacial Material Isolated from Petroleum Crude Oils by FT-ICR MS. Tallahassee, Fla: College, 2015.

Figura 11. Método de silica húmeda para la separación de material interfacialmente activo de las muestras de asfaltenos.



Fuente: Tomado y modificado de *Novel Method To Isolate Interfacial Material*.^{215,216,217}

Las subfracciones se secan bajo N₂, se pesan y se almacenan en la oscuridad para un análisis posterior de espectrometría de masas. La extracción con Tol/THF/MeOH (2:2:1), permite la desorción parcial de especies adsorbidas irreversiblemente en el gel de sílice.

3.2.2 Validación de material interfacial. Se valoró el envejecimiento del material interfacialmente activo (IM) realizando pruebas sencillas de variación de tiempos de

²¹⁵ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method To Isolate Interfacial Material. En: Energy Fuels. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

²¹⁶ CLINGENPEEL, A. C., et al. Energy Fuels 2017, 31, 5933-5939.

²¹⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

contacto. Dicho procedimiento consiste en dejar reposar la solución de asfaltenos y sílica húmeda (conocida como “*slurry*” o lodo líquido), durante 24 y 168 horas antes de proceder al método extrográfico. Con la intención de promover equilibrios químicos que permiten re-arreglos moleculares en la interfase petróleo-agua, y que pueden ser observados a partir de su variación molecular mediante FT-ICR MS.

3.2.3 Estabilidad de las Emulsiones o Pruebas de “botellas”. Para dichas pruebas de estabilidad, se utilizaron 3 mg de la fracción IM de cada gel de sílice húmedo, y se siguieron las condiciones proporcionadas por Jarvis et al.²¹⁸ En resumen, cada muestra de IM se disolvió en 3 ml de una mezcla 1:1:1 de DCM/n-heptano/Tol hasta una concentración de 1 mg mL⁻¹. Luego se agregaron tres mililitros de agua (pH~11) a la solución IM, ya que el Bitumen Canadiense se extrae formando una emulsión a pH 11. Las mezclas se agitaron a mano durante 2 min y se observó la estabilidad de las emulsiones resultantes durante un período de 0, 24 y 168 horas.

3.2.4 Espectrometría de masas por resonancia de ciclotrón de iones por transformada de Fourier de fotoionización a presión atmosférica de iones positivos [(+) APPI 9.4 T FT-ICR MS] y Disociación multifotónica Infrarroja (IRMPD). Todas las muestras de asfaltenos se diluyeron a 100 µg/mL en tolueno (grado HPLC, Sigma-Aldrich) y fueron infundidas directamente a una fuente APPI Thermo-Fisher Ion Max (Thermo-Fisher Scientific, Inc.),²¹⁹ a una temperatura de vaporización de 350 °C y un caudal de muestra de 50 µL/min. La nebulización de la muestra fue asistida por gas N₂.

²¹⁸ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method To Isolate Interfacial Material. En: Energy Fuels. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

²¹⁹ KAISER, N. K., et al. Novel 9.4 T FTICR Mass Spectrometer with Improved Sensitivity, Mass Resolution, and Mass Range. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2011, 22 (8), 1343-1351.

Las especies neutras en fase gaseosa se fotoionizaron mediante fotones de 10,2 eV de una lámpara Krypton. Se utilizó un espectrómetro de masas de resonancia ciclotrónica de iones con transformada de Fourier 9.4 T (*custom-built*) para caracterizar las especies de asfaltenos ionizados, con un promedio de 100 escaneos por muestra.²²⁰ Las muestras “No Activa” y “Asfaltenos Completos” fueron caracterizadas en un rango m/z de 200-1000, y las muestras “IM” fueron medidas en un rango m/z de 240-1000. Para los compuestos IM, la eliminación de datos con bajo m/z fue realizada utilizando un filtro de masa cuadrupolar para mejorar la señal de compuestos de mayor peso molecular en la muestra de IM. La recolección de datos se realizó mediante un sistema modular de adquisición de datos ICR (PREDATOR).^{221,222,223}

Los iones positivos se acumularon externamente durante 100-10000 ms, a una radio frecuencia (rf) octopolar y fueron enfriados por colisión con helio antes de ser transferidos a una celda ciclotrónica armonizada dinámicamente. Se codificaron cien adquisiciones en el dominio-tiempo, apodizadas por Hanning, zero-filled y transformada de Fourier. Se utilizó el software de análisis asistido de transformación de frecuencia a m/z por la trampa eléctrica cuadrupolar con aproximación potencial, detección de picos ($> 6\sigma$ de la raíz cuadrada media de la línea de base con ruido (RMS)) y calibración interna por homologación extendida de la serie de alquilación.

La asignación de fórmulas moleculares y visualización de datos se realizó utilizando plots o lotes contorneados de isoabundancia con la equivalencia de los dobles

²²⁰ KAISER, N. K., et al. Novel 9.4 T FTICR Mass Spectrometer with Improved Sensitivity, Mass Resolution, and Mass Range. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2011, 22 (8), 1343-1351.

²²¹ Ibid

²²² BEU, S. C., et al. Broadband Phase Correction of FT-ICR Mass Spectra via Simultaneous Excitation and Detection. *Anal. Chem.* 2004, 76 (19), 5756-5761.

²²³ BLAKNEY, G. T.; HENDRICKSON, C. L. y MARSHALL, A. G. Predator Data Station: A Fast Data Acquisition System for Advanced FT-ICR MS experiments. *Int. J. Mass Spectrom.* 2011, 306 (2), 246-252.

enlaces (DBE) vs número de carbono, mediante el software PetroOrg N-18.3.²²⁴ Para la obtención de datos se combinó la información de los radicales e iones protonados. Estos, presentaron errores de masa así como de raíz cuadrada de menos de 0,2 ppm y 0,14 ppm, respectivamente. La información también se procesó con el fin de observar los iones que siguen al menos cinco (5) series homólogas y picos identificados por contener hasta seis (6) átomos de azufre, oxígeno y/o nitrógeno.

La asignación de la fórmula molecular se realizó mediante un método iterativo, en el que los iones de bajo contenido heteroatómico se asignan primero, lo que permite disminuir la posibilidad de asignaciones incorrectas. El DBE es igual al número de carbono que involucra anillos, así como dobles enlaces en una estructura dada y se calcula a partir de las fórmulas moleculares asignadas utilizando la siguiente ecuación, $DBE = C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} + 1$, donde C es el número de átomos de carbono, H es el de hidrógenos y N de nitrógenos, en cada fórmula molecular asignada.

Las clases de compuestos con una abundancia relativa (ra%) inferior al 0,15%, así como los iones que no hacen parte de una serie homóloga (compuestos con el mismo DBE pero con diferente número de carbono) de al menos cinco miembros se excluyeron del análisis. Más de 20 000 fórmulas moleculares para WA, IM, y No IM fueron asignados. Las fórmulas asignadas se compararon en términos de abundancia relativa, y se expresaron como un porcentaje de las clases de heteroátomos identificados.

Se seleccionó el aislamiento de iones precursores dentro de un rango de 4 Da a m/z 450 y 650 para la fragmentación a través de un cuádruplo con filtro de masa, seguido por transformada de Fourier inversa con almacenamiento de onda tipo “*multi-notch*”

²²⁴ CORILO, Y. E. PetroOrg. N-18.3; Florida State University, Omics LLC: Tallahassee, FL; 2014.

(SWIFT).^{225,226,227} El método de “*multi-notch* SWIFT” ayuda a aislar iones con un defecto de masa <0.25000 Da ($\text{DBE} > 15-18$), que permanecen en el ICR para una posterior fragmentación a una presión notablemente baja ($<1 \times 10^{-10}$ Torr). Los iones precursores fueron sometidos a radiación infrarroja ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$, irradiación de 40 W, con láser Synrad de CO_2 , Mukilteo, WA) durante 50-2000 ms. Los fragmentos producidos fueron analizados por FT-ICR MS convencional. El límite entre las estructuras de un solo núcleo y de múltiples núcleos se determinó como la diferencia entre el promedio de la medida de abundancia (MA) del valor de DBE ponderado de los iones precursores y su desviación estándar MA.

²²⁵ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy Fuels. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

²²⁶ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

²²⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. En: Energy Fuels. Mar 19, vol. 34, no. 3, p. 3013-3030

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ADQUISICIÓN DE DATOS Y CALIBRACIÓN DEL ESPECTRO

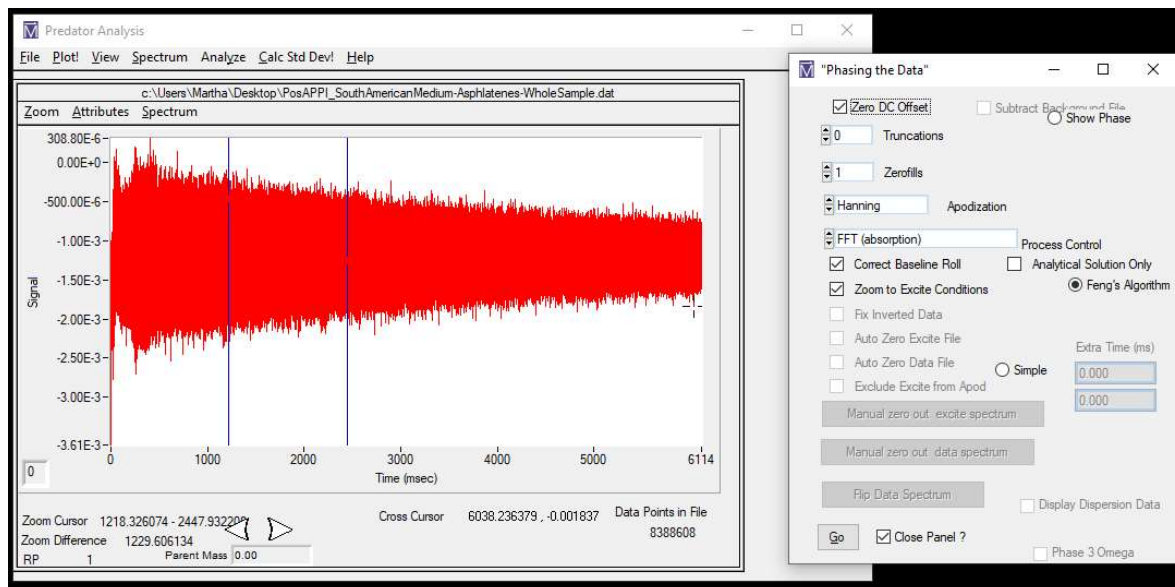
Los datos que provienen del equipo tienen un error en la medida, como se mencionó en el marco teórico (2.5.3 Calibración de Masa). Teniendo en cuenta esto, el primer paso consiste en realizar una corrección de fase.

La opción *Absorption mode MS Spectrometry* del software *PREDATOR* permite coleccionar así como extraer los datos de la muestra. Además, los presenta en un FID, en el cual se observan las señales estructurales producidas por los iones del analito,²²⁸ que el programa luego utiliza para realizar la corrección de fase mediante Transformada de Fourier. Dicha corrección se lleva a cabo mediante calibración interna, debido a los cambios de frecuencia que se presentan debido a las interacciones de las nubes (paquetes) de iones. Este proceso permite una alta precisión de masa (<1 ppm), ya que los iones de la muestra y calibrante están sujetos a las mismas interacciones de nubes de iones, así como a las condiciones de campo eléctrico y magnético durante todo el experimento.

En la figura 12 se observa el FID, que corresponde a los datos obtenidos por el equipo APPI FT-ICR MS después de sumar 100 scans (espectros) de la muestra.

²²⁸ HEINONEN, M., et al. Ab Initio Prediction of Molecular Fragments from Tandem Mass Spectrometry Data. In German Conference On Bioinformatics, Vol. P-83 Of Lecture Notes in Informatics (LNI): GI, 2006; 40– 53.

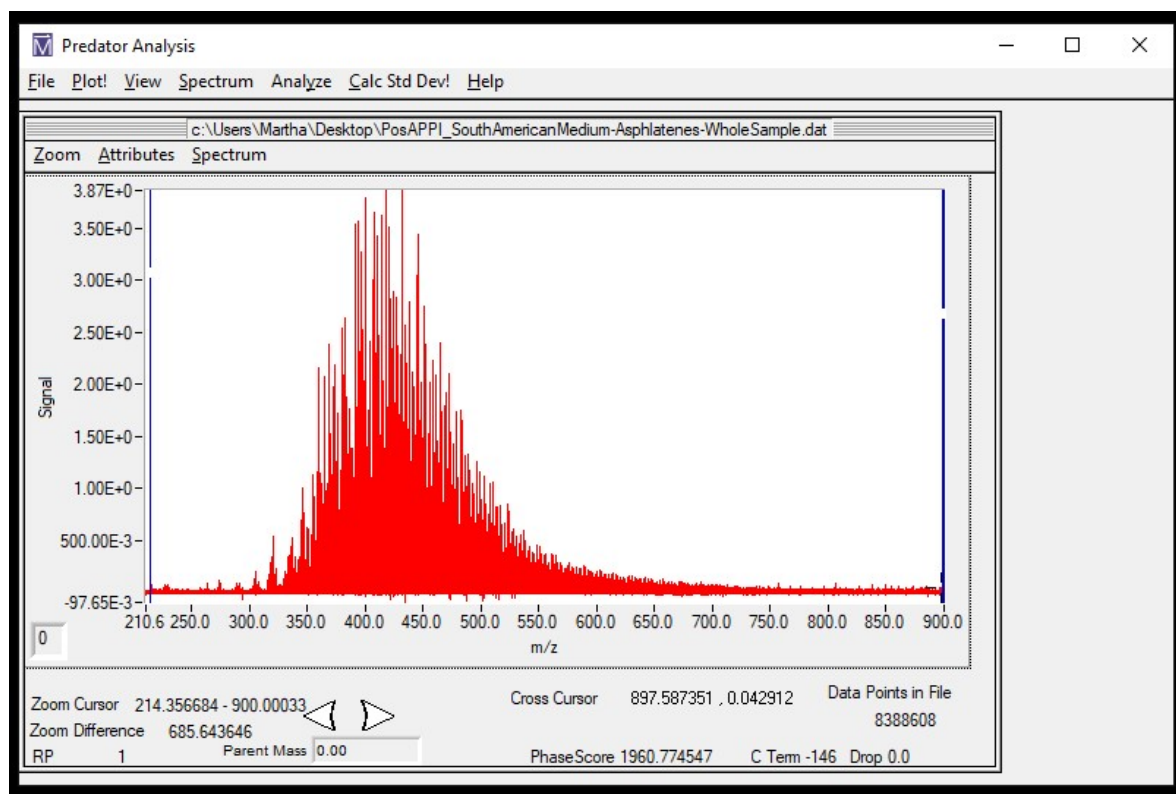
Figura 12. Ventana del Programa *PREDATOR* donde se Muestra el FID.



Fuente: Autor

Después de someter el FID a la Transformada de Fourier, se obtiene un espectro (figura 13), el cual muestra las diferentes señales que detectó el equipo por masa nominal.

Figura 13. Señales detectadas por el equipo APPI ICR-FT MS para cada masa nominal, después de someter el FID a la Transformada de Fourier.



Fuente: Autor

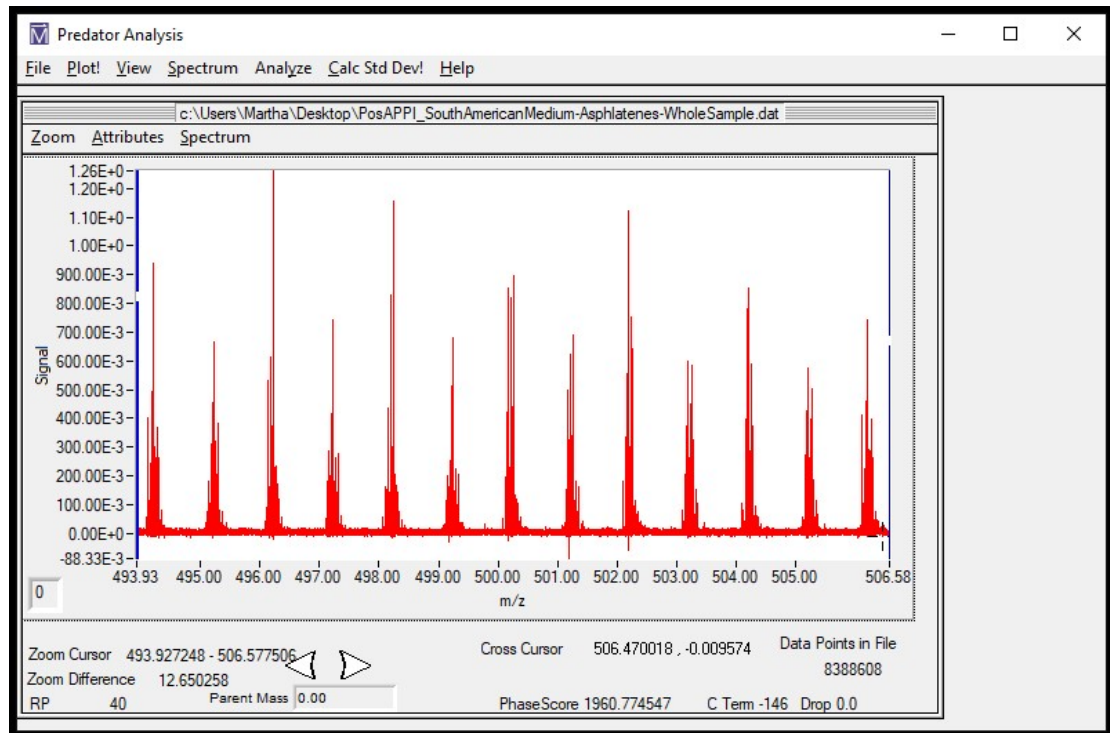
Después, se realiza un acercamiento o *zoom* preferiblemente en la mitad de la distribución de picos (donde no se presente ninguna señal), y se procede a calcular el ruido de la línea base mediante el estándar de 6 Sigma.

Seis (6) Sigma es un estándar de calidad que permite describir así como medir el grado de perfección de un proceso con una capacidad extremadamente alta (99,9997%).²²⁹ Por lo tanto, es una metodología rigurosa en la cual se eliminan los defectos en los datos, y se alcanza seis veces la desviación estándar entre la media

²²⁹ Bryan Salazar López. Nivel Seis Sigma. Octubre 22. [Consultado el 12 de Diciembre 2020]. Disponible en: <https://www.ingenieriaindustrialonline.com>

y el límite más cercano de tolerancia. Lo anterior, se traduce matemáticamente a menos de 3,4 defectos por millón de oportunidades (DPMO). Dicho esto, un proceso que implemente la metodología Seis Sigma deja de utilizar el promedio como métrica para evaluar los resultados globales, e inicia a implementar la desviación estándar y el nivel sigma. Estos parámetros representan la variación de un conjunto respecto a su media, de manera que el proceso deberá cumplir de forma consistente con las especificaciones de calidad.²³⁰ En consecuencia, los picos que se tienen en cuenta son aquellos cuya relación señal/ruido sea superior a 6 Sigma.

Figura 14. Señales observadas después de hacer zoom en el espectro mostrado en la figura 13.

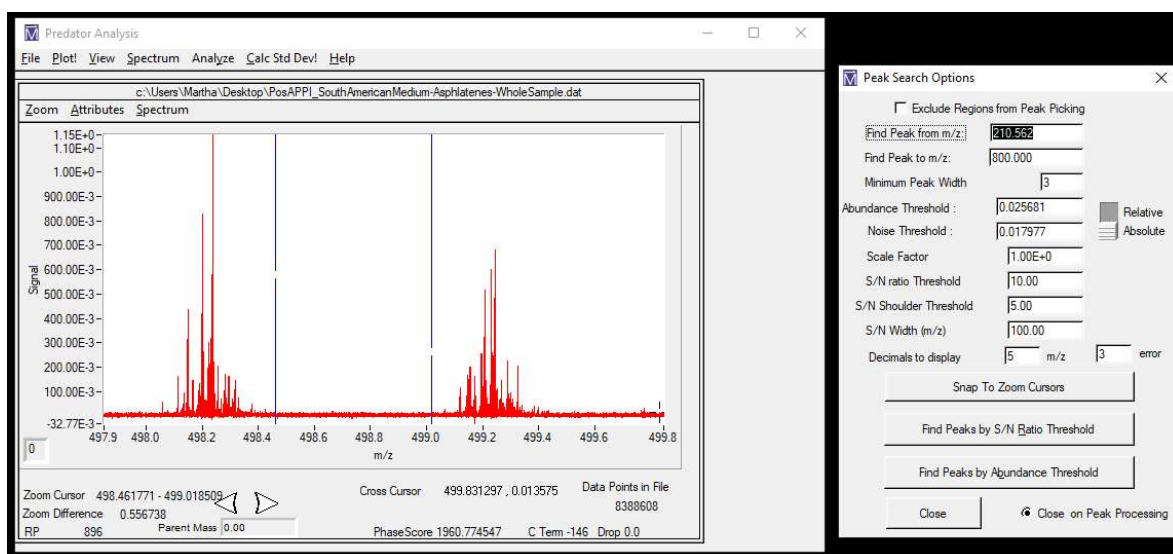


Fuente: Autor

²³⁰ Bryan Salazar López. Nivel Seis Sigma. Octubre 22. [Consultado el 12 de Diciembre 2020]. Disponible en: <https://www.ingenieriaindustrialonline.com>

Luego, se procede a calcular las señales. En la figura 15 se observa la ventana en la cual se escoge el rango de masas de los picos que se desean calcular, teniendo en cuenta su abundancia o *Abundance/Noise Threshold*. La abundancia de cada pico es calculada en el centroide del mismo.

Figura 15. Ventana del programa PREDATOR para realizar el cálculo de picos o señales.



Fuente: Autor

El programa PREDATOR está diseñado para generar de forma automática una lista de picos que contiene cada una de las señales dentro del espectro, con una magnitud superior a 6 veces el ruido de la raíz cuadrada media de la línea base (figura 16). En otras palabras, los picos que se obtienen en la lista son aquellos que contienen una abundancia superior a 6 veces Sigma.

Figura 16. Picos encontrados en la muestra por el equipo APPI FT-ICR MS.

Peaks Found							SP2
Number	m/z	Frequency	Rel Abundance	Scaled Abundance	RP	S/N	
19262	990.57751	145589.97	0.6730	0.0260	586124	5.5469	
19263	990.58005	145589.59	0.7113	0.0275	538800	5.9041	
19264	990.58701	145588.57	1.0079	0.0390	621705	8.6670	
19265	990.58899	145588.28	1.0404	0.0402	752819	8.9701	
19266	990.59319	145587.66	0.8353	0.0323	455023	7.0595	
19267	990.59822	145586.92	0.7726	0.0299	827398	6.4754	
19268	990.61732	145584.12	0.7577	0.0293	798332	6.3363	
19269	990.70009	145571.95	0.8897	0.0344	649073	7.5665	
19270	990.70757	145570.85	0.7063	0.0273	532969	5.8573	
19271	990.71181	145570.23	0.7336	0.0284	560768	6.1113	
19272	990.71585	145569.64	0.7566	0.0293	312813	6.3259	
19273	990.74235	145565.74	1.1362	0.0439	420143	9.8629	
19274	990.75045	145564.55	0.8961	0.0347	444059	7.6253	
19275	992.63379	145288.36	0.6729	0.0260	452824	5.5464	
19276	994.58747	145002.97	1.2679	0.0490	643551	11.0895	
19277	994.59385	145002.04	0.8507	0.0329	740833	7.2027	
19278	994.60834	144999.93	0.7144	0.0276	384266	5.9327	
19279	994.61078	144999.57	0.7543	0.0292	681874	6.3049	
19280	994.62362	144997.70	0.6871	0.0266	275501	5.6781	
19281	994.78609	144974.02	0.7971	0.0308	918999	6.7029	
19282	996.43708	144733.81	0.7077	0.0274	517866	5.8708	
19283	996.43970	144733.42	0.8357	0.0323	658713	7.0626	
19284	996.44986	144731.95	0.7580	0.0293	413915	6.3394	
19285	998.70140	144405.65	0.7460	0.0289	575810	6.2271	
19286	998.72570	144402.14	0.7852	0.0304	520578	6.5922	
19287	998.82904	144387.20	0.7365	0.0285	747424	6.1383	
19288	998.83768	144385.95	0.7596	0.0294	307280	6.3544	

Exit Save Relative Save Relative w SN Auto calibrate Calibrate Kendrick HD Helper Label

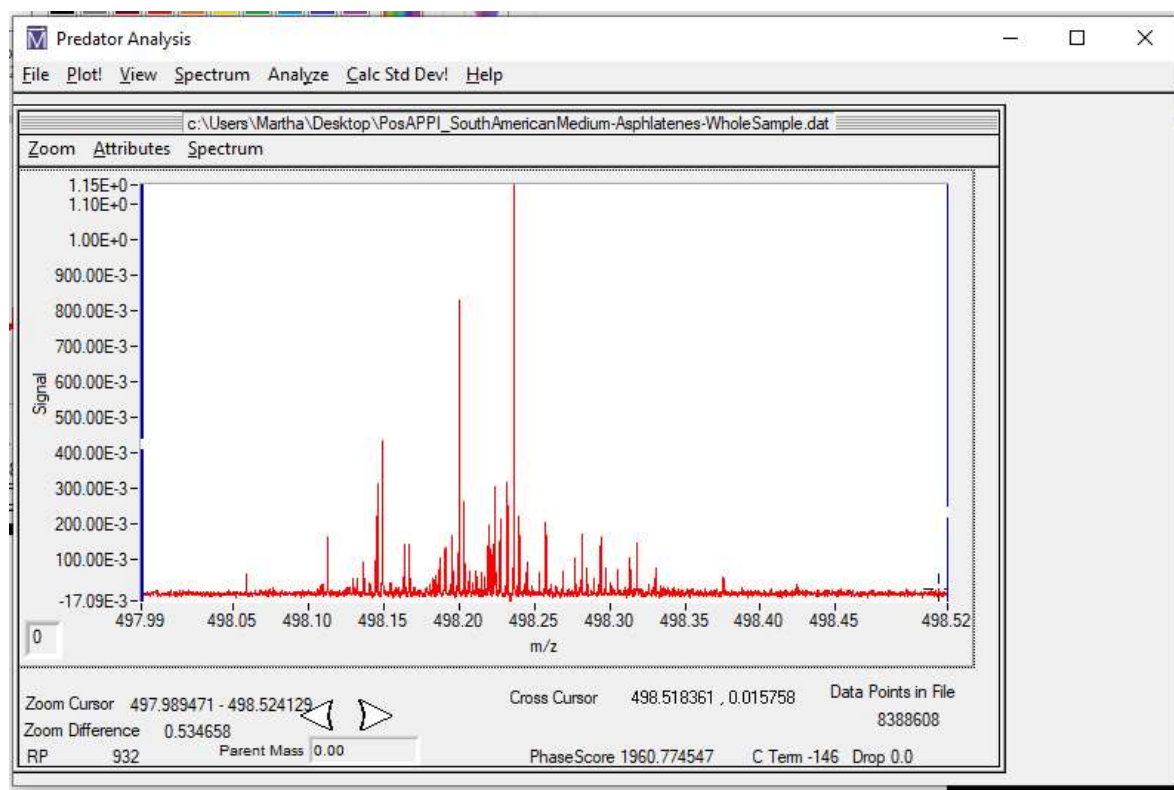
Abun Fit Hi (%) Abun Fit Lo (%) Kendrick Fit (ppm)

50.00 50.00 0.50

Fuente: Autor

En la figura 16, se pueden observar los 19 288 picos detectados durante el análisis de una fracción pesada del crudo Wyoming por medio de APPI FT-ICR MS.

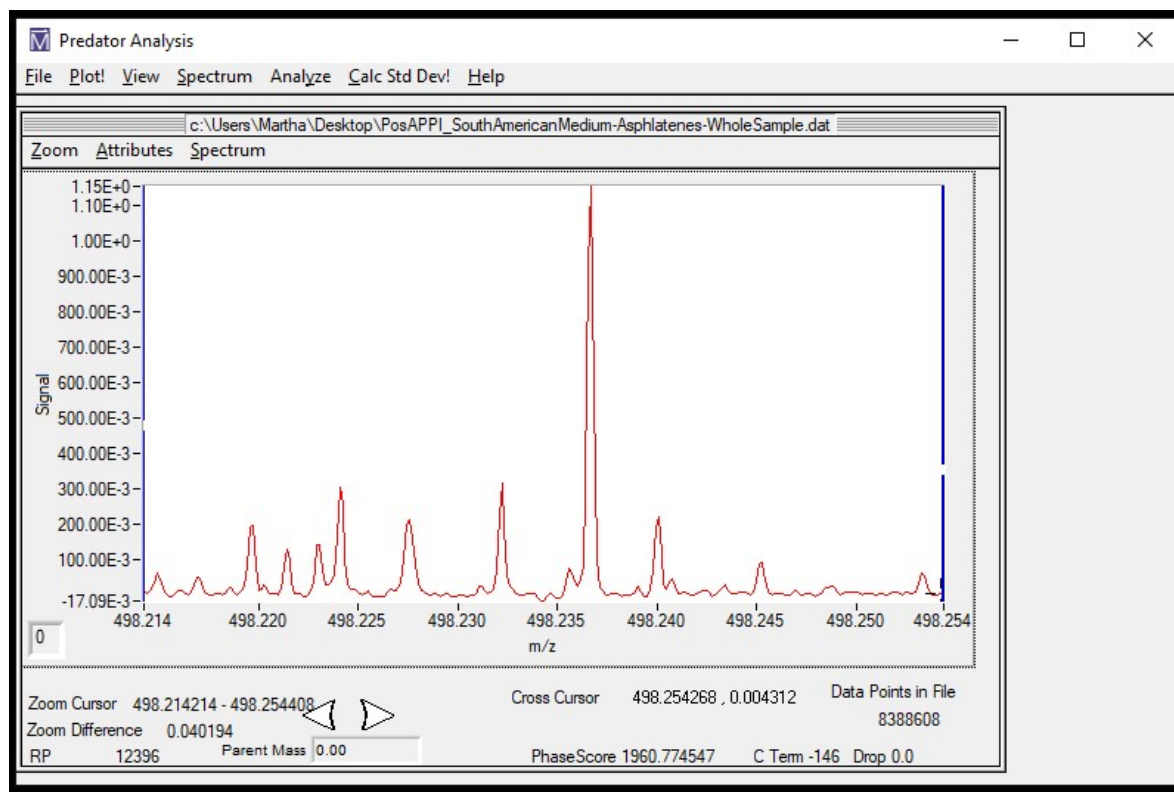
Figura 17. Lectura de las señales identificadas por el programa PREDATOR.



Fuente: Autor

La figura 17 corresponde al zoom de una masa nominal. Se observan 98 picos para una fracción pesada del crudo Wyoming, lo cual evidencia la alta complejidad de la misma.

Figura 18. Zoom figura 17.



Fuente: Autor

El zoom adicional sugiere la presencia de picos separados 1.1 y 3.4 mDa, que indican la presencia de composiciones elementales con/sin azufre. Esta resolución solo es posible por medio de espectrometría de masas FT-ICR, ya que equipos como los tubos de tiempo de vuelo y Orbitrap presentan gran dificultad en la resolución de estas señales.

Luego, de identificar las señales, se sortean los picos en series de Kendrick con el propósito de encontrar las señales espaciadas 14,01565 Da, lo cual corresponde al peso molecular (masa exacta) del CH_2 . Mediante el comando *Find Abund Kendrick* (figura19), el software encuentra la serie homóloga más abundante. Posteriormente,

con la masa exacta de dicha familia homóloga se realiza una calibración rápida utilizando la función *Quick Calibrate Series*.

Figura 19. Picos ordenados en Series de Kendrick.

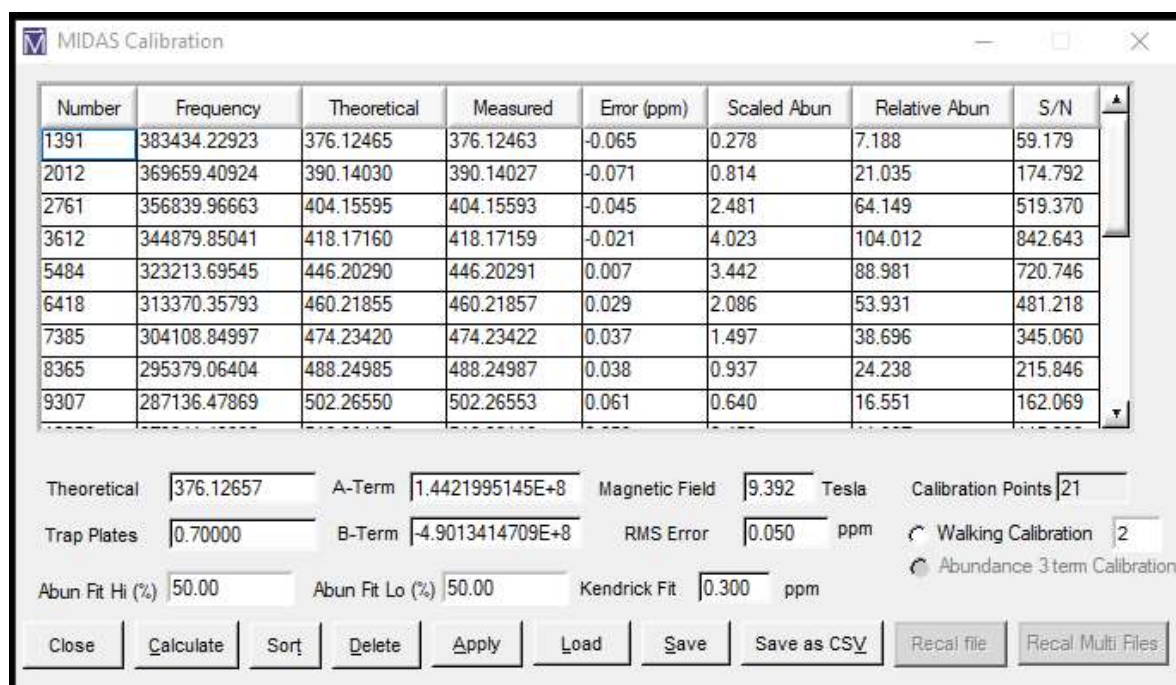
Number	m/z	Relative Abundance	Kendrick Mass	Nominal Kendrick	Odd/Even	Nominal Z	KMD	Group Fit	Class	Molecular Formulas
1	376.12657	7.1883	375.7066	376	1	-2	293	0		
2	390.14227	21.0345	389.7067	390	1	-2	293	0		
3	404.15799	64.1492	403.7067	404	1	-2	293	0		
4	418.17371	104.0115	417.7068	418	1	-2	293	0		
5	446.20514	88.9806	445.7069	446	1	-2	293	0		
6	460.22085	53.9312	459.7070	460	1	-2	293	0		
7	474.23656	38.6962	473.7071	474	1	-2	293	0		
8	488.25227	24.2380	487.7071	488	1	-2	293	0		
9	502.26798	16.5515	501.7072	502	1	-2	293	0		
10	516.28369	11.8667	515.7072	516	1	-2	293	0		
11	530.29936	7.9070	529.7073	530	1	-2	293	0		
12	544.31508	5.5261	543.7073	544	1	-2	293	0		
13	558.33079	4.2782	557.7074	558	1	-2	293	0		
14	572.34646	3.4164	571.7074	572	1	-2	293	0		
15	586.36215	2.4215	585.7074	586	1	-2	293	0		
16	600.37786	2.1335	599.7075	600	1	-2	292	0		
17	614.39358	1.6957	613.7076	614	1	-2	292	0		
18	628.40926	1.4367	627.7076	628	1	-2	292	0		
19	642.42495	1.2318	641.7076	642	1	-2	292	0		
20	656.44056	0.9008	655.7076	656	1	-2	292	0		
21	684.47196	0.7845	683.7077	684	1	-2	292	0		

Fuente: Autor

Es importante resaltar, que la calibración se realiza, por lo general, utilizando la serie homóloga más abundante. El usuario (analista químico) es responsable de determinar, por medio de masa exacta, la clase de compuestos para dicha serie de calibración (p.ej. O_1 , compuestos con carbono, hidrógeno y un solo átomo de oxígeno). En consecuencia, las especies con carbono 13 en su estructura, así como los isótopos de mayor masa atómica no se tienen en cuenta, a la hora de determinar la clase de compuesto que corresponde a la serie de calibración.

Después, se procede a utilizar la opción *MIDAS Calibration* (figura 20), la cual se encarga de construir una lista de picos basados en la serie homóloga más abundante. Para ello, se debe observar un error (RMS) de <0.2 ppm, y luego se selecciona la opción *Apply*.

Figura 20. Construcción de la lista de picos según una serie homóloga dada mediante el programa *MIDAS Calibration*.



Number	Frequency	Theoretical	Measured	Error (ppm)	Scaled Abun	Relative Abun	S/N
1391	383434.22923	376.12465	376.12463	-0.065	0.278	7.188	59.179
2012	369659.40924	390.14030	390.14027	-0.071	0.814	21.035	174.792
2761	356839.96663	404.15595	404.15593	-0.045	2.481	64.149	519.370
3612	344879.85041	418.17160	418.17159	-0.021	4.023	104.012	842.643
5484	323213.69545	446.20290	446.20291	0.007	3.442	88.981	720.746
6418	313370.35793	460.21855	460.21857	0.029	2.086	53.931	481.218
7385	304108.84997	474.23420	474.23422	0.037	1.497	38.696	345.060
8365	295379.06404	488.24985	488.24987	0.038	0.937	24.238	215.846
9307	287136.47869	502.26550	502.26553	0.061	0.640	16.551	162.069

Theoretical: 376.12657 A-Term: 1.4421995145E+8 Magnetic Field: 9.392 Tesla Calibration Points: 21
 Trap Plates: 0.70000 B-Term: -4.9013414709E+8 RMS Error: 0.050 ppm Walking Calibration: 2
 Abun Fit Hi (%): 50.00 Abun Fit Lo (%): 50.00 Kendrick Fit: 0.300 ppm Abundance 3 term Calibration: ☒

Buttons: Close, Calculate, Sort, Delete, Apply, Load, Save, Save as CSV, Recal file, Recal Multi Files

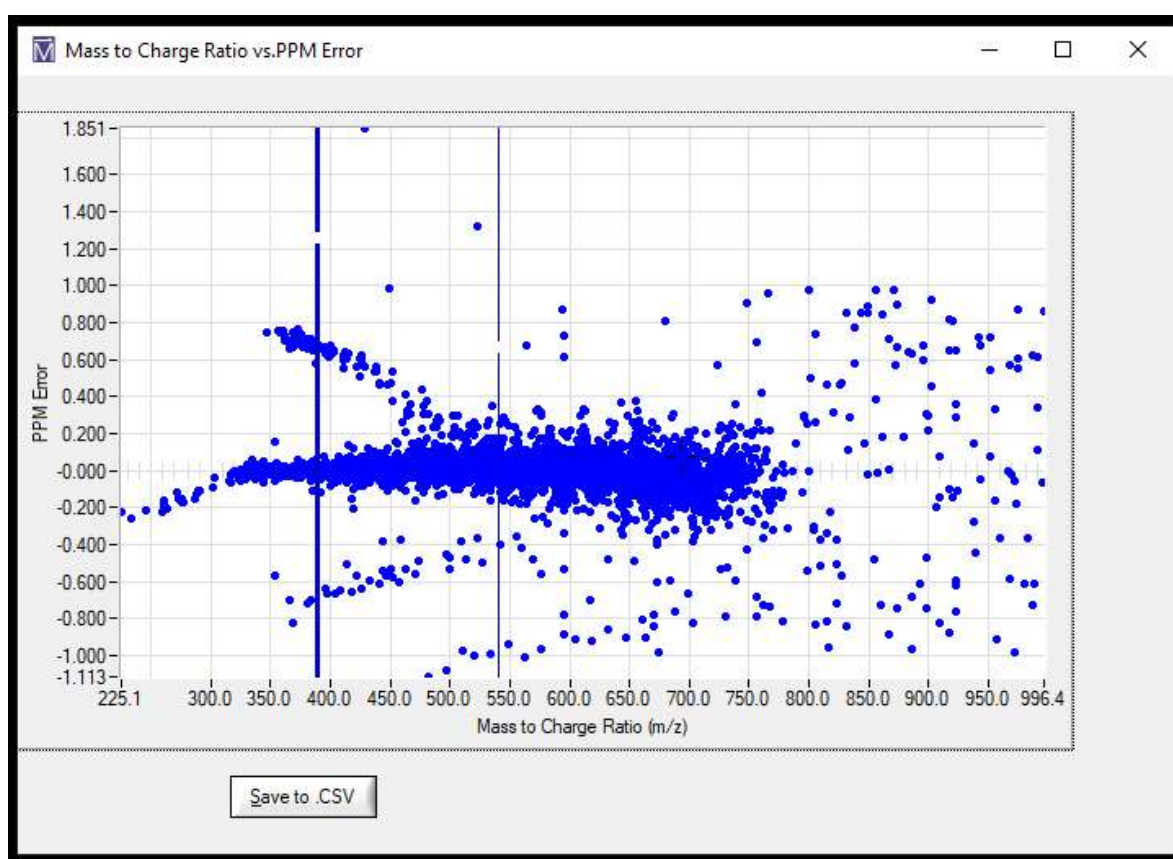
Fuente: Autor

Posteriormente, la calibración se evalúa mediante el cálculo de algunas fórmulas que contienen oxígeno (u otros átomos como azufre) en el programa PREDATOR. En este caso, se observa una asignación de alrededor del 50% de las especies. En la figura 21 se muestra la distribución de error de los datos tratados.

En la gráfica de distribución de error, cada punto representa una fórmula química o especie conocido como *assignment*. Dichas asignaciones se deben situar

idealmente alrededor de cero formando una línea recta, pues de esa forma se indica que no siguen un error sistemático. De lo contrario, se observan señales que pueden ser producto de la partición de picos a masas bajas y asignaciones probablemente incorrectas. Para corregir ello, se lleva a cabo el proceso *Walking Recalibration*. Este, consiste en regresar a la tabla de series de Kendrick y calibrar con 150 señales o más, dicho tratamiento debe agregar nuevos picos a la lista de calibración.

Figura 21. Gráfica de distribución de error.



Fuente: Autor

Una vez se calculan los picos calibrantes adicionales, se selecciona el comando de *Walking Calibration*, *Calculate*, y por último *Apply*. Es importante señalar que para

el tipo de muestras analizadas en este trabajo de grado, es necesario habilitar la opción de cationes radicales, ya que las medidas fueron realizadas por APPI. Con dichas modificaciones, se debe observar una línea recta para la distribución de errores. La presencia de error sistemático puede ser, producto de un contaminante responsable de causar una distorsión en la nube electrónica de los iones que tienen una relación m/z cercana, ruido, o una toma de datos no optimizada (saturación de la celda ciclotrónica con exceso de iones). Finalmente, se exporta y guarda la lista de picos con la opción *Save to CSV*, y de esta forma se crea el archivo que luego es procesado en el software PetroOrg.

4.2 TRATAMIENTO DE DATOS EN PETROORG Y LISTAS ITERADAS

El tratamiento de datos es fundamental durante el análisis de mezclas complejas como el petróleo. Un buen procesamiento de señales permite disminuir las asignaciones de fórmula irracionales. Además, mejora notablemente el grado de error en el análisis. Algunos estudios compartidos por el Laboratorio de Alto Campo Magnético de la Universidad del Estado de la Florida (MAGLAB), demuestran que un adecuado tratamiento de datos permite que muestras con un RMS/Error (ppm): 0.3278, logren mejorar notablemente el grado de error hasta un RMS: 0.1118.²³¹ Además, identifica compuestos como las porfirinas que en muchos casos son erróneamente asignadas a especies oxigenadas.²³²

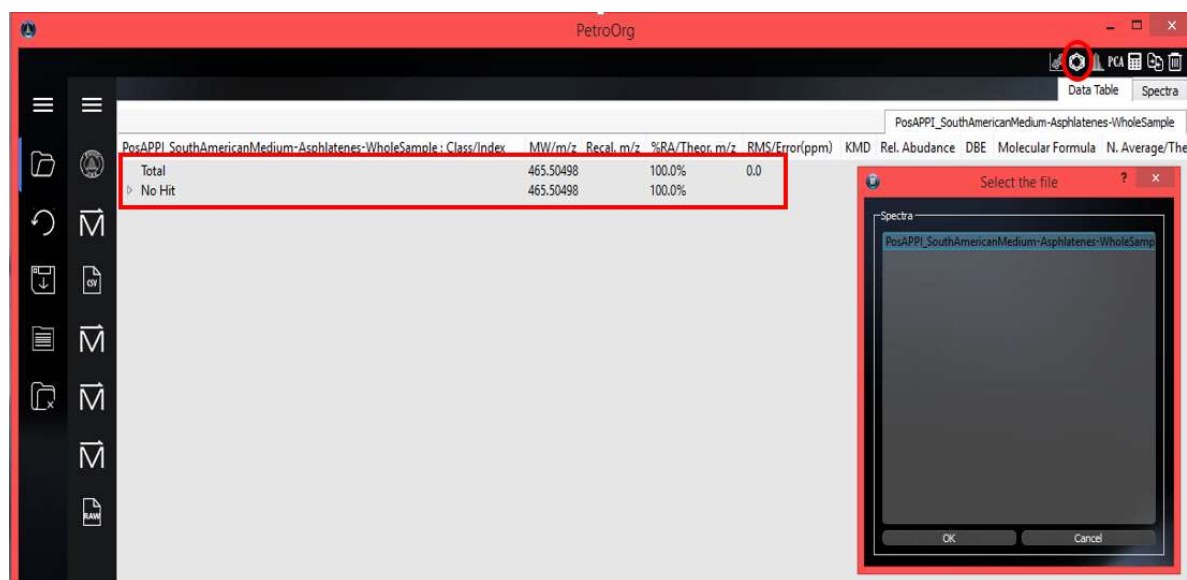
Es importante señalar que el equipo FT-ICR MS de alta resolución es capaz de determinar la composición elemental de miles de compuestos en matrices complejas a través de la medición de masa exacta, defecto de masa según series

²³¹ SAVORY, J. J., et al. Parts-per-billion Fourier transform ion cyclotron resonance mass measurement accuracy with a "walking" calibration equation. En: *Analytical Chemistry*. Mar 1. vol. 83, no. 5, p. 1732-1736

²³² HENDRICKSON, Christopher L., et al. 21 Tesla Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer: A National Resource for Ultrahigh Resolution Mass Analysis. En: *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. vol. 26, no. 9, p. 1626-1632

de Kendrick y la estructura isotópica.^{233,234} A continuación, se explica brevemente el tratamiento de datos (proceso de asignación molecular) por el cual se sometieron todas las muestras de este proyecto.

Figura 22. Ventana inicial del programa PetroOrg, antes del tratamiento de datos.



Fuente: Autor

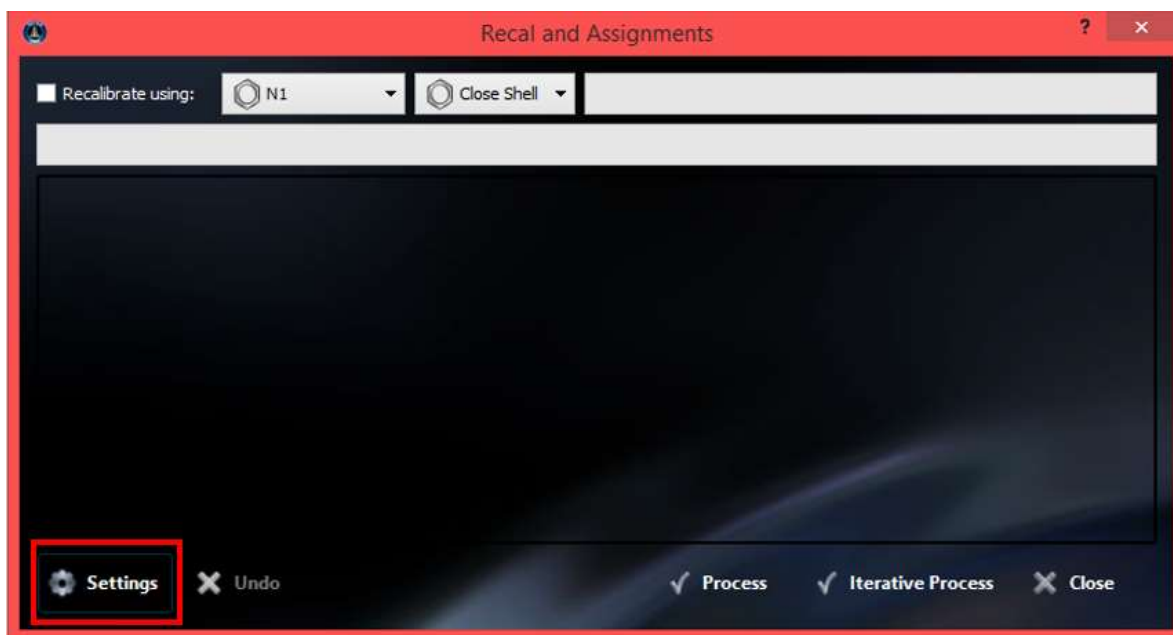
En la figura 22 se puede observar la ventana inicial que provee el programa PetroOrg después de importar la lista de picos generada por PREDATOR. En el recuadro rojo se resalta que tanto el total de señales como los *No Hit* (no asignados) se encuentran al 100 %. Esto, indica que la información aún no ha sido tratada; para ello, se selecciona la opción de *Molecular Formula Assignment* enmarcada con un círculo rojo en la parte superior derecha. Dicha función abre la ventana *Select File* (derecha) en la cual se escoge la lista de picos a tratar.

²³³ SMITH, D. F., et al. 21 T FT-ICR Mass Spectrometer for Ultrahigh Resolution Analysis of Complex Organic Mixtures. *Anal. Chem.* 2018, 90 (3), 2041-2047.

²³⁴ KRAJEWSKI, L. C.; RODGERS, R. P. y MARSHALL, A. G. 126 264 Assigned Chemical Formulas from an Atmospheric Pressure Photoionization 9.4 T Fourier Transform Positive Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum. *Anal. Chem.* 2017, 89 (21), 11318-11324.

Después, en la pestaña *Recal and Assignments* (figura 23) se selecciona la opción *Settings*.

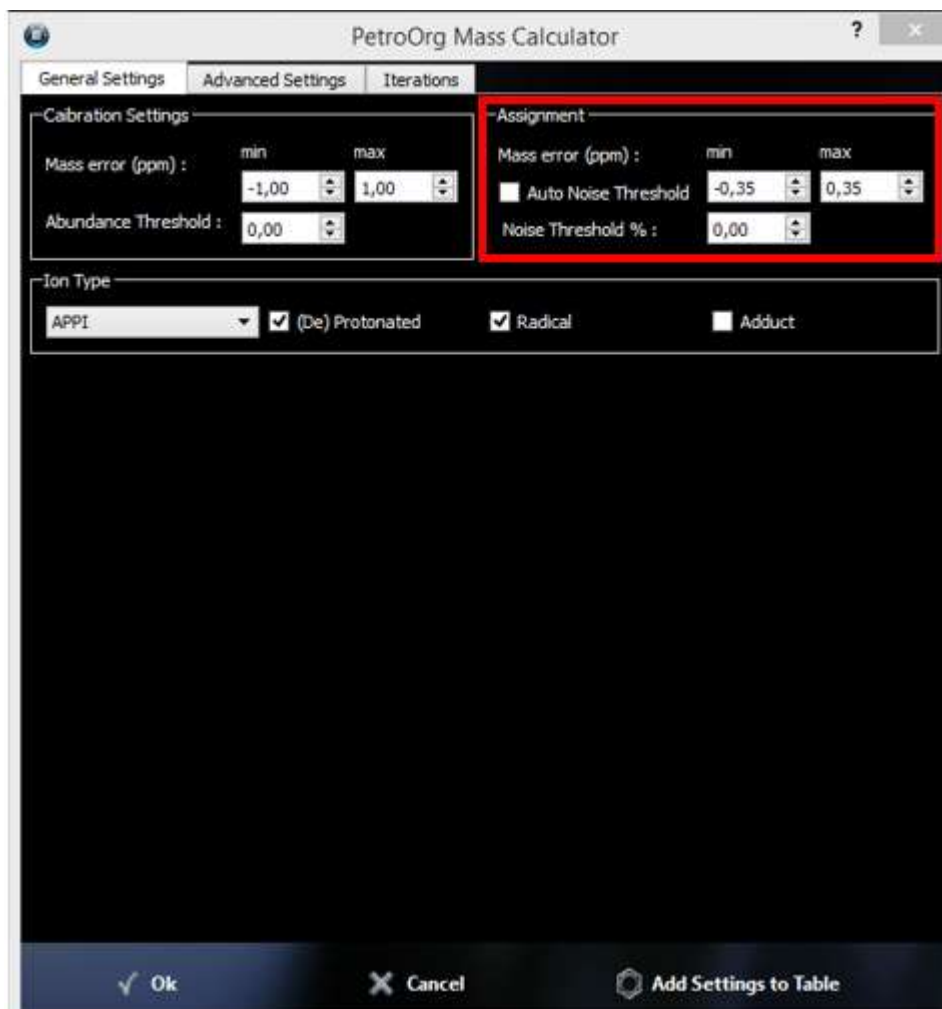
Figura 23. *Recal and Assignments*.



Fuente: Autor

La función *Settings* o ajustes, despliega la ventana *PetroOrg Mass Calculator* (figura24), que constituye, como su nombre lo indica, el inicio del tratamiento de datos basado en cálculos sobre la masa de la muestra caracterizada por el equipo FT-ICR MS.

Figura 24. *PetroOrg Mass Calculator.*



Fuente: Autor

El equipo FT-ICR MS permite identificar miles de composiciones elementales de un único espectro de masas, que se pueden clasificar de acuerdo con la clase de heteroátomos (N, O y S), número de átomos de carbono y equivalentes de enlaces dobles (DBE). Sin embargo, para ello es fundamental iniciar el tratamiento de datos con un rango de error másico adecuado a la muestra, en este proyecto dicha ventana fue de mínimo: -0.35 y máximo: 0.35 (recuadro rojo).

Figura 25. *Advanced Settings*.



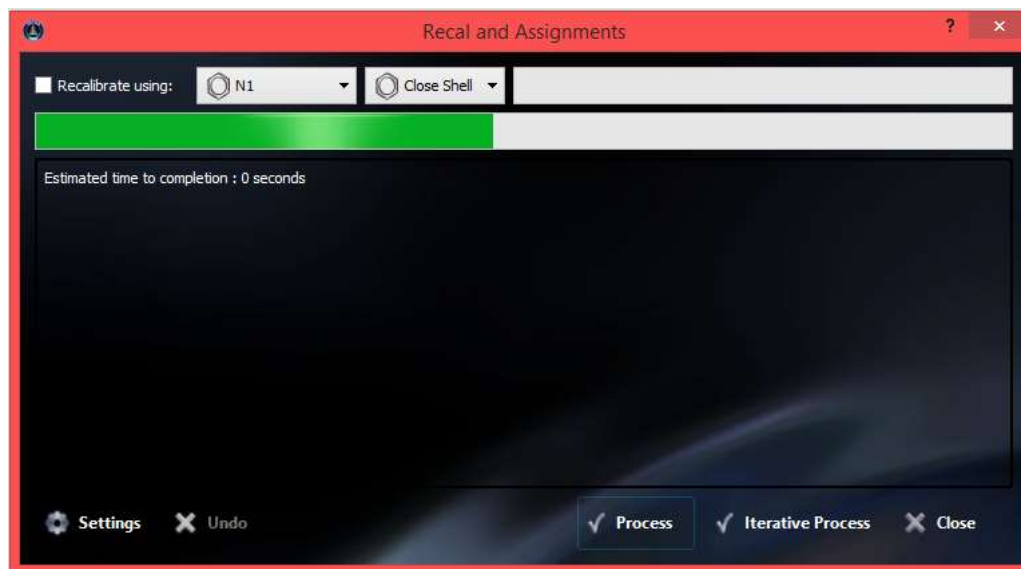
90

En breve, el límite planar o regla del 90% restringe el DBE de los compuestos provenientes del petróleo a valores por debajo del ~90% de su número de carbono. Es decir, que un hidrocarburo aromático planar altamente condensado, como los derivados de adiciones pericondensadas de anillos aromáticos de coroneno, con 100 átomos de carbono en su estructura solo puede presentar un DBE igual o menor a noventa (≤ 90).²³⁵ Las especies con DBE>90 son estructuras no planas, que no están presentes de forma natural en los combustibles fósiles, por ejemplo, el fullereno C₆₀.

Después de determinar los compuestos hidrocarbonados, según lo enseña el recuadro rojo de la figura 25, se selecciona la función *Add Settings to Table* (recuadro naranja), antes de procesar los datos; esto con el fin de construir paso a paso la tabla de iteraciones. Posteriormente se selecciona la función *OK*, seguida de *Process* de la ventana *Recal and Assignments*.

²³⁵ CHACON-PATIÑO, Martha; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory as Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. ACS Symposium Series, 2018.

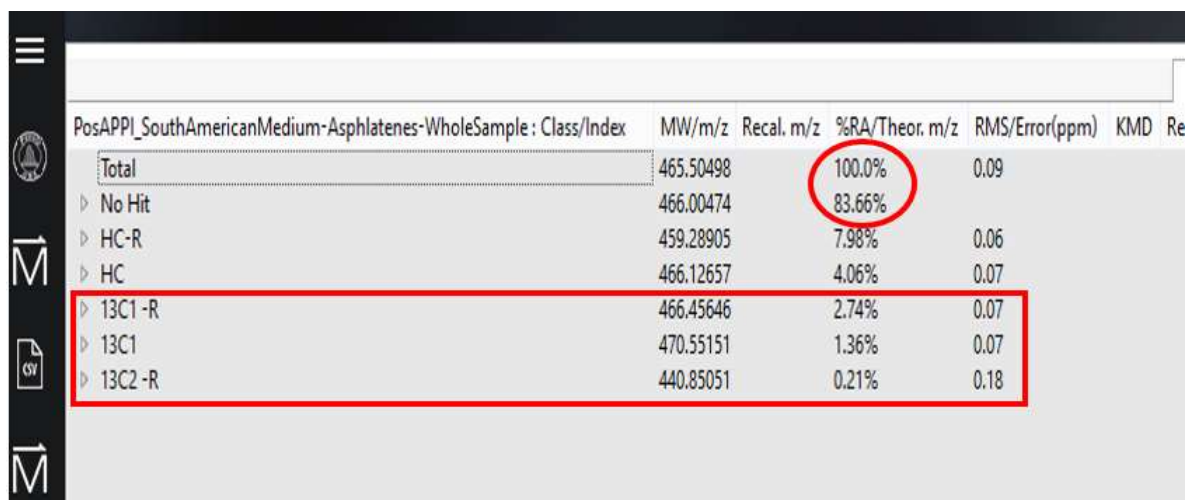
Figura 26. Ventana *Recal and Assignments*.



Fuente: Autor

En la figura 27 se observa la asignación de fórmulas a los diferentes compuestos hidrocarbonados. Se debe resaltar que el programa es capaz de identificar compuestos poco abundantes como, por ejemplo, el isótopo ^{13}C con un error menor a 0.2 ppm (recuadro rojo).

Figura 27. Asignación de fórmulas moleculares a compuestos hidrocarbonados.



PosAPPI_SouthAmericanMedium-Asphaltenes-WholeSample : Class/Index	MW/m/z	Recal. m/z	%RA/Theor. m/z	RMS/Error(ppm)	KMD	Re
Total	465.50498		100.0%	0.09		
▷ No Hit	466.00474		83.66%			
▷ HC-R	459.28905		7.98%	0.06		
▷ HC	466.12657		4.06%	0.07		
▷ 13C1 -R	466.45646		2.74%	0.07		
▷ 13C1	470.55151		1.36%	0.07		
▷ 13C2 -R	440.85051		0.21%	0.18		

Fuente: Autor

Las asignaciones de compuestos hidrocarbonados corresponden al 16.34 % de la muestra. Para continuar con la determinación de la fórmula molecular del 83,66% de las señales *No Hit*, se repiten los pasos descritos hasta el momento variando las condiciones del comando *Assignment Settings* de la función *PetroOrg Mass Calculator (Advanced Settings, figura 25)*.

Se debe recordar, que el orden de las asignaciones se dicta según el modelo continuo de Boduszynski. Por esta razón, la asignación de fórmulas inicia con las especies hidrocarbonadas (figura 25), para después pasar a incluir moléculas con bajo contenido heteroatómico de manera progresiva, según el porcentaje de error ($O < S < N$).

Las asignaciones se realizan en el siguiente orden:

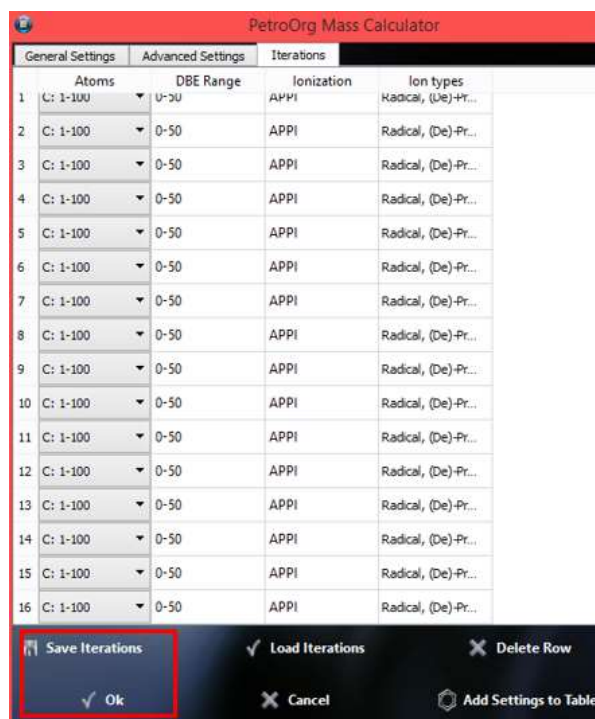
a. N: 0-1	b. N: 0	c. N: 0	d. N: 2	e. N: 0	f. N: 0	g. N: 2-4
O: 0-1	O: 0-2	O: 0	O: 0	O: 2-4	O: 0	O: 0
S: 0-1	S: 0	S: 2	S: 0	S: 0	S: 2-4	S: 0

h. N: 0	i. N: 0	j. N: 5	k. N: 0	l. N: 1-2	m. N: 1-2	n. N: 3
O: 5	O: 0	O: 0	O: 1-5	O: 1-5	O: 0	O: 3
S: 0	S: 5	S: 0	S: 1-2	S: 0	S: 1-2	S: 3

Al seguir los pasos (a-n) se construye la tabla de iteración y se asignan las fórmulas moleculares para los diferentes compuestos presentes en la muestra, con el % de error total más bajo posible. Cabe aclarar que el orden de asignaciones se da según el posible porcentaje de error de cada especie, por lo cual, es primordial iniciar con las familias que contienen O, luego S y finalizar con N. Las moléculas de fórmula NS_x y NOS_x son usualmente problemáticas, de modo que asignar dichas clases al final (paso m y n respectivamente) disminuye las posibilidades de error.

Después de lo anterior, se abre la pestaña *iterations* del *PetroOrg Mass Calculator* y se guardan los datos seleccionando la opción *Save Iterations*, de esta forma el programa genera un libro en Excel con todos los datos tratados.

Figura 28. Pasos para guardar la tabla de iteraciones.



Fuente: Autor

En la figura 29 se observa que las especies asignadas cumplen el modelo de Boduszynski, pues las clases de oxígeno así como N_1O_x siguen un orden ascendente, es decir, de O_1 a O_5 (recuadro rojo), y de N_1O_1 a N_1O_3 (recuadro turquesa). Además, el porcentaje de error total es de 0,0862 (círculo rojo) con el 97,43 % de las fórmulas moleculares asignadas. Las señales *No Hit* son el 1,03% y los picos aislados, es decir que no pertenecen a series homólogas, corresponden al 1,54% (recuadro naranja). Los datos son filtrados para descartar series homólogas que contengan menos de 5 picos. Los picos que no cursen una serie homóloga (compuestos con el mismo DBE pero con un número de carbono variable) de al menos cinco miembros son excluidas (*Isolated*), al igual que las clases con un porcentaje de abundancia relativa (ra%) por debajo del 0,15% en el análisis.

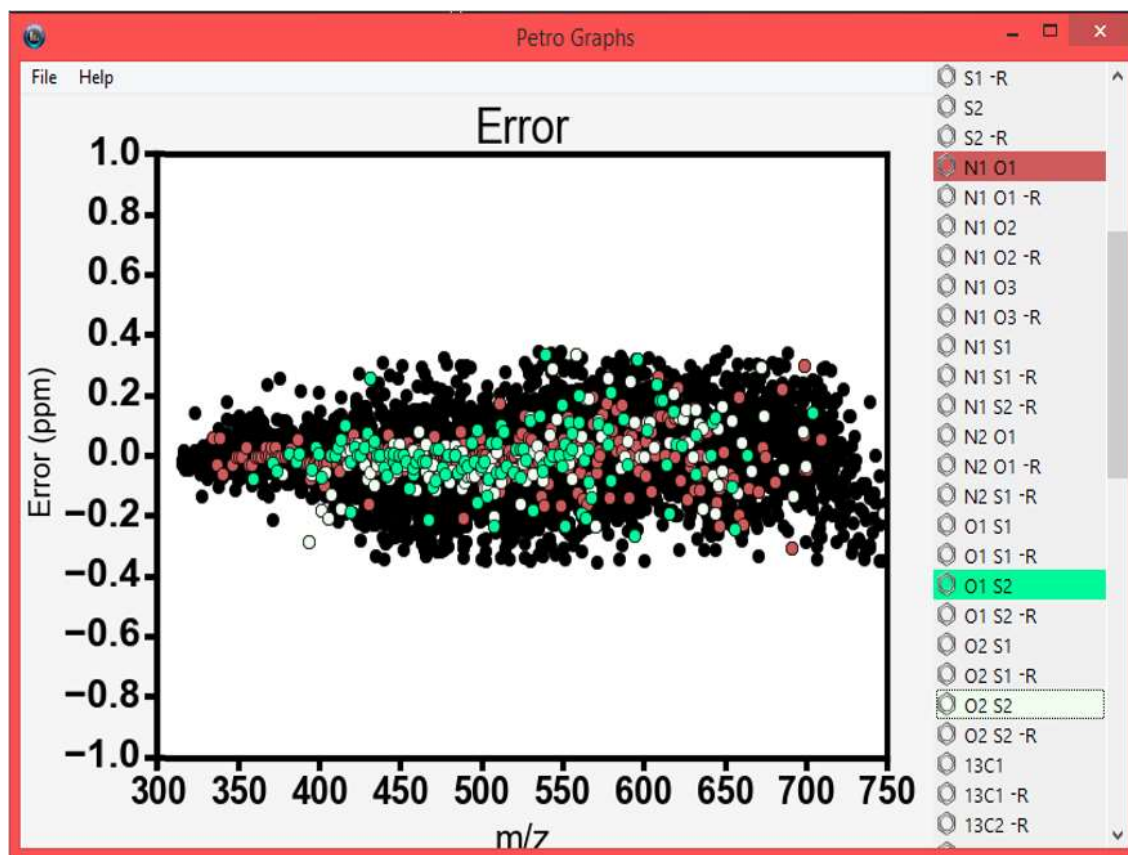
Figura 29. Fórmulas moleculares asignadas mediante el programa PetroOrg.

PosAPPI_SouthAmericanMedium-Asphlatenes-WholeSample : Class/Index	MW/m/z	Recal. m/z	%RA/Theor. m/z	RMS/Error(ppm)	KMD	Rel. Ab
Total	465.50498		100.0%	0.0862		
Isolated	601.73654		1.54%			
No Hit	475.93686		1.03%			
HC	466.12657		4.06%	0.07		
HC-R	459.28905		7.98%	0.06		
N1	467.1155		2.85%	0.07		
N1 -R	459.98175		5.69%	0.07		
N2	468.52907		0.35%	0.06		
N2 -R	468.84539		0.73%	0.07		
O1	456.40396		4.08%	0.06		
O1 -R	458.97655		6.19%	0.07		
O2	433.62141		2.66%	0.08		
O2 -R	449.22017		2.83%	0.08		
O3	421.87088		1.62%	0.06		
O3 -R	434.2423		1.18%	0.07		
O4	418.40578		1.23%	0.06		
O4 -R	422.28268		0.51%	0.06		
O5	447.05557		0.18%	0.09		
O5 -R	429.72144		0.08%	0.11		
S1	474.84539		2.64%	0.07		
S1 -R	465.86542		5.86%	0.08		
S2	476.69145		0.83%	0.07		
S2 -R	467.41876		2.06%	0.08		
S3 -R	472.85583		0.25%	0.05		
N1 O1	474.76691		2.1%	0.07		
N1 O1 -R	469.2562		3.24%	0.08		
N1 O2	463.67187		0.57%	0.07		
N1 O2 -R	464.06934		0.83%	0.07		
N1 O3	463.56786		0.19%	0.07		
N1 O3 -R	454.59938		0.18%	0.05		
N1 S1	479.81049		1.17%	0.13		

Fuente: Autor

En la figura 30 se presenta la distribución de error del tratamiento de datos, en el cual se puede ver la tendencia lineal de error de las asignaciones realizadas.

Figura 30. Distribución de error de las asignaciones moleculares.



Fuente: Autor

Como se puede apreciar en la figura 30, la distribución de error de la muestra tratada sugiere alta calidad del proceso de asignación, ya que los *assignments* presentan una tendencia lineal, con un error entre 0.4 y -0.4 ppm.

4.3 ANÁLISIS DE DATOS

En este proyecto se analiza la composición molecular de 3 muestras de petróleo: Crudo Colombiano, Bitumen Canadiense y Depósito de Wyoming. Dichos asfaltenos se han escogido según su proporción de modelos estructurales, la cual ha sido ampliamente reportada. De acuerdo a los estudios de Otto Strausz,²³⁶ y Murray Gray,²³⁷ los asfaltenos del Bitumen Canadiense están enriquecidos mayoritariamente con estructuras tipo archipiélago.²³⁸ Mientras que el crudo proveniente del Estado de Wyoming (según la literatura) contiene abundantes especies isla.²³⁹ Por otra parte, el petróleo Colombiano se seleccionó teniendo en cuenta los estudios realizados por Chacón-Patiño et al.,²⁴⁰ quienes sugieren la existencia de proporciones similares de ambos modelos estructurales (isla y archipiélago) en la muestra asfáltica de dicho combustible fósil.

Es importante resaltar que el objetivo de la investigación es identificar cuál de las estructuras asfálticas (isla o archipiélago) contribuye en mayor proporción a la estabilidad de las emulsiones petróleo/agua. Por consiguiente, se analizarán principalmente compuestos heteroatómicos presentes en las muestras de petróleo. Pues, de acuerdo a reportes como los de Ballard et al.,²⁴¹ y Czarnecki et al.,²⁴² el material interfacialmente activo se encuentra altamente enriquecido con especies

²³⁶ STRAUZ, O. P., et al. *Energy Fuels* 2006, 20, 2013-2021.

²³⁷ GRAY, M. R., et al. *Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes*. *Energy Fuels* 2011, 25, 3125-3134.

²³⁸ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry*. En: *Energy Fuels*. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

²³⁹ Ibid.

²⁴⁰ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. *Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs*. En: *Energy Fuels*. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518.

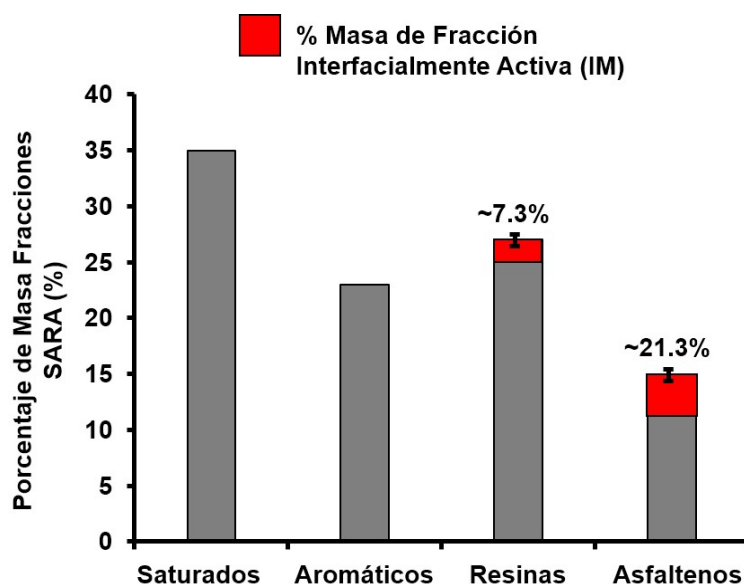
²⁴¹ Dewi a. Ballard, et al. *Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry*. En: *Energy Fuels*.

²⁴² CZARNECKI, J. *Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2*. *Energy Fuels* 2009, 23 (3), 1253-1257.

que particularmente presentan un gran contenido de oxígeno, como las familias de compuestos O_xS_y y N_xO_y . Además, dichos estudios sugieren que estas moléculas son las principales estabilizadoras y promotoras de las emulsiones petróleo/agua.

4.3.1 Caracterización Molecular del Crudo Colombiano. Inicialmente, se decidió determinar la gravimetría tanto de las fracciones SARA como del material interfacialmente activo del crudo Colombiano, reconocido por presentar proporciones similares de ambos modelos estructurales (isla y archipiélago). Las fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) se obtuvieron mediante la norma D2007 y D6560-12 ASTM.²⁴³ Luego, cada fracción fue sometida a extracción de IM por medio del método “silica húmeda”.²⁴⁴

Figura 31. Porcentaje de masa del IM extraído de las fracciones SARA del crudo Colombiano.



Fuente: Autor

²⁴³ ASTM D287 12b. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products. 5th ed. West Conshohocken: PA, 2012. p. 1-5.

²⁴⁴ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method To Isolate Interfacial Material. En: Energy & Fuels. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

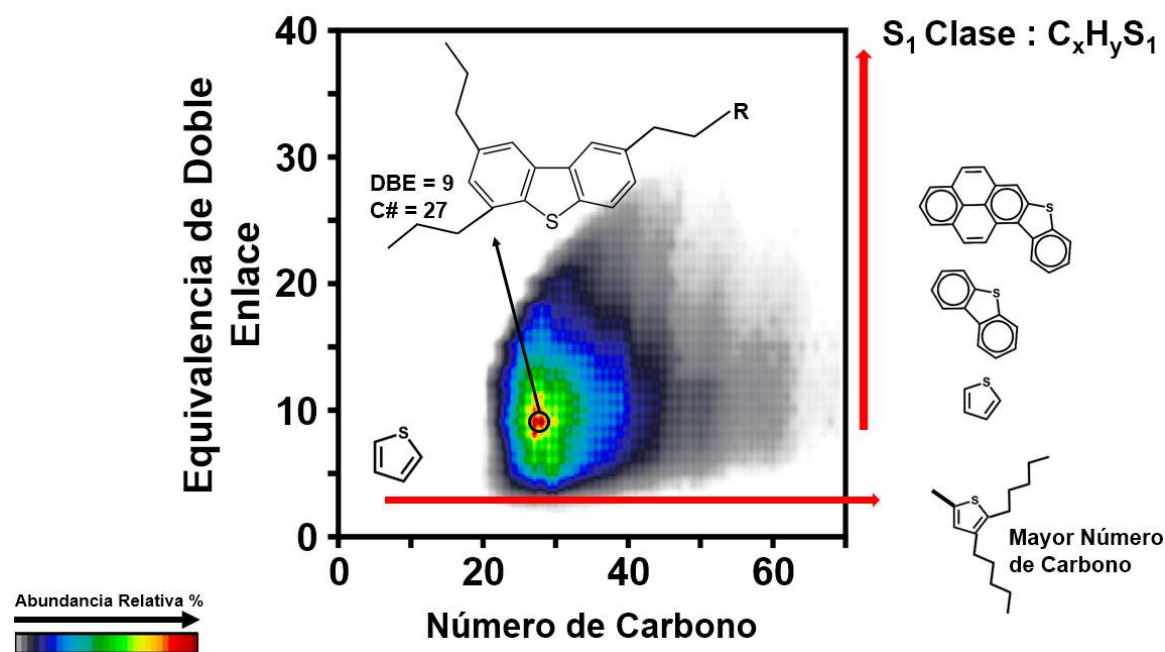
En la figura 31 se presentan los resultados gravimétricos de las fracciones SARA y el correspondiente % de masa del IM (rojo). En la gráfica de barras se observa el porcentaje de masa del crudo Colombiano repartido de la siguiente forma: 35,0% de saturados, 24,0% aromáticos, 26,5% resinas y 15,0% asfaltenos. Es importante destacar que solo las fracciones de resinas y asfaltenos presentan material interfacial (IM) entre los compuestos SARA del crudo Colombiano. Los resultados sugieren que los asfaltenos contienen mayor cantidad de IM en comparación a las resinas, ya que presentan un 21.3% vs un 7.3%, respectivamente.

- **Espacio Composicional de Resinas, Asfaltenos y su respectivo IM.** Las muestras de resinas y asfaltenos completos junto con su IM se caracterizaron utilizando APPI (+) FT-ICR MS. La colección, así como calibración de datos se realizó por medio del Software PREDATOR, y las asignaciones de las fórmulas, visualización de los datos junto con las gráficas de isoabundancia se obtuvieron mediante el Software PetroOrg. Después de asignar la fórmula molecular a cada una de las señales presente en el espectro de masas, los compuestos se agruparon según su clase heteroatómica. Por ejemplo, las especies que contienen carbono, hidrógeno y un átomo de azufre pertenecen a la clase S_1 . Del mismo modo, una molécula con carbono, hidrógeno, un átomo de azufre y un átomo de oxígeno pertenece a la clase O_1S_1 .

Toda la información molecular, derivada de un único espectro de masas, de cada una de las muestras está representada en gráficas de isoabundancia a color codificadas según la equivalencia de doble enlace o DBE en el eje y (número de anillos + dobles enlaces en una molécula) versus el número de carbono (eje x). El DBE se calcula según la ecuación, $DBE = c - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} + 1$, donde C, H, y N corresponden al número de carbono, hidrógeno y nitrógeno en la fórmula molecular. Por tanto, un DBE más alto denota mayor insaturación en la muestra. A un valor

constante de DBE, el incremento de número de carbono significa mayor contenido de CH₂, y por ende un aumento en el grado de sustituciones alquilo (figura 32).

Figura 32. Gráfico de isoabundancia, DBE frente al número de carbono para la clase S₁.



Fuente: Tomado y Modificado de “*Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS) for Characterization of Oxygenated Fossil Fuels in the Environment*”, figura 1.1.²⁴⁵

Las gráficas de DBE vs número de carbono tienen un contorno de isoabundancia para indicar las abundancias relativas de cada pico dentro de una clase; los píxeles en rojo representan los compuestos de mayor abundancia, mientras que los píxeles en gris representan compuestos de baja abundancia. Por ejemplo, los picos "rojos" en la figura 32 representan un compuesto con DBE = 9 y 27 carbonos. Esto, podría

²⁴⁵ Sydney Faye Niles. *Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS) for Characterization of Oxygenated Fossil Fuels in the Environment*. Florida State University, 2020.

corresponder a un núcleo de dibenzotiofeno con cadenas alquilo, como se enseña en la gráfica.

- **Especies O_1S_1 y O_2S_2 .** Para propósitos del proyecto, se han escogido las especies heteroatómicas que dominan el IM en el crudo, reportadas previamente por Ballard y Czarnecki et al.^{246,247} Para una clase de heteroátomos dada, un gráfico de isoabundancia de DBE vs número de carbono proporciona una huella digital que combina el tamaño molecular (número de carbonos) y aromaticidad (DBE); la cual, es de gran utilidad al predecir diferentes comportamientos, como la tendencia de formación de emulsiones y su estabilidad.²⁴⁸ De esta forma, se ha comprobado que las muestras heteroatómicas con más bajo DBE, así como cadenas alquílicas más largas producen emulsiones más estables.²⁴⁹

La figura 33 muestra las gráficas de isoabundancia (DBE vs número de carbono) para las clases O_1S_1 y O_2S_2 , de resinas, así como de asfaltenos completos junto su respectivo IM (crudo Colombiano).

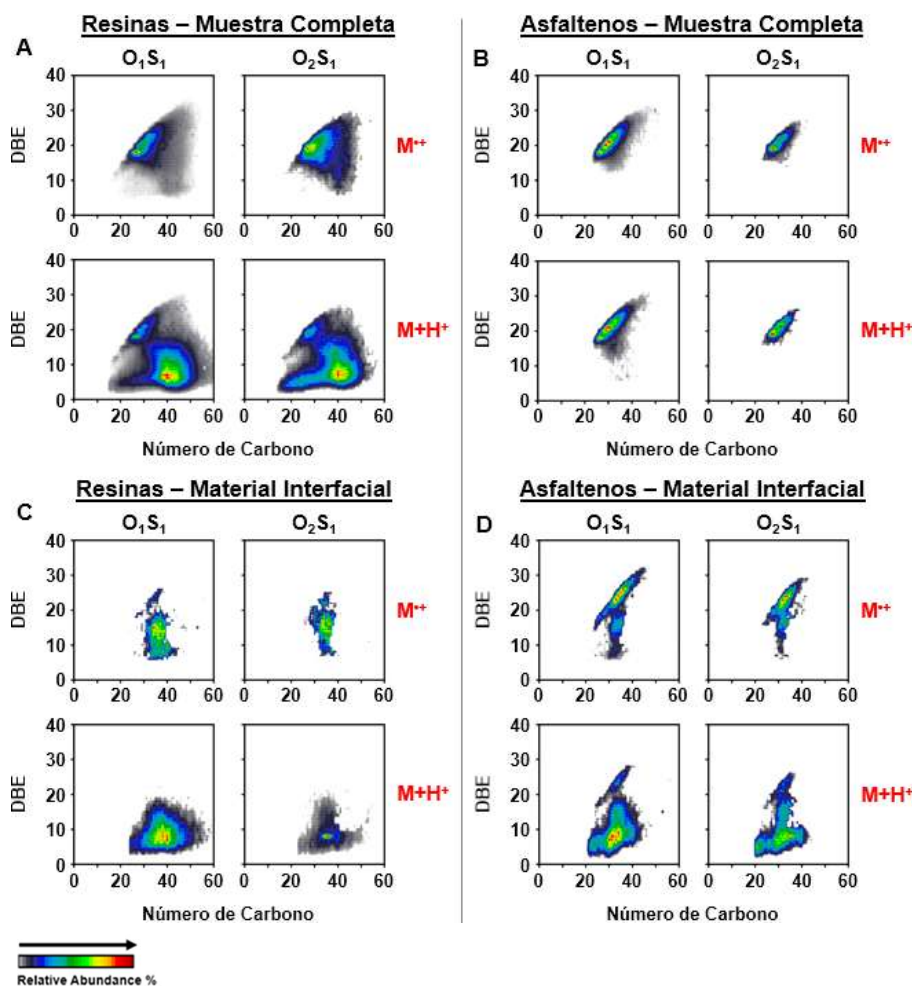
²⁴⁶ Dewi a. Ballard, et al. Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy Fuels.

²⁴⁷ CZARNECKI, J. Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2. Energy Fuels 2009, 23 (3), 1253-1257.

²⁴⁸ STANFORD, L. A., et al. Compositional Characterization of Bitumen/Water Emulsion Films by Negative- and Positive- Ion Electrospray Ionization and Field Desorption/Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. Energy Fuels 2007, 21 (2), 963-972.

²⁴⁹ CLINGENPEEL, Amy Caitlin. Characterization of Interfacial Material Isolated from Petroleum Crude Oils by FT-ICR MS. Tallahassee, Fla: College, 2015.

Figura 33. Cationes radicales ($M^{+\bullet}$) y protonados ($[M + H]^+$) para las clases O_1S_1 y O_2S_2 , de las resinas y asfaltenos completos junto a su respectivo IM.



Fuente: Autor.

En el panel A y B (figura 33) se muestra la composición molecular de las resinas y los asfaltenos completos mediante gráficas de isoabundancia de DBE vs N° de Carbono (C). Dichas gráficas (A y B) enseñan el espacio composicional a altos DBE: 10-30 que ocupan los cationes radicales de resinas y asfaltenos completos. Se debe resaltar que el espacio composicional que llenan los asfaltenos completos (B) es menor o de un rango más reducido, referente al panel A.

Los cationes protonados de los asfaltenos (B) demuestran un comportamiento muy similar al de los radicales. A diferencia de las resinas (A), que presentan una composición “bimodal” en los cationes protonados, inexistente en los cationes radicales. En dicho espacio bimodal, hay compuestos que se ubican en sitios con altos DBE, mientras otros se desplazan hacia valores más bajos de DBE y números de carbono mucho mayores.

En contraste, la fracción interfacial (C y D) muestra un comportamiento interesante. En las resinas (C), por ejemplo, tanto para radicales como para protonados, las especies interfaciales muestran conductas de DBE y N° de carbono típicos de moléculas alifáticas, no aromáticas. En cambio, en el IM de los asfaltenos (D), los cationes radicales conservan compuestos muy aromáticos, mientras que los cationes protonados se enriquecen en alifáticos.

Según la literatura, se cree que los asfaltenos son especies muy aromáticas con altos valores de DBE y bajo N° de carbono.²⁵⁰ Estas condiciones, los sitúan en un espacio composicional bastante reducido, que no coincide con las especies observadas en el catión protonado del IM asfalténico (D). Dicho fenómeno especialmente ocurre cuando una sustancia se ioniza como catión protonado, pues presenta una alta basicidad en fase gaseosa; lo cual, ha sido correlacionado con la capacidad de establecer puentes de hidrógeno en solución.²⁵¹ De modo, que estas especies de asfaltenos “atípicas” tienen funcionalidades químicas que permiten puentes de hidrógeno.²⁵² En consecuencia, son asfaltenos porque presentan

²⁵⁰ MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y. y MARSHALL, A. G. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*: 2007.

²⁵¹ MCKENNA, A. M., et al. Heavy Petroleum Composition. 1. Exhaustive Compositional Analysis of Athabasca Bitumen HVGGO Distillates by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Definitive Test of the Boduszynski Model. *Energy Fuels* 2010, 24 (5), 2929-2938.

²⁵² CHACÓN-PATIÑO, Martha L., et al. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. *En: Energy Fuels*. Mar 19, vol. 34, no. 3, p. 3013-3030

moléculas polares responsables de promover la agregación, así como dictar su comportamiento asfáltico, y no porque sean compuestos aromáticos.

Al comparar las gráficas A y B (resinas y asfaltenos completos) se observa que las resinas (A) presentan un rango más amplio de especies O_1S_1 y O_2S_2 . Además, dichas familias de compuestos enseñan una disminución de DBE (panel A), y un número de carbono que se desplaza hacia valores cada vez mayores, después de la ionización. En cambio, los asfaltenos (B) mantienen sus valores de DBE junto con el número de carbono, incluso después del proceso de ionización.

Después de ser ionizadas las especies IM de los asfaltenos (D), estas se desplazan hacia un espacio composicional con DBE más bajo al igual que el IM de las resinas (C). A pesar de que, inicialmente ocupaban valores de DBE más altos (D) en comparación a la muestra de resinas IM (C). Lo anterior es curioso, ya que sugiere pocas diferencias estructurales entre el IM de las resinas y los asfaltenos, especialmente en las especies protonadas.

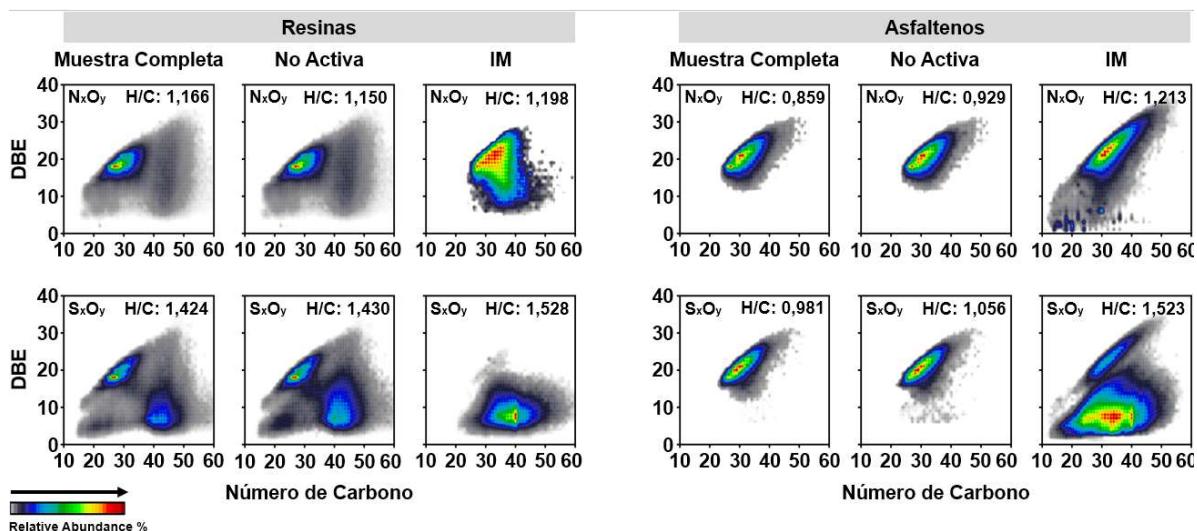
- **Especies N_xO_y y S_xO_y .** En primer lugar, se presenta el espacio composicional de todas las especies heteroatómicas agrupadas N_xO_y y S_xO_y , presentes en las fracciones completas, no activas interfacialmente e IM, de resinas y asfaltenos del crudo Colombiano. Es preciso tener en cuenta, que los datos se sortearon según la familia de heteroátomos, es decir, N_xO_y consiste en la agrupación de todas las clases N_1O_1 , N_1O_2 , N_1O_3 , N_2O_1 , N_2O_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , etc.

Para comenzar, en la figura 34 se observa que tanto las muestras completas como no activas, de resinas y asfaltenos, ocupan prácticamente el mismo espacio composicional. Mientras que todas las muestras de IM presentan un comportamiento distinto. Con esto, se puede asegurar que la composición

molecular del material interfacial es diferente de la fracción completa y no activa, sin olvidar que estas dos últimas la contienen (IM).

La fracción IM, tanto de resinas como asfaltenos (figura 34), de las especies N_xO_y revela una abundancia relativa que tiende hacia valores de DBE altos: 20-30 y N° de C: 30-40. A diferencia, de la muestra IM (resinas y asfaltenos) de las familias S_xO_y , las cuales se inclinan hacia DBE más bajos: 0-20 y N° de C mayores: 30-50. Al comparar dichos valores de DBE, se puede afirmar que los grupos heteroatómicos N_xO_y de ambas fracciones (resinas y asfaltenos) son más aromáticos, mientras que sus familias de compuestos S_xO_y presentan cadenas alquílicas más largas.

Figura 34. DBE vs N° de carbono para especies N_xO_y y S_xO_y de muestras completas, no activas e IM de resinas y asfaltenos de un crudo Colombiano.



Fuente: Autor

Algunos estudios como los publicados por McKenna et al.,²⁵³ indican que durante un proceso de ionización APPI las muestras que presentan bajo DBE y están enriquecidas con abundantes especies de oxígeno son más propensas a reacciones de transferencia de protones. Dichas reacciones secundarias se dan en fase gaseosa con especies reactivas originadas de la fotoionización del dopante Tolueno; lo cual resulta en compuestos ionizados con altas afinidades protónicas (catión protonado). Por el contrario, las muestras altamente aromáticas y deficientes en átomos de oxígeno tienden a ionizarse como cationes radicales, lo que deriva en relaciones H/C más bajas.²⁵⁴ Por consiguiente, se encontraron relaciones H/C mayores para la fracción IM de resinas y asfaltenos, producto de su alto contenido de oxígeno (figura 34). Aquí, es importante señalar que las especies N_xO_y tienden a estar como pirrol o piridina en los asfaltenos. Por tanto, es posible correlacionar dichas especies aromáticas con un mayor valor de H/C, y la tendencia a DBE altos que presenta el IM, lo cual también está asociado a compuestos con grandes núcleos poliaromáticos (típicos compuestos asfalténicos descritos por Mullins et al.).²⁵⁵

El IM de las especies O_xS_y también enseña relaciones H/C mayores a las fracciones de resinas y asfaltenos. Sin embargo, a diferencia de las familias que contienen nitrógeno, estos compuestos presentan bajo DBE. Por lo cual, esta fracción no sólo tiene menor DBE que las muestras de resinas y asfaltenos, también, está relacionada con estructuras asfalténicas menos aromáticas. Siendo así, su agregación debe estar correlacionada con un alto contenido de funcionalidades químicas “polares”, es decir, con la capacidad de establecer, por ejemplo, puentes

²⁵³ MCKENNA, A. M.; MARSHALL, A. G. y RODGERS, R. P. Heavy Petroleum Composition. 4. Asphaltene Compositional Space. *Energy Fuels* 2013, 27, 1257-1267.

²⁵⁴ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Advances in Asphaltene Petroeomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. En: *Energy Fuels*. Mar 19, vol. 34, no. 3, p. 3013-3030

²⁵⁵ MULLINS, O. C., et al. *Energy Fuels*, 2012, 26, 3986-4003.

de hidrógeno. En este caso, se espera la organización de átomos de oxígeno y azufre en funcionalidades, como los sulfóxidos; dichas especies presentan una ligera basicidad que les permite manifestar afinidades protónicas altas y por ende ionizar como cationes protonados. De esta forma, se puede asegurar que la composición molecular del IM, proveniente tanto de las resinas como de los asfaltenos C₇ (heptano insoluble y soluble en tolueno), está enriquecida con compuestos atípicos que presentan bajos valores de DBE. Por otra parte, el IM asfalténico tiene propiedades de solubilidad consistentes con asfaltenos (insoluble en heptano, soluble en tolueno) que resultan de fuertes interacciones intermoleculares derivadas del contenido de múltiples funcionalidades “polares”.

En esa perspectiva, como el material interfacial activo presente en asfaltenos es considerablemente mayor (21.3%) que el encontrado en las resinas (7.3%), se optó por analizar preferentemente la fracción asfalténica de las tres muestras de petróleo seleccionadas para este proyecto: Crudo Colombiano, Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense. Se debe aclarar que en los análisis hechos a los asfaltenos del Depósito de Wyoming y el Bitumen Canadiense se omite la fracción “No Activa”, pues, como se ha visto hasta ahora, dicha muestra no presenta diferencias composicionales significativas frente a la “Muestra Completa”.

A este punto, es apropiado resumir algunos de los apartados más significativos que se mencionan hasta ahora en la investigación, con el fin de promover una lectura clara y fluida.

- a.** Los asfaltenos son la fracción del petróleo con mayor cantidad de material interfacial.
- b.** El material interfacial asfalténico enseña abundantes especies con un comportamiento “atípico”, es decir, bajos valores de DBE y un N° de carbono característico de moléculas alifáticas.

- c. Los asfaltenos IM tienen una solubilidad consistente con asfaltenos (soluble en tolueno e insoluble en heptano), así como especies polares con bajo DBE que permiten puentes de hidrógeno (heteroátomos).
- d. Las especies heteroatómicas que promueven la agregación de asfaltenos, y estabilizan las emulsiones petróleo/agua, preferiblemente ionizan como catión protonado.^{256,257}
- e. Las moléculas O_xS_y han sido especialmente relacionadas con estructuras menos aromáticas, las cuales se inclinan a ionizar como catión protonado, a diferencia de las familias N_xO_y que muestran una fuerte tendencia a ionizar como catión radical.

Teniendo en cuenta lo anterior, a partir de este momento se analizan las especies con funcionalidades polares como O_xS_y , las cuales manifiestan afinidades protónicas altas, derivadas de su ligera basicidad. Donde el material asfáltico interfacialmente activo está altamente enriquecido precisamente en funcionalidades carbonilo, así como grupos O_x y O_xS_y .^{258,259}

- **Fracciones de Acetona y Tol/THF/MeOH.** Recientemente se ha introducido un método de separación, conocido como extrografía, que implica la adsorción de asfaltenos en gel de sílice, seguida de una serie de extracciones Soxhlet. Dicho proceso tiene como propósito separar los compuestos según su eficiencia de

²⁵⁶ Dewi a. Ballard, et al. Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy Fuels.

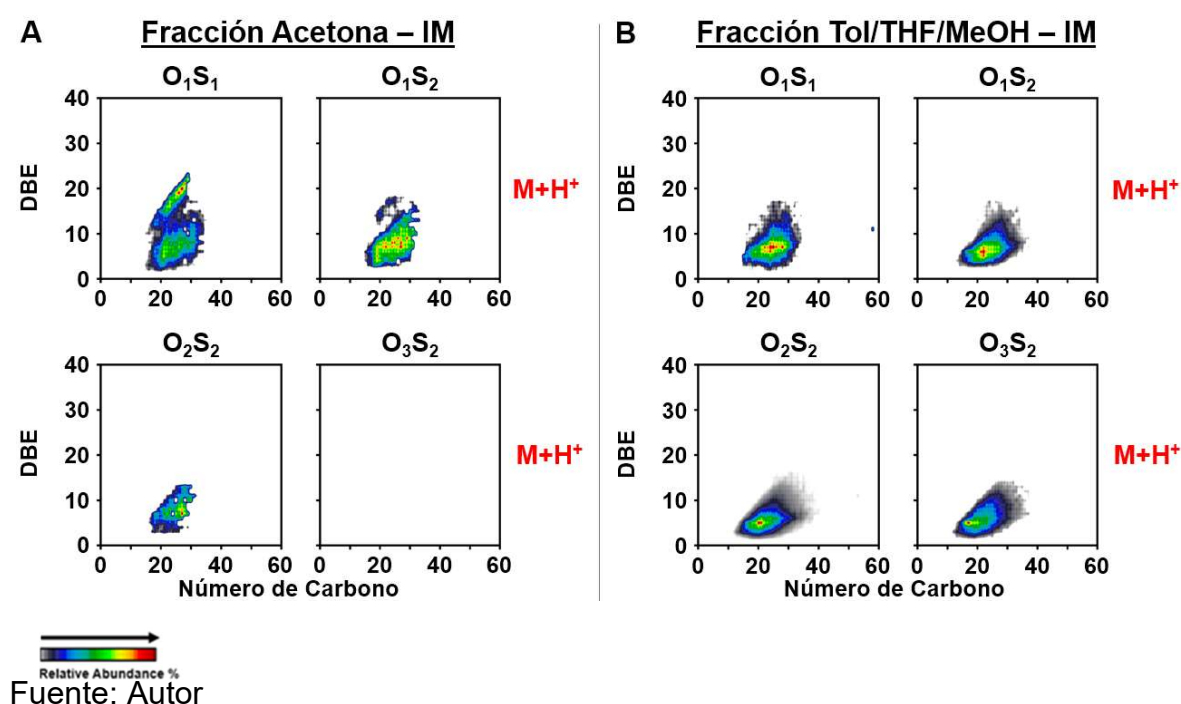
²⁵⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. En: Energy Fuels. Mar 19, vol. 34, no. 3, p. 3013-3030

²⁵⁸ CZARNECKI, J. Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2. Energy Fuels 2009, 23 (3), 1253-1257.

²⁵⁹ Dewi a. Ballard, Op. Cit.

ionización, solubilidad y estructura molecular,²⁶⁰ lo que incide en una identificación más precisa de las muestras asfálticas tipo isla y archipiélago por espectrometría de masas. En la figura 35, se compara el espacio composicional de los cationes protonados de las muestras de IM de Acetona y Tol/THF/MeOH (obtenidos experimentalmente) a medida que incrementa el número de azufres y oxígenos.

Figura 35. Cationes Protonados, para las clases O_1S_1 , O_1S_2 , O_2S_2 , O_3S_2 de las fracciones acetona y Tol/THF/MeOH, de los Asfaltenos Colombianos.



La ilustración 35 se encuentra dividida en 2 paneles. En ambas secciones, A y B, se observan las gráficas de isoabundancia (catión protonado) de las especies O_1S_1 , O_1S_2 (primera fila) y O_2S_2 , O_3S_2 (segunda fila). Sin embargo, el panel A enseña el IM de la fracción Acetona (extraída del Crudo Colombiano), mientras que el B

²⁶⁰ CHACÓN-PATIÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

muestra el espacio composicional del material interfacial extraído mediante Tol/THF/MeOH.

En general (figura 35), se observa que las gráficas de isoabundancia para todas las especies presentan una tendencia hacia bajos DBE: <20 y N° de C: 10-35. Este, es un comportamiento típico de muestras ricas en iones oxígeno con alta afinidad protónica, que están más inclinadas a realizar reacciones de transferencia protónica en fase gaseosa durante el proceso de ionización APPI asistido por dopante.

Estudios recientes han demostrado que las estructuras asfálticas que presentan diferencias en la tendencia de agregación, también difieren en la eficiencia de producción de iones, lo que resulta en una ionización selectiva de asfaltenos mediante APPI.²⁶¹ Con esto en mente, la abundancia relativa de la fracción Tol/THF/MeOH (figura 35, panel B) puede ser asociada a una ionización más eficiente, ya que estos compuestos ionizan preferiblemente como catión protonado. Mientras que las especies extraídas de la fracción acetona (figura 35, panel A) se inclinan a ionizar como catión radical.²⁶²

Si se comparan estos datos con la figura 33 (panel D), se aprecia una marcada diferencia en el comportamiento composicional de los asfaltenos. Lo anterior, sucede porque la representación del IM de asfaltenos completos (figura 33) enseña una conducta un poco más aromática (DBE: >20 con N° de C: 20-45), a diferencia del material interfacial resultante de las fracciones extrográficas que señala nuevamente un espacio composicional atípico para los asfaltenos (alifático).

²⁶¹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy Fuels. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

²⁶² CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

Entonces, se puede inferir que las especies más aromáticas de la muestra IM asfaltenos completos (figura 33), son ahora parte del material interfacial de la fracción Acetona. Puesto que, el panel A (figura 35) es el único que contiene una especie (O_1S_1) con DBE >20, que además, presenta un comportamiento bimodal indicativo de compuestos aromáticos y alifáticos. Al realizar una comparación del espacio composicional de todas las clases de la figura 35, se puede insinuar que el material interfacial ocupa preferiblemente DBE característicos de compuestos con abundantes sustituciones alquilo.

4.3.2 Caracterización Molecular de Asfaltenos del Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense. Las muestras de asfaltenos de diferente origen geológico producen proporciones variadas de coque y productos destilables, ya que su relación de modelos estructurales isla/archipiélago difiere. En ese orden de ideas, es importante resaltar que los compuestos isla generan mayoritariamente coque, así como gas y algunos alcanos de mayor número de carbono (nafta), a diferencia de las especies archipiélago, que producen preferiblemente productos aromáticos destilables de 1-5 anillos, según el modelo continuo de Boduszynski²⁶³ e informes posteriores de Schuler et al.,²⁶⁴ mediante microscopía de fuerza atómica.

- **Análisis Gravimétrico del IM en Asfaltenos Completos, así como en Fracciones de Acetona y Tol/THF/MeOH.** Los asfaltenos del Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense se obtuvieron mediante la norma D6560-12 ASTM.

²⁶⁵ Luego, se sometieron a una limpieza profunda,²⁶⁶ seguida de una separación

²⁶³ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleum. 2. Molecular Characterization. Energy Fuels 1988, 2 (5), 2-11.

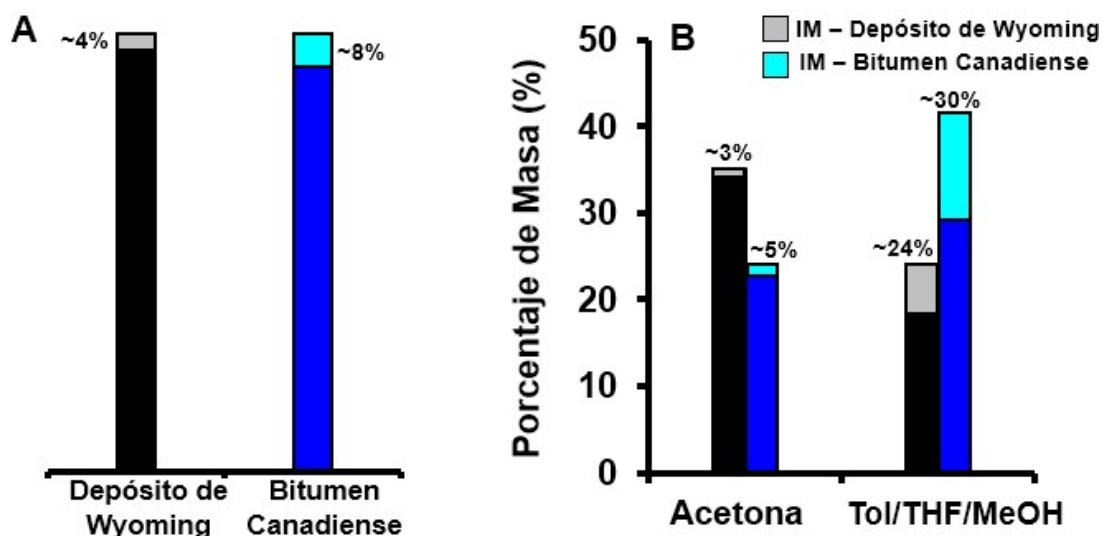
²⁶⁴ SCHULER, Bruno, et al. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. En: Journal of the American Chemical Society. vol. 137, no. 31, p. 9870-9876

²⁶⁵ ASTM D287 12b. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products. 5th ed. West Conshohocken: PA, 2012. p. 1-5.

²⁶⁶ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jun 16, vol. 30, no. 6, p. 4550-4561

extrográfica²⁶⁷ (sección experimental 3.2.1) que facilitó el acceso a la composición molecular de las muestras. Finalmente, se separó el material interfacial activo de cada una de las fracciones mediante el método silica húmeda.²⁶⁸ A continuación, en la figura 36 se presenta el análisis gravimétrico del IM, presente tanto en Asfaltenos Completos como en las fracciones de Acetona y Tol/THF/MeOH.

Figura 36. Porcentaje de masa IM en A. muestras enteras y B. fracciones de acetona y Tol/THF/MeOH de asfaltenos C7, para el Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense.



Fuente: Autor

La ilustración 36 se divide en 2 secciones, A y B. El panel A describe el porcentaje de material interfacial encontrado en la muestra de asfaltenos completos del Depósito de Wyoming (DW) y Bitumen canadiense (BC) en términos porcentaje de

²⁶⁷ CHACÓN-PATIÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

²⁶⁸ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method To Isolate Interfacial Material. En: Energy Fuels. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

masa. Mientras que la sección B enseña la cantidad de IM encontrado en las subfracciones asfálticas de Acetona, así como Tol/THF/MeOH, pertenecientes a Wyoming y Canadá. En la gráfica A se observa la cantidad de IM extraído en las muestras completas del DW: 4% y el BC: 8%. Si se comparan ambos porcentajes, se distingue que el Bitumen contiene un 4% de IM adicional frente a la muestra de Wyoming.

En el panel B se observa que la fracción de acetona del DW (barra negra) enseña una mayor cantidad de masa que su contraparte BC. Del mismo modo, el porcentaje de masa de la fracción Tol/THF/MeOH es más alto en el BC (barra azul). Lo anterior, se relaciona con los reportes de Chacón-Patiño et al.,²⁶⁹ dónde se revela que los asfaltenos del BC están enriquecidos de modelos estructurales que consisten en múltiples núcleos aromáticos (archipiélago), mientras que el DW contiene abundantes especies con especies insulares.

En segundo lugar, se observa que la cantidad de IM en los asfaltenos extraídos con Acetona corresponde a un 3% para el Depósito de Wyoming vs un 5% del Bitumen Canadiense (sección B). En la fracción de Tol/THF/MeOH, los hidrocarburos del DW contienen un 24% de material interfacial, mientras que los asfaltenos del BC revelan nuevamente una mayor cantidad de IM con un 30% de porcentaje masa. Con ello, se confirma que el % de IM es más abundante en los asfaltenos del Bitumen Canadiense y especialmente en la fracción de Tol/THF/MeOH.

²⁶⁹ CHACÓN-PATIÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy Fuels. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

De acuerdo a los estudios hechos por Chacón-Patiño et al.,²⁷⁰ el método extrográfico permite separar las especies asfálticas en función de su eficiencia de ionización, polaridad, tendencia de agregación y estructura. En consecuencia, la fracción de asfaltenos extraída con acetona presenta abundantes estructuras con un solo núcleo aromático (isla), mientras que la muestra obtenida de Tol/THF/MeOH contiene gran cantidad de especies tipo archipiélago; lo cual, coincide con la composición molecular de las muestras asfálticas del Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense.

- **Análisis del Espacio composicional vs Fragmentación del ion precursor de la Muestra Completa y las Fracciones extrográficas asfálticas del Depósito de Wyoming y el Bitumen Canadiense.** A medida que avanza la petroleómica, el comportamiento del crudo es cada vez más claro. El resultado de estudios, como los de Boduszynski,²⁷¹ afirman que ya sea como sólido-líquido o líquido-líquido los asfaltenos están directamente influenciados por la química y estructura molecular que los conforma. Con esto en mente, investigadores han encontrado que el fraccionamiento de asfaltenos en grupos más pequeños proporciona mayor claridad sobre sus propiedades fisicoquímicas.²⁷² Sin embargo, separar mezclas complejas gradualmente, sólo ha sido posible al utilizar disolventes con diferente rango de polaridad que permitan precipitar/extraer de forma progresiva las fracciones asfálticas, como lo hace el método extrográfico.

²⁷⁰ CHACÓN-PATIÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroeomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

²⁷¹ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleum. 2. Molecular Characterization. Energy Fuels 1988, 2 (5), 2-11.

²⁷² CHO, Y., et al. Energy Fuels 2012, 26, 2558-2565.

En ese orden de ideas, después de obtener los asfaltenos limpios del Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense,^{273,274} estos se someten al fraccionamiento extrográfico.²⁷⁵ Posteriormente, se realiza la caracterización de las muestras por APPI FT-ICR MS (9.4 Tesla) mediante IRMPD.

La técnica IRMPD ha revelado que la fracción Acetona produce ~50 veces más, iones monoméricos (no agregados), que resultan de abundantes especies de un solo núcleo.²⁷⁶ Por el contrario, los compuestos de la muestra Tol/THF/MeOH (más difíciles de ionizar) enseñaron abundantes estructuras con múltiples núcleos aromáticos. Por lo tanto, al igual que Ballard et al.,²⁷⁷ se sugiere la existencia de un vínculo entre la agregación de asfaltenos IM y su baja eficiencia de ionización.²⁷⁸ Con el propósito de revelar las propiedades fisicoquímicas determinantes que gobiernan el comportamiento de los asfaltenos, se realiza una caracterización detallada de sus subfracciones. En particular, se compara el espacio composicional vs el comportamiento de fragmentación de los iones precursores (iones de mayor abundancia en la muestra) de m/z 453-457, de las fracciones Completa, Acetona y Tol/THF/MeOH (figura 37 y 38).

²⁷³ ASTM D287 12b. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products. 5th ed. West Conshohocken: PA, 2012. p. 1-5.

²⁷⁴ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy & Fuels. Jun 16, vol. 30, no. 6, p. 4550-4561

²⁷⁵ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy & Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

²⁷⁶ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy & Fuels. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

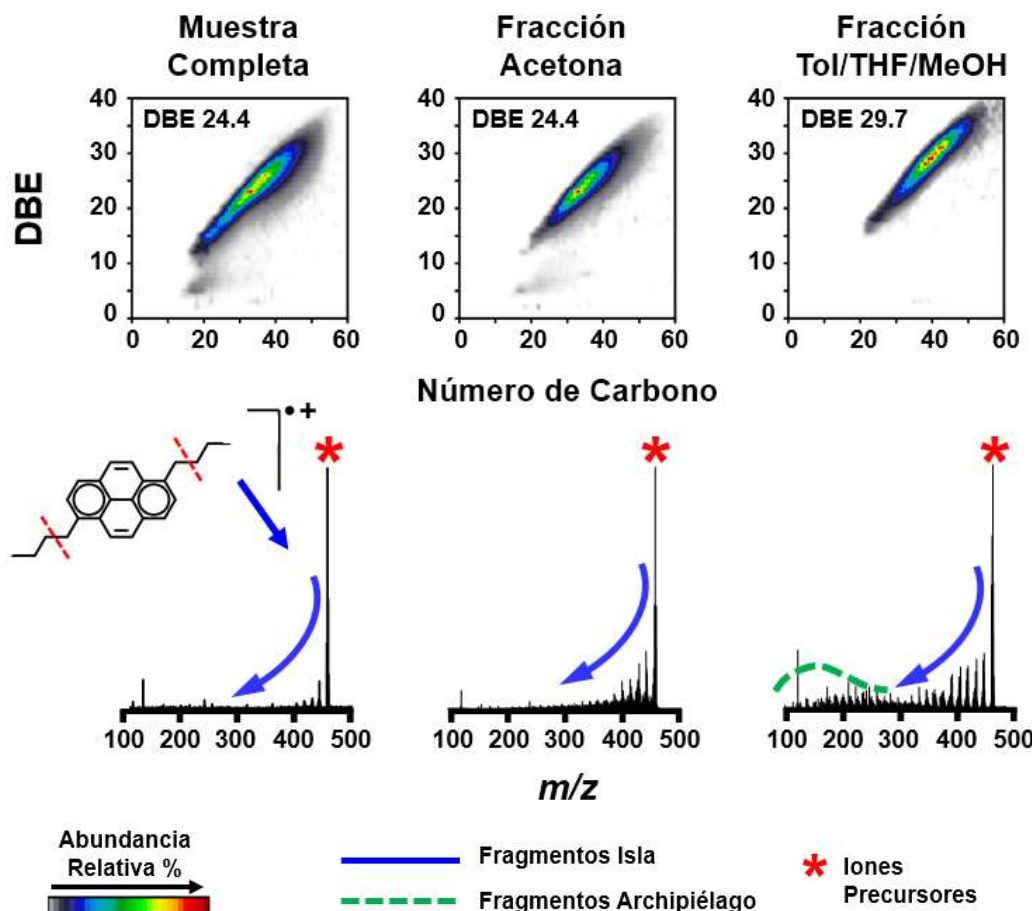
²⁷⁷ Dewi a. Ballard, et al. Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy Fuels.

²⁷⁸ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy Fuels. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

Depósito de Wyoming. Durante las fases de craqueo térmico y pirólisis se generan no solo coque, gas y nafta, resultantes de procesos de desalquilación en los modelos insulares, sino productos aromáticos altamente destilables de 1-5 o más anillos. Estos últimos, se han correlacionado estructuras archipiélago, ya que demuestran un patrón de fragmentación lleno de escisiones de puentes (aril-arilo, alquilo o cicloalquilo) entre núcleos aromáticos. Es importante resaltar que los compuestos de múltiples anillos aromáticos ionizan de forma menos eficiente en comparación a los compuestos isla, lo cual, convierte a las especies tipo archipiélago en estructuras difíciles de observar por espectrometría de masas clásica. En la figura 36 se compara el espacio composicional de los iones precursores vs su patrón de fragmentación, para cada fracción (Muestra Completa, Acetona y Tol/THF/MeOH) del DW obtenidas experimentalmente.

Figura 37. Espacio composicional vs fragmentación del ion precursor, Muestra Completa y fracciones extrográficas de los asfaltenos del Depósito de Wyoming.

Depósito de Wyoming Asfaltenos nC_7



Fuente: Modificado de "Role of Molecular Structure in the Production of Water-Soluble Species by Photo-oxidation of Petroleum".²⁷⁹

En muestras asfálticas enriquecidas con abundantes estructuras isla, las especies insulares ionizan más eficientemente que sus contrapartes archipiélago.

²⁷⁹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Role of Molecular Structure in the Production of Water-Soluble Species by Photo-oxidation of Petroleum. En: Environmental Science & Technology. vol. 54, no. 16, p. 9968-9979

Considerando esto, se puede inferir que el espacio composicional ocupado por la fracción Tol/THF/MeOH (figura 37, parte superior derecha), es el resultado de una presencia dominante de especies isla, junto a una baja cantidad de compuestos archipiélago con funcionalidades aromáticas como tiofenos o furanos. Lo anterior, concuerda con reportes previos,²⁸⁰ donde se enseña que el Depósito de Wyoming (DW) contiene mayoritariamente modelos estructurales isla. Sin embargo, gracias al conjunto de técnicas y métodos analíticos mencionados, también es posible identificar algunas especies con más de un núcleo aromático (archipiélago) en la muestra asfáltica (figura 37, parte inferior derecha).

En las gráficas de isoabundancia se puede observar que tanto la Muestra Completa como de Acetona comparten el mismo valor de DBE promedio: 24.4; a diferencia de la fracción Tol/THF/MeOH con un DBE promedio: 29.7, el cual, sugiere compuestos más aromáticos en la muestra de Tol/THF/MeOH, mientras, su alto número de carbonos indica la existencia de especies con abundantes cadenas alquílicas. En la parte inferior de la figura 37, se muestran los espectros de los iones precursores a m/z 453-457 irradiados durante 50-2000 ms mediante IRMPD (parte inferior de la figura 37), de cada una de las fracciones. Tanto la “Muestra Completa” como la fracción de Acetona enseñan un patrón de decaimiento o desalquilación (línea azul), producto de una pérdida de CH_2 que se refleja en una disminución del número de carbono.

Es importante resaltar que la fragmentación de los iones precursores vs su gráfica de isoabundancia indican estructuras moleculares PAHs de un solo núcleo. Estas especies son usualmente estables, ya que sólo se fragmentan las cadenas alquílicas, mientras se mantiene la integridad del núcleo PAH, inclusive en períodos

²⁸⁰ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy Fuels. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

de irradiación de 4000 ms.²⁸¹ En consecuencia, el patrón de fragmentación de la Muestra Completa revela la predominancia de estructuras isla en los asfaltenos DW, como se ha mencionado anteriormente.²⁸²

Por otro lado, la muestra Tol/THF/MeOH enseña un comportamiento diferente. Dicha fracción inicia con un patrón de fragmentación tipo desalquilación (línea azul), en el cual los iones pierden número de carbono pero no DBE típico de las estructuras islas. Sin embargo, después de m/z 300, se observa una distribución de señales con bajo peso molecular (línea verde), donde los fragmentos muestran un menor número de carbono junto a un menor DBE. Dichas distribuciones moleculares pueden corresponder a pequeños PAHs (como: naftaleno, fenantreno, pireno y dibenzotiofeno), resultado de la escisión de puentes alquil entre núcleos aromáticos, lo cual es consistente con estructuras archipiélago.

En síntesis, aunque las fracciones del Depósito de Wyoming (Muestra Completa, Acetona y Tol/THF/MeOH) enseñan diferente patrón de elución (solubilidad), estas presentan un espacio composicional similar. Esto, se puede correlacionar a la dominancia de especies isla como se observa en los patrones de fragmentación (figura 37), adquiridos experimentalmente.

Bitumen Canadiense. En la figura 38 se presentan las gráficas de isoabundancia vs la fragmentación de los iones precursores de la Muestra Completa, Acetona y Tol/THF/MeOH. Donde se enseña que tanto la Muestra Completa como de Acetona

²⁸¹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy Fuels. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

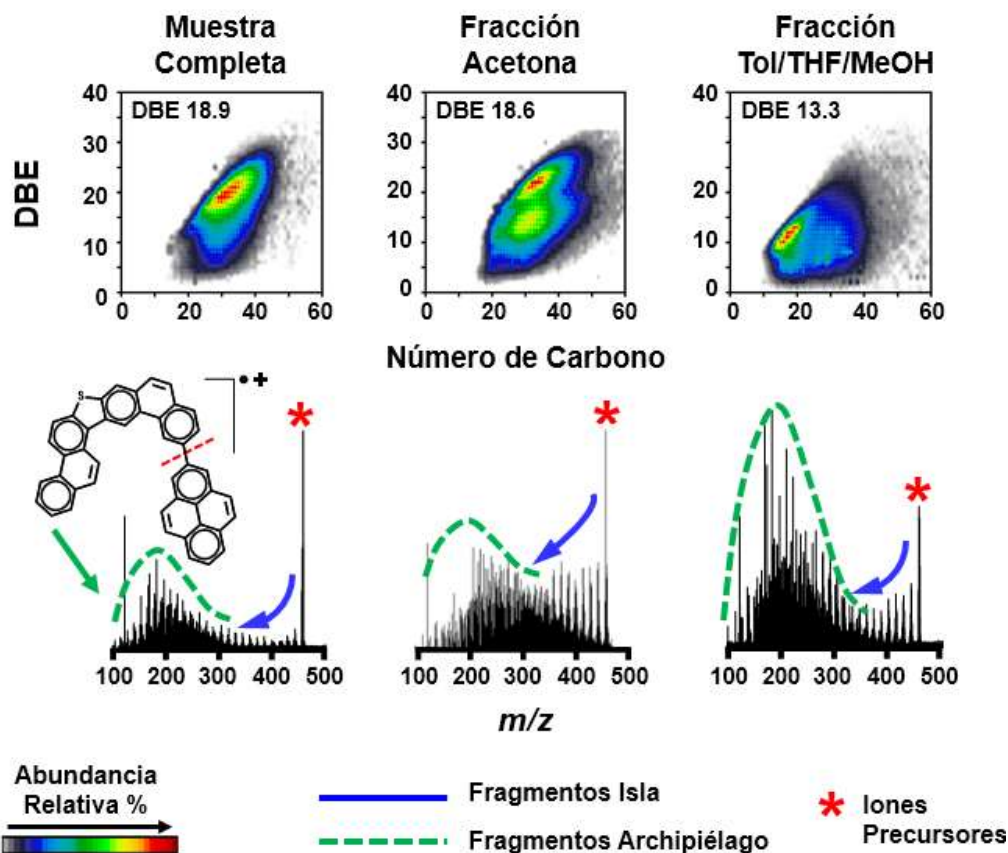
²⁸² CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

ocupan un espacio composicional similar, junto a un valor de DBE promedio de 18.9 y 18.6, respectivamente.

Las figuras 37 y 38, presentan notables diferencias tanto en las gráficas de isoabundancia como en los patrones de fraccionamiento. Esto, claramente se aprecia en el espacio composicional de las fracciones del BC, las cuales revelan una tendencia hacia bajos valores de DBE, así como un alto contenido de cadenas alquílicas con composiciones atípicas. La muestra de Acetona (figura 38) indica cierto comportamiento bimodal que señala la presencia de dos tipos de estructuras moleculares, uno más aromático que otro. Mientras, la fracción de Tol/THF/MeOH revela un espacio composicional a bajos DBE típico de compuestos polares que promueven puentes de hidrógeno, así como la agregación (archipiélago).

Figura 38. Espacio composicional vs fragmentación del ion precursor, Muestra Completa y fracciones extrográficas de los asfaltenos del Bitumen Canadiense.

Bitumen Canadiense Asfaltenos nC_7



Fuente: Modificado de “*Role of Molecular Structure in the Production of Water-Soluble Species by Photo-oxidation of Petroleum*”.²⁸³

Las gráficas de isoabundancia de la figura 38 revelan un espacio composicional característico de especies heteroatómicas polifuncionales de baja aromaticidad. Ello, se demuestra con las gráficas de fragmentación de iones precursores (figura

²⁸³ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Role of Molecular Structure in the Production of Water-Soluble Species by Photo-oxidation of Petroleum. En: Environmental Science & Technology. vol. 54, no. 16, p. 9968-9979

38, parte inferior), las cuales presentan fragmentos tipo isla en distribuciones de m/z 350-400, y enseñan un patrón típico de estructuras archipiélago en masas $m/z < 300$.

De acuerdo a Chacón-Patiño et al.,²⁸⁴ cuando una muestra asfáltica ocupa un espacio composicional a bajo DBE, y presenta un patrón de fragmentación con abundantes e intensas señales situadas en valores de baja relación masa/carga, se puede sugerir que está enriquecida con compuestos heteroatómicos atípicos, como lo enseñan las fracciones del BC y en especial la de Tol/THF/MeOH (figura 38). Estas especies atípicas, ionizan pobremente, participan en múltiples interacciones de enlaces de hidrógeno, lo cual se relaciona a un mayor contenido de moléculas con átomos de oxígeno, como ácidos carboxílicos, grupos funcionales de cetona y sulfóxido.²⁸⁵

- **Espacio Composicional de las Fracciones Asfálticas Acetona y Tol/THF/MeOH, junto su respectivo IM.** Después de obtener los asfaltenos limpios del Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense,^{286,287} estos fueron sometidos a un fraccionamiento extrográfico,²⁸⁸ seguido de una separación del IM

²⁸⁴ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy & Fuels. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

²⁸⁵ ALHASSAN, Ahmad y ANDERSSON, Jan T. Ketones in Fossil Materials—A Mass Spectrometric Analysis of a Crude Oil and a Coal Tar. En: Energy Fuels. vol. 27, no. 10, p. 5770-5778

²⁸⁶ ASTM D287 12b. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products. 5th ed. West Conshohocken: PA, 2012. p. 1-5.

²⁸⁷ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy & Fuels. Jun 16, vol. 30, no. 6, p. 4550-4561

²⁸⁸ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

de cada una de las muestras (Acetona y Tol/THF/MeOH) mediante el método silica húmeda.²⁸⁹

En la figura 39 y 40 se presenta el espacio composicional de las clases O_1S_1 , O_2S_2 , O_2S_2 y O_3S_1 ; para las fracciones Acetona y Tol/THF/MeOH vs su respectivo IM de la muestra asfáltica del Depósito de Wyoming (figura 39) y Bitumen Canadiense (figura 40).

Depósito de Wyoming. Las fracciones extrográficas Acetona y Tol/THF/MeOH del Depósito de Wyoming (figura 39) exhiben una química clásica asfáltica, enriquecida de moléculas PAH, así como altos valores DBE: 20-40 y N° de C: 20-50 (a excepción de la clase O_2S_2 , fracción acetona). En contraste, el material interfacial del DW presenta una composición molecular rica en especies atípicas de bajo DBE y número de carbono (Acetona: DBE <30 y N° de C: 10-30, Tol/THF/MeOH: DBE entre 10-30 y N° de C: 10-40).

De igual modo, al examinar las gráficas de isoabundancia (a excepción de la clase O_2S_2 , fracción acetona), se aprecia una marcada diferencia entre el comportamiento composicional de las fracciones extrográficas (Acetona y Tol/THF/MeOH) y el material interfacial (IM) del DW, lo cual puede ser asociado a la ionización selectiva. En consecuencia, resultan proporciones atómicas (derivadas de la caracterización) que no reflejan necesariamente la masa elemental de la muestra.

Las clases O_2S_2 de Acetona así como O_1S_1 y O_3S_1 de la muestra IM (de ambas fracciones extrográficas), enseñan distribuciones bimodales de especies con DBE entre 0-10 y 15-30, junto con números de carbono: 10-40. A primera vista, lo anterior

²⁸⁹ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method To Isolate Interfacial Material. En: Energy & Fuels. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

sugiere la presencia de especies malténicas remanentes (DBE: 0-10) que se encontraban ocluidas. Sin embargo, dicha hipótesis se puede descartar teniendo en cuenta lo siguiente: primero, se realizó una limpieza profunda mediante trituración de asfaltenos seguida de extracción soxhlet en *n*-heptano por 5 horas (4 repeticiones en total). Esto, con el propósito de extraer los maltenos así como moléculas que ionizan y enmascaran a los compuestos con potencial de ionización más bajo. Segundo, el fraccionamiento extrográfico por etapas (c/u de 24 horas) con acetona seguida de tolueno (buenos disolventes de maltenos), daría lugar a una extracción previa de cualquier especie malténica ocluida. Evitando así, la visualización de dichas familias químicas en la fracción Tol/THF/MeOH. Además, pruebas de precipitación realizadas por Chacón-Patiño et al.,²⁹⁰ utilizando 50 mg de la fracción Tol/THF disueltos en 5 mL de Tol, mezclados a su vez con 200 mL de Hep (40:1 Hep/Tol, con C₇ agregado gota a gota bajo ultra sonido); dilucidaron a la fracción Tol/THF como C₇ insoluble con un 99,3 ± 0,5% en peso. Con ello, se demuestra que la muestra extrográfica Tol/THF/MeOH encaja adecuadamente en la definición operativa de los asfaltenos (tolueno soluble/heptano insoluble). La abundancia relativa de la fracción Tol/THF/MeOH (figura 39), indica gran cantidad de especies insaturadas polares con altos DBE >20 y N° de C >30, en los asfaltenos de Wyoming (DW). Por consiguiente, el comportamiento bimodal se debe a la presencia de especies O_xS_y aromáticas, así como alifáticas que pertenecen a los asfaltenos, y no a compuestos malténicos remanentes.

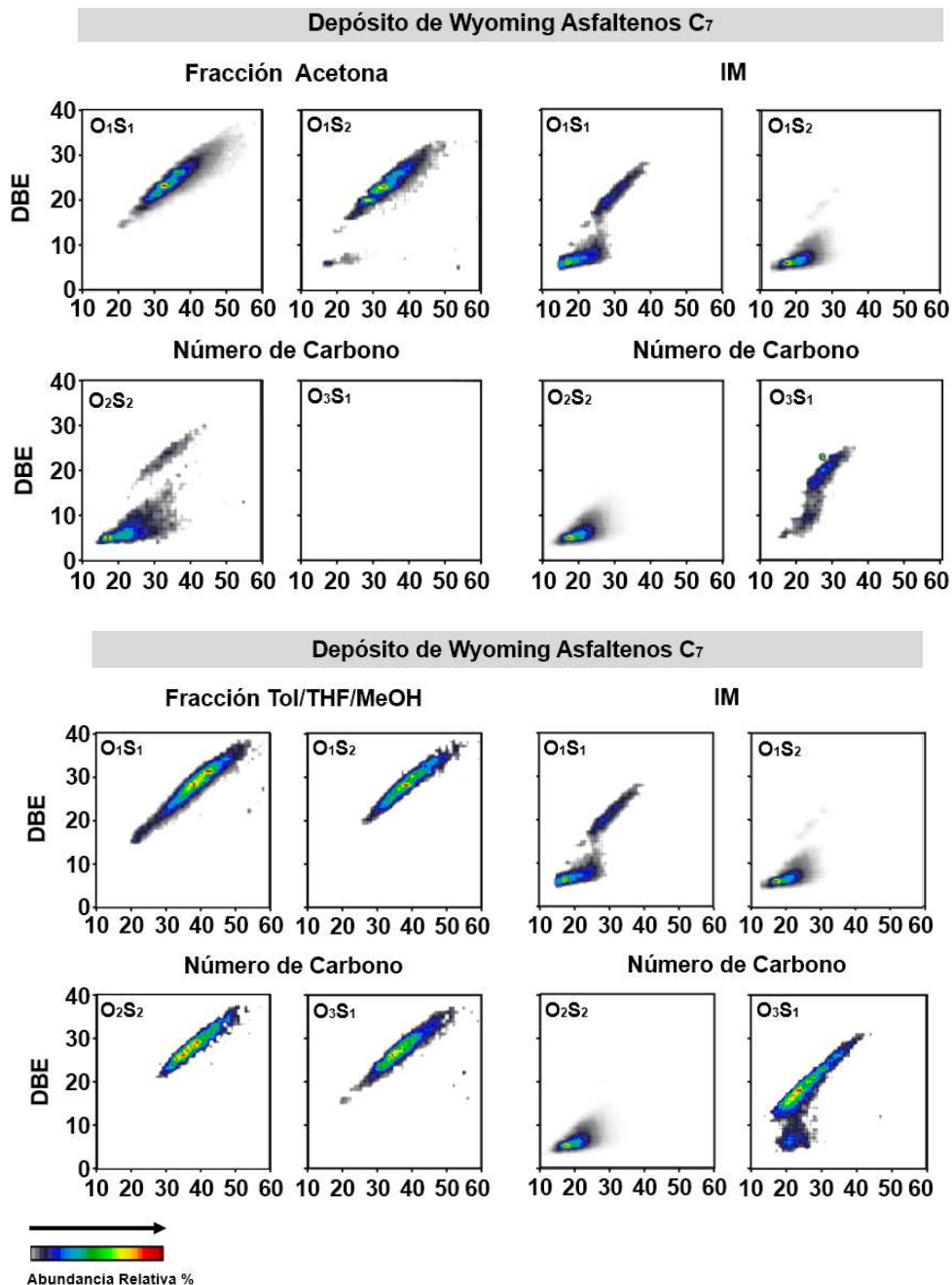
Lo anterior no sólo confirma la ionización selectiva, también asegura la presencia de isómeros que se separan en las distintas fracciones, conforme sus características estructurales. De esta forma, compuestos con la misma fórmula elemental pueden presentar diferente modelo estructural, tendencia de agregación,

²⁹⁰ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

y/o contener funcionalidades que contribuyen a la disparidad de elución. Las clases como O_2S_2 de acetona y en general el material interfacial del DW enseñan una composición altamente alquilada con bajo DBE, algo poco característico de los asfaltenos "clásicos". Mientras que las demás especies azufradas presentes en la figura 39 demuestran altos DBE, así como números de carbono. Por consiguiente, se observa una química diferente para los compuestos S_y en cada muestra asfáltica, con valores DBE extremadamente bajos <10 , que indican formas no aromáticas de azufre (sulfuros y/o tioles) en los asfaltenos.²⁹¹

²⁹¹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

Figura 39. Gráficas de isoabundancia de las fracciones de acetona y Tol/THF/MeOH de los asfaltenos C7 del depósito de Wyoming, junto con sus respectiva subfracción IM.



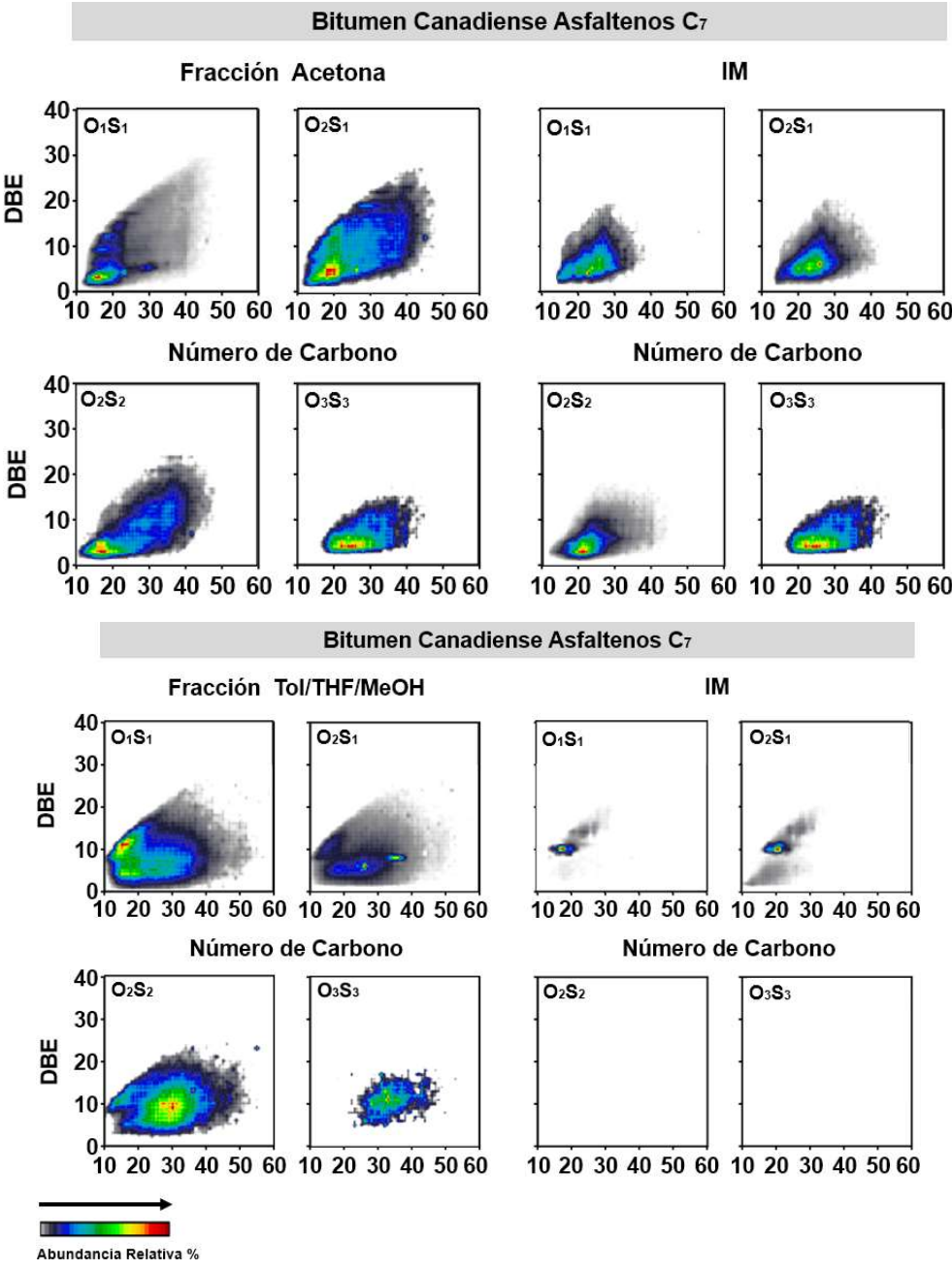
Fuente: Autor

Es importante resaltar que los asfaltenos del depósito de Wyoming son ricos en estructuras insulares, de modo que no sorprende la abundancia de especies con tendencias hacia espacios composicionales de alto DBE. A pesar de ello, el material interfacial de ambas fracciones demostró estar enriquecido en moléculas con compuestos tanto de bajo como alto DBE, indicando que el material interfacial del DW se encuentra constituido por compuestos altamente aromáticos, así como especies de bajo DBE atípicas. Sin embargo, el estrecho valor numérico de carbonos del IM enseña un espacio compositivo con menos miembros por serie homóloga, es decir, presenta un bajo grado de sustituciones alquilo (unidades de metileno, CH_2 , unidas al núcleo aromático) en forma de cadenas alquílicas o anillos nafténicos. Por lo tanto, se comprueba la dominancia del modelo estructural isla en el IM de los asfaltenos DW.

Bitumen Canadiense. Las fracciones completas de Acetona y Tol/THF/MeOH de los asfaltenos C₇ Bitumen Canadiense (figura 40), exhiben una química muy diferente respecto al Depósito de Wyoming, pues presentan bajos valores DBE: 0-20 y N° de C: 10-40. Por otro lado, el IM presenta un espacio composicional a bajo DBE, el cual muestra una menor abundancia relativa en comparación con las muestras extrográficas, producto de menos series homólogas en el IM.

La figura 40 refleja una notable tendencia de las fracciones asfalténicas hacia espacios composicionales que denotan cadenas alquílicas más largas, así como especies O_xS_y , probablemente con alta capacidad de formar puentes de hidrógeno en solución (sulfóxidos).

Figura 40. Gráficas de isoabundancia de las fracciones de Acetona y Tol/THF/MeOH de los asfaltenos C7 del Bitumen Canadiense, junto con su respectiva subfracción IM.



Fuente: Autor

Las fracciones extrográficas del BC (figura 40) presentan una mayor abundancia relativa respecto al DW. Además, ocupan un espacio compositivo mayor con más miembros por serie homóloga (figura 40), lo que denota en una mayor diversidad estructural. Siendo así, muestran un alto contenido de cadenas alquílicas o anillos de fórmula: C_nH_{2n} (nafténicos).

Las fracciones asfálticas del Bitumen Canadiense (acetona: DBE < 30 y N° de C 10-50; Tol/THF/MeOH: DBE < 20 y N° de C 10-50) ocupan un espacio composicional similar. Sin embargo, la fracción Tol/THF/MeOH presenta un valor levemente menor de DBE, junto a cierto comportamiento bimodal por parte del IM. Por otro lado, los bajos DBE de la fracción Acetona pueden ser producto de funcionalidades O_xS_y , que no pertenecen a núcleos aromáticos,²⁹² así como, a las fuertes interacciones entre el grupo heteroatómico y el oxígeno de doble enlace de la molécula acetona.²⁹³

Las especies con múltiples átomos de oxígeno como O_3S_3 revelan un DBE < 20 en todas las muestras (figura 40),²⁹⁴ esto se relaciona nuevamente con estructuras asfálticas donde los heteroátomos se ubican en cadenas alquílicas en lugar de núcleos aromáticos.^{295,296}

²⁹² MCKENNA, A. M.; MARSHALL, A. G. y RODGERS, R. P. Heavy Petroleum Composition. 4. Asphaltene Compositional Space. *Energy Fuels* 2013, 27, 1257-1267.

²⁹³ Dewi a. Ballard, et al. Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry. En: *Energy Fuels*.

²⁹⁴ Ibid.

²⁹⁵ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., et al. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. En: *Energy Fuels*. Mar 19, vol. 34, no. 3, p. 3013-3030

²⁹⁶ BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy Fuels* 1987, 305 (1), 2-11.

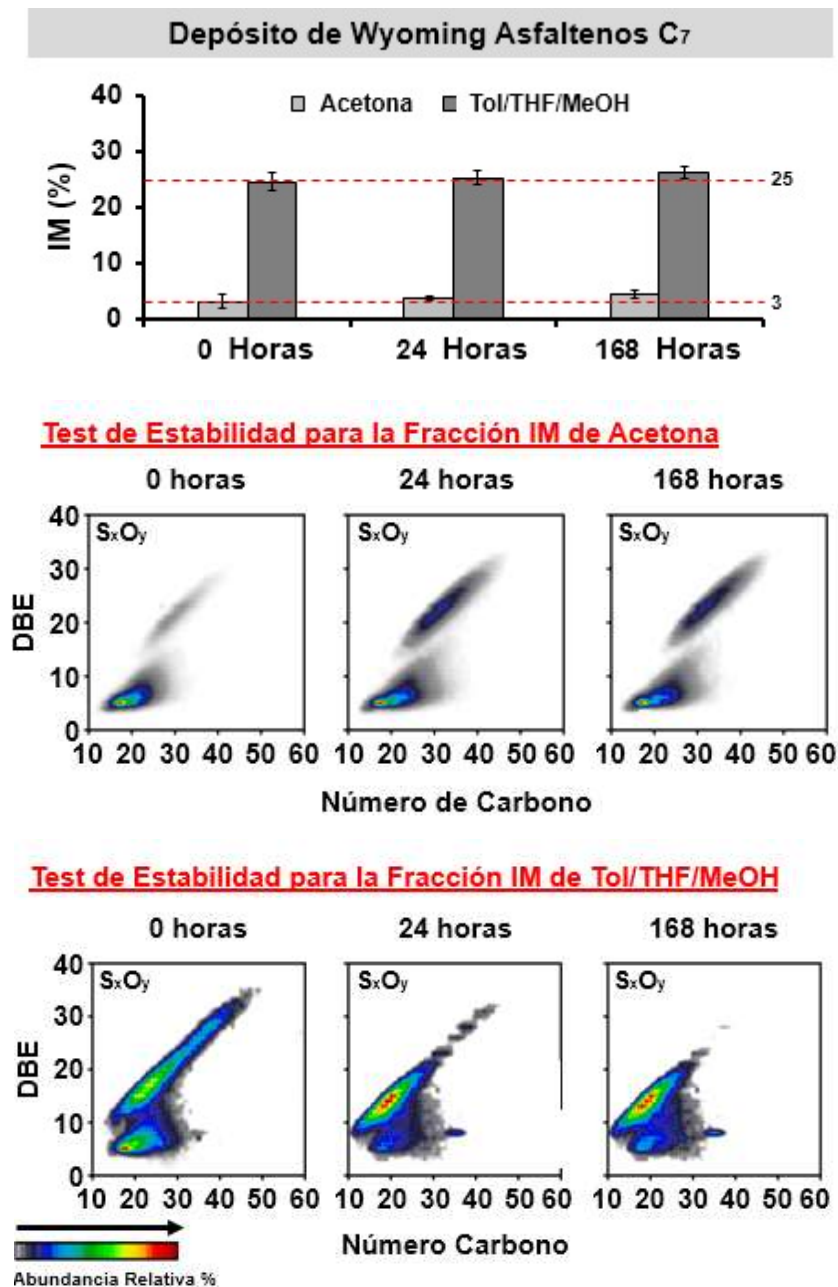
- **Pruebas de Envejecimiento de la Interfase Petróleo/Agua.** Después de obtener las fracciones extrográficas, y analizar cada una de ellas; es apropiado realizar pruebas de envejecimiento. Para ello, se pone en contacto silica (previamente mojada) con la solución de asfaltenos y se espera por un tiempo de: 0, 24 y 168 horas. Al cabo de ese tiempo, se separa el material interfacial y se proceden a analizar los cambios en la composición molecular. En la figura 41 y 42 se observa la gráfica de porcentaje de masa IM encontrado en las fracciones extrográficas de los asfaltenos C₇ del DW y BC respectivamente. Además, se compara con los contornos de isoabundancia del IM de: 0, 24 y 168 horas, de la fracción de acetona y Tol/THF/MeOH.

Depósito de Wyoming. En el gráfico de barras del Depósito de Wyoming (figura 41, parte superior), se compara el porcentaje de masa de IM de ambas fracciones extrográficas de asfaltenos C₇, después de ser sometidos a un envejecimiento durante 0, 24 y 168 horas. En la ilustración 41 se observa que el % de masa del IM inicial (0 horas) para la fracción Acetona es ~3, mientras que el de la muestra Tol/THF/MeOH: ~25. Se puede apreciar que pasadas las 24 horas el % de masa del material interfacial no muestra variaciones importantes en ninguna fracción. Sin embargo, después de 168 horas la masa del IM de los asfaltenos C₇ del DW aumenta en ~1%, para ambas muestras extrográficas. Aquí, es importante señalar que la cantidad de material interfacial extraído de la fracción Tol/THF/MeOH es 8.3 veces mayor al IM de la muestra Acetona, lo cual se atribuye a la gran cantidad de especies polares heteroatómicas presentes en dicha fracción (Tol/THF/MeOH).^{297,298}

²⁹⁷ Dewi a. Ballard, et al. Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry. En: Energy Fuels.

²⁹⁸ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. En: Energy Fuels. Jan 18, vol. 32, no. 1, p. 314-328

Figura 41. Efecto del envejecimiento (0, 24 y 168 horas) en el % de masa (fila superior) y el espacio composicional del IM, fracciones de Acetona y Tol/THF/MeOH de asfaltenos C₇ del Depósito de Wyoming.

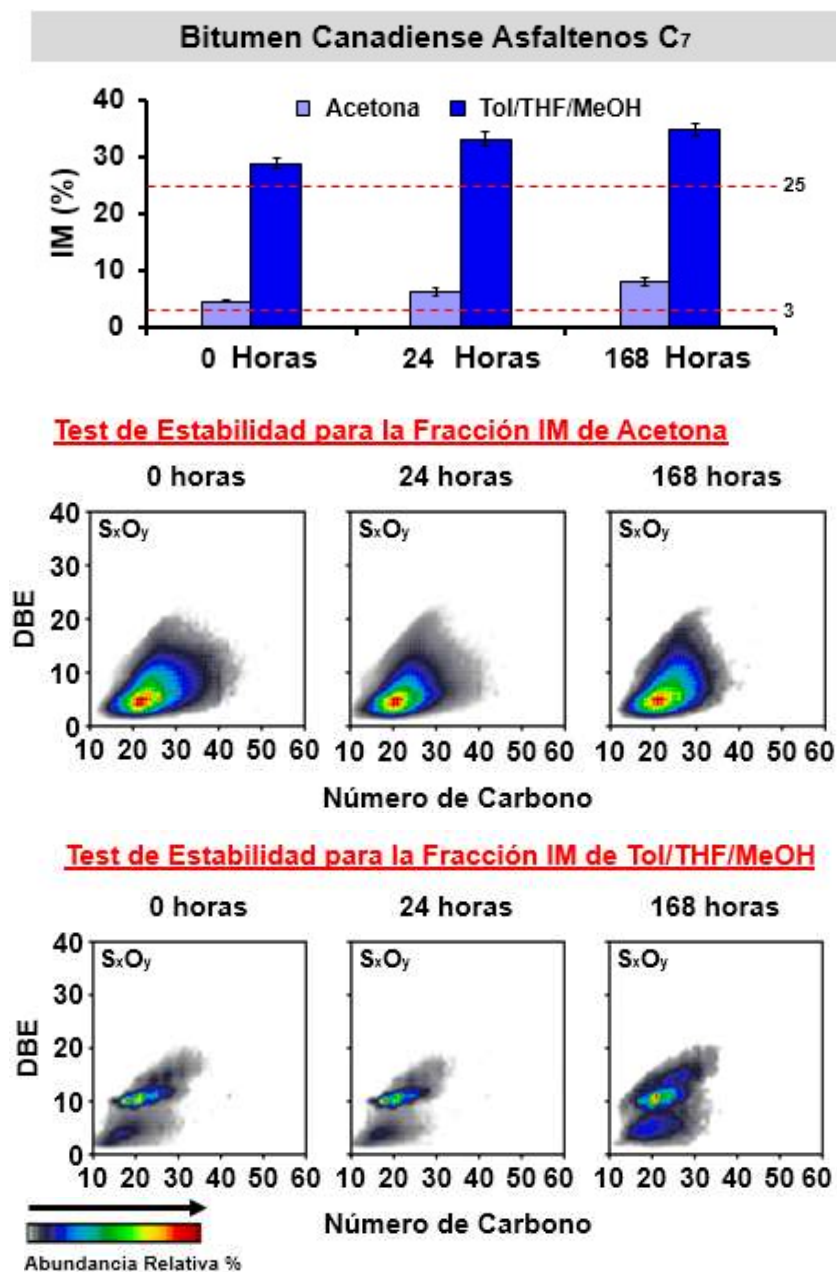


Fuente: Autor

Los gráficos de isoabundancia de la fracción Acetona (figura 41, fila intermedia) enseñan un comportamiento bimodal, donde los compuestos de bajo DBE se desplazan hacia la formación de una interfase más aromática y con mayor N° de C. Mientras la muestra Tol/THF/MeOH enseña, de igual modo, un espacio bimodal que se dirige hacia valores cada vez más bajos de DBE en función del tiempo. Esto, indica que el IM de la fracción Acetona forma una interfase más aromática con alto N° de carbono, a diferencia de su contraparte (Tol/THF/MeOH) que promueve la estabilidad de emulsiones petróleo/agua, con la formación de una interfase de menor DBE y bajo N° de C.

Bitumen Canadiense. En el gráfico de barras del Bitumen Canadiense (figura 42, parte superior), se compara el porcentaje de masa de IM de ambas fracciones extrográficas de asfaltenos C₇, después de ser sometidos a pruebas de envejecimiento. En la ilustración 42 se observa que el % de masa del IM inicial (0 horas) para la fracción Acetona es ~4, mientras que el de la muestra Tol/THF/MeOH: ~29. Después de 24 horas la muestra Acetona aumenta el porcentaje de masa IM en un ~1% del valor inicial, mientras la muestra Tol/THF/MeOH aumenta un ~6% en peso de material interfacial. Después de 168 horas la masa del IM de los asfaltenos C₇ del BC aumenta en ambas fracciones, y enseña un porcentaje de masa total de ~9% para la fracción de Acetona y 37% para la muestra Tol/THF/MeOH.

Figura 42. Efecto del envejecimiento (0, 24 y 168 horas) en el % de masa (fila superior) y el espacio composicional del IM, fracciones de Acetona y Tol/THF/MeOH de asfaltenos C₇ del Bitumen Canadiense.



Fuente: Autor

La gráfica de barras de los asfaltenos C₇ del BC (figura 42) al igual que el DW (figura 41) muestra que la cantidad de material interfacial extraído de la fracción Tol/THF/MeOH es mayor al IM de la muestra Acetona. Con esta información se puede sugerir que la fracción Tol/THF/MeOH contiene mayor cantidad de material interfacial que la muestra Acetona.

Es importante resaltar que el Bitumen Canadiense reveló un crecimiento de 5 unidades % de masa (IM) para la muestra de Acetona y ~8 en la fracción Tol/THF/MeOH. En otras palabras, los análisis sugieren que el Bitumen Canadiense, en especial la fracción Tol/THF/MeOH, puede formar de manera más rápida y estable emulsiones petróleo/agua, en comparación con el Depósito de Wyoming. Por lo tanto, se presume que los compuestos asfálticos polifuncionales atípicos de bajo DBE (abundantes en el IM del BC) son los responsables de la amplia acumulación de interfase petróleo/agua (que incrementa en función del tiempo) en las fracciones de acetona y Tol/THF/MeOH.

En la figura 42 (fila intermedia), el IM de la fracción Acetona a 0 horas ocupa un espacio composicional típico de especies alifáticas, con series homólogas de bajo DBE y un N° de C 10-45. Después de pasadas 168 horas dicha muestra presenta un desplazamiento hacia menores N° de C 10-38. Mientras la muestra Tol/THF/MeOH enseña un comportamiento bimodal a bajos DBE y N° de carbono, con un aumento gradual de abundancia relativa en función del tiempo. Al observar las gráficas de isoabundancia, se puede sugerir que el material interfacialmente activo (IM) se enriquece de especies atípicas asfálticas al aumentar el tiempo de contacto.

Por consiguiente, se pueden hacer correlaciones entre los análisis, con el propósito de elucidar el modelo estructural más influyente en la formación de emulsiones petróleo/agua. Vale la pena señalar que los patrones de fragmentación del BC

(figura 38) revelaron una composición rica en especies asfálticas tipo archipiélago, los cuales se ubican preferiblemente a DBE < 20, tal y como lo enseña el IM de la muestra Tol/THF/MeOH de la figura 42. En los espectros de fragmentación también se encontró que los asfaltenos del DW (figura 37) contienen abundantes estructuras isla, las cuales demuestran un comportamiento composicional similar al observado en las gráficas de isoabundancia de la figura 41. Por lo que se puede inferir que el comportamiento del IM en la figura 41 y 42 se relaciona estrechamente con la estructura molecular de cada muestra.

Con estos resultados se sugiere que los equilibrios químicos, entre el agua y los asfaltenos, permiten re-arreglos moleculares en la interfase petróleo/agua que pueden ser observados a partir de su variación molecular mediante FT-ICR MS. Como resultado, se presume que la capacidad de acumulación en la interfase petróleo/agua es promovida por: la estructura molecular, el contenido de heteroátomos, y de carbono; pues como se ha visto hasta ahora, las gráficas de isoabundancia del IM (rico en especies polares) ocupan espacios composicionales de bajo N° de C. Esto, concuerda con reportes que sugieren que la solubilidad de especies asfálticas en agua se ve favorecida por el bajo número de carbono junto a funcionalidades heteroatómicas, como oxígeno.^{299,300}

Comportamiento de los iones Precursores del IM envejecido por 168 horas de la fracción Acetona DW y Tol/THF/MeOH BC. En la figura 43 se compara la muestra de IM con mayor contenido de estructuras isla vs el IM de la fracción extrográfica más abundante en arquetipos archipiélago, después de ser sometidos a envejecimiento por 168 horas. Para este análisis se aislaron iones precursores del

²⁹⁹ ZITO, Phoebe, et al. Sunlight-Induced Molecular Progression of Oil into Oxidized Oil Soluble Species, Interfacial Material, and Dissolved Organic Matter. En: Energy Fuels. vol. 34, no. 4, p. 4721-4726

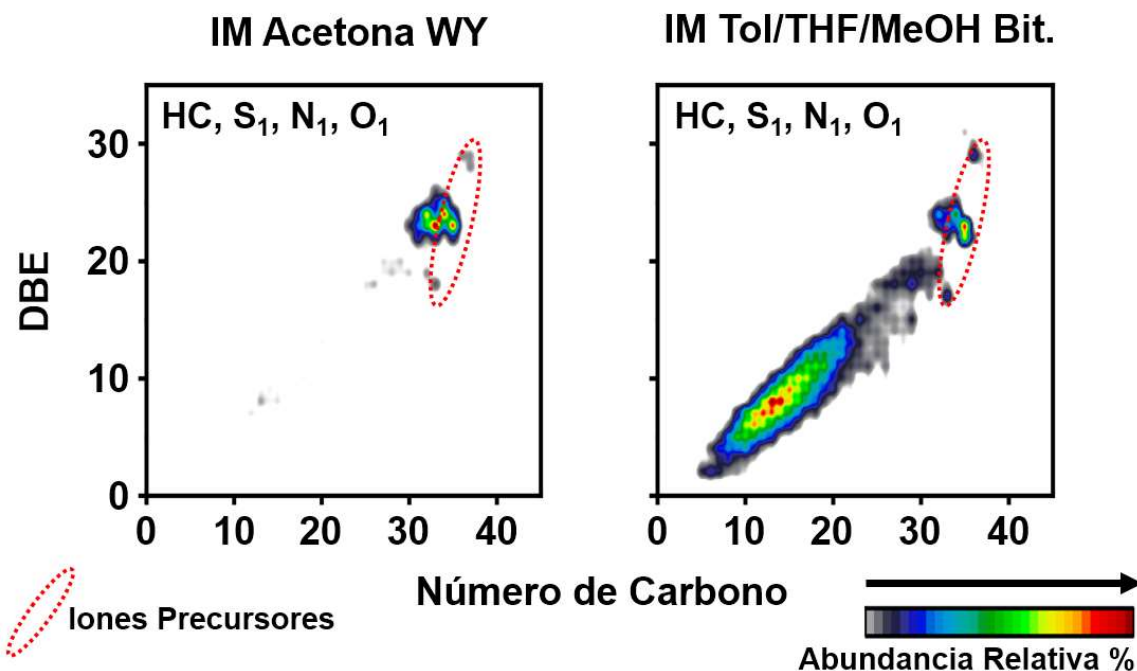
³⁰⁰ STANFORD, Lateefah A., et al. Identification of Water-Soluble Heavy Crude Oil Organic-Acids, Bases, and Neutrals by Electrospray Ionization and Field Desorption Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. En: Environmental Science & Technology. vol. 41, no. 8, p. 2696-2702

mismo rango de masas, igual DBE y N° de Carbono. La figura 43 revela las diferencias entre el comportamiento composicional de estos iones precursores de m/z 453-457, aislados de las fracciones asfálticas Acetona del Depósito de Wyoming (izquierda) y Tol/THF/MeOH del Bitumen Canadiense (derecha).

En resumen, los iones precursores se aíslan con un cuadrupolo selectivo de masas, luego se transfieren a la celda ICR y se someten a irradiación infrarroja durante 50-2000 ms. La composición de estos iones (línea punteada roja) y su comportamiento después de ser irradiados, se enseña por medio de gráficas de isoabundancia para hidrocarburos (HC), así como especies monoheteroatómicas (S_1 , N_1 y O_1). Se debe resaltar, que este análisis permite observar las diferencias moleculares que presenta el IM con menor % de masa vs el IM con mayor % de masa mediante el contraste de gráficas de isoabundancia de iones precursores de igual m/z , alto DBE pero distinta naturaleza estructural.

Bajo estas condiciones, los iones precursores de la fracción Acetona enseñan un comportamiento opuesto a la muestra de Tol/THF/MeOH. Las gráficas de isoabundancia revelan grandes diferencias en el grado de alquilación (número de carbonos) y valor de DBE. Por un lado, el material interfacial de la muestra de Acetona se desplaza hacia valores de menor número de carbono e igual DBE: 20-26. Mientras, en la parte derecha de la figura 43 los iones precursores de la fracción de Tol/THF/MeOH BC enseñan un desplazamiento hacia bajos DBE, pues pasan de ocupar un espacio composicional con DBE >15 a valores de DBE <15 con menor número de carbono.

Figura 43. Composición molecular de los iones precursores con alto DBE y fragmentos de IRMPD del IM envejecido por 168 horas, para la fracción de acetona del Depósito de Wyoming y la fracción asfáltica Tol/THF/MeOH del Bitumen Canadiense.



Fuente: Autor

Estos resultados sugieren que la mayoría de los compuestos asfálticos IM del DW fracción Acetona son PAH con pocos grupos alquilo, ya que después de irradiar a los iones precursores, gran parte de las especies monoheteroatómicas ocupan espacios composicionales con un DBE ≥ 20 y menor N° de carbono. En cambio, los iones precursores del IM de la fracción Tol/THF/MeOH BC demuestran un gran contenido de especies polares que se desplazan hacia bajos DBE y número de carbono.

El comportamiento de los iones precursores IM Acetona WY (figura 43, parte izquierda) es coherente con especies monoheteroatómicas en las que todos los

átomos de S, N y O residen en un solo núcleo poliaromático.³⁰¹ Es decir, cuando dichos iones precursores son irradiados, solo se fragmentan las cadenas alquílicas unidas al núcleo aromático que contiene el heteroátomo, pero el anillo permanece intacto (no se fragmenta). En cambio, la gráfica de iones precursores del IM BC (figura 43, parte derecha) sugiere estar enriquecida con especies de múltiples núcleos aromáticos monoheteroatómicos. Además, enseña una mayor cantidad de series homólogas (es decir, especies con el mismo DBE pero número de carbonos variable) con mayor abundancia relativa, o "puntos calientes" (rojo).

Independiente de la familia de especies, la fragmentación del IM Tol/THF/MeOH BC genera compuestos que presentan un DBE significativamente menor al que enseñan los iones precursores. De esta forma, se sugiere que el material interfacial del BC está compuesto por abundantes modelos estructurales archipiélago, y que dicha fracción enriquecida con especies polifuncionales, concede una fuerte estabilidad a las emulsiones petróleo/agua. Es importante resaltar, que en una estructura archipiélago los heteroátomos usualmente se encuentran en grupos aromáticos individuales, los cuales están unidos a otras moléculas por cadenas alquilo o "puentes archipiélago" (figura 7).³⁰² Cuando dichas especies son irradiadas se fragmentan en compuestos monoheteroatómicos de menor DBE, así como peso molecular y/o moléculas hidrocarbonadas.³⁰³

- **Estabilidad de las Emulsiones o Pruebas de “botellas”.** Se realizaron ensayos de estabilidad para testear la durabilidad de las emulsiones petróleo/agua generadas por el IM del Depósito de Wyoming y Bitumen Canadiense. Para ello, se

³⁰¹ CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. En: Energy & Fuels. Sep 20, vol. 32, no. 9, p. 9106-9120

³⁰² CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. En: Energy & Fuels. Dec 21, vol. 31, no. 12, p. 13509-13518

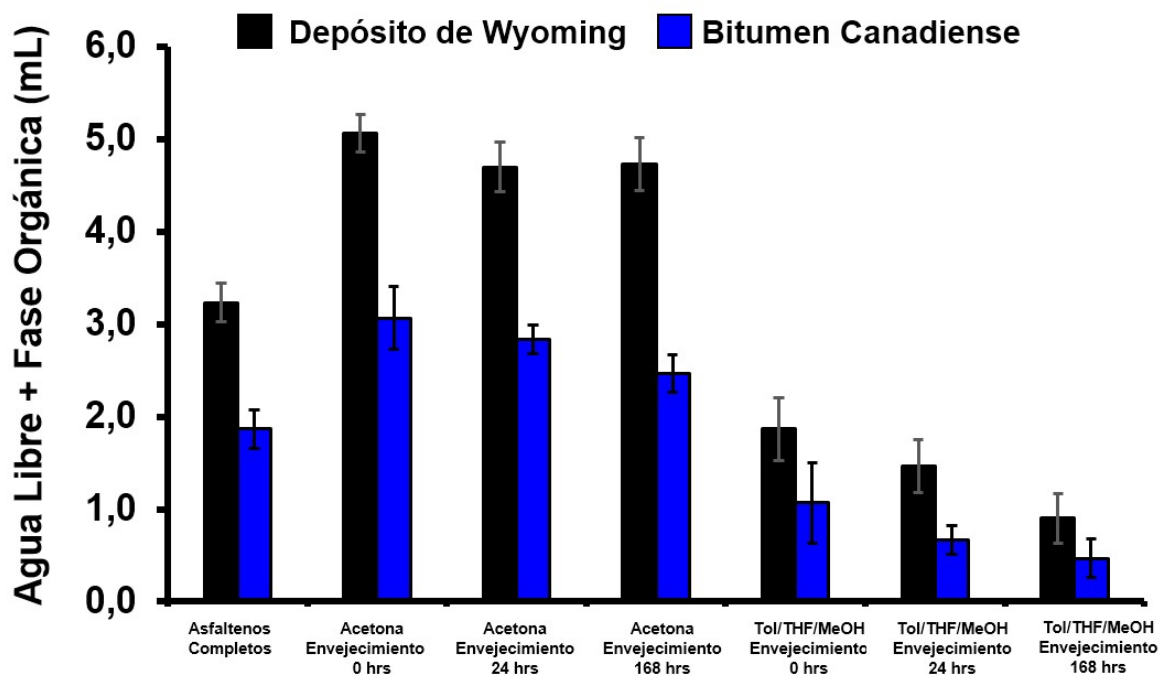
³⁰³ Ibid.

mezclan 3 mg de IM, y se siguen las condiciones proporcionadas por Jarvis et al.³⁰⁴ En resumen, cada muestra se disuelve en 3 ml de una mezcla 1:1:1 de DCM/n-heptano/Tol hasta una concentración de 1 mg mL⁻¹. Luego se agregan 3 mL de H₂O (pH~11) a la solución IM. Las mezclas se agitan durante 2 min y finalmente se observa la estabilidad de las emulsiones resultantes durante un período de 0, 24 y 168 horas en un tubo de fondo cónico de alta precisión.

En la figura 44 se observa la cantidad de agua y fase orgánica (en mL) liberada, desplazada de la interfase petróleo/agua del IM de la fracción Acetona y Tol/THF/MeOH del Depósito de Wyoming (barras negras), así como Bitumen Canadiense (barras azules), además de la prueba de envejecimiento a los Asfaltenos Completos DW y BC. La cantidad de fase líquida libre es inversamente proporcional a la estabilidad de las emulsiones. Así, es importante aclarar que este procedimiento permite evaluar la estabilidad de las emulsiones petróleo/agua de forma cualitativa, midiendo la cantidad de agua/aceite desplazada del sistema en función del tiempo.

³⁰⁴ JARVIS, Jacqueline M., et al. Novel Method to Isolate Interfacial Material. En: Energy & Fuels. Nov 19, vol. 29, no. 11, p. 7058-7064

Figura 44. Ensayos de estabilidad de la emulsión. Volumen (mL) de fase orgánica libre + agua libre después de 24 horas de generación de emulsión. El volumen total de orgánico fase + agua es 6 mL.



Fuente: Autor

La gráfica de barras enseña una tendencia negativa, dicho de otro modo, la cantidad de fase líquida desplazada de la interfase disminuye en función del tiempo de envejecimiento de la interfase. En otras palabras, las emulsiones estabilizadas por el material interfacial separado a mayor tiempo de envejecimiento resultan ser mucho más estables. Es importante agregar, que la muestra de Asfaltenos Completos del Bitumen Canadiense genera una mayor cantidad de emulsión petróleo/agua (libera menor fase líquida) en comparación con su fracción de acetona.

La fracción Acetona, independientemente de la muestra, enseña una mayor cantidad de fase líquida liberada en comparación con la fracción Tol/THF/MeOH, lo

cual se traduce cualitativamente en una menor tendencia para formar/estabilizar emulsiones. En consecuencia, se sugiere que el material interfacial presente en la fracción Tol/THF/MeOH, en especial del Bitumen Canadiense, es capaz de formar una interfase petróleo/agua más abundante y estable. Las especies que migran a la interfase en función del tiempo (experimentos de envejecimiento) tienden a producir emulsiones mucho más estables en comparación con las moléculas IM que se extraen de inmediato al contacto con la silica húmeda.

5. CONCLUSIONES

Los análisis revelan una mayor cantidad de material interfacialmente activo en la fracción asfáltica (versus las demás fracciones SARA) donde, el IM, enseña abundantes especies con un comportamiento “atípico”, es decir, bajos valores de DBE, así como un N° de carbono característico de moléculas alifáticas. Dichas especies químicas demuestran una solubilidad consistente con asfaltenos (tolueno soluble / heptano insoluble), lo cual resulta de fuertes interacciones moleculares derivadas de múltiples funcionalidades polares que favorecen la formación de puentes de hidrógeno (así como, otras posibles interacciones basadas en el alto contenido de heteroátomos) y revela una naturaleza menos aromática por parte del IM responsable de formar las emulsiones petróleo/agua. Durante los análisis se observa que el IM ioniza más eficientemente como catión protonado, en especial la familia de compuestos O_xS_y , la cual ocupa un espacio composicional característico de especies “atípicas” asfálticas, que según la literatura enriquecen al IM.

Los resultados indican que las muestras y fracciones asfálticas con una fragmentación característica de abundantes compuestos archipiélago se encuentran enriquecidas en compuestos interfacialmente activos. Así mismo, las muestras con abundantes estructuras archipiélago producen emulsiones más estables en comparación con las “isla” dominantes. Por otra parte, la caracterización molecular por extrografía y separación de sílice húmeda con detección FT-ICR MS demuestra que las emulsiones más estables son producidas por fracciones que exhiben una composición de asfaltenos atípica, que se caracteriza por una gran abundancia de especies heteroatómicas con baja aromaticidad y alto grado de saturación. Siendo así, en los experimentos de envejecimiento, estas fracciones generan una mayor cantidad de asfaltenos adsorbidos en la sílica húmeda. En ese orden de ideas, los resultados de la prueba de “botellas” demuestran que las muestras de asfálticas altamente aromáticas, con una dominancia de estructuras

isla, producen emulsiones petróleo/agua limitadas, mientras que las muestras de asfaltenos enriquecidas con compuestos archipiélago generan abundantes especies adsorbidas en la interfase petróleo/agua. En conclusión, se sugiere que la actividad interfacial de un crudo depende de la estructura molecular asfáltica, más específicamente del modelo archipiélago.

BIBLIOGRAFÍA

Agilent Technologies. Mass Spectrometry, SUIC. Mass Spectrometry, SUIC.

Agilent Technologies. Espectrometría De Masas Fundamentos Y Teoría, 2016. Espectrometría De Masas Fundamentos Y Teoría, 2016. 2016.

AGRAWALA, M. y YARRANTON, H. W. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 4664-4672.

ALHASSAN, Ahmad y ANDERSSON, Jan T. Ketones in Fossil Materials—A Mass Spectrometric Analysis of a Crude Oil and a Coal Tar. *Energy Fuels*. 2013, vol. 27, nro. 10. pp. 5770-5778

ALTGELT, K. H. y BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleum Fractions. In Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions; In Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions; CRC Press: New York, 2016; pp 393-477. a,

ALTGELT, K. H. y BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 3. An Improved Boiling-Point Molecular-Weight Relation. *Energy Fuels* 1992, 6 (1), 68-72. b,

ALVAREZ-RAMIREZ, F. y RUIZ-MORALES, Y. *Energy Fuels* 2013, 27, 1791-1808.

ASTM D287 12b. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products. 5th ed. West Conshohocken: PA, 2012. pp. 1-5

ÁVILA, B. M. F., *et al.* Comprehensive Chemical Composition of Gas Oil Cuts Using Two-Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometry and Electrospray Ionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* 2012, 26 (8), 5069-5079.

BEU, S. C., *et al.* Broadband Phase Correction of FT-ICR Mass Spectra via Simultaneous Excitation and Detection. *Anal. Chem.* 2004, 76 (19), 5756-5761.

BLAKNEY, G. T.; HENDRICKSON, C. L. y MARSHALL, A. G. *Int. J. Mass Spectrom.* 2011, 306, 246-252. a,

BLAKNEY, G. T.; HENDRICKSON, C. L. y MARSHALL, A. G. Predator Data Station: A Fast Data Acquisition System for Advanced FT-ICR MS experiments. *Int. J. Mass Spectrom.* 2011, 306 (2), 246-252. b,

BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. 2. Molecular Characterization. *Energy Fuels* 1988, 2 (5), 2-11. a,

BODUSZYNSKI, M. M. Composition of Heavy Petroleums. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy Fuels* 1987, 305 (1), 2-11. b,

BODUSZYNSKI, M. M. y ALTGELT, K. H. Composition of Heavy Petroleums. 4. Significance of the Extended Atmospheric Equivalent Boiling-Point (AEBP) Scale. *Energy Fuels* 1992, 6 (1), 72-76.

BODUSZYNSKI, M. M., *et al.* Determination of Hydrocarbon Composition in High-Boiling and Nondistillable Coal Liquids by Liquid-Chromatography Field-Ionization Mass-Spectrometry. *Anal. Chem.* 1983, 55 (2), 232-241.

BODUSZYNSKI, M. M., *et al.* Liquid Chromatography/Field Ionization Mass Spectrometry in the Analysis of High-Boiling and Nondistillable Coal Liquids for Hydrocarbons. *Anal. Chem.* 1983, 55, 225-231.

BODUSZYNSKI, M. M.; HURTUBISE, R. J. y SILVER, H. F. Separation of Solvent-Refined Coal Into Compound-Class Fractions. *Anal. Chem.* 1982, 54 (3), 375-381.

Bryan Salazar López. Nivel Seis Sigma. [En línea]. (Octubre 22). [Consultado: 12 de Diciembre 2020]. Disponible en: <https://www.ingenieriaindustrialonline.com>

CHACON-PATIÑO, M. L., *et al.* High Resolution Mass Spectrometric View of Asphaltene-SiO₂ Interactions. *Energy and Fuels* 2015, 29 (3), 1323-1331. a,

CHACON-PATIÑO, M. L., *et al.* Tracing the Compositional Changes of Asphaltenes after Hydroconversion and Thermal Cracking Processes by High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy Fuels* 2015, 29 (10), 6330-6341. b,

CHACÓN-PATIÑO, Martha L., *et al.* Role of Molecular Structure in the Production of Water-Soluble Species by Photo-oxidation of Petroleum. *Environmental science & technology*. 2020, vol. 54, nro. 16. pp. 9968-9979

CHACÓN-PATIÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs. *Energy & fuels*. 2017, vol. 31, nro. 12. pp. 13509-13518

CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. *Energy & fuels*. 2018a, vol. 32, nro. 1. pp. 314-328

CHACÓN-PATÍÑO, Martha L.; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 3. Dominance of Island or Archipelago Structural Motif Is Sample Dependent. *Energy & fuels*. 2018b, vol. 32, nro. 9. pp. 9106-9120

CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., *et al.* Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry. *Energy & fuels*. 2020, vol. 34, nro. 3. pp. 3013-3030

CHACÓN-PATÍÑO, Martha L., *et al.* Exploring Occluded Compounds and Their Interactions with Asphaltene Networks Using High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & fuels*. 2016a, vol. 30, nro. 6. pp. 4550-4561

CHACON-PATÍÑO, Martha; ROWLAND, Steven M. y RODGERS, Ryan P. The Compositional and Structural Continuum of Petroleum from Light Distillates to Asphaltenes: The Boduszynski Continuum Theory As Revealed by FT-ICR Mass Spectrometry. ACS Symposium Series, 2018.

CHEN, J., *et al.* Mesoscopic Probes in Asphaltenes Nanoaggregate Structure: From Perpendicular to Paralleled Orientation at the Water-in-Oil Emulsions Interface. *RSC Adv*. 2017, pp. 7, 38193-38203

CHO, Y., *et al.* *Energy Fuels* 2012, 26, 2558-2565.

CLINGENPEEL, A. C., *et al.* *Energy and Fuels* 2017, 31, 5933-5939.

CLINGENPEEL, Amy Caitlin. Characterization of Interfacial Material Isolated From Petroleum Crude Oils by FT-ICR MS [en línea]Tallahassee, Fla: College, 2015.

CORILO, Y. E. PetroOrg. N-18.3; Florida State University, Omics LLC: Tallahassee, FL; 2014.

CZARNECKI, J. Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2. *Energy Fuels* 2009, 23 (3), 1253-1257.

Deisy Giraldo-Dávila, *et al.* Correlations between Molecular Composition and the Adsorption, Aggregation and Emulsifying Behavior of Petrophase 2017 Asphaltenes

and their TLC Fractions. Correlations between Molecular Composition and the Adsorption, Aggregation and Emulsifying Behavior of Petrophase 2017 Asphaltenes and their TLC Fractions.

DERAKHSHESH, M.; BERGMANN, A. y GRAY, M. R. Occlusion of Polyaromatic Compounds in Asphaltene Precipitates Suggest Porous Nanoaggregates. *Energy Fuels* 2013, 27 (4), 1748-1751.

Dewi a. Ballard, *et al.* Molecular Characterization of Strongly and Weakly Interfacially Active Asphaltenes by High-Resolution Mass Spectrometry. En: *ENERGY FUELS*.

DICKIE, J. P. y YEN, T. F. Macrostructures of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. *Anal. Chem.* 1967, pp. 39, 1847-1852

Ecopetrol. ATAQUES HISTÓRICOS CONTRA LOS OLEODUCTOS DE ECOPETROL. [En línea]. (20 Abril). [Consultado: 12 de Diciembre 2020]. Disponible en: <https://www.minambiente.gov.co>

FINGAS, M. The Basics of Oil Spill Cleanup; 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2013.

FINGAS, M. y FIELDHOUSE, B. J. *Hazard. Mater.* 2004, 107, 37-50.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. y MULLIN, J. *Spill. Sci. Technol. Bull.* 1999, 5, 81-91.

GASPAR, Andras, *et al.* Impact of Different Ionization Methods on the Molecular Assignments of Asphaltenes by FT-ICR Mass Spectrometry. *Analytical chemistry (Washington)*. 2012, vol. 84, nro. 12. pp. 5257-5267

GOUAL, L., *et al.* *Langmuir* 2014, 30, 5394-5403.

GRAY, M. R., *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 3317-3324. a,

GRAY, M. R., *et al.* Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. *Energy Fuels* 2011, 25, 3125-3134. b,

HEINONEN, M., *et al.* Ab Initio Prediction of Molecular Fragments from Tandem Mass Spectrometry Data. In *German Conference On Bioinformatics*, Vol. P-83 Of *Lecture Notes in Informatics (LNI)*: GI, 2006; 40– 53.

HENDRICKSON, Christopher L., *et al.* 21 Tesla Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer: A National Resource for Ultrahigh Resolution Mass

Analysis. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2015, vol. 26, nro. 9. pp. 1626-1632

HOSSEINI-DASTGERDI, Z., *et al.* Asia-pac. J. Chem. Eng. 2015, 10, 1-14.

HUBA, Anna Katarina; HUBA, Kristina y GARDINALI, Piero R. Understanding the atmospheric pressure ionization of petroleum components: The effects of size, structure, and presence of heteroatoms. *The Science of the total environment*. 2016, vol. 568, pp. 1018-1025

INCARDONA, John P., *et al.* Exxon Valdez to Deepwater Horizon: comparable toxicity of both crude oils to fish early life stages. *Aquatic Toxicology (Amsterdam, Netherlands)*. 2013, vol. 142-143, pp. 303-316

JARVIS, Jacqueline M., *et al.* Novel Method To Isolate Interfacial Material. *Energy & fuels*. 2015, vol. 29, nro. 11. pp. 7058-7064

JUNG, Y. C. y BHUSHAN, B. Langmuir 2009, 25, 14165-14173.

KAISER, Nathan K., *et al.* A Novel 9.4 Tesla FTICR Mass Spectrometer with Improved Sensitivity, Mass Resolution, and Mass Range. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 2011, vol. 22, nro. 8. pp. 1343-1351

KILPATRICK, P. K. Energy & Fuels 2012. 26. 2012, pp. 4017-4026

KRAIWATTANAWONG, K., *et al.* Energy & Fuels 2009, 22, 1575-1582.

KRAJEWSKI, L. C.; RODGERS, R. P. y MARSHALL, A. G. 126 264 Assigned Chemical Formulas from an Atmospheric Pressure Photoionization 9.4 T Fourier Transform Positive Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum. *Anal. Chem.* 2017, 89 (21), 11318-11324.

LEE, R. F. Spill Sci. Technol. Bull. 1999, 5, 117-126.

LEONTARITIS, K. J. y ALI MANSOORI, G. J. Pet. Sci. Eng. 1998, 1, 229-239.

LI, S., *et al.* Origin of the Unusually High Dibenzothiophene Concentrations in Lower Ordovician Oils from the Tazhong Uplift, Tarim Basin, China. *Pet. Sci.* 2011, 8 (4), 382-391.

LIAO, Z., *et al.* Adsorption/Occlusion Characteristics of Asphaltenes: Some Implication for Asphaltene Structural Features. *Energy Fuels* 2004, 19 (19), 180-186.

MAQBOOL, T., *et al.* Energy & Fuels 2011, 25, 1585-1596.

Marcia K. McNutt, *et al.* Review of flow rate estimates of the Deepwater Horizon oil spill. *Proceedings of the National Academy of Sciences - PNAS*. 2012, vol. 109, nro. 50. pp. 20260-20267

MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L. y JACKSON, G. S. Mass Spectrom. Rev. 1998, 17, 1-35.

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

MCKENNA, A. M., *et al.* 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 2010, 24 (5), 2929-2938.

MILLER, K. y WICKLIFFE, J. K. Environ. Heal. Perspect. 2015, pp. 123, 152-159

MOLINA V., D.; ARIZA, E. y POVEDA, J. C. Energy & Fuels 2017, 31, 133-139.

MULLINS, O. C. Energy Fuels 2010, 24 (4), 2179-2207.

MULLINS, O. C. The Asphaltenes. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2011, pp. 4, 393-418

MULLINS, O. C., *et al.* Energy & Fuels, 2012, 26, 3986-4003. 2012,

MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y. y MARSHALL, A. G. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics; 2007. a,

MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y. y MARSHALL, A. G. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics: 2007. b,

NALWAYA, V., *et al.* Ind. Chem. Res. 1999, 38, 964-972.

NASCIMIENTO, P. T. H., *et al.* Fractionation of Asphaltenes by Adsorption onto Silica and Chemical Characterization by Atmospheric Pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. Energy Fuels 2016, 30, 5439-5448.

Petroleum.Co.UK. API Gravity. [En línea]. Disponible en:
<http://www.petroleum.co.uk/api>

PODGORSKI, D. C., *et al.* Heavy Petroleum Composition. 5. Compositional and Structural Continuum of Petroleum Revealed. *Energy Fuels* 2013, 27 (3), 1268-1276.

PURCELL, J. M., *et al.* Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* 2007, 21 (5), 2869-2874.

RODGERS, R. P.; SCHAUB, T. M. y MARSHALL, A. G. *Anal. Chem.* 2005, 77, 20 A-27 A.

ROGEL, E. y WITT, M. Asphaltene Characterization During Hydroprocessing by Ultrahigh-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* 2017, 31 (4), 3409-3416.

ROGEL, Estrella. *Fuel* 2017, 208, 271-280.

RUIZ-MORALES, Y. HOMO-LUMO Gap as an Index of Molecular Size and Structure for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Asphaltenes: A Theoretical Study. *I. J. Phys. Chem. A* 2002, 106 (46), 11283-11308.

RUIZ-MORALES, Y. y MULLINS, O. C. Measured and Simulated Electronic Absorption and Emission Spectra of Asphaltenes. *Energy Fuels* 2009, 23 (3), 1169-1177.

SAMMARCO, P. W., *et al.* *Arch. Toxicol.* 2015, pp. 1-9

SAVORY, J. J., *et al.* Parts-per-billion Fourier transform ion cyclotron resonance mass measurement accuracy with a "walking" calibration equation. *Analytical Chemistry*. 2011, vol. 83, nro. 5. pp. 1732-1736

SCHRAMM, L. L. *Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. 1st ed. 1992.

SCHULER, Bruno, *et al.* Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*. 2015, vol. 137, nro. 31. pp. 9870-9876

SHEU, E. Y. *Energy Fuels*. 2002, pp. 16, 74-82

SILVA, H. S., *et al.* Impact of H- Bonds and Porphyrins on Asphaltene Aggregation As Revealed by Molecular Dynamics Simulations. *Energy Fuels* 2018, 32, 11153-11164.

SMITH, D. F., *et al.* 21 T FT-ICR Mass Spectrometer for Ultrahigh Resolution Analysis of Complex Organic Mixtures. *Anal. Chem.* 2018, 90 (3), 2041-2047.

SMITH, D. F., *et al.* In 21 Tesla FT-ICR Mass Spectrometer for Complex Mixture Analysis; Proceedings of the ASMS Asimolar Conference 2016, Pacific Grove, CA, Oct 14-18, 2016.

SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Analysis. *Wiley-Interscience*. 2001a,

SPEIGHT, J. G. Petroleum Refining Processes. *Taylor & Francis Group: Boca Raton*. 2001b,

STANFORD, L. A., *et al.* Compositional Characterization of Bitumen/Water Emulsion Films by Negative- and Positive- Ion Electrospray Ionization and Field Desorption/Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* 2007, 21 (2), 963-972.

STANFORD, Lateefah A., *et al.* Identification of Water-Soluble Heavy Crude Oil Organic-Acids, Bases, and Neutrals by Electrospray Ionization and Field Desorption Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Environmental science & technology*. 2007, vol. 41, nro. 8. pp. 2696-2702

STRAUSZ, O. P.; MOJELSKY, T. W. y LOWN, E. M. The Molecular Structure of Asphaltene: An Unfolding Story. *Fuel* 1992, 71 (12), 1355-1363. a,

STRAUSZ, O. P., *et al.* *Energy Fuels* 2006, 20, 2013-2021. b,

Sydney Faye Niles. Fourier-Transform ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS) for Characterization of Oxygenated Fossil Fuels in the Environment [en línea] Florida State University, 2020.

TCHOUKOV, P., *et al.* *Langmuir* 2014, 30, 3024-3033.

USEPA. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 1993.

WATANNA, Piyaarat y FLOGGER, S. *Energy & Fuels* 2004, 19, 101-110.

WU, X. Investigating the Stability Mechanism of Water-in-Diluted Bitumen Emulsions through Isolation and Characterization of the Stabilizing Materials at the Interface. *Energy & fuels*. 2003, vol. 17, nro. 1. pp. 179-190

XU, Y., *et al.* Pet. Sci. Technol. 1999, 17, 1051-1070.

YANG, F., *et al.* Energy & Fuels. 2014, pp. 28, 6987-6904

YEN, T. F. y ERDMAN, J. G. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. *Anal. Chem.* 1961, pp. 33, 1587-1594

ZITO, Phoebe, *et al.* Sunlight-Induced Molecular Progression of Oil into Oxidized Oil Soluble Species, Interfacial Material, and Dissolved Organic Matter. *Energy Fuels*. 2020, vol. 34, nro. 4. pp. 4721-4726