

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE Fe Y Ni Y SU USO EN LA
EXTRACCIÓN SELECTIVA DE FAMILIAS DE COMPUESTOS DE MUESTRAS
MODELO DE ASFALTENOS

JOSE JAIRO VILLARREAL DIAZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2015

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE Fe Y Ni Y SU USO EN LA
EXTRACCIÓN SELECTIVA DE FAMILIAS DE COMPUESTOS DE MUESTRAS
MODELO DE ASFALTENOS

JOSE JAIRO VILLARREAL DIAZ

Tesis de grado para optar por el título de Químico

Directora

MARIANNY YAJAIRA COMBARIZA MONTAÑEZ

Química, Ph.D

Codirectora

MARTHA LILIANA CHACÓN PATIÑO

Química, Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
BUCARAMANGA
2015

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

1.	OBJETIVOS	4
1.1.	Objetivo general	4
1.2.	Objetivos específicos	4
2.	MARCO REFERENCIAL	5
2.1.	MARCO TEÓRICO O REFERENTE CONCEPTUAL	6
2.1.1.	Crudo pesado.	6
2.1.2.	Gravedad API.	7
2.1.3.	Composición química del petróleo.	8
2.1.4.	Asfaltenos.	10
2.1.5.	Análisis molecular de muestras petroquímicas	13
2.1.6.	Óxido de hierro Fe ₃ O ₄ : Magnetita.	15
2.1.7.	Óxido de níquel (II).	16
2.1.8.	Nanotecnología.	17
2.1.9.	Técnicas de caracterización de nanomateriales.	19
2.1.10.	Técnicas de caracterización de ensayos de extracción.	22
2.2.	ANTECEDENTES Y ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA: CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS PETROQUÍMICAS.	25

3.	METODOLOGÍA	28
3.1.	MATERIALES Y REACTIVOS	29
3.2.	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS	30
3.3.	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL NANOPARTICULADO.	32
3.4.	DISEÑO DE LA MEZCLA MODELO.	34
3.5.	ENSAYOS DE EXTRACCIÓN EN MEZCLA MODELO DE ASFALTENOS	36
3.6.	ENSAYOS DE EXTRACCIÓN EN MUESTRA REAL DE ASFALTENOS	40
4.	RESULTADOS	44
4.1.	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL NANOPARTICULADO.	44
4.2.	ENSAYOS DE EXTRACCIÓN EN MEZCLA MODELO DE ASFALTENOS	53
4.3.	IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS EN LA MEZCLA MODELO DESPUÉS DE SER SOMETIDOS A PROCESOS DE EXTRACCIÓN CON NANOPARTÍCULAS.	54
4.4.	PROCESO DE EXTRACCIÓN SELECTIVA EN UNA MUESTRA REAL DE ASFALTENOS Y CARACTERIZACIÓN	64
5.	CONCLUSIONES	78
6.	CITAS	79
	BIBLIOGRAFIA	87
	ANEXOS	92

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Imágenes de Crudo Liviano y crudo tratado.	6
Figura 2. Componentes químicos principales que existen en el petróleo.	8
Figura 3. Imagen de un depósito de asfaltenos formado en una tubería.	11
Figura 4. Modelo estructural de la agregación de los asfaltenos.	12
Figura 5. Diagrama esquemático para una celda unidad de la magnetita.	16
Figura 6. Estructura cristalina de la bunsenita. ²⁹	17
Figura 7. Ley de Bragg, difracción de rayos x. ⁴²	21
Figura 8. Ionización por MALDI.	23
Figura 9. Funcionamiento del analizador de tiempo de vuelo lineal.	24
Figura 10. Movimiento ciclotrónico de un ion en presencia de un campo magnético B.	25
Figura 11. Esquema general de la estrategia metodológica.	29
Figura 12. Procedimiento realizado para la síntesis de nanopartículas de Magnetita.	31
Figura 13. Procedimiento realizado para la síntesis de nanopartículas de NiO.	32
Figura 14. Procedimiento general de extracción con NPs en mezcla modelo con base en E1 y E2.	37
Figura 15. Estructura molecular del Fenilenvinileno Cloro.	39

Figura 16. Procedimiento de extracción en muestra real de asfaltenos con NPs de magnetita.	42
Figura 17. Procedimiento de extracción en muestra real de asfaltenos con NPs de NiO.	43
Figura 18. Espectro de UV-Vis de la magnetita nanoparticulada.	44
Figura 19. Espectro UV-Vis del NiO nanoparticulado.	45
Figura 20. Espectro IR de la magnetita nanoparticulada.	46
Figura 21. Espectro IR del NiO nanoparticulado.	47
Figura 22. Difractograma de la magnetita.	48
Figura 23. Difractograma de la bunsenita.	49
Figura 24. Micrografía SEM de la magnetita nanoparticulada con magnificación 200.000 x.	50
Figura 25. Micrografía SEM de la magnetita nanoparticulada con magnificación 200.000 x.	51
Figura 26. Micrografía SEM del NiO nanoparticulado a 400.000 x de magnificación.	52
Figura 27. Micrografía SEM del NiO nanoparticulado a 400.000 x de magnificación.	53
Figura 28. Espectros MALDI-TOF de cada una de las moléculas modelo con M : FV-Cl relación analito:matriz 1:100.	55
Figura 29. Espectro de masas MALDI-TOF de la mezcla modelo (relación molar analito: matriz de 1:100).	56
Figura 30. Espectro de masas MALDI-TOF del ensayo de extracción con 1 y 10 mg de magnetita.	57
Figura 31. Espectro de masas MALDI-TOF de ensayo de extracción E2 con 1 mg de NPs de NiO.	59

Figura 32. Espectro LDI-TOF de mezcla modelo de tres ftalocianinas.	61
Figura 33. Espectro LDI-TOF del ensayo E3 con 1 y 10 mg de NPs de magnetita.	62
Figura 34. Distribución de clases de compuestos y espectros LDI FT-ICR.	65
Figura 35. Estructura molecular del fullereno C ₆₀ . ⁶¹	66
Figura 36. Diagrama DBE contra número de átomos de carbono para las clases HC, N ₁ , N ₂ y N ₁ O ₁ de una muestra de asfaltenos previo y posterior a extracción con NPs de Fe ₃ O ₄ y NiO.	68
Figura 37. Diagrama DBE contra número de átomos de carbono para las clases N ₁ S ₁ , N ₄ O ₁ V ₁ , S ₁ y S ₂ de una muestra de asfaltenos previo y posterior a extracción con NPs de Fe ₃ O ₄ y NiO.	71
Figura 38. Estructuras de petroporfirinas propuestas por Murray Gray et al.	72
Figura 39. Diagrama de van Krevelen para la clase O ₃ de un carbón mineral.	73
Figura 40. Diagrama de van Krevelen para las clases N ₁ , N ₂ , N ₁ O ₁ y N ₁ S ₁ .	74
Figura 41. Diagrama de van Krevelen para las clases N ₄ O ₁ V ₁ , S ₁ y S ₂ .	75
Figura 42. Diagrama de van Krevelen para la clase HC.	77

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los crudos de acuerdo a su gravedad (API)	7
Tabla 2. Condiciones para el análisis por DRX de las NPs sintetizadas.	33
Tabla 3. Análisis del espectro IR obtenido para las nanopartículas de magnetita.	46
Tabla 4. Análisis del espectro IR obtenido para las nanopartículas de NiO.	47
Tabla 5. Áreas promedio de moléculas de la mezcla modelo en condiciones MALDI.	57
Tabla 6. Áreas promedio y porcentaje de aumento/disminución de las señales (extracción con 1 mg de magnetita).	58
Tabla 7. Áreas promedio y porcentaje de aumento/disminución de las señales (extracción con 10 mg de NPs de magnetita).	58
Tabla 8. Áreas promedio y porcentaje de extracción E2 con 1 mg de NPs de NiO.	60
Tabla 9. Áreas promedio y porcentaje de ensayo de extracción E2 con 10 mg de NPs de NiO.	60
Tabla 10. Áreas promedio de la mezcla modelo del ensayo E3.	62
Tabla 11. Áreas promedio y porcentaje de ensayo de extracción E3 con 1 mg de NPs de magnetita.	63
Tabla 12. Áreas promedio y porcentaje de ensayo de extracción E3 con 10 mg de NPs de magnetita.	63

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE Fe Y Ni Y SU USO EN LA EXTRACCIÓN SELECTIVA DE COMPUESTOS DE MUESTRAS MODELO DE ASFALTENOS*

AUTOR: JOSE JAIRO VILLARREAL DIAZ**

PALABRAS CLAVE: Nanopartículas, Magnetita, Bunsenita, UV-Vis, IR-ATR, MALDI-TOF, FT-ICR.

Dilucidar el comportamiento y la composición de la fracción asfáltica en los crudos colombianos constituye un reto en el que se han estudiado e implementado metodologías analíticas de alto desempeño. La complejidad de esta fracción está asociada a la presencia de más de 50,000 moléculas según los estudios encontrados en la literatura, por lo cual, es indispensable su fraccionamiento, en combinación con sistemas de detección de media y alta resolución, para asegurar su completa caracterización. Además, los petroleomas siempre han presentado dificultades a la hora de ser analizados sin ser sometidos a ningún tipo de tratamiento, ya que obstruyen los equipos contaminándolos. En este proyecto de investigación se decidió realizar la síntesis de nanopartículas de óxido de níquel y de hierro para realizar posteriormente, extracción selectiva de familias de compuestos en mezclas modelo de asfaltenos y en una muestra real de asfaltenos. De acuerdo con el análisis realizado por espectrometría de masas de media y alta resolución, los procesos de extracción con nanopartículas de óxido de níquel y de hierro remueven de forma selectiva los asfaltenos altamente aromáticos. Esta remoción permite detectar compuestos con bajas eficiencias de ionización correspondientes a estructuras moleculares menos complejas que no pudieron ser detectados en la muestra original posiblemente por fenómenos de competencia. De esta manera, se demuestra que los procesos de fraccionamiento permiten realizar una caracterización más profunda de mezclas complejas.

* Trabajo de Grado

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

ABSTRACT

TITLE: Fe AND Ni OXIDE NANOPARTICLES SYNTHESIS AND THEIR USE IN THE SELECTIVE EXTRACTION OF FAMILIES OF COMPOUNDS OF ASPHALTENES MODEL SAMPLES*

AUTHORS: JOSE JAIRO VILLARREAL DIAZ**

KEYWORDS: nanoparticles, magnetite, bunsenite, UV-Vis, IR-ATR, MALDI-TOF, FT-ICR.

Elucidate the behavior and composition of the asphaltene fraction in colombian crude represents a challenge that has been studied and implemented high-performance analytical methodologies. The complexity of this fraction is associated with the presence of more than 50,000 molecules according to the studies found in the literature, for that case is essential its fractionation which in combination with medium and high resolution detection systems, to ensure full characterization. Besides, petroleomas always presented obstacles when they are analyzed without being submitted to any treatment, contaminating and clogging the analytical equipment. In this research project we decided to perform the synthesis of nanoparticles of nickel oxide and iron oxide and their later use for selective extraction of families of compounds in model mixtures of asphaltenes and a real sample of asphaltenes. According to the analysis by mass spectrometry of medium and high resolution, in the extraction processes, oxide nanoparticles of nickel and iron selectively remove highly aromatic asphaltenes. This removal will let detect new compounds who corresponding to lower ionization efficiencies less complex molecules and less aromatic structures that couldn't be detected in the original sample for possibly competition between them. This results show that fractionation processes allow a more thorough characterization of complex mixtures.

* Work Degree

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

INTRODUCCIÓN

En la industria del petróleo existen problemas que obstaculizan las etapas de perforación, recobro y refinamiento, como son la deposición de escamas inorgánicas, la formación de emulsiones y la precipitación de los asfaltenos. Estos problemas están asociados principalmente a la alta reactividad de sustancias específicas presentes en el crudo, o en las aguas de producción. En el caso particular de los asfaltenos, es bien sabido que debido a su estructura altamente aromática su solubilidad en el crudo se afecta como consecuencia de cambios bruscos de presión y temperatura al momento de la perforación. Estos compuestos pueden precipitarse y formar agregados estables de material sólido (asfalto) que afectan el recobro del crudo y obstaculizan las líneas de conducción en los oleoductos. Químicamente, los asfaltenos tienen composición molecular variada, que incluye familias de compuestos nitrogenados, azufrados, oxigenados y compuestos organometálicos como las porfirinas de vanadio, entre otros.

La nanotecnología se presenta como una alternativa para el análisis de mezclas complejas, particularmente en el estudio de la composición de crudos. La alta reactividad de la superficie de los materiales nanoparticulados permite su interacción, en algunos casos muy selectiva, con ciertos compuestos o familias. Tal es el caso de las nanopartículas de oro que tienen la capacidad de remover selectivamente compuestos azufrados en muestras biológicas. Con el propósito de desarrollar metodologías selectivas de fraccionamiento de mezclas complejas como los asfaltenos, en este documento se presentan los resultados de ensayos de extracción selectiva de familias de compuestos (estructuras de tipo porfirínico, ftalocianinas, poliaromáticos y moléculas con heteroátomos azufrados) en mezclas modelo y en una muestra real de asfaltenos con nanopartículas de óxidos de dos metales de transición, el hierro y el níquel.

OBJETIVOS

1.1. Objetivo general

Desarrollar metodologías de síntesis de nanopartículas (NPs) de óxidos de Fe y Ni, para su uso en la extracción selectiva de familias de compuestos en muestras modelo y en una muestra real de asfaltenos y su análisis posterior mediante espectrometría de masas.

1.2. Objetivos específicos

- Sintetizar NPs de óxidos de Fe y Ni.
- Caracterizar cualitativamente las NPs sintetizadas mediante espectroscopias IR y UV-Vis, microscopia de barrido de electrones (SEM) y difracción de rayos X (DRX).
- Evaluar el efecto de las NPs sintetizadas en procesos de extracción selectiva de compuestos en mezclas complejas (mezcla de compuestos modelo de asfaltenos y muestra real de asfaltenos), usando espectrometría de masas acoplada a técnicas de ionización como MALDI (Ionización-desorción laser asistida por matriz) y LDI (ionización y desorción por láser).

MARCO REFERENCIAL

No es posible concebir un mundo moderno sin el recurso energético más importante en la historia de la humanidad: el petróleo. El mundo no solo depende energéticamente de los hidrocarburos, sino que adicionalmente los bloques moleculares de los materiales más usados en la actualidad, como las fibras sintéticas, los plásticos y los elastómeros sintéticos, también provienen del petróleo.^{1,2}

Las propiedades fisicoquímicas del petróleo son tan variables como el gran número de regiones geográficas de donde se extrae. Por ejemplo, es bien sabido que el petróleo proveniente de Arabia Saudita es ligero, por lo cual fluye fácilmente y su refinación es muy sencilla. Por el contrario, en el Escudo Canadiense, los combustibles fósiles se encuentran en la forma de arenas bituminosas, cuyo estado físico impone grandes dificultades para su extracción y refinación.^{3,4}

Es ampliamente conocido que las reservas del petróleo ligero y fácil de procesar han disminuido dramáticamente, y en su reemplazo quedan los crudos pesados, los cuales, además de fluir con dificultad, presentan inconvenientes adicionales debido a que poseen una alta concentración de compuestos problemáticos como asfaltenos. La complejidad del petróleo pesado, en términos de su composición molecular es muy elevada. Varios autores han señalado que el petróleo pesado es una mezcla súper-compleja, que puede estar constituida por más 50.000 moléculas diferentes, las cuales son responsables de las propiedades fisicoquímicas del crudo.⁵ Debido a esto, es importante desarrollar metodologías de análisis que permitan una caracterización molecular completa y detallada de los crudos pesados y sus fracciones.⁶ Es así como en este proyecto de investigación, se propone el fraccionamiento de mezclas complejas, basado en nanotecnología, como una alternativa de acceso a una caracterización más profunda por espectrometría de masas.

A continuación, se describen los conceptos claves en la formulación y el desarrollo del trabajo de grado presentado en este documento.

1.3. MARCO TEÓRICO O REFERENTE CONCEPTUAL

1.3.1. Crudo pesado. Los crudos pesados no fluyen con facilidad. El origen de los crudos pesados se atribuye a degradaciones de los crudos livianos por su exposición a bacterias, agua o aire, lo cual originó la pérdida de sus fracciones más ligeras, dejando remanente las fracciones más pesadas. Es muy importante destacar que los crudos pesados poseen una alta viscosidad en comparación con los crudos livianos, y por tal motivo requieren mayor tecnología en las técnicas de recuperación para su extracción de los yacimientos. Las moléculas que componen un crudo pesado, son por lo general menos saturadas, poseen sistemas moleculares cíclicos y mayor contenido de heteroátomos en comparación con las moléculas que componen un crudo liviano. La mayoría de los crudos pesados requiere calentamiento o dilución para fluir (figura 1) desde un yacimiento o a través de una tubería, hacia las refinerías. Adicionalmente, cabe resaltar que el procesamiento de estos crudos en refinería es más complejo que el procesamiento de los crudos livianos.⁷

Figura 1. Imágenes de Crudo Liviano y crudo tratado.



Fuente: Geoestratos, S.A. Bio Reductor de Viscosidad. Disponible en Internet: <http://geoestratos.info/productos.html>.

1.3.2. Gravedad API. La gravedad API (por sus siglas en inglés de American Petroleum Institute), es una medida de densidad que describe que tan pesado o liviano es el petróleo en comparación con el agua. Los crudos se clasifican según su gravedad API de la siguiente manera:⁸

Tabla 1. Clasificación de los crudos de acuerdo a su gravedad (API)

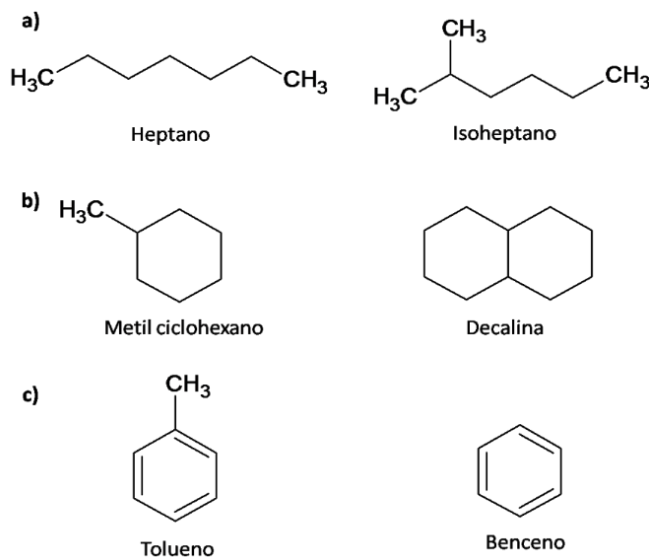
GRAVEDAD API	
TIPO DE CRUDO	GRAVEDAD API
Crudo liviano	Superior a 31.1
Crudo mediano	22.3 - 31.1
Crudo pesado	10.0 - 22.3
Crudo extra-pesado	inferior de 10.0

De manera general, los crudos livianos son similares a la gasolina: son muy fluidos y transparentes; poseen baja viscosidad por lo cual fluyen fácilmente por las

tuberías y contienen una baja cantidad de heteroátomos (nitrógeno, oxígeno, azufre y metales como vanadio, hierro y níquel), ocasionando menos impactos ambientales negativos y requieren procesos sencillos en refinería.⁹

1.3.3. Composición química del petróleo¹⁰. Los crudos poseen características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro, e incluso dentro de un mismo yacimiento, ya que la perforación y el recobro del mismo afecta de manera diferente el pozo. Básicamente, el petróleo está compuesto por alcanos, naftenos y compuestos aromáticos. En la figura 2¹¹ se dan ejemplos de los componentes químicos principales encontrados en el petróleo.

Figura 2. Componentes químicos principales que existen en el petróleo.



Fuente: MULLINS, O. C. Asphaltenes - Problematic but Rich in Potential. Oil Review [online] 2007 [cited 2 February 2014] Available from American Chemical Society. ACS Publications. Washington.

Adicionalmente, en el petróleo existen moléculas que poseen heteroátomos, que se listan a continuación:

1.3.3.1. **Compuestos azufrados.** Generalmente, el azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos. Su concentración puede variar entre el 0,1 – 8.0 % en peso; dicho contenido está relacionado con la densidad del crudo, lo cual influye en su calidad. El azufre puede estar presente en forma inorgánica (S elemental o H₂S) o formando parte de moléculas orgánicas, en grupos funcionales, como por ejemplo sulfuros, disulfuros, mercaptanos y tiofenos. El conocimiento sobre la identidad y cantidad de los compuestos azufrados en un crudo es de vital importancia, ya que estas sustancias originan olor desagradable, causan producción de SO₂ en los procesos de combustión y envenenamiento de los catalizadores.

1.3.3.2. **Compuestos oxigenados.** Básicamente, el oxígeno es el elemento responsable de la acidez de los crudos y puede encontrarse en compuestos como fenoles, furanos, benzofuranos, ácidos carboxílicos y ésteres. En el caso de los ácidos carboxílicos, el grupo ácido puede estar contenido en una cadena alifática, un anillo aromático o un anillo saturado. En este último ejemplo se hace referencia a los ácidos nafténicos, en los cuales el grupo carboxilo está unido a un grupo cíclico. Los ácidos nafténicos pueden estar en elevadas cantidades en determinados crudos y causar problemas de corrosión.

1.3.3.3. **Compuestos nitrogenados.** En los crudos, el nitrógeno se encuentra principalmente en las fracciones de punto de ebullición superior a 250°C y se concentra preferiblemente en las resinas y en los asfaltenos. El nitrógeno puede estar contenido en sustancias con grupos funcionales como por ejemplo amida, amina, carbazoles y piridina.

1.3.3.4. **Compuestos organometálicos.** En las fracciones más pesadas, como por ejemplo las resinas y los asfaltenos, se encuentran iones metálicos como el níquel y el vanadio, los cuales forman parte de las moléculas conocidas como petroporfirinas. Este tipo de compuestos constituyen un problema grave en la refinería porque los metales en su estructura causan envenenamiento de los catalizadores.¹²

1.3.4. Asfaltenos. Los asfaltenos son sólidos de color marrón oscuro o negro; son insolubles en hidrocarburos no polares (por ejemplo *n*-heptano o *n*-pentano), pero son solubles en disolventes aromáticos como el tolueno y el benceno. Los asfaltenos tienen una alta concentración de heteroátomos y trazas de metales; son la fracción más refractaria de petróleo y son usualmente resistentes a los tratamientos químicos realizados en refinería.¹³

El conocimiento detallado de las propiedades y de la composición molecular de los asfaltenos, es determinante para prevenir y predecir los problemas causados por estas sustancias en las etapas de producción y refinación de crudos pesados. Conocer la composición molecular de los asfaltenos permitiría determinar los tipos de tratamientos que deben ser empleados, desde la etapa de extracción del yacimiento hasta las últimas etapas en los procesos en refinería. Así mismo, el comportamiento de los asfaltenos durante las etapas de transporte (figura 3) y producción puede entenderse mejor desde el punto de vista molecular.¹⁴ Sin

embargo, es importante destacar que los asfaltenos presentan problemas a nivel molecular que dificultan su caracterización mediante técnicas analíticas, debido principalmente a fenómenos de agregación.

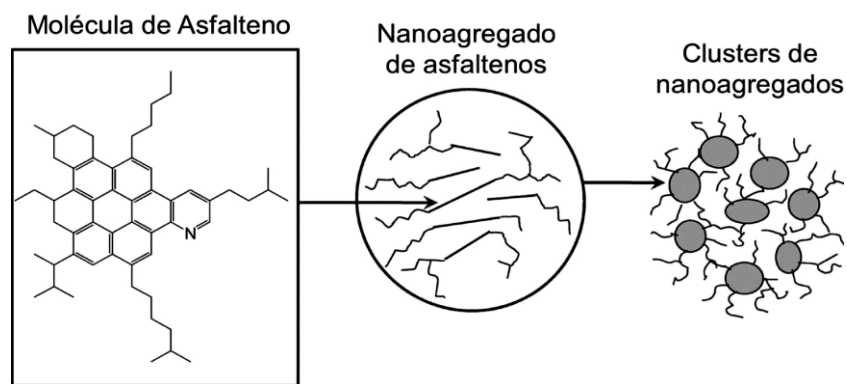
Figura 3. Imagen de un depósito de asfaltenos formado en una tubería.



Fuente: ANCHEYTA, J. Catalyst Deactivation during Hydro processing of Maya Heavy Crude Oil. *Energy & Fuels* [online] 2002, Volumen 16, pp 1438–1443 [cited 5 february 2014] . Available from American Chemical Society. ACS Publications. Washington.

1.3.4.1. **Agregación de asfaltenos.** Los asfaltenos tienden a auto-asociarse y formar agregados en soluciones diluidas de tolueno. Resultados experimentales demuestran que los asfaltenos se agregan en la matriz petroquímica original. Existen numerosas técnicas de análisis que se utilizan para comprender este fenómeno de agregación. Dichas técnicas implican el estudio detallado de las propiedades coloidales de los asfaltenos y su tendencia a la agregación incluso a concentraciones como se muestra en la figura 4.¹⁵ Se ha demostrado que la adición de disolventes durante cualquier etapa de la producción del crudo puede ocasionar formación de depósitos de asfaltenos (por ejemplo un exceso de disolventes parafínicos). Una anotación clave en el estudio de los asfaltenos es que las mediciones erróneas de su peso molecular son atribuidas a su agregación, ya que la auto-asociación de los asfaltenos se produce a concentraciones mucho más bajas que las concentraciones usadas en técnicas rutinarias de medición de pesos moleculares de sustancias (la concentración crítica de nanoagregación de asfaltenos es ~50 ppm).¹⁶

Figura 4. Modelo estructural de la agregación de los asfaltenos.



Fuente: RUIZ-MORALES, Y. The Agreement Between Clar Structures and Nucleus-Independent Chemical Shift Values in Percondensed Benzenoid Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Journal of Chemistry Physics [online] 2002, Volumen 108, pp 10873–10896 [cited 16 may 2014]. Available from Elsevier. AIP Publishing LLC. Melville, USA.

En estudios recientes se han realizado pruebas sobre el efecto del fraccionamiento de asfaltenos mediante solubilidad diferencial, en la composición química de las fracciones obtenidas. Nalwaya *et al.*¹⁷ separó asfaltenos en mezclas de pentano y diclorometano, y analizaron su composición química y su cinética de disolución. Se encontró que las fracciones de alta polaridad se solubilizaban muy poco (en tolueno) comparadas con las fracciones menos polares. Los autores relacionaron la alta polaridad con la presencia de heteroátomos y metales como hierro, níquel y vanadio. Es así como se concluye que la precipitación de los asfaltenos tiene una importante relación con la cantidad de heteroátomos presentes en la fracción.

1.3.4.2. **Estructura molecular de los asfaltenos.** Muchos autores han intentado proponer posibles estructuras moleculares de los asfaltenos. Ruiz *et al.*¹⁵ determinaron que el esqueleto carbonado aromático de los asfaltenos tiene una estructura pericondensada y no catacondensada. Los anillos en forma pericondensada constituyen la forma principal en la que se organizan los asfaltenos, basada en el “sexteto” aromático condensado. El resultado de tener estas características se traduce principalmente en la alta estabilidad química de la estructura de los asfaltenos, en comparación con otros compuestos aromáticos que poseen una estructura catacondensada, ya que los dobles enlaces están más dispuestos para reaccionar con un medio reactivo por ejemplo, condiciones de hidrotreamiento y craqueo térmico.

1.3.5. Análisis molecular de muestras petroquímicas. Antes del advenimiento de las técnicas suaves de ionización, acopladas a la espectrometría de masas, las técnicas instrumentales por excelencia, para la caracterización molecular de muestras petroquímicas, eran espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear. Cabe resaltar, que las técnicas de análisis mencionadas han sido de gran utilidad para entender la composición del petróleo en general, y su utilidad se resalta en el estudio de fracciones ligeras y crudos livianos. Sin embargo, espectroscopias IR y RMN, y difracción de rayos X, dan una medida promedio de las propiedades moleculares.^{6,18}

Por otra parte, la espectrometría de masas, que permite separar los componentes moleculares de una muestra con base a su relación masa/carga, ha resultado ser muy útil en la última década en la caracterización detallada de muestras de crudos.¹⁹ El desarrollo de técnicas suaves de ionización como ionización por electronebulización (ESI), ionización – desorción por láser asistida por matriz (MALDI) y fotoionización a presión atmosférica (APPI), que permiten la generación de iones moleculares y cuasi-moleculares, han producido un amplio crecimiento de la aplicación de la espectrometría de masas a la caracterización molecular del petróleo.^{20,21}

Estudios recientes de Ryan P. Rodgers, Alan G. Marshall y Amy McKenna, han sentado las bases de la petroleómica, como rama emergente de la química analítica en donde se busca correlacionar la composición molecular de un crudo con sus propiedades fisicoquímicas.^{19,22} Como herramienta de vanguardia, estos autores resaltan el uso de la espectrometría de masas de alta resolución, como la técnica por excelencia para acceder a cada una de las composiciones elementales de una muestra petroquímica. Sin embargo, reportes por Yunju Cho *et al.*²³ indican que la preparación de la muestra, en términos de fraccionamiento selectivo de la misma, es la clave para acceder a una composición molecular más completa. Como ejemplo, dicho autor reportó el análisis por espectrometría de masas de resonancia

ciclotrónica de iones, de un crudo completo y sus fracciones SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). Se encontró que en las cuatro fracciones se detectaban clases de compuestos que no pudieron ser encontrados en el análisis original de la muestra completa. Se concluye que el fraccionamiento de muestras de gran complejidad permite separar compuestos con altas eficiencias de ionización, que opacan a las moléculas que se ionizan con dificultad y/o permiten la concentración selectiva de compuestos con baja abundancia.²³

Es por esto, que se propone el uso de extracción selectiva con nanopartículas de óxidos de Fe y Ni, como metodología de fraccionamiento de mezclas complejas. La prueba del principio se realiza con una mezcla modelo de asfaltenos, y la aplicación se realiza en una muestra real de asfaltenos provenientes de un crudo pesado colombiano.




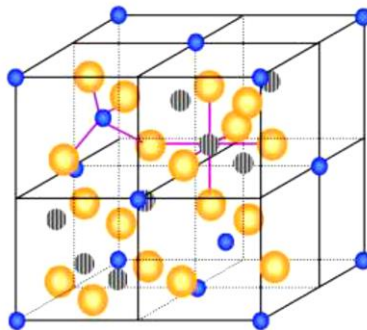
1.3.6. Óxido de hierro Fe₃O₄: Magnetita. Es un óxido de valencia mixta que pertenece a la familia de las espinelas. Su fuerte magnetismo se debe a un fenómeno de ferromagnetismo, donde los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados. Posee una estructura cristalográfica cúbica centrada en las caras de grupo espacial Fm3d y un parámetro de red a=0.84 nm. Su estructura consiste en dos diferentes sitios cristalinos, que poseen una geometría de tetraedros y octaedros en relación con los átomos de oxígeno (figura 5,  Fe³⁺ (coordinación tetraédrica),  Fe²⁺/Fe³⁺ (coordinación octaédrica),  oxígeno)²⁴ La magnetita es un óxido de hierro muy interesante en tecnológicas, gracias a su baja toxicidad, estabilidad térmica y química, disponibilidad y actividad catalítica.²⁵

Figura 5. Diagrama esquemático para una celda unidad de la magnetita.

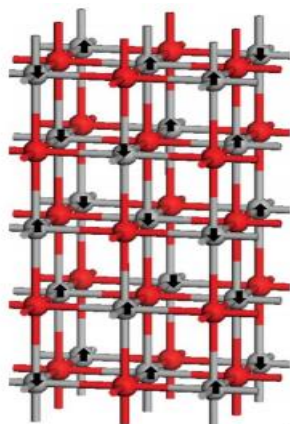


Fuente: BYONG, Yong Yu and SEUNG-YEOP, K. Assembly of Magnetite Nanoparticles into Spherical Mesoporous Aggregates with a 3-D Wormhole-Like Porous Structure. *Journal of Materials Chemistry* [online] 2010, volumen 38, pp 1–9 [cited 22 march 2014] . Available from Royal society of chemistry.

Con relación a la aplicación de la magnetita en procesos de extracción selectiva de compuestos en mezclas complejas, se ha reportado que sus propiedades magnéticas le confieren preferencia por los iones de metales, siendo más a fin con iones divalentes de gran tamaño.²⁶ Otros estudios indican que los óxidos de hierro son muy útiles en la extracción selectiva de asfaltenos con nitrógenos básicos en su estructura molecular.²⁷

1.3.7. Óxido de níquel (II). Conocido en su forma natural como Bunsenita, pertenece la familia de las periclasas. Hace parte del sistema cristalino cúbico de grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y parámetro de red $a=0,417$ nm. En la estructura, que es de tipo NaCl, los sitios cristalinos son octaédricos tanto para el Ni como para el O, tal como se presenta en la figura 6 donde \bullet Ni²⁺ y \bullet oxígeno. Las flechas en el oxígeno indican la orientación del espín. La Bunsenita posee actividad magnética al igual que la magnetita pero en menor proporción y es considerado como agente catalítico.²⁸

Figura 6. Estructura cristalina de la bunsenita.²⁹



Fuente: NOLAN, M.; LONG, R.; English, N. J.; Mooney, D. A. Hybrid density functional theory description of N- and C-doping of NiO. *Journal of Chemistry Physics* [online] 2011, Volumen 134, pp 224703 [cited 2 de june 2014] Available from Elsevier. AIP Publishing LLC. Melville, USA.

En la aplicación de este óxido en procesos de extracción selectiva de asfaltenos, se ha reportado que gracias a su estructura no porosa puede adsorber los asfaltenos más fácilmente que otros óxidos.³⁰ Otros autores han confirmado la extracción selectiva de asfaltenos con nitrógenos piridínicos y con grupos fenólicos en su estructura molecular.³¹

1.3.8. Nanotecnología. Como nueva línea de investigación y desarrollo a nivel global, la nanotecnología se resume en el uso de nuevos materiales diseñados desde la escala nanométrica (10^{-9} m) para mejorar procesos ya conocidos o implementar nuevos procesos inclinados hacia lo que hoy en día se llama química verde. La nanotecnología a lo largo de su historia ha sido utilizada en la bioquímica, la química analítica, la química inorgánica, la biología, la medicina y básicamente en cada una de las ramas de la ciencia ha jugado un papel importante.³²

En el uso de nanomateriales se requiere garantizar el mayor contenido de área superficial, por unidad de masa. En el caso de las nanopartículas, se habla de la mayor área superficial activa cuando se obtiene el menor tamaño de partícula y a su vez una mayor superficie activa hará más eficiente el material, especialmente si

se habla de extracción selectiva de compuestos o del mejoramiento en procesos catalíticos (por ejemplo la fotosíntesis artificial).³³

1.3.8.1. Uso de la nanotecnología para prevenir la agregación de asfaltenos. Algunas sustancias parecidas a las resinas podrían eventualmente disminuir la agregación de la fracción asfáltica. Gonzales *et al.*³⁴ investigaron la peptización de asfaltenos en presencia de solventes alifáticos. Este proceso ha sido ampliamente estudiado, principalmente respecto al uso de sustancias anfifílicas. Los agentes peptizantes estudiados, previnieron la precipitación de asfaltenos en soluciones de tolueno-heptano. Los resultados también mostraron que el incremento en la acidez de las cabezas polares de las moléculas anfifílicas aumenta la estabilidad de las dispersiones de los asfaltenos.

Además de las sustancias anfifílicas mencionadas, se ha reportado el uso de nanopartículas de TiO₂, SiO₂ y ZrO₂. El control de la carga superficial de las nanopartículas y la marcada polaridad de las moléculas de los asfaltenos permiten la interacción entre dichas sustancias y la subsecuente inhibición de la agregación. Básicamente, se determinó que entre las nanopartículas mencionadas y las moléculas de asfaltenos se dan interacciones de puentes de hidrógeno, lo cual inhibe la agregación y disminuye la viscosidad de los crudos estudiados.³⁵

Con base en estos reportes literarios se propone sintetizar nanopartículas de óxidos de metales como Ni, y Fe con el propósito de extraer selectivamente familias de compuestos, en mezclas modelo de asfaltenos y mezclas reales, afines con el tipo de nanopartícula empleada.

1.3.8.2. Uso de la nanotecnología en la extracción selectiva de compuestos. Las nanopartículas de óxidos de metales de transición han demostrado tener por sí solas cierta afinidad a algunas familias de compuestos. Como ya se ha mencionado, Zimmer *et al.*³¹ utilizaron nanopartículas de óxidos de Mg, Fe, Ti, Ni y Co para realizar extracción selectiva de compuestos en una mezcla modelo que consistió en ácido benzoico, piridina, pirrol, tiofeno, fenol y benzofenona. Se concluyó que la piridina, el ácido benzoico y el fenol son fuertemente adsorbidos por todos los óxidos de metales y que las nanopartículas de NiO adsorben eficientemente los compuestos piridínicos.

A continuación se describe el conjunto de técnicas instrumentales utilizadas en el desarrollo de la propuesta de investigación descrita en este documento.

1.3.9. Técnicas de caracterización de los nanomateriales

1.3.9.1. Espectroscopia UV-Vis. Los fenómenos de absorción de radiación de algunos compuestos pueden ser medibles fácilmente para fines analíticos, teniendo en cuenta que esta absorción puede dar información de carácter cualitativo o cuantitativo. El principio se fundamenta en que una especie química absorbe radiación en una región específica del espectro, en donde la radiación tiene la energía requerida para llevar las moléculas desde su estado basal a un estado excitado. Estas medidas de la radiación ultravioleta y visible ayudan a identificar grupos funcionales de especies inorgánicas y orgánicas.

Esta espectroscopia se basa en la medición de una fracción de luz emitida por una fuente de radiación a una longitud de onda dada, que atraviesa una muestra con un paso óptico determinado. La concentración del analito absorbente es linealmente proporcional a la absorbancia que presente, como lo representa la ecuación 1: ³⁶

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (1)$$

Donde ϵ es la absorptividad molar, b el paso óptico y c la concentración.

Este tipo de espectroscopia es útil en la caracterización de materiales nanoparticulados como lo demuestran los reportes de Castellanos *et al.*³⁷, Ovalle *et al.*³⁸ Y Chacón-Patiño *et al.*³⁹ Quienes utilizaron ésta técnica para analizar diferentes tipos de nanomateriales depositados en fibras de fique.

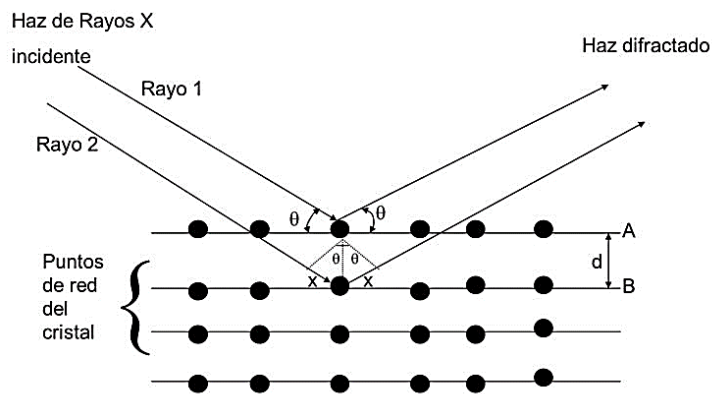
1.3.9.2. **Espectroscopia IR de reflectancia total atenuada.** Los cambios energéticos producidos por las transiciones moleculares de un estado de energía vibracional y rotacional a otro se pueden observar a través de los espectros de vibración en el infrarrojo. El espectro IR es único de cada compuesto, pero se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar a bandas de absorción en un determinado intervalo de frecuencias, independientemente de la naturaleza del resto de la molécula. Son estas bandas, características de grupos funcionales, las que permiten usar la espectroscopia IR en la identificación molecular.

El accesorio de reflectancia total atenuada (*Attenuated Total Reflectance, ATR*) mide los cambios que ocurren en un haz infrarrojo cuando interactúa con la sustancia en estudio. Al incidir un haz IR al interior de un cristal de alto índice de refracción, a un ángulo dado, la reflectancia interna crea una onda evanescente que se proyecta ortogonalmente al interior de la muestra en contacto con el cristal. Es cuando la muestra absorbe la radiación evanescente que se produce una atenuación del haz en las longitudes de onda de las bandas de absorción. Los espectros ATR e IR convencionales brindan información estructural similar.³⁶ En la literatura se ha reportado que esta técnica puede ser útil a la hora de identificar estos óxidos de metales.^{40,41}

1.3.9.3. **Difracción de rayos X.** Un cristal posee una red ordenada que permite obtener información estructural mediante la observación de los patrones de difracción. Dichos patrones se observan cuando los rayos X dispersados por los planos reticulares de un cristal presentan una interferencia constructiva y destructiva de estos. La interferencia constructiva de los rayos X difractados conduce a la observación de los picos de difracción.

De acuerdo con la ley de Bragg, los haces difractados muestran interferencia constructiva si la diferencia de camino es un número entero múltiplo de la longitud de onda aplicada (Figura 7).⁴² Son los patrones de difracción los que permiten identificar las fases cristalinas de un material, haciendo uso de las bases de datos.

Figura 7. Ley de Bragg, difracción de rayos x.⁴²



Fuente: SCHERB, C. Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks Doktorgrades. Munchen. Fak. Fur Chemie und Pharmazie. [online] 2009, volumen 30 [cited 23 June 2014] available on University of Innsbruck. Faculty of Chemistry and Pharmacy. Austria.

Se tiene que x es el orden de interferencia, d es la distancia entre planos y θ el ángulo de incidencia. La literatura reporta que DRX es una herramienta esencial para conocer la identidad del óxido nanoparticulado sintetizado.^{37,39}

1.3.9.4. **Microscopía de barrido electrónico.** En el análisis por microscopía electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscopy), se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, el cual es dirigido por medio de una serie de lentes electromagnéticos. Posteriormente, los electrones chocan con la muestra y dan lugar a un conjunto de sucesos entre los que se destacan la emisión de electrones (electrones secundarios) y fotones por parte de los átomos que componen la superficie de la muestra. La señal de los electrones secundarios proporciona información de la morfología superficial de la muestra. La imagen SEM es el resultado de la intensidad de los electrones secundarios emitidos para cada punto (x, y) de la superficie de la muestra.⁴²

Esta técnica es útil en nanotecnología, porque permite estudiar la morfología, distribución de las partículas en la superficie y la formación de agregados, parámetros de los materiales nano estructurados.^{37,39}

1.3.10. Técnicas de caracterización de ensayos de extracción

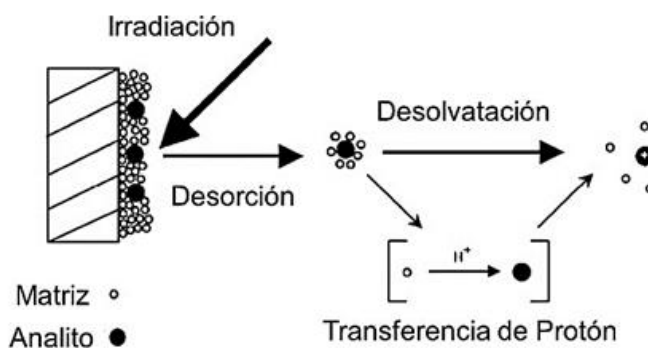
1.3.10.1. Espectrometría de masas MALDI-TOF. *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization* conocida como MALDI, es un tipo de ionización acoplado a la espectrometría de masas, caracterizado por una escasa fragmentación de las moléculas que se analizan. Los posibles mecanismos de formación de iones pueden ser clasificados en dos categorías: ionización primaria y secundaria. La ionización primaria hace referencia a la generación de los primeros iones a partir de moléculas neutras en la muestra, especies generalmente derivadas de la matriz; y la ionización secundaria está asociada a la formación de iones del analito.⁴³

MALDI se lleva a cabo en dos etapas; en la primera etapa la muestra se mezcla con un solvente que contiene la matriz. Ésta matriz posee una fuerte absorptividad molar a la longitud de onda del láser del equipo. La segunda etapa se da en condiciones de alto vacío, donde las moléculas del analito que están completamente aisladas

entre sí absorben la energía del láser permitiendo una sublimación e ionización de la muestra.

El mecanismo de formación de iones en MALDI no es del todo claro, pueden contemplarse vías como la transferencia electrónica desde un estado excitado de la matriz al analito, la fotoionización en fase gaseosa, la desorción de iones preformados, reacciones ion-molécula, entre otros. Sin embargo, el mecanismo más ampliamente aceptado, mostrado en la figura 8,⁴⁴ involucra la transferencia de protón en fase sólida, antes de la desorción; o la transferencia de protón en la pluma desde las moléculas foto-ionizadas de la matriz hacia el analito.⁴⁵

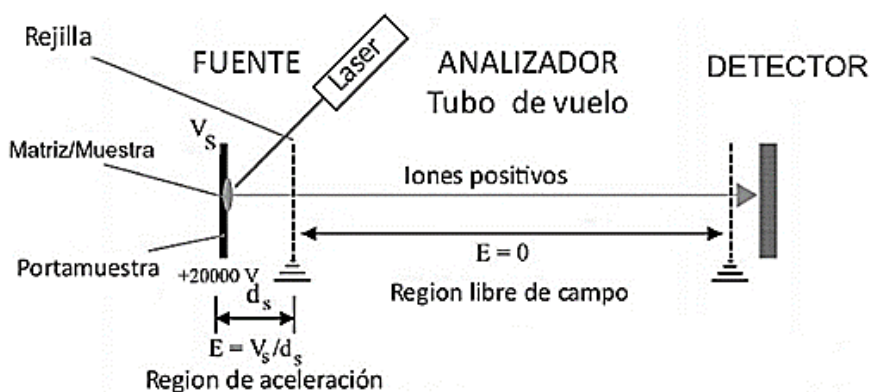
Figura 8. Ionización por MALDI.



Fuente: HOFFMANN, E. De; Stroobant, V. Mass Spectrometry - Principles and Applications [online] 2007; Volumen 29, pp. 945–961 [cited 16 february 2014] Book.

En el analizador de tiempo de vuelo (*Time of flight, TOF*) los iones del analito se aceleran mediante un campo eléctrico para posteriormente separarse de acuerdo con su tiempo de vuelo en una región libre de campo. Aunque todos los iones adquieren la misma energía cinética inicial sus velocidades son diferentes y dependen de la masa, de forma tal que los iones más ligeros tienen mayor velocidad que los más pesados y alcanzan el detector en menor tiempo (figura 9)^{44, 43}

Figura 9. Funcionamiento del analizador de tiempo de vuelo lineal.



Fuente: HOFFMANN, E. De; Stroobant, V. Mass Spectrometry - Principles and Applications [online] 2007; Volumen 29, pp. 945–961 [cited 22 february 2014] Book.

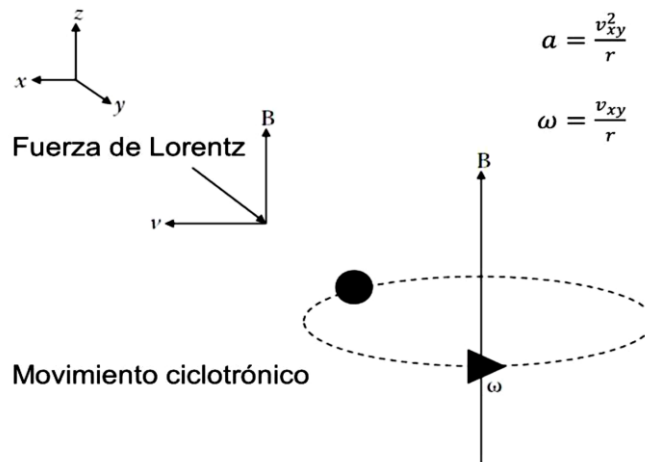
1.3.10.2. Espectrometría de masas LDI-TOF. La desorción – ionización por láser puede producir iones de forma parcialmente eficiente en fase gaseosa. El láser es enfocado a una superficie que puede ser de 0,05 – 0,20 mm de diámetro. Después de que la muestra es irradiada, algunas moléculas son desorbidas como moléculas neutras e iones y a su vez estas moléculas reaccionan entre ellas en la fase gaseosa para aumentar la cantidad de iones formados. Este tipo de ionización no es muy eficiente, por lo cual requiere de un analizador como el TOF para detectar iones en baja abundancia y con tiempos de vida cortos.⁴³

1.3.10.3. Espectrometría de masas de alta resolución de ion ciclotrón (FT-ICR HRMS)⁴⁶. El fenómeno físico involucrado en la espectrometría de masas de transformada de Fourier de ion ciclotrón (FT-ICR) se basa en que una partícula cargada en un campo magnético uniforme posee movimiento ciclotrónico, es decir, la partícula describe una trayectoria circular (guiada por la fuerza de Lorentz), perpendicular al campo magnético.

$$F = ma = qvB \quad (2)$$

En la ecuación 2, m es la masa del ion, a es la aceleración del ion, q es su carga y v su velocidad. La fuerza de Lorentz es perpendicular a la dirección de la velocidad del ion y al campo magnético. La aceleración angular y la frecuencia angular del ion se muestran en la figura 10.

Figura 10. Movimiento ciclotrónico de un ion en presencia de un campo magnético B.



Fuente: HOFFMANN, E. De; Stroobant, V. Mass Spectrometry - Principles and Applications [online] 2007; Volumen 29, pp. 945–961 [cited 15 february 2014] Book.

La frecuencia del movimiento de las partículas es inversamente proporcional a su relación masa/carga. Cuando la frecuencia ciclotrónica es medida, es posible calcular la relación m/z .

1.4. ANTECEDENTES Y ESTADO GENERAL DEL PROBLEMA: CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS PETROQUÍMICAS.

El estudio de la estructura molecular del petróleo es fundamental en la industria petroquímica, debido a que las propiedades físicoquímicas del crudo están estrechamente relacionadas con su composición. Parámetros como la viscosidad, la gravedad API y el análisis SARA contribuyen considerablemente a la caracterización del crudo y sus derivados.

Entre los diversos análisis posibles, uno de los más utilizados es el análisis SARA, en el que se separa la muestra de crudo en cuatro fracciones (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) mediante interacciones selectivas de los componentes de la mezcla con solventes (alcanos, tolueno y diclorometano) y una fase estacionaria. El análisis SARA inicia con la precipitación de los asfaltenos en *n*-alcanos lineales como pentano o heptano; posteriormente el aceite desasfaltado se fracciona por cromatografía con la ayuda de diferentes fases estacionarias y disolventes de polaridad variada.⁴⁷

Estudios de las fracciones SARA de crudos colombianos permiten señalar que las reservas de combustibles fósiles en nuestro país son pesadas, y que a su vez estos crudos poseen grandes cantidades de asfaltenos.⁴⁸ Los compuestos asfalténicos ocasionan problemas operacionales debido a que se asocian, se agregan y finalmente se precipitan. Adicionalmente para este tipo de compuestos existe una amplia gama de condiciones en las que están implicados diferentes mecanismos de precipitación que complican cualquier intento de representar y predecir dónde y cuándo ocurrirá la agregación de material asfalténico, lo que hace indispensable la comprensión del comportamiento de las sustancias que los componen a nivel molecular.⁴⁹

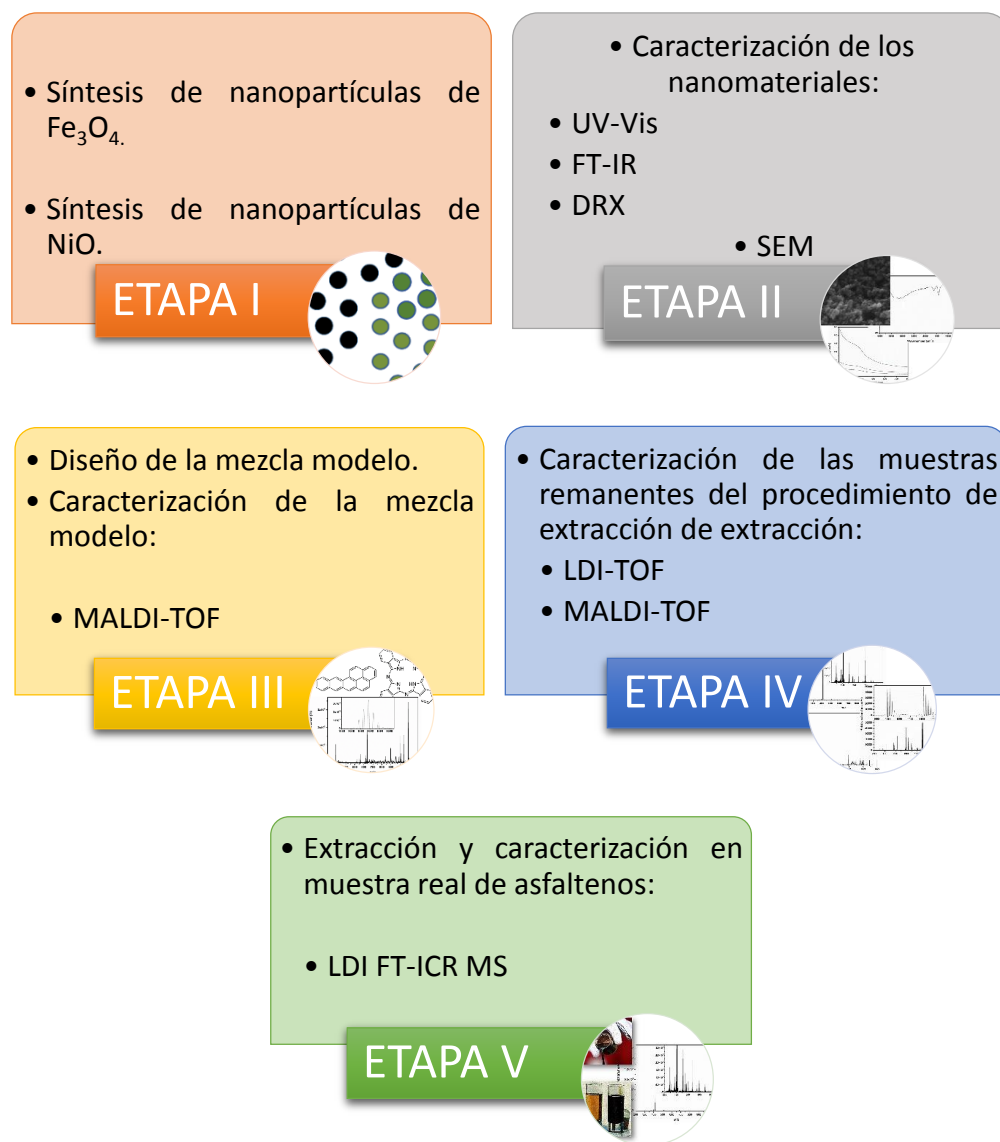
Por estas razones, en Colombia se ha impulsado el desarrollo de métodos para el análisis preciso y rápido de la fracción asfalténica, con la finalidad de poder controlar los procesos de producción, refinación y transporte de petróleo. Un gran número de técnicas analíticas, incluyendo cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC), resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de fluorescencia y espectroscopia IR han sido aplicadas al análisis de crudos y sus derivados. Estas técnicas han dado buenos resultados para las fracciones ligeras de hidrocarburos, pero el análisis se complica para la fracción asfalténica.^{9,10} Es por esto que entra a jugar un papel importante la nanotecnología y su aplicación en la química analítica. Las nanopartículas de óxidos de metales de transición poseen propiedades que

pueden ser aprovechadas en la desagregación de moléculas presentes en la fracción asfáltica y su análisis selectivo. Estas NPs no sólo contribuyen a la caracterización de la fracción asfáltica sino que inducen la desagregación de los asfaltenos, lo cual es un fenómeno que en Colombia trae innumerables problemas a la industria petrolera.¹¹

METODOLOGÍA

El trabajo de investigación consta de cuatro etapas principales: la primera etapa abarcó la síntesis de los nanomateriales de Fe_3O_4 y NiO . En la segunda etapa se caracterizaron los nanomateriales sintetizados. La tercera etapa consistió en el diseño y la caracterización de la mezcla modelo de asfaltenos. Finalmente, la cuarta etapa abarcó el diseño del procedimiento de extracción selectiva y la caracterización por espectrometría de masas MALDI/LDI-TOF de las muestras modelo de asfaltenos tratadas con los nanomateriales. Como etapa adicional, se realizó la extracción con NPs en una muestra real y su posterior caracterización por espectrometría de masas FT-ICR. La figura 11 muestra un esquema de las etapas desarrolladas.

Figura 11. Esquema general de la estrategia metodológica.



1.5. MATERIALES Y REACTIVOS

Algunas de las moléculas utilizadas en la mezcla modelo fueron proporcionadas por el profesor Murray Gray de la Universidad de Alberta-Canadá y otras se adquirieron

en Sigma Aldrich. La muestra real consistió en asfaltenos provenientes de un crudo pesado colombiano, suministrada por el Instituto Colombiano del Petróleo.

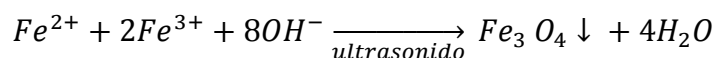
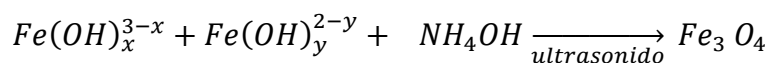
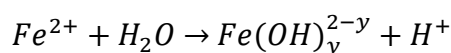
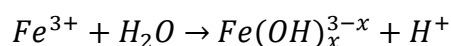
El hierro (III) cloruro hexahidrato ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), hierro (II) cloruro tetrahidrato ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), nitrato de níquel (NiO), amoníaco en solución 32 %, hidróxido de sodio ($NaOH$), ácido clorhídrico (HCl), fueron adquiridos de Carlo Erba (Italy), Sigma Aldrich (USA) y Merck (Darmstadt, Germany). Todos los reactivos se utilizaron sin purificación adicional. En todos los casos las soluciones fueron preparadas usando agua desionizada con una resistencia $< 18.2 \text{ m}\Omega$.

1.6. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

1.6.1.1. Síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4

Reacción

La reacción química que se toma en cuenta para la síntesis de este tipo de nanopartículas es la que se muestra a continuación:



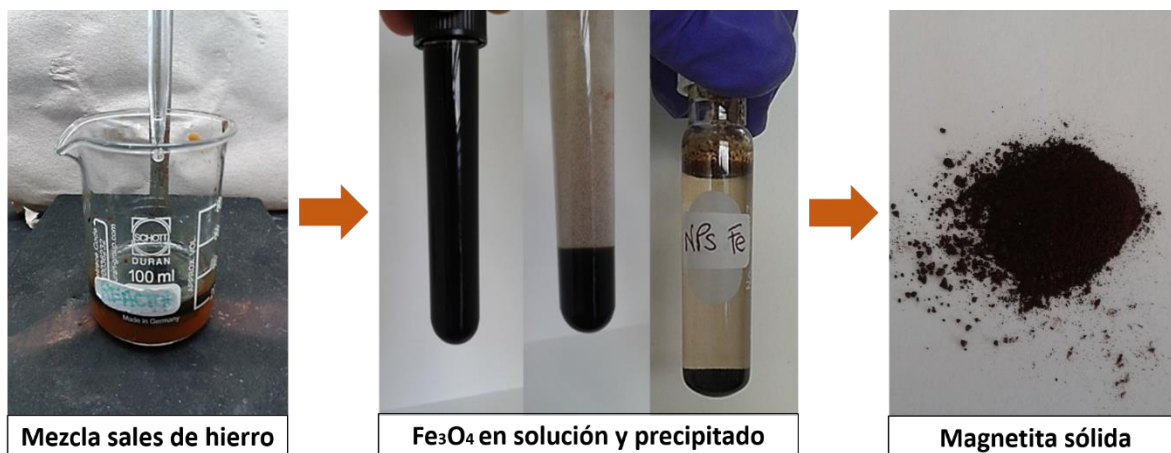
Procedimiento realizado

Se prepararon 10 mL de solución acuosa de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ al 0.2 M y 10 mL de solución de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ al 0.2 M. El $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ fue preparado en solución acuosa de HCl al 0.2%. Las soluciones de Fe se mezclaron, se introdujeron en un baño de

ultrasonido y se añadió un exceso de NH_4OH al 32% gota a gota (cantidad estequiométrica: 3.86 mL, cantidad añadida: 5mL). Terminada la adición se aplicó ultrasonido durante 30 minutos más. La solución de color negro obtenida se centrifugó para obtener la magnetita (precipitado) y eliminar residuos de sales de Fe y agua (sobrenadante).

El precipitado se lavó con agua desionizada cinco veces para eliminar los residuos de sales de Fe presentes en la magnetita, se centrifugó y finalmente se obtuvo la magnetita que es sometida a un procedimiento de secado durante 6 horas a 150°C (figura 12).

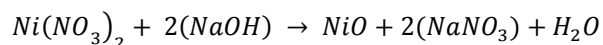
Figura 12. Procedimiento realizado para la síntesis de nanopartículas de Magnetita.



1.6.1.2. Síntesis de nanopartículas de NiO

Reacción

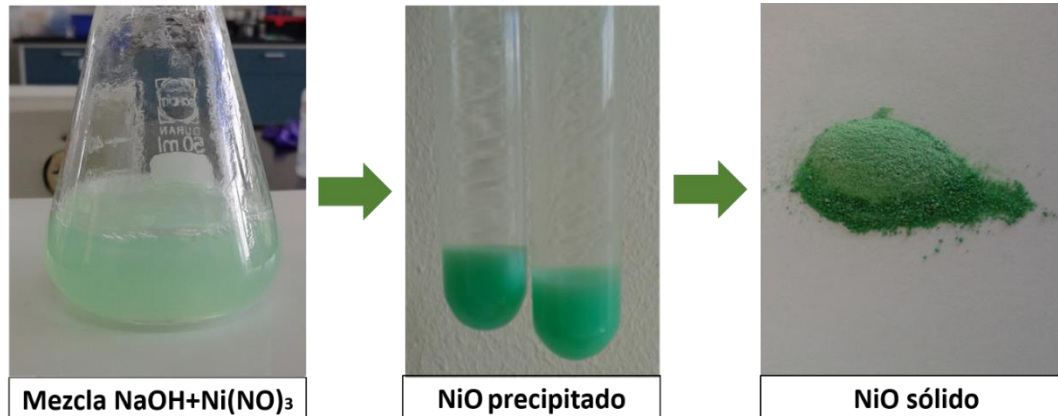
La reacción química que se toma en cuenta para la síntesis de este tipo de nanopartículas es la que se muestra a continuación:



Procedimiento realizado

Se prepararon 10 mL de solución acuosa de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.25 M y una solución acuosa de NaOH 0.5 M. Se preparó el baño de ultrasonido Branson 1800 con agua a 60°C. Se calentó la solución de NaOH a 55°C y se introdujo al baño de ultrasonido. Se añadió gota a gota la solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y simultáneamente se inició la sonicación del sistema. La solución resultante, turbia de coloración verde, se centrifugó para separar el óxido de Níquel (precipitado NiOH por estar en solución) del NaNO_3 remanente y el agua (sobrenadante). El precipitado se lavó cinco veces con agua y una vez con etanol, se centrifugó nuevamente y se eliminó el sobrenadante. El precipitado se llevó a sequedad iniciando con 80°C durante una hora y finalmente 150°C durante cuatro horas (figura 13).

Figura 13. Procedimiento realizado para la síntesis de nanopartículas de NiO.



1.7. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL NANOPARTICULADO.

1.7.1.1. Espectroscopía UV-Vis. La toma de datos y el análisis por UV-Vis se realizaron en un espectrofotómetro *Shimadzu 2401 PC*, equipado con lámparas de deuterio y tungsteno-halógeno. Los parámetros utilizados en la toma de los espectros fueron: velocidad de escaneo media, barrido entre 200 y 800 nm, utilizando agua desionizada como solvente y blanco para las dos nanopartículas sintetizadas.

1.7.1.2. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR). La toma de datos y el análisis por espectroscopia IR de reflectancia total atenuada ATR del sólido obtenido en cada una de las síntesis, se realizó con el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier, *Bruker- Tensor 27* usando el aditamento de ATR marca *Bruker A225/Q Platinum* con cristal de diamante de índice de refracción 2.4.

1.7.1.3. Difracción de rayos x. Al precipitado sólido seco obtenido de cada síntesis se le realizó análisis por DRX utilizando un difractómetro marca *Bruker modelo D8 ADVANCE* con geometría DaVinci, en colaboración con el laboratorio de rayos x de la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, y bajo los parámetros mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones para el análisis por DRX de las nanopartículas sintetizadas.

<u>Parámetro</u>	<u>Características</u>
Voltaje	40 kV
Corriente	30 mA
Rendija Soller Axial	2.5 °
Rendija de divergencia	0.6 mm
Muestreo	Pasos de 0.01526 ° 2 Theta, tiempo por paso 1 s.
Rango de medición	3.5-70 ° 2 Theta
Radiación	CuK α 1

Filtro	Níquel
Detector	lineal LYNXEYE

La identificación de las fases cristalinas se realizó usando la base de datos del software *Crystallographic Search-Match*.

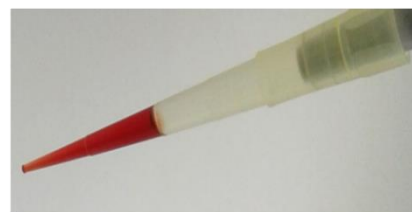
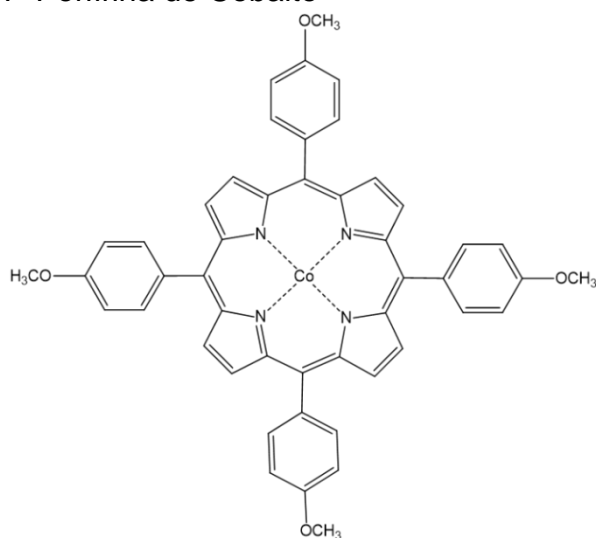
1.7.1.4. Microscopía de barrido electrónico. Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) se tomaron usando un equipo *QUANTA FEG 650 (FEI)* con detector LFD (*Large Field Detector*) a 7 kV, equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX).

1.8. DISEÑO DE LA MEZCLA MODELO.

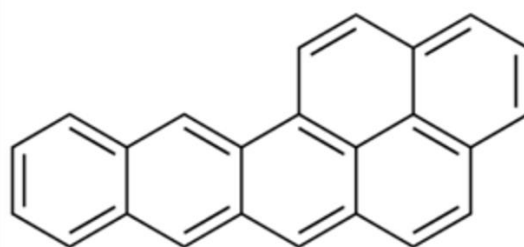
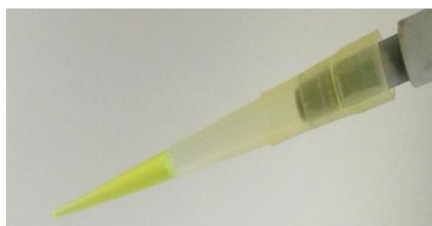
Mezcla modelo

Se planteó una mezcla modelo de seis compuestos para realizar los ensayos de extracción. Se realizó la mezcla modelo preparando previamente soluciones stock de las mismas a una concentración de 2.5 mM utilizando como solvente una mezcla 50:50 de tetrahidrofurano:tolueno (THF:TOL). La mezcla modelo resultó de adicionar 5 µL de cada solución stock. Las moléculas seleccionadas fueron:

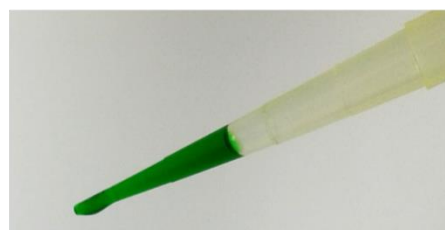
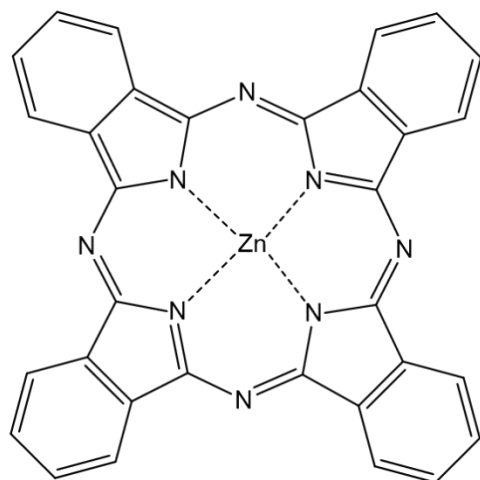
1. Porfirina de Cobalto



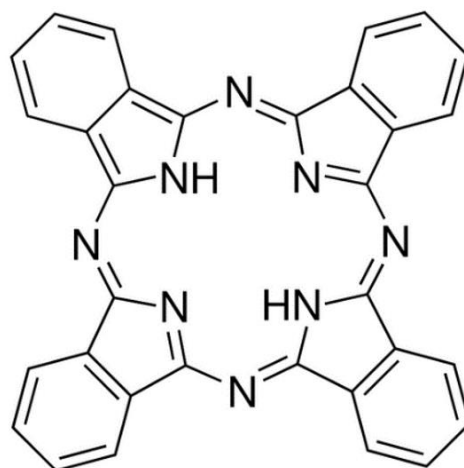
2. Naftopireno



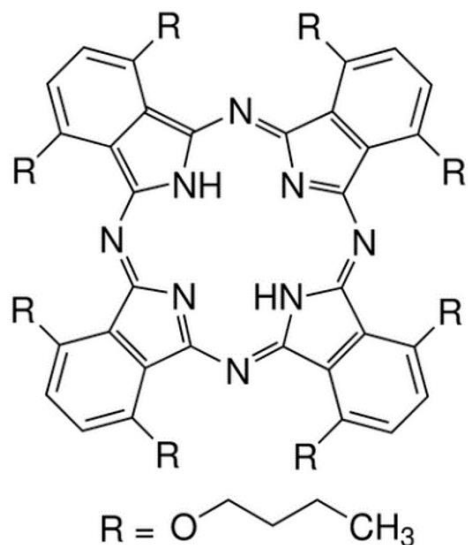
3. Ftalocianina de zinc



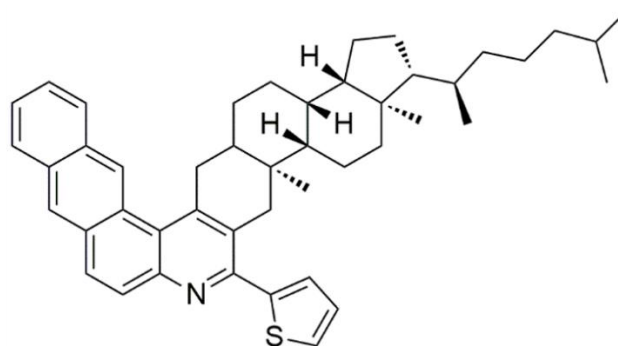
4. 29H-31H ftalocianina



5. Octabutoxi ftalocianina



6. AC-CHOL (TP)



1.9. ENSAYOS DE EXTRACCIÓN EN MEZCLA MODELO DE ASFALTENOS.

1.9.1.1. Procedimiento de extracción

De manera general, se realizaron tres tipos de ensayos de extracción:

- Extracción con NPs de magnetita en la mezcla modelo de seis moléculas, usando MALDI-TOF para su caracterización.(E1)
- Extracción con NPs de bunsenita en la mezcla modelo de seis moléculas, usando MALDI-TOF para caracterizar.(E2)

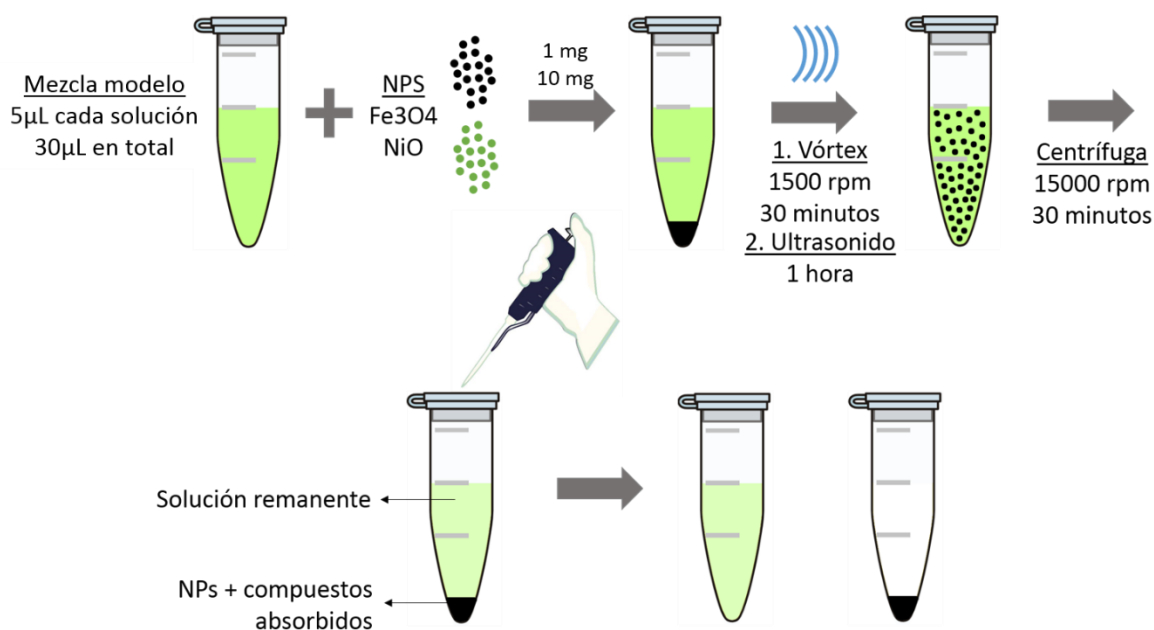
- Extracción con NPs de magnetita en una mezcla de ftalocianinas (29H,31H ftalocianina; ftalocianina de zinc y octabutoxi ftalocianina), usando LDI-TOF.(E3)

Ensayos adicionales:

- Extracción con NPs de magnetita en asfaltenos reales.(E4)
- Extracción con NPs de bunsenita en asfaltenos reales.(E5)

A continuación, la figura 14 muestra el proceso de extracción para ensayos E1 y E2 (esquema general):




Figura 14. Procedimiento general de extracción con NPs en mezcla modelo con base en E1 y E2.



Nota: Las extracciones con NPs de NiO y Fe₃O₄ se realizaron por separado y utilizando diferentes cantidades del nanomaterial.

La mezcla modelo junto con el nanomaterial fue llevada a agitación en el multivortex a 1500 rpm durante 30 minutos, posteriormente sometida a ultrasonido durante una hora. Finalmente se centrifugó a 15000 rpm durante 30 min, tomando el sobrenadante (remanente de la extracción) para preparar las muestras para los análisis por MALDI-TOF MS.

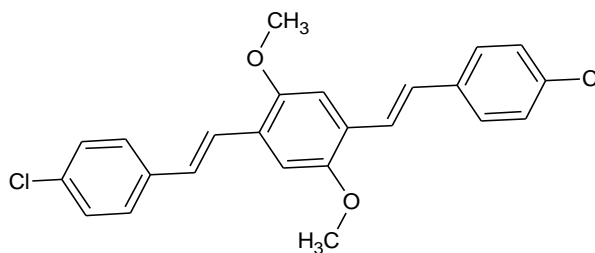
Debido a que los componentes tipo petroporfirinas son muy abundantes en los asfaltenos y que a su vez producen envenenamiento de catalizadores, surge el interés de estudiar con más detalle la interacción entre las nanopartículas con dichos complejos metálicos. Por lo anterior se propuso realizar un ensayo de extracción utilizando nanopartículas de magnetita en una solución de las tres ftalocianinas (29H-31H ftalocianina; ftalocianina de zinc y octabutoxi ftalocianina) y caracterizando la solución remanente del proceso de extracción mediante LDI-TOF, ya que se ha reportado que estas moléculas poseen eficiencias de ionización altas sin la necesidad de utilizar una matriz MALDI.⁵⁰ Para el tercer ensayo de extracción (E3) se organizaron las muestras de la siguiente manera:

- 1.**  10 μ L de cada solución stock, 2.5 mmol (30 μ L solución E3)
Mezcla modelo de tres ftalocianinas
- 2.**  10 μ L de cada solución stock, 2.5 mmol (30 μ L solución E3)
1 mg de nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 , sólido
- 3.**  10 μ L de cada solución stock, 2.5 mmol (30 μ L solución E3)
10 mg de nanopartículas de magnetita Fe_3O_4 , sólido

Terminados los ensayos de extracción utilizando mezclas modelo, se siguió con la etapa de preparación de las muestras para ser analizadas por LDI-TOF. En esta etapa de caracterización se tomó la solución remanente de cada extracción como muestra.

1.9.1.2. Preparación de la muestra y parámetros de la toma de los espectros MALDI-TOF. Para el análisis MALDI se utilizó una matriz de tipo no polar como lo es el Fenilvinileno-Cloro (FV) (figura 15), que permite la obtención de espectros de masas reproducibles para las moléculas propuestas. Una vez ionizada, la matriz promueve la formación del catión radical de los analitos de la muestra mediante un proceso de transferencia electrónica. Los FVs han demostrado ser eficientes matrices de transferencia electrónica que además inhiben la formación de agregados de las moléculas del analito.⁵¹

Figura 15. Estructura molecular del Fenilvinileno Cloro.



Fuente: ROBINS, C.; LIMBACH, P. a. The use of nonpolar matrices for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometric analysis of high boiling crude oil fractions. *Rapid Communications. Mass Spectrometry* [online] 2003, volumen 17, pp 2839–2845 [cited 30 July 2014] Available in Wiley online library.

La fluencia relativa del láser en MALDI fue del 25 % y en el caso de LDI se usó un 70 %. La matriz se disolvió en una solución 50:50 de tetrahidrofurano/tolueno. La matriz y el analito se mezclaron en relaciones molares 1:10, 1:100 y 1:1000. Una vez mezcladas, se agitaron en el multivórtex a 1500 rpm durante 15 minutos. Los

mejores resultados se obtuvieron con la relación 1:100, mostrados en la sección de resultados.

Para la toma de los espectros MALDI y LDI se usó el espectrómetro de masas MALDI-TOF-TOF modelo Ultraflex extreme de Bruker Daltonics. En el target porta-muestras de MALDI se depositaron cinco muestras de 0.5 μL por cada uno de los ensayos de extracción realizados. La toma de espectros en MALDI-TOF se realizó con utilizando los siguientes parámetros:

- Modo de toma de espectros: aleatorio.
- Número de espectros acumulados: 2000.
- Longitud de onda del láser: 355 nm.
- Fluencia relativa del láser: 25 %.
- Parámetros instrumentales: rango de masas 180 m/z a 2000 m/z , modo reflectron positivo.

1.9.1.3. Parámetros de toma de espectros LDI-TOF. Se depositaron cinco puntos de muestra por cada uno de los ensayos de extracción realizados, en el target porta-muestras, cada uno de 0,5 μL . La toma de espectros en LDI-TOF se realizó con los siguientes parámetros:

- Modo de toma de espectros: aleatorio.
- Número de espectros acumulados: 2000.
- Longitud de onda del láser: 355 nm.
- Fluencia relativa del láser: 70 %.
- Parámetros instrumentales: rango de masas 180 m/z a 2000 m/z , modo reflectron positivo.

1.10. ENSAYOS DE EXTRACCIÓN EN MUESTRA REAL DE ASFALTENOS

Para el procedimiento de extracción en la muestra real (E4 y E5) se tomó una muestra de asfaltenos suministrada por el Instituto Colombiano del Petróleo. Las

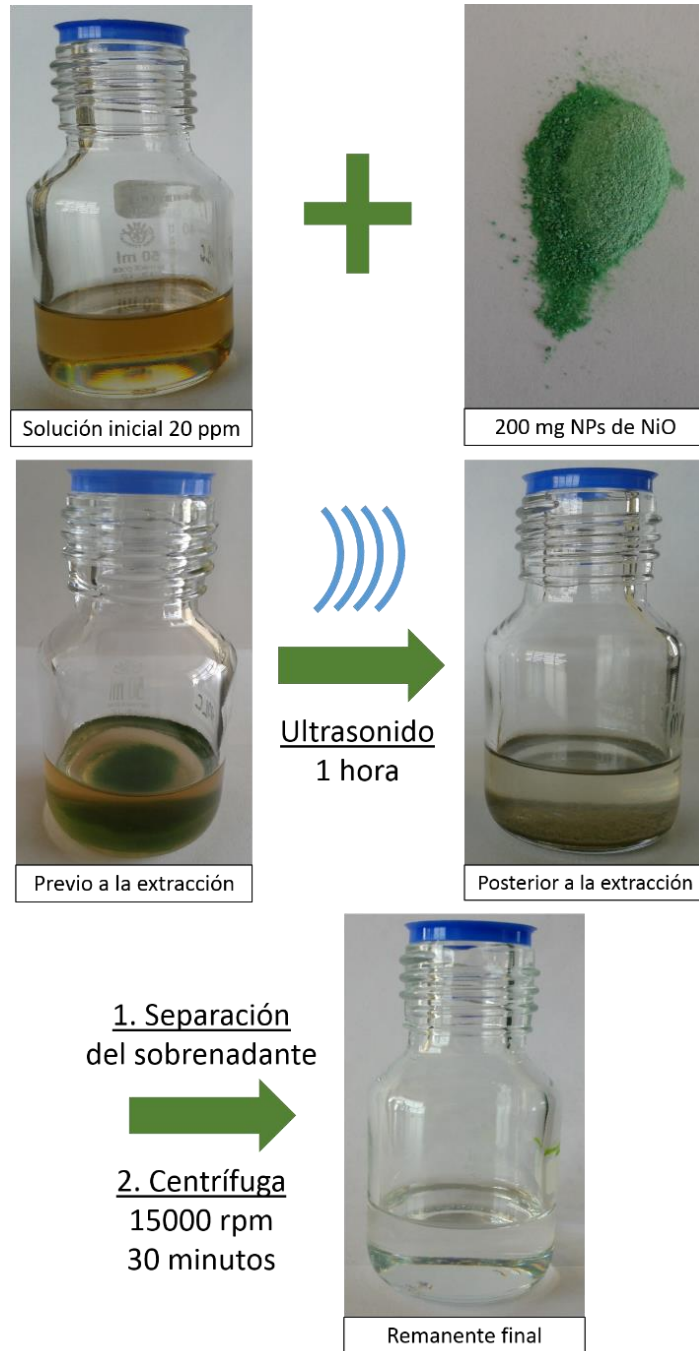
figuras 16 y 17 muestran el procedimiento de extracción con NPs de magnetita y bunsenita respectivamente. La toma de espectros del remanente de los procesos de extracción se realizó en un espectrómetro de masas FT-ICR de 15T *SolariX - Bruker Daltonics* operado en modo LDI bajo los siguientes parámetros: fluencia láser del 70 % (fluencia igual a la utilizada para LDI-TOF), acumulando 100 espectros en un intervalo de masa $200 < m/z <$ y un tiempo de acumulación de los iones de 300 ms.

En las figuras 16 y 17 se presenta el proceso de extracción de una muestra real de asfaltenos con NPs de Fe_3O_4 y NiO.

Figura 16. Procedimiento de extracción en muestra real de asfaltenos con NPs de magnetita.



Figura 17. Procedimiento de extracción en muestra real de asfaltenos con NPs de NiO.

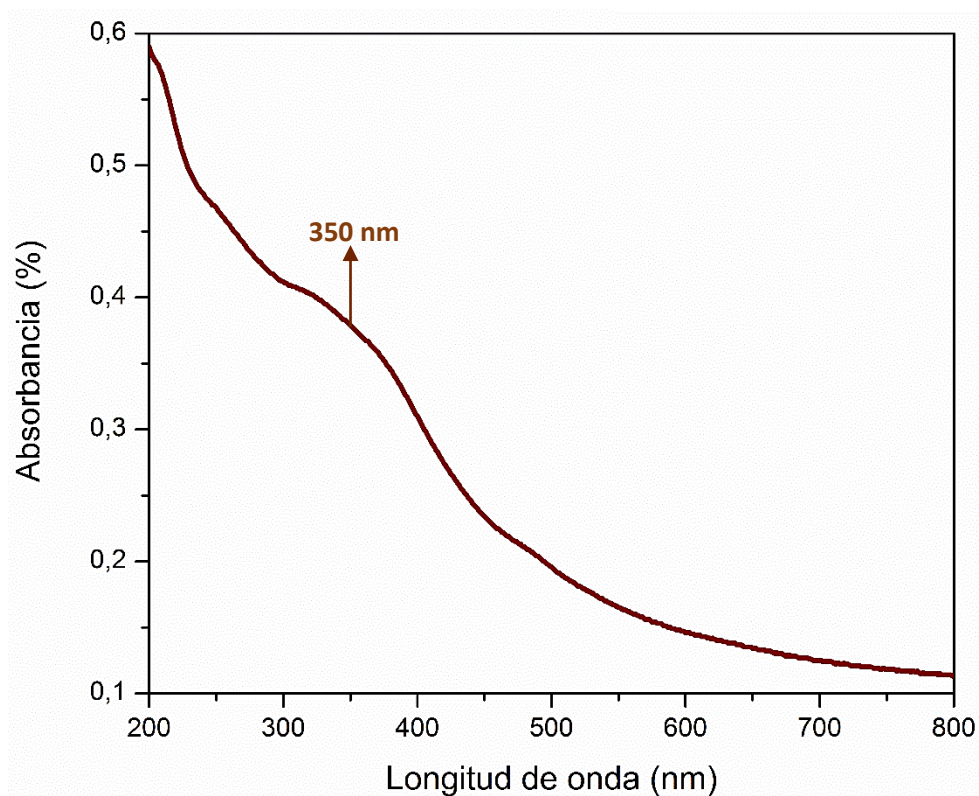


RESULTADOS

1.11. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL NANOPARTICULADO.

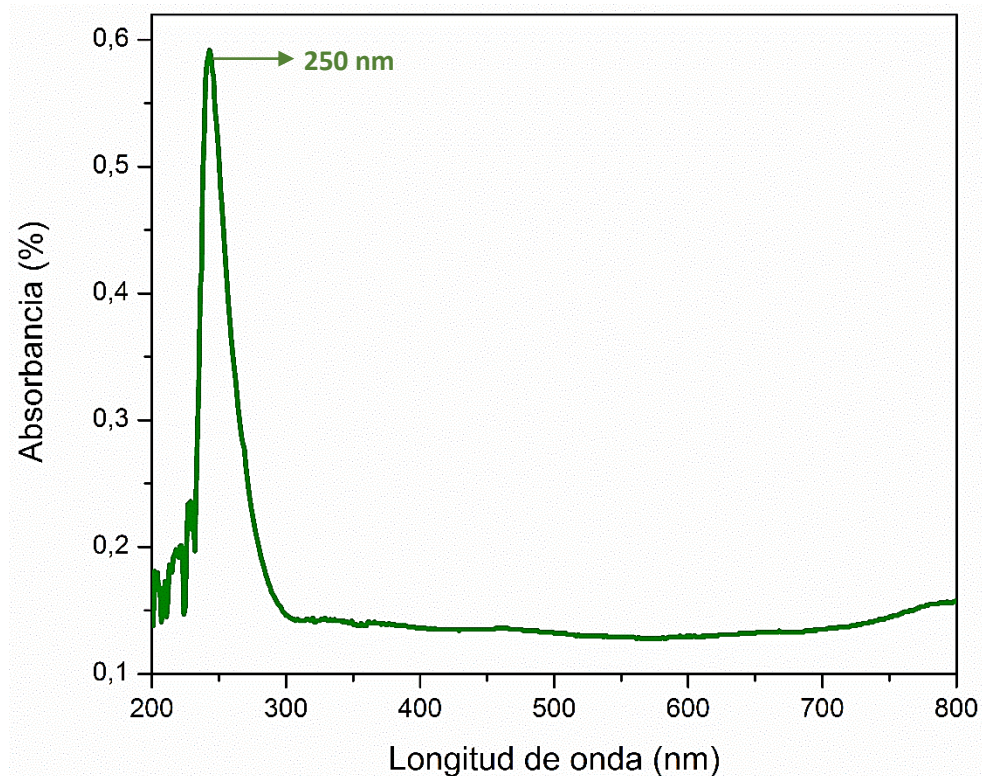
1.11.1.1. Espectroscopía UV-VIS. En la Figura 18 se presenta el espectro UV-Vis de la magnetita nanoparticulada. La banda de absorción de las nanopartículas de magnetita, que se observa alrededor de 350 nm, es característica de este material y corresponde a la transición permitida de la banda de valencia de campo cristal debido a la presencia de cationes octaédricos ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) y tetraédricos (Fe^{3+}) de hierro en la estructura cristalina.⁵² Giri *et al.*⁴⁰ reportan un intervalo de absorción para la magnetita nanoparticulada entre 290 – 360 nm, el ancho de la banda de absorción se asocia típicamente con una variación de tamaños en el nanomaterial.⁵³

Figura 18. Espectro de UV-Vis de la magnetita nanoparticulada.



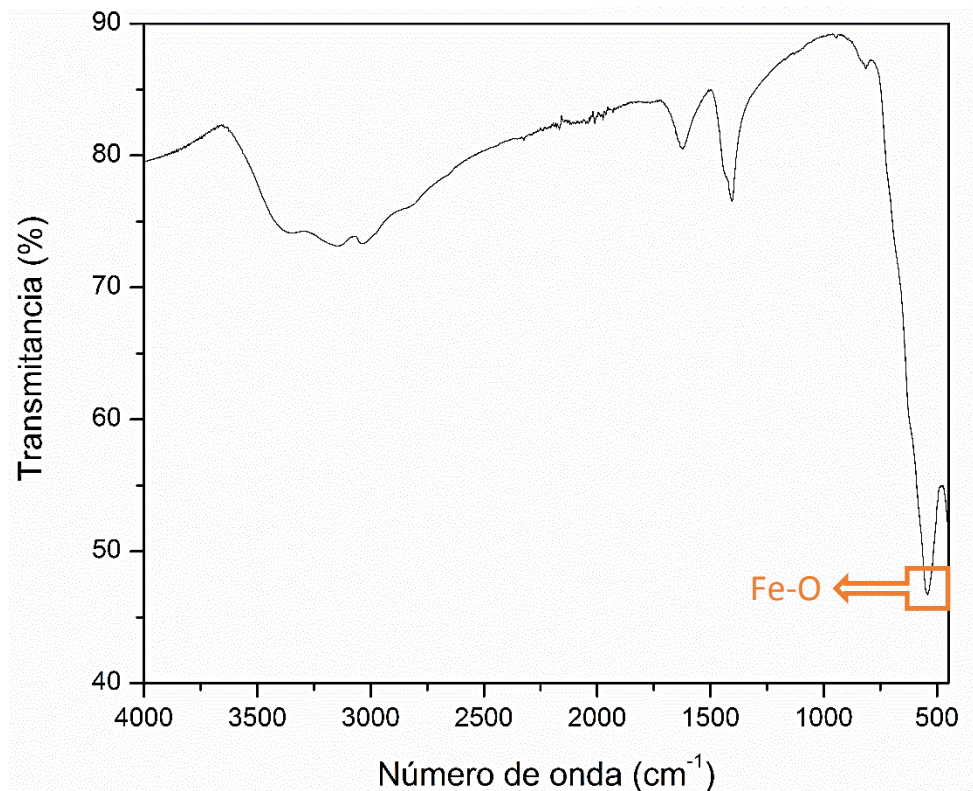
En el espectro UV-Vis del NiO nanoestructurado se muestra en la figura 19. Se puede observar una fuerte banda de absorción alrededor de 250 nm, debida a la transición electrónica permitida para este óxido gracias a la banda de valencia del campo cristal.⁵⁴ Farhadi *et al.*⁴¹ indicaron que cuando el óxido de níquel nanoestructurado presenta esta transición, puede ser utilizado como material fotocatalítico debido a su comportamiento como semiconductor, que puede ser activado a través de la radiación UV confiriéndole propiedades para degradar contaminantes por medio de reacciones de oxidación. La banda de absorción observada en el espectro UV-Vis coincide con el intervalo de longitudes de onda reportado en la literatura entre 230-280 nm. Se asume que estos pequeños corrimientos en la banda corresponden a cambios en el tamaño del nanomaterial, siendo más pequeños si el corrimiento se da hacia el azul y viceversa.^{53,55}

Figura 19. Espectro UV-Vis del NiO nanoparticulado.



1.11.1.2. Espectroscopía infrarroja de reflectancia total atenuada (ATR). En la figura 20 se presenta el espectro IR de la magnetita sintetizada. En la literatura, se reporta que las bandas a números de onda entre 550-570, son características de la magnetita.⁴⁰ Las otras tres bandas varían dependiendo de la humedad del ambiente y las condiciones bajo las que se realizan las mediciones. El espectro IR presentado en la figura 20, permite inferir que la sustancia sintetizada corresponde al óxido de hierro.⁵⁶

Figura 20. Espectro IR de la magnetita nanoparticulada.



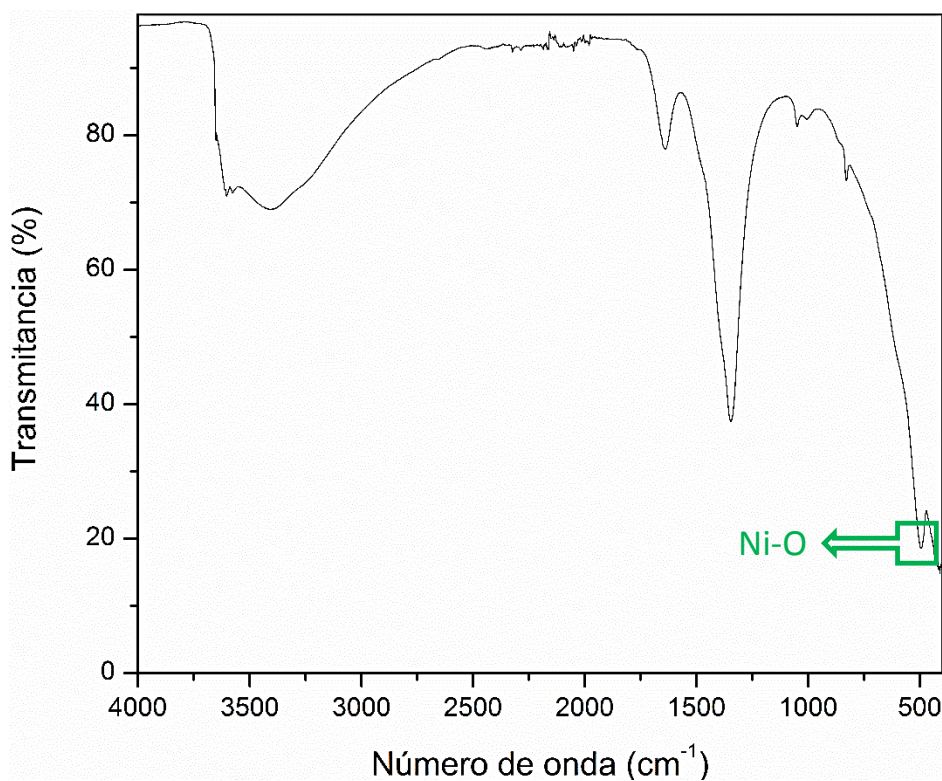
En la tabla 3 se relacionan las bandas IR propias de la magnetita:

Tabla 3. Análisis del espectro IR obtenido para las nanopartículas de magnetita.

ESPECTROSCOPIA IR	
Número de onda (cm⁻¹)	Interacción
3243	Vibraciones de tensión del O-H
1621, 1400	Vibraciones de flexión del H-O-H
550	Vibración del enlace Fe-O

Para las NPs de NiO, el espectro IR se muestra en la figura 21. Algunos autores reportan que las bandas a números de onda entre 500-520 cm⁻¹ son características de la bunsenita, las bandas restantes corresponden a hidratación de la muestra.⁵⁷

Figura 21. Espectro IR del NiO nanoparticulado.



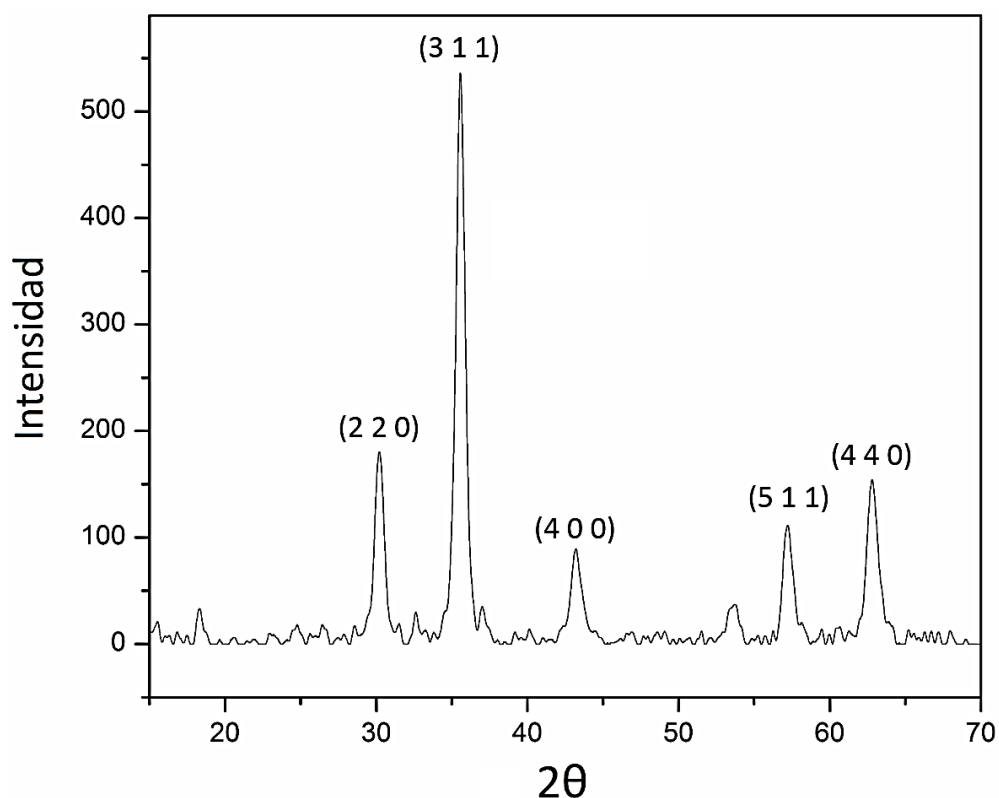
En la tabla 4 se relacionan las bandas IR propias del óxido de níquel sintetizado.⁵⁷

Tabla 4. Análisis del espectro IR obtenido para las nanopartículas de NiO.

ESPECTROSCOPIA IR	
Número de onda (cm⁻¹)	Interacción
3420	Vibraciones de tensión del O-H
1636, 1350	Vibraciones de flexión del H-O-H
500	Vibración del enlace Ni-O

1.11.1.3. Difracción de rayos x. A continuación, se presentan los difractogramas correspondientes a la magnetita y la bunsenita.

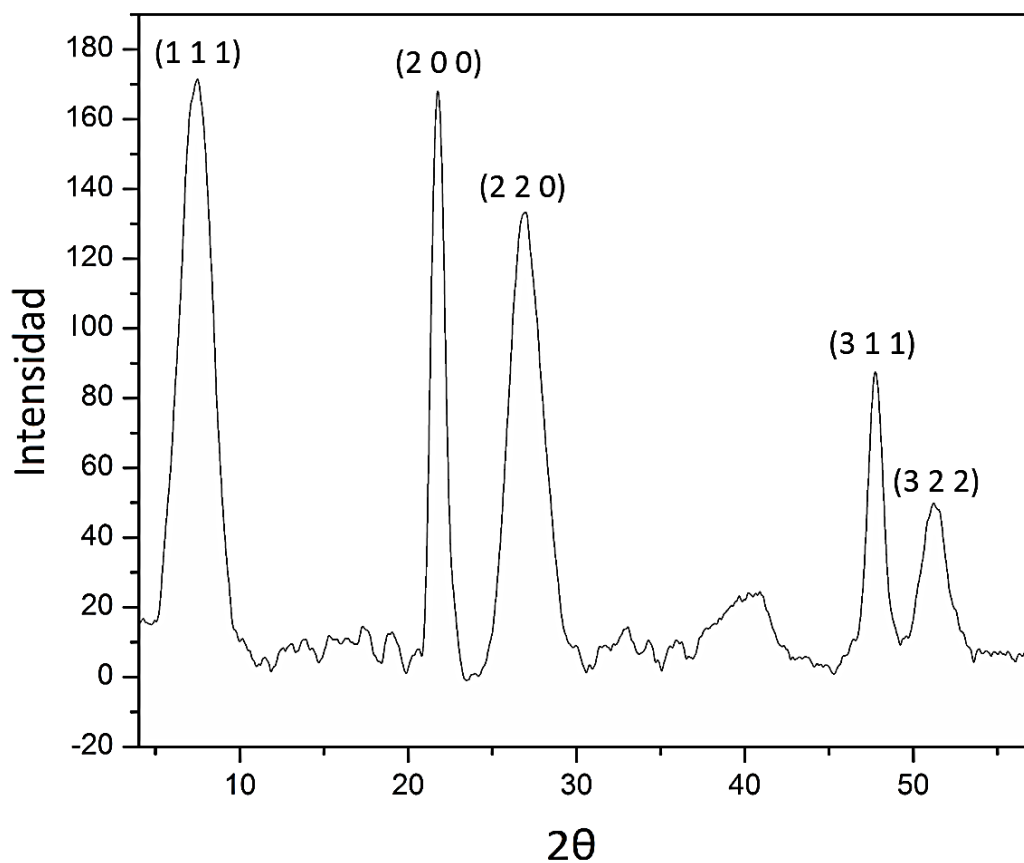
Figura 22. Difractograma de la magnetita.



En la Figura 22 se muestra el patrón DRX de la magnetita sólida. Los valores de 2θ correspondientes a los planos (220), (311), (400), (511) y (440), son 30.2° , 35.5° , 43.2° , 57.1° y 62.8° respectivamente. Estos valores se hallan indexados de la siguiente manera: fase cúbica pura de magnetita (JCPDS: 19-0629), grupo espacial Fd-3m (no. 227).^{24,56}

Cabe resaltar que los patrones de difracción de materiales nanoparticulados cambian respecto al material a escala macroscópica. Se ha reportado que la cristalinidad de los materiales nanoestructurados es mucho menor con respecto a los materiales “*bulk*”, lo cual produce un ensanchamiento en las bandas del difractograma.⁴⁰

Figura 23. Difractograma de la bunsenita.

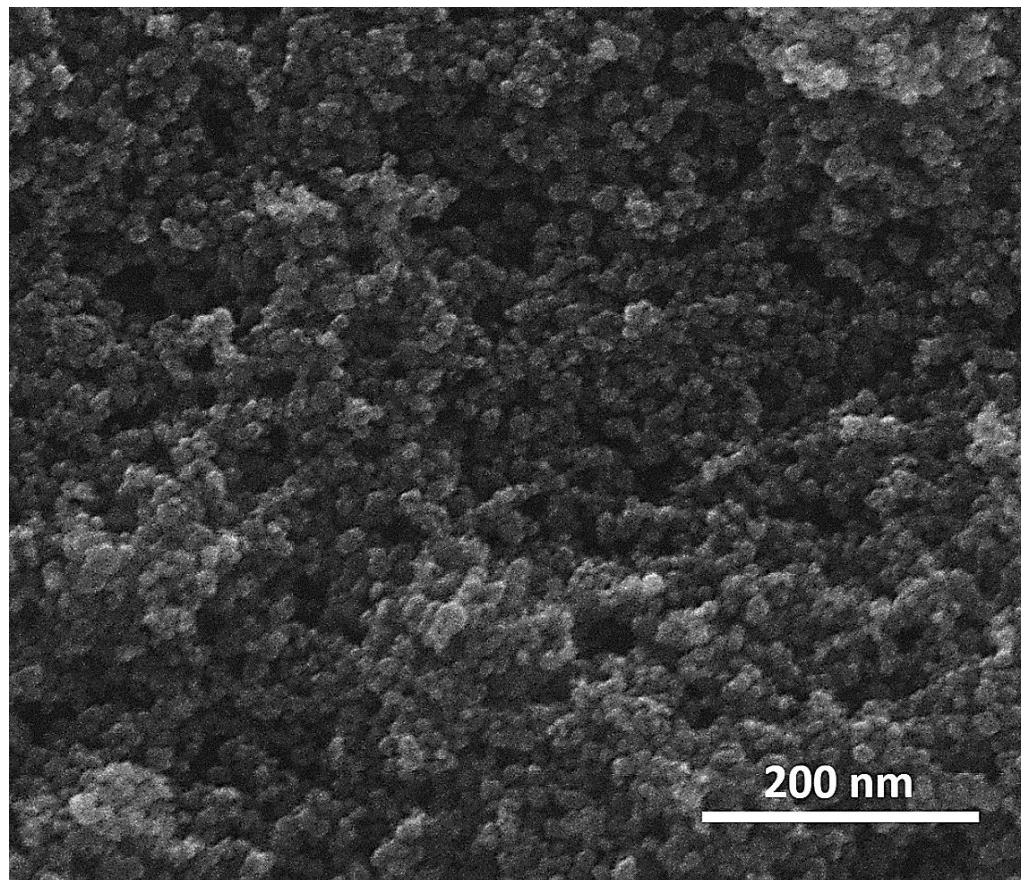


Respecto al difractograma de la Bunsenita (figura 23), se pueden apreciar con claridad los planos (111), (200), (220), (311) y (322) asociados a los valores de 2θ de 7.5°, 21.7°, 26.9°, 47.7° y 51.2° respectivamente. Estos valores indican que el NiO sintetizado corresponde a la fase cúbica pura de la bunsenita (JCPDS: 47-1049), perteneciente al grupo espacial Fm-3m (Nº 225).^{57,58} Al igual que con la

magnetita nanoparticulada, el ensanchamiento de las bandas en el difractograma del NiO está asociado al carácter nanoestructurado del material, ya que generalmente, las partículas de tamaño nanométrico tienen estructuras más complejas y menor cristalinidad que el mismo material en escala macroscópica.⁵⁵

1.11.1.4. Microscopía de barrido electrónico. Esta técnica de estudio morfológico permitió estudiar la estructura superficial de los materiales nanoestructurados sintetizados y la forma en la que pueden agregarse al encontrarse en estado sólido. Los resultados obtenidos se presentan en las figuras 24, 25, 26 y 27.

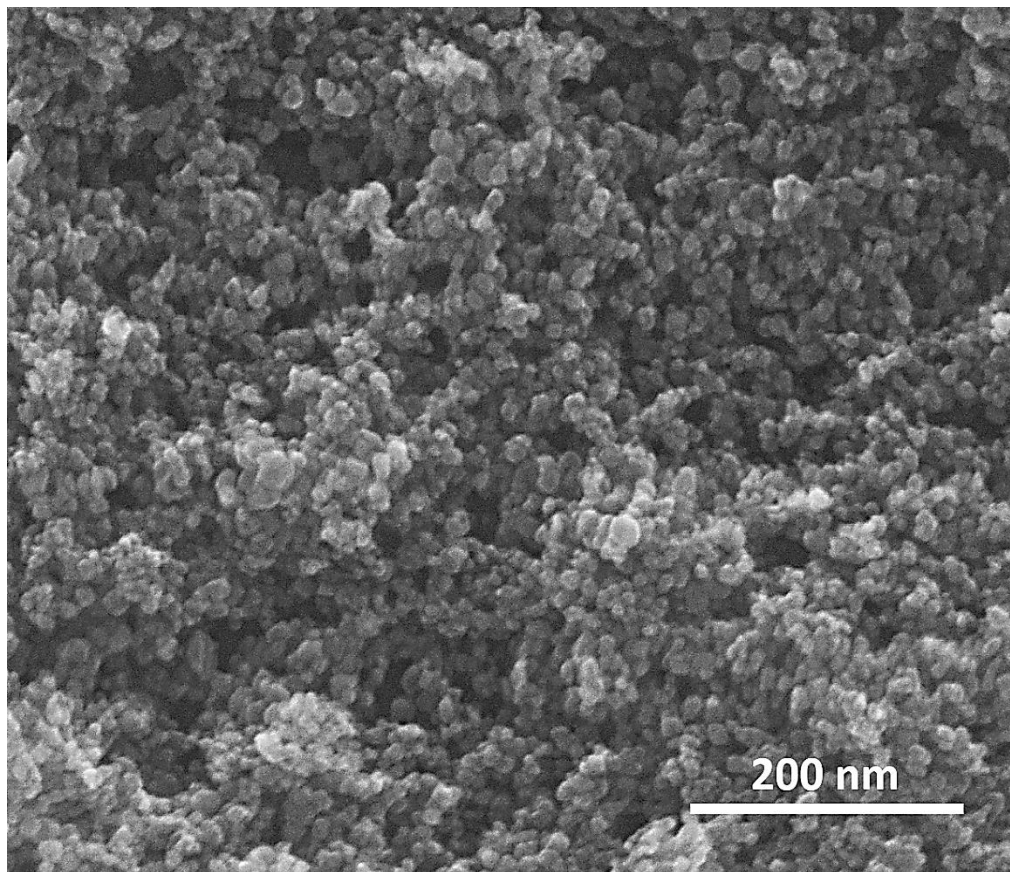
Figura 24. Micrografía de magnetita nanoparticulada magnificación 200.000x.



Las micrografías SEM muestran estructuras discretas de forma esférica con tamaños de partícula que oscilan entre los 7-15 nm de diámetro. El análisis de las

imágenes SEM permite observar que el efecto de agregación de las nanopartículas de magnetita es superficial. Las NPs de magnetita se aglomeran una partícula al lado de la otra sin formar partículas de mayor tamaño. Esto permite garantizar que el tamaño del material y el área superficial activa, estén en los límites establecidos para aplicaciones en nanotecnología.

Figura 25. Micrografía SEM de la magnetita nanoparticulada con magnificación 200.000 x.

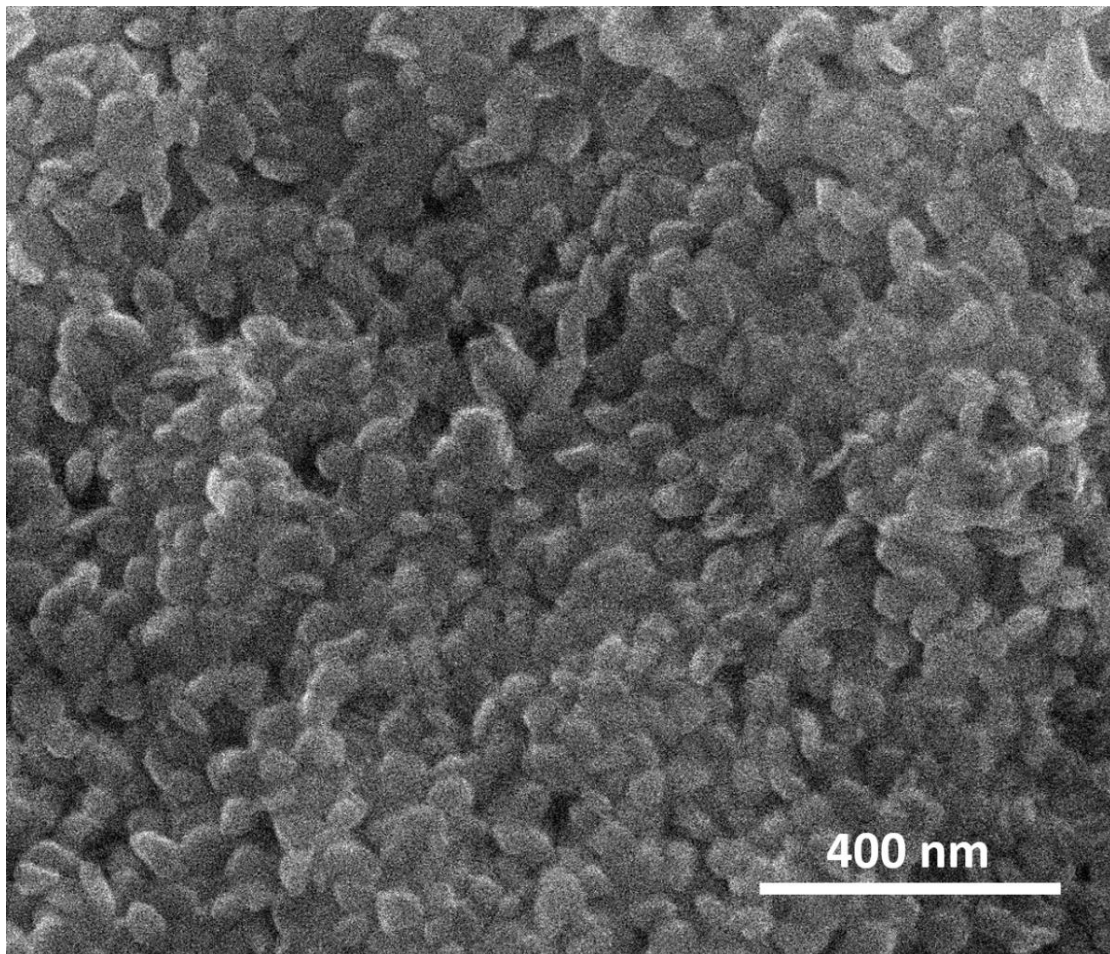


Finalmente, es posible concluir que el método de coprecipitación asistido por ultrasonido, utilizado en la síntesis de óxidos de metales de transición nanoestructurados, permite obtener en solución acuosa un tamaño muy pequeño de nanopartículas, garantizando que se obtiene la mayor área superficial, lo cual,

según reportes de Zimmer *et al.*³¹ es uno de los factores más importantes en los procesos de extracción selectiva.

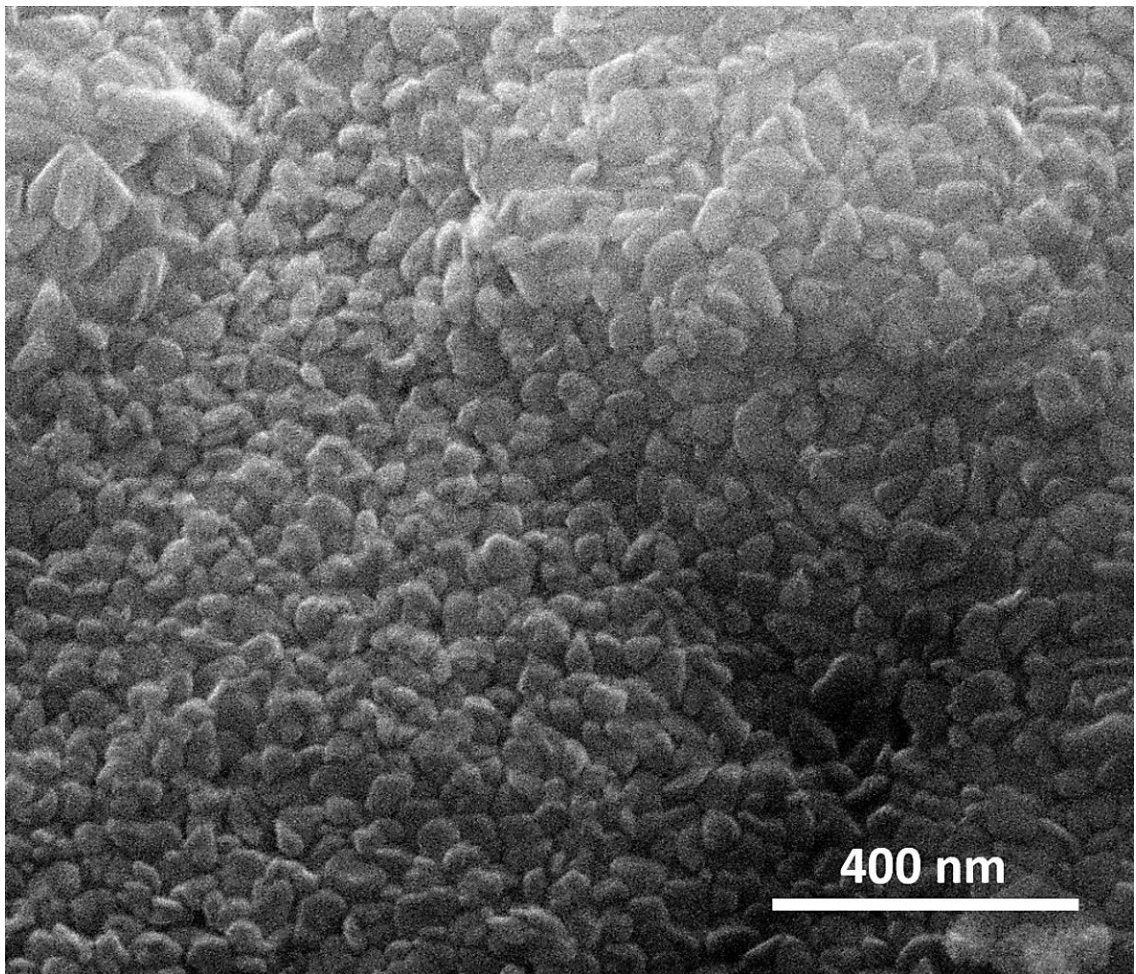
El análisis SEM permitió determinar la formación de nanopartículas de NiO con forma elipsoidal y distribución uniforme de tamaño. Es muy común que en estado sólido, las nanopartículas de NiO se encuentren agregadas, como lo ha reportado Mohandes *et al.*⁵⁹ Los tamaños de partícula observados oscilan entre los 10-60 nm de diámetro. La literatura reporta tamaños desde 25 nm hasta 500 nm para este óxido nanoparticulado.^{55,41}

Figura 26. Micrografía SEM del NiO nanoparticulado a 400.000 x de magnificación.



Es importante destacar que la agregación de nanopartículas de este tipo de óxidos se da a nivel superficial, una partícula de menor tamaño se estabiliza y se une superficialmente a otra, sin formar partículas más grandes o “terrones”.⁵⁷

Figura 27. Micrografía SEM del NiO nanoparticulado a 400.000 x de magnificación.



1.12. ENSAYOS DE EXTRACCIÓN EN MEZCLA MODELO DE ASFALTENOS.

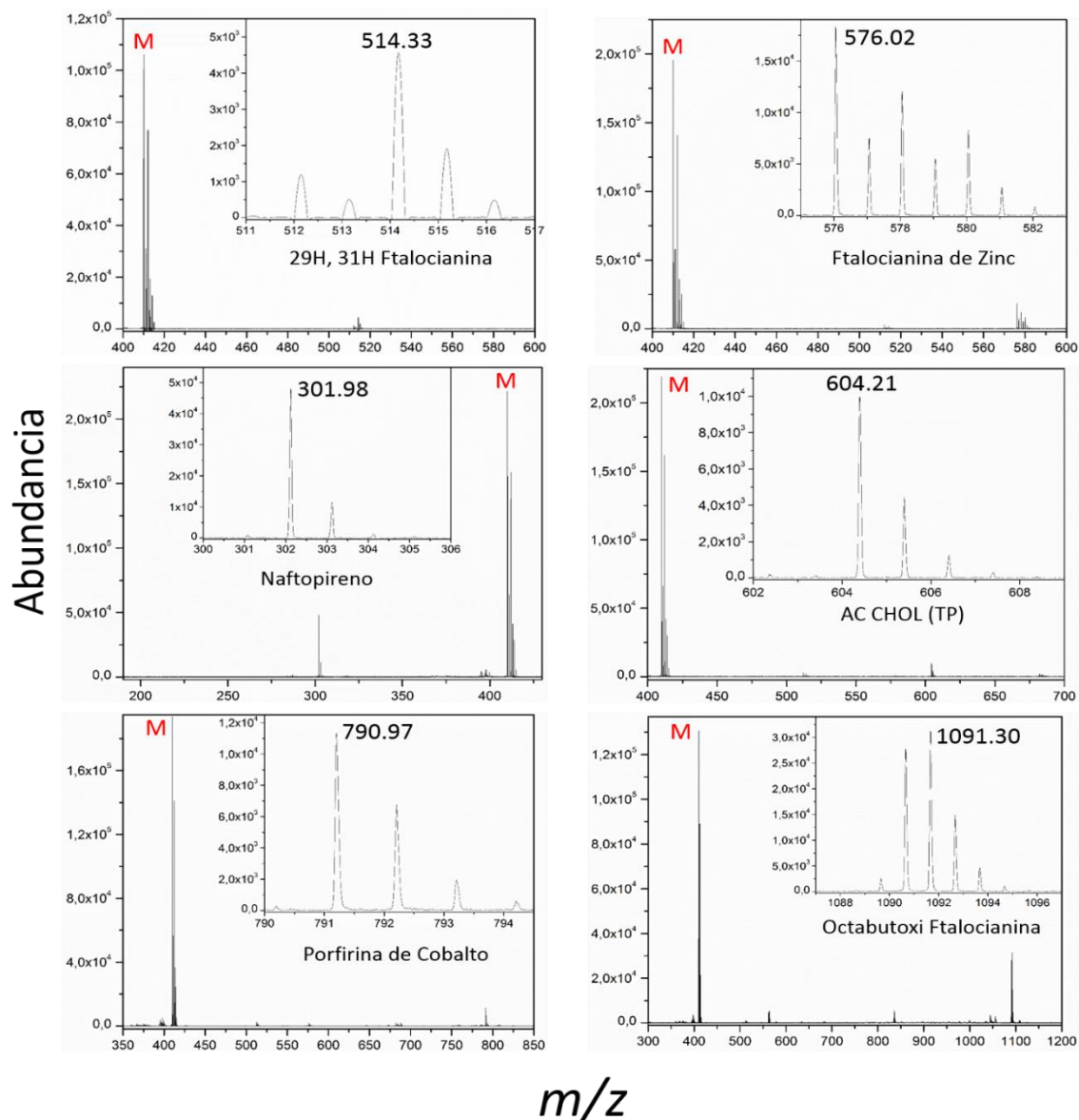
En esta sección, se presentan los resultados del proceso de extracción en la mezcla modelo, usando NPs de magnetita y bunsenita, con caracterización por medio de MALDI-TOF. Con base en estos resultados se determina la afinidad de los

materiales por compuestos característicos de la mezcla. Adicionalmente se realiza un ensayo de extracción particular con magnetita, en una mezcla modelo de tres ftalocianinas para probar su afinidad frente a esta familia de compuestos, con caracterización por LDI-TOF.

IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS EN LA MEZCLA MODELO DESPUÉS DE SER SOMETIDOS A PROCESOS DE EXTRACCIÓN CON NANOPARTÍCULAS.

1.12.1.1. Ensayos de extracción E1 y E2 (extracción en la mezcla modelo de 6 compuestos usando 1 y 10 mg de magnetita y bunsenita por separado). Para conocer el comportamiento de la mezcla modelo durante los procesos de extracción fue necesario estudiar las moléculas estándar individualmente en condiciones MALDI-TOF. La figura 28 muestra los espectros MALDI-TOF obtenidos para cada molécula modelo usando como matriz el FV-Cl, relación analito:matriz de 1:100 (1.25 μ mol de estándar en target). Se observan dos señales en cada espectro, características de la matrix (m/z 410 y 412) y de los analitos en cada espectro. Los patrones isotópicos experimentales de los estándares concuerdan con los teóricos.(Ver anexo)

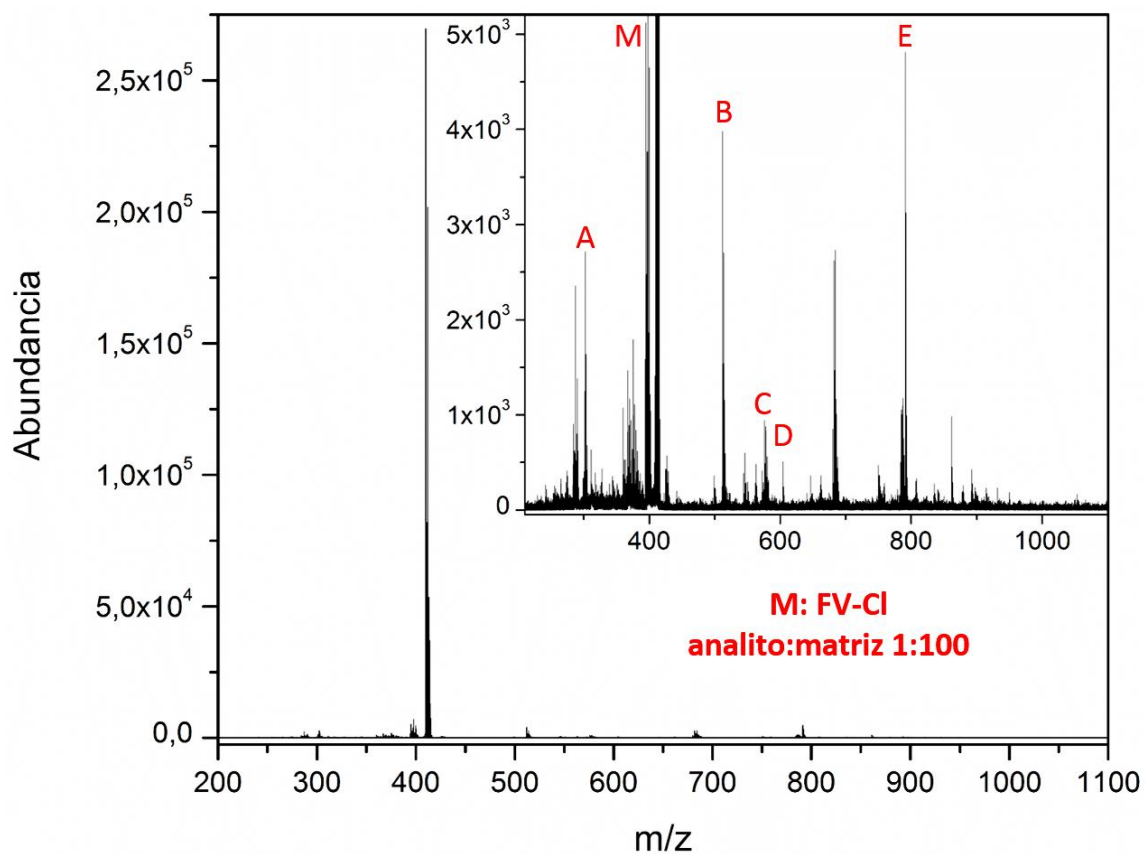
Figura 28. Espectros MALDI-TOF de cada una de las moléculas modelo con **M**: FV-Cl relación analito:matriz 1:100.



En las figuras 29, 30 y 31 se muestran los espectros de la mezcla modelo y las soluciones remanentes de extracción con magnetita y bunsenita. Las concentraciones de los compuestos en la mezcla modelo fueron iguales a las de la preparación de las soluciones stock, 2.5 mM. Se observa en el espectro de la mezcla modelo una señal en m/z 684.09 correspondiente a la porfirina de cobalto con sólo

tres de los cuatro grupos metoxifenil. No se pudo observar la octabutoxi ftalocianina posiblemente por competencia con las otras moléculas.

Figura 29. Espectro de masas MALDI-TOF de la mezcla modelo (relación molar analito: matriz de 1:100).



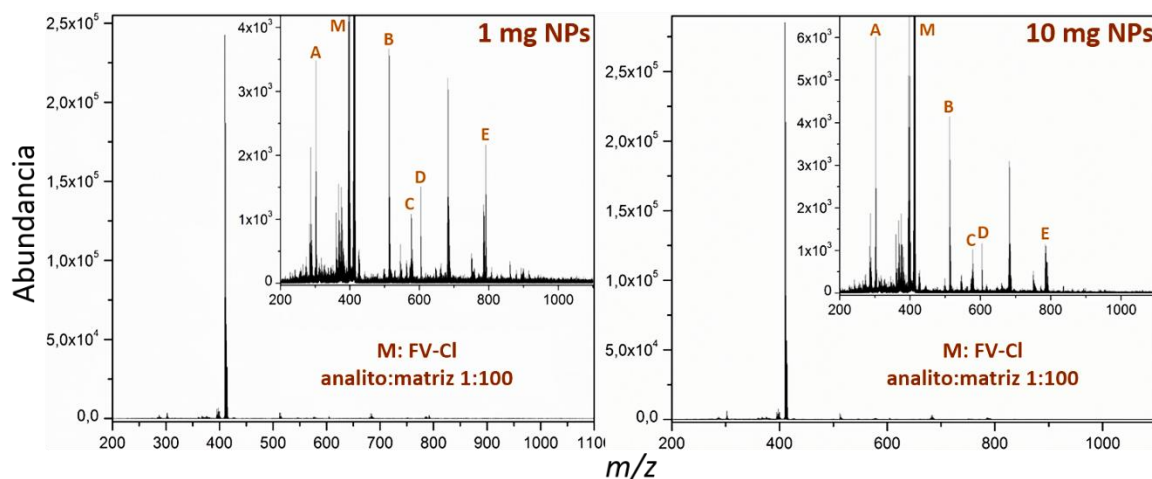
A continuación, en la tabla 5 se presenta el área bajo la curva promedio de cinco mediciones para cada molécula en la mezcla modelo, indicando el ion molecular al que se le hizo seguimiento.

Tabla 5. Áreas promedio de moléculas de la mezcla modelo en condiciones MALDI.

MEZCLA MODELO MALDI			
UBICACIÓN	MOLÉCULA	<i>m/z</i>	ÁREA PROMEDIO
A	Naftopireno	301.98	160.0 ± 2
B	29H, 31H ftalocianina	514.33	221.0 ± 6
C	Ftalocianina de zinc	576.02	86.5 ± 3
D	AC-CHOL (TP)	604.21	42.8 ± 3
E	Porfirina de cobalto	790.97	420.3 ± 7
F	Octabutoxi ftalocianina	1091.30	No se detectó

Extracción con 1 y 10 mg de nanopartículas de magnetita – E1

Figura 30. Espectro de masas MALDI-TOF del ensayo de extracción con 1 y 10 mg de magnetita.



La figura 30 muestra que después de interactuar con diferentes cantidades de NPs de magnetita las abundancias de los compuestos de la mezcla cambian. En las tablas 6 y 7 se muestran las áreas promedio de las moléculas modelo después del proceso de extracción con 1 y 10 mg de nanopartículas de magnetita,

respectivamente. Se resaltan en amarillo los porcentajes asociados a la disminución de la señal, como consecuencia de la extracción. Se resaltan en verde los porcentajes que corresponden a un aumento de la señal; este resultado se explica en secciones posteriores.

Tabla 6. Áreas promedio y porcentaje de aumento/disminución de las señales (extracción con 1 mg de magnetita).

EXTRACCIÓN CON 1 mg NPs MAGNETITA					
UBICACIÓN	MOLÉCULA	m/z	ÁREA INICIAL	ÁREA FINAL	% VARIACIÓN DE LA SEÑAL
A	Naftopireno	302.12	160.0	230.8	44.0 ± 2%
B	29H, 31H ftalocianina	514.19	221.0	308.8	39.0 ± 2%
C	Ftalocianina de zinc	576.35	86,5	69.2	20.0 ± 3%
D	AC-CHOL (TP)	604.10	42.8	121.6	184.0 ± 4%
E	Porfirina de cobalto	790.97	420.3	192.8	54.0 ± 4%
F	Octabutoxi ftalocianina	1091.28	No se detectó	No se detectó	

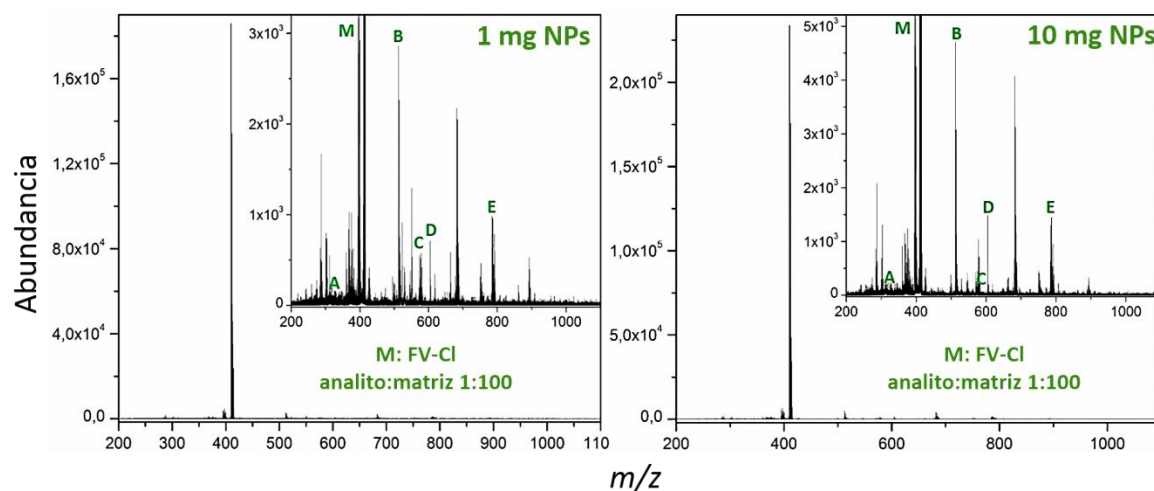
Tabla 7. Áreas promedio y porcentaje de aumento/disminución de las señales (extracción con 10 mg de NPs de magnetita).

EXTRACCIÓN CON 10 mg NPs MAGNETITA					
UBICACIÓN	MOLÉCULA	m/z	ÁREA INICIAL	ÁREA FINAL	% VARIACIÓN DE LA SEÑAL
A	Naftopireno	302.32	160.0	435.6	172.0 ± 3%
B	29H, 31H ftalocianina	514.14	221.0	273.4	23.0 ± 4%
C	Ftalocianina de zinc	576.46	86.5	61.8	39.0 ± 1%
D	AC-CHOL (TP)	603.99	42.8	117.6	175.0 ± 4%
E	Porfirina de cobalto	791.04	420.3	78.6	82.0 ± 3%
F	Octabutoxi ftalocianina	1091.02	No se detectó	No se detectó	

De estos resultados se puede concluir que las NPs de magnetita presentan cierta afinidad por los compuestos con anillos tetrapirrólicos como la porfirina de cobalto y por grupos isoindol como la ftalocianina de zinc. Ambos tipos de estructuras poseen un núcleo metálico coordinado. En las secciones posteriores se discutirá la naturaleza de las interacciones responsables de esta observación.

Extracción con 1 y 10 mg de nanopartículas de NiO – E2

Figura 31. Espectro de masas MALDI-TOF de ensayo de extracción E2 con 1 mg de NPs de NiO.



En las tablas 8 y 9 se muestran las áreas promedio de las moléculas modelo sometidas al proceso de extracción con 1 y 10 mg de nanopartículas de NiO respectivamente. Se resaltan en amarillo los porcentajes asociados a la disminución de la señal, como consecuencia de la extracción. Se resaltan en verde los porcentajes que corresponden a un aumento de la señal; esta observación se explica en secciones posteriores.

Tabla 8. Áreas promedio y porcentaje de extracción E2 con 1 mg de NPs de NiO.

EXTRACCIÓN CON 1 mg NPs NiO					
UBICACIÓN	MOLÉCULA	m/z	ÁREA INICIAL	ÁREA FINAL	% VARIACIÓN DE LA SEÑAL
A	Naftopireno	302.13	160.0	NA	>99%
B	29H, 31H ftalocianina	513.98	221.0	135.0	39.0 ± 3%
C	Ftalocianina de zinc	576.10	86.5	38.3	56.0 ± 4%
D	AC-CHOL (TP)	604.07	42.8	56.2	31.0 ± 2%
E	Porfirina de cobalto	791.21	420.3	81.3	81.0 ± 1%
F	Octabutoxi ftalocianina	1091.06	No se detectó	No se detectó	

Tabla 9. Áreas promedio y porcentaje de ensayo de extracción E2 con 10 mg de NPs de NiO.

EXTRACCIÓN CON 10 mg NPs NiO					
UBICACIÓN	MOLÉCULA	m/z	ÁREA INICIAL	ÁREA FINAL	% VARIACIÓN DE LA SEÑAL
A	Naftopireno	301.99	160.0	No se detectó	>99%
B	29H, 31H ftalocianina	514.02	221.0	174.8	21.0 ± 1%
C	Ftalocianina de zinc	576.12	86.5	No se detectó	>99%
D	AC-CHOL (TP)	604.09	42.8	89,6	109.0 ± 4%
E	Porfirina de cobalto	791.01	420.3	62,6	86.0 ± 2%
F	Octabutoxi ftalocianina	1091.26	No se detectó	No se detectó	

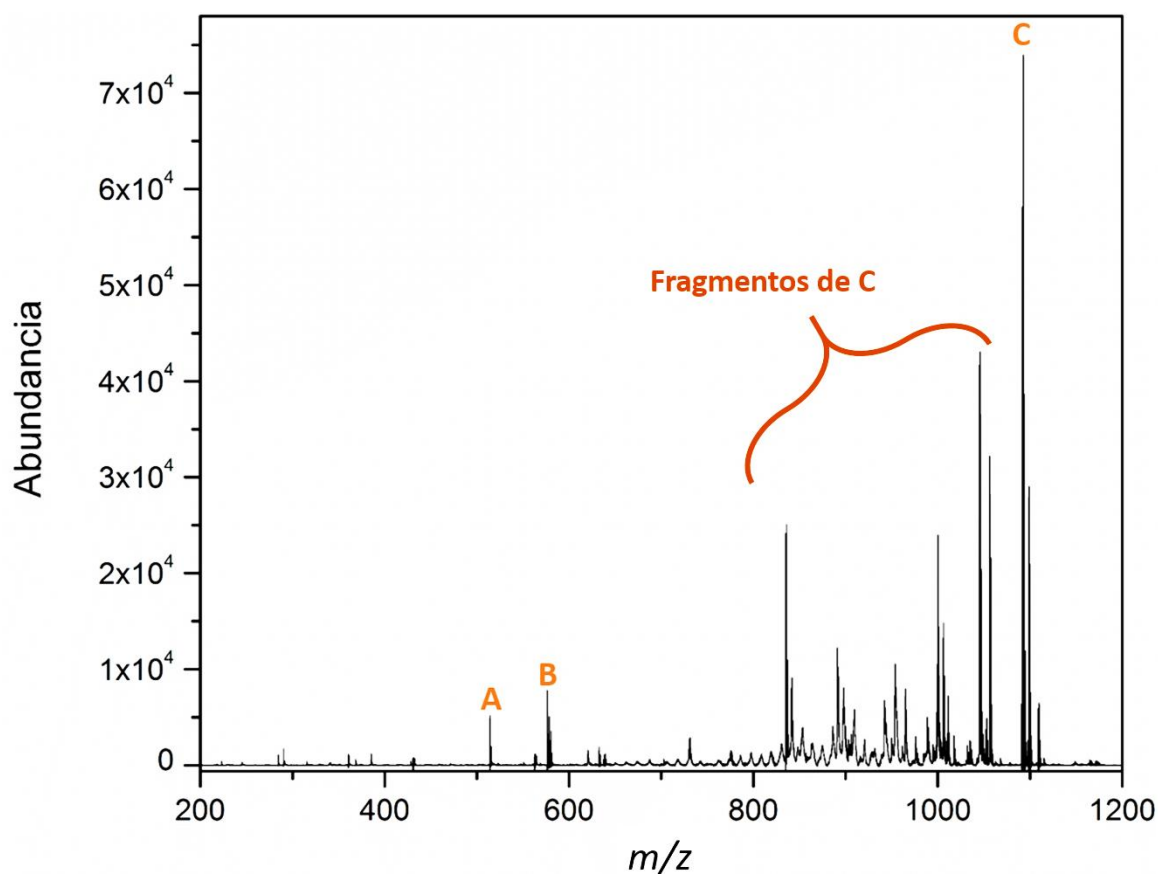
Las observaciones experimentales permiten concluir que las nanopartículas de bunsenita son menos selectivas hacia la adsorción de grupos funcionales particulares, puesto que cuatro de las cinco moléculas en la mezcla disminuyeron considerablemente su abundancia. No existe ninguna afinidad hacia el AC-CHOL (TP), único compuesto azufrado en la mezcla y única estructura carente de anillos

aromáticos policondensados. En la siguiente sección se discutirán las interacciones moleculares que originan este resultado.

1.12.1.2. Ensayo de extracción E3 (extracción en la mezcla modelo de 3 ftalocianinas usando 1 y 10 mg de magnetita). Este ensayo se realizó para analizar en detalle la selectividad de las nanopartículas de magnetita hacia una familia específica de compuestos como las ftalocianinas. La caracterización de la mezcla se realizó por LDI-TOF, debido a que las eficiencias de ionización de este tipo de compuestos son altas sin necesidad de usar una matriz. Adicionalmente, los resultados de la sección anterior, muestran que por MALD-TOF no fue posible la detección de la octabutoxi ftalocianina en la mezcla modelo.

Mezcla modelo – E3.

Figura 32. Espectro LDI-TOF de mezcla modelo de tres ftalocianinas.



El espectro de masas muestra señales correspondientes a los iones moleculares de las ftalocianinas. Adicionalmente entre 800 y 1100 m/z aparecen una serie de señales producto de la fragmentación de la octabutoxi ftalocianina. En la tabla 10 se muestra el área promedio bajo la curva para las señales correspondientes al ion molecular de las tres ftalocianinas.

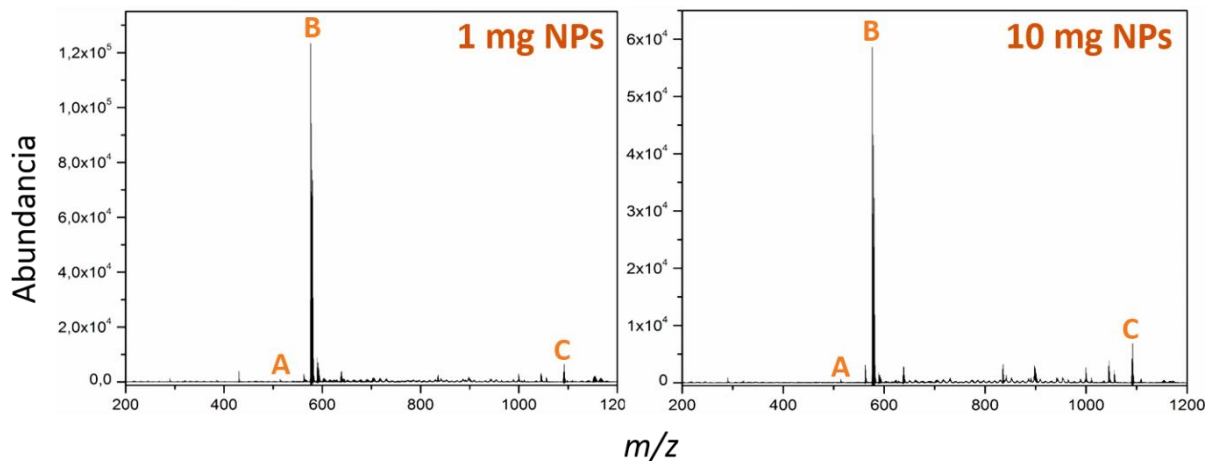
Tabla 10. Áreas promedio de la mezcla modelo del ensayo E3.

MEZCLA MODELO FTALOCIANINAS			
UBICACIÓN	MOLÉCULA	m/z	ÁREA PROMEDIO
A	29H, 31H ftalocianina	514.28	369.4 ± 6
B	ftalocianina de zinc	575.96	1069.2 ± 3
C	Octabutoxi ftalocianina	1091.01	24297.6 ± 2

En la figura 33 se muestran los espectros más representativos de la solución remanente de la extracción con 1 y 10 mg de NPs de magnetita en la solución de tres ftalocianinas.

Extracción con 1 y 10 mg de nanopartículas de magnetita – E3.

Figura 33. Espectro LDI-TOF del ensayo E3 con 1 y 10 mg de NPs de magnetita.



Visualmente, se puede apreciar una disminución significativa en la señal de las ftalocianinas que no tienen metal coordinado. La remoción de estos compuestos en la mezcla induce el aumento de la señal de la ftalocianina de zinc.

En las tablas 11 y 12 se muestran las áreas promedio de las moléculas modelo remanentes después del proceso de extracción con 1 y 10 mg de nanopartículas de magnetita respectivamente. Se resaltan en amarillo los porcentajes asociados a la disminución de la señal, como consecuencia de la extracción. Se resaltan en verde los porcentajes que corresponden a un aumento de la señal; este resultado se explica en secciones posteriores.

Tabla 11. Áreas promedio y porcentaje de ensayo de extracción E3 con 1 mg de NPs de magnetita.

EXTRACCIÓN FTL CON 1 mg NPs MAGNETITA					
UBICACIÓN	MOLÉCULA	<i>m/z</i>	ÁREA INICIAL	ÁREA FINAL	% VARIACION DE LA SEÑAL
A	29H, 31H ftalocianina	514.02	369.4	No se detectó	>99%
B	Ftalocianina de zinc	576.17	1069.2	28518.5	1500.0 ± 1.8%
C	Octabutoxi ftalocianina	1091.29	24297.6	1066.3	96.0 ± 7.9%

Tabla 12. Áreas promedio y porcentaje de ensayo de extracción E3 con 10 mg de NPs de magnetita.

EXTRACCIÓN FTL CON 10 mg NPs MAGNETITA					
UBICACIÓN	MOLÉCULA	<i>m/z</i>	ÁREA INICIAL	ÁREA FINAL	% VARIACIÓN DE LA SEÑAL
A	29H, 31H ftalocianina	513.99	369.4	No se detectó	>99%
B	Ftalocianina de zinc	576.14	1069.2	8960.8	738.0 ± 6.3%
C	Octabutoxi ftalocianina	1091.09	24297.6	3090.0	88.0 ± 7.2

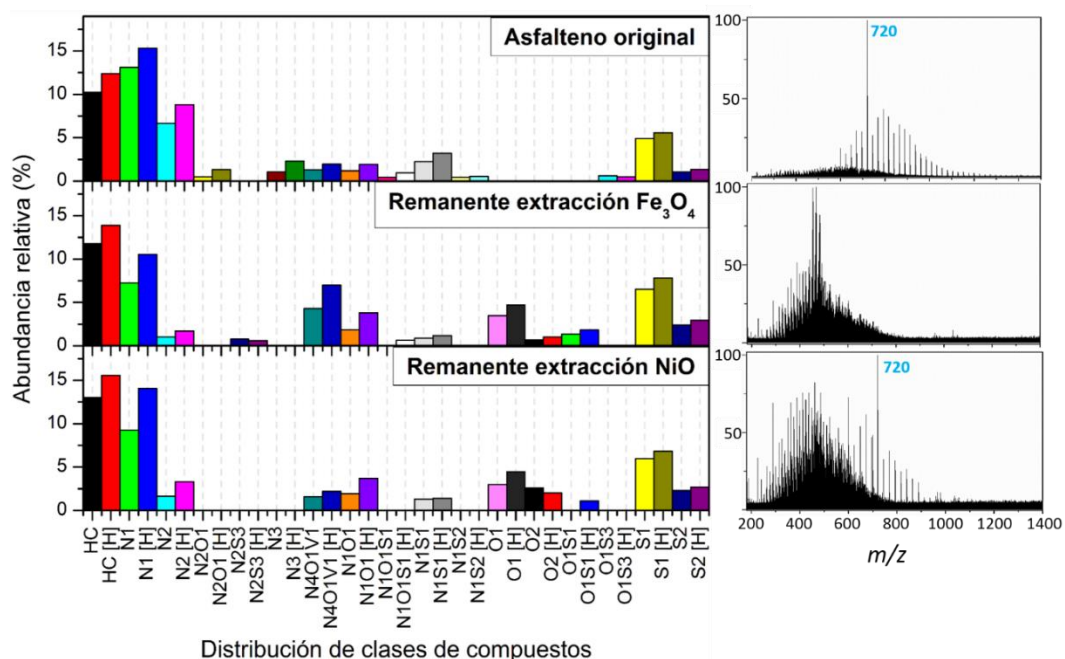
Con este ensayo de extracción se confirmó que el óxido de hierro adsorbe selectivamente compuestos que posean grupos isoindol que no están coordinados a algún metal. Específicamente, las señales de la 29H-31H ftalocianina y de la octabutoxi ftalocianina se redujeron en más del 90 % al utilizar 1 mg de magnetita. Por el contrario, la señal de la ftalocianina de zinc incrementó en un 1500 %; lo cual puede ser consecuencia de dos factores: la eliminación de las ftalocianinas sin núcleo metálico en la mezcla y la no adsorción de este compuesto por parte de la magnetita.

1.13. PROCESO DE EXTRACCIÓN SELECTIVA EN UNA MUESTRA REAL DE ASFALTENOS Y CARACTERIZACIÓN

La Espectrometría de masas de ion ciclotrón con transformada de Fourier permite la resolución espectral de en mezclas de alta complejidad, más de 50,000 compuestos, como por ejemplo crudos pesados, fondos de vacío y asfaltenos.⁶¹ Es importante tener en cuenta que en este tipo de mezclas es común encontrar compuestos que difieren en su composición molecular en los grupos C_3 y SH_4 . Por ejemplo, moléculas con las siguientes fórmulas elementales: $C_{32}H_{14}$ y $C_{29}H_{18}S$. Estas especies moleculares poseen la misma masa nominal, pero su masa exacta difiere en 3.4 mDa; por lo cual su diferenciación en un espectro de masas requiere resoluciones espectrales superiores a 500,000.²¹

En este trabajo de investigación se obtuvieron espectros de masas LDI FT-ICR con resolución superior a 850,000 en m/z 400. Como una aproximación inicial para analizar los resultados FT-ICR del proceso de extracción en la muestra real de asfaltenos, se presenta la figura 34, en donde se muestran las distribuciones de las clases de compuestos y las distribuciones de peso molecular (MWD) de la muestra original de asfaltenos y los remanentes de los procesos de extracción con NPs de NiO y de magnetita.

Figura 34. Distribución de clases de compuestos y espectros LDI FT-ICR.



En la muestra original de asfaltenos se detectaron como cationes radicales las siguientes clases de compuestos: H_1C_1 , N_1 , N_2 , N_2O_1 , N_3 , $N_4O_1V_1$, N_1O_1 , $N_1O_1S_1$, N_1S_1 , N_1S_2 , O_1S_3 , S_1 y S_2 . La fracción remanente del proceso de extracción con magnetita tiene una composición molecular, en términos de clases de compuestos, similar a la muestra original. Sin embargo se resaltan algunas diferencias: no se detectan las clases N_2O_1 , N_3 , $N_1O_1S_1$, N_1S_2 y O_1S_3 ; adicionalmente se detectan nuevas familias: N_2S_3 , O_1 , O_2 y O_1S_1 . En el caso de la fracción remanente del proceso de extracción con bunsenita no se detectaron las siguientes clases de compuestos: N_2O_1 , N_3 , $N_1O_1S_1$, N_1S_2 y O_1S_3 ; y de forma similar a la magnetita se detectaron dos nuevas familias: O_1 y O_2 .

A partir de la figura 34 es posible inferir que las moléculas más afines a los óxidos de Fe y Ni son las que hacen parte de las clases N_2O_1 , N_3 , $N_1O_1S_1$, N_1S_2 y O_1S_3 . Por otro lado la aparición de familias con uno y dos oxígenos por ejemplo, que no se observaron en la muestra original, deben poseer bajas eficiencias de ionización en condiciones LDI, lo cual es consecuencia directa de su estructura molecular.

En la figura 34 se puede observar que la distribución de pesos moleculares del asfalteno original se extiende entre $220 < m/z < 900$. En el caso de las fracciones remanentes de los procesos de extracción se observan distribuciones de pesos moleculares que se extienden desde m/z 220 hasta m/z 800, para ambas muestras. En el caso de la muestra original se observan una serie de señales prominentes que corresponden a cationes radicales de fullerenos que se originan en el proceso LDI de los asfaltenos.⁶⁰ El fullereno más prominente, con m/z 720.000000, tiene la fórmula molecular C_{60} y su estructura se muestra en la figura 35.

Figura 35. Estructura molecular del fullereno C_{60} .⁶¹



Fuente: DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; Eklund, P. C. Fullerenes. *Journal of materials Research*. [online] 1993, Volumen 8, pp 2054–2097 [cited 24 february 2014] available from American Chemical Society. ACS Publications. Washington.

Para realizar un análisis más profundo de los resultados y establecer si las familias remanentes del proceso de extracción poseen la misma composición molecular que en la muestra original, se graficaron las composiciones moleculares utilizando los diagramas de DBE (doble bond equivalent) contra número de átomos de carbono y diagramas de van Krevelen.

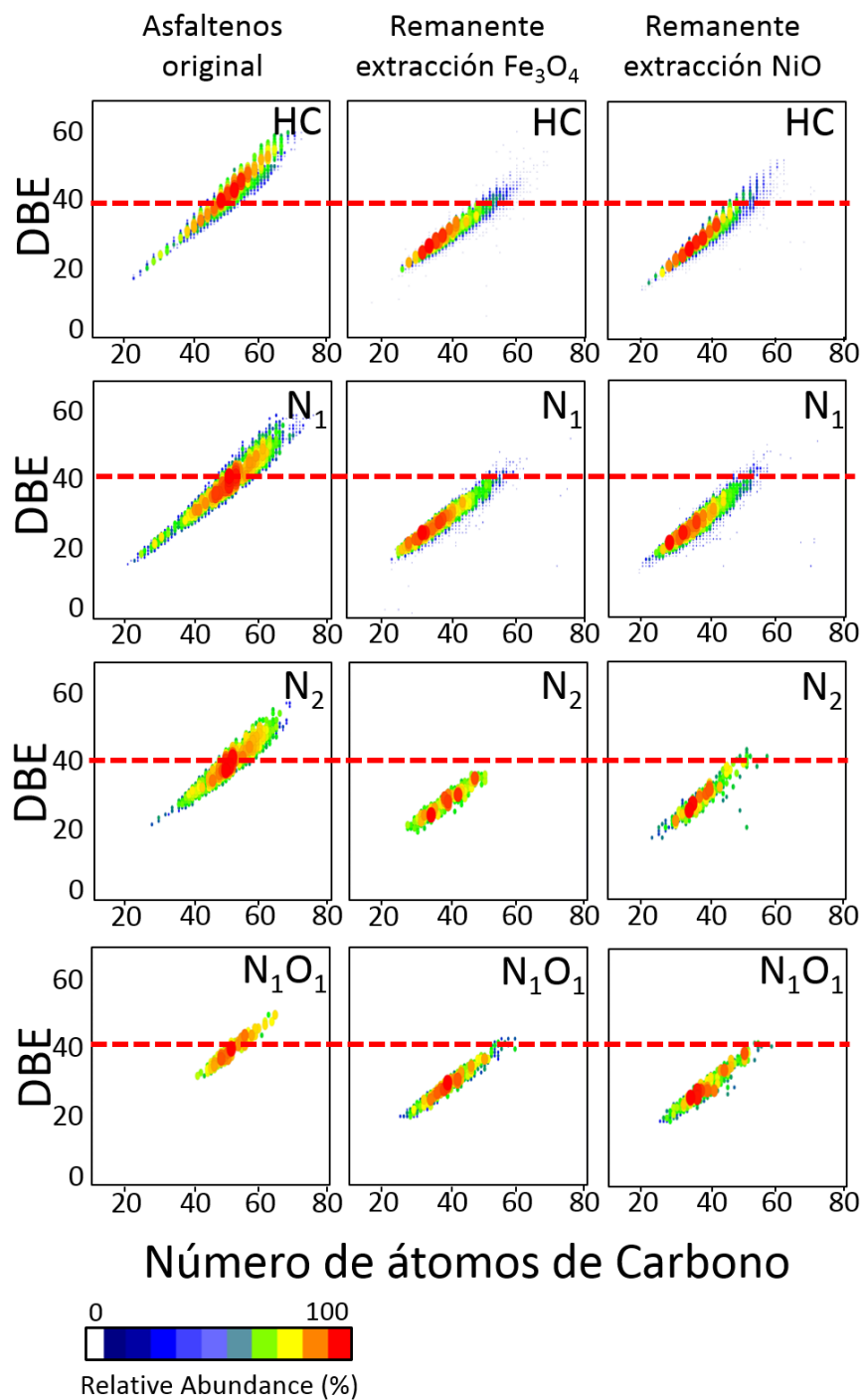
A continuación se muestran los diagramas de DBE contra número de átomos de carbono para las siguientes familias: H_1C_1 , N_1 , N_2 , $N_4O_1V_1$, N_1O_1 , N_1S_1 , S_1 y S_2 , presentes en la muestra original de asfaltenos y en los remanentes de los procesos de extracción. Estos gráficos son muy útiles para visualizar la composición

molecular de una familia en términos de su tamaño molecular y su grado de insaturación expresado como DBE.

El DBE o equivalente de dobles enlaces es un número que indica el grado de insaturaciones (anillos y dobles enlaces) que están presentes en una fórmula molecular. Se calcula por medio de la ecuación 3.

$$DBE = C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} + 1 \quad (3)$$

Figura 36. Diagrama DBE contra número de átomos de carbono para las clases HC, N₁, N₂ y N₁O₁ de una muestra de asfaltenos previo y posterior a extracción con NPs de Fe₃O₄ y NiO.



En general se observa que, las familias de compuestos del asfalteno original presentan una composición molecular comprendida entre $20 < DBE < 60$ y $20 < \#C < 70$. La fracción remanente del proceso de extracción con magnetita tiene composiciones moleculares entre $20 < DBE < 40$ y $20 < \#C < 60$. Para el caso de la fracción remanente del proceso de extracción con bunsenita se observan petroleomas comprendidos entre $20 < DBE < 40$ y $20 < \#C < 60$. De estos resultados es posible concluir que los asfaltenos más aromáticos ($DBE > 40$) son los que se adsorben de forma selectiva sobre los óxidos de hierro y níquel. Gerzabek *et al.*⁶² reportó la adsorción selectiva de asfaltenos con alta aromaticidad sobre superficies de óxidos metálicos. Ha sido ampliamente reportado que los anillos aromáticos policondensados pueden establecer puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilo presentes en la superficie del nanomaterial.

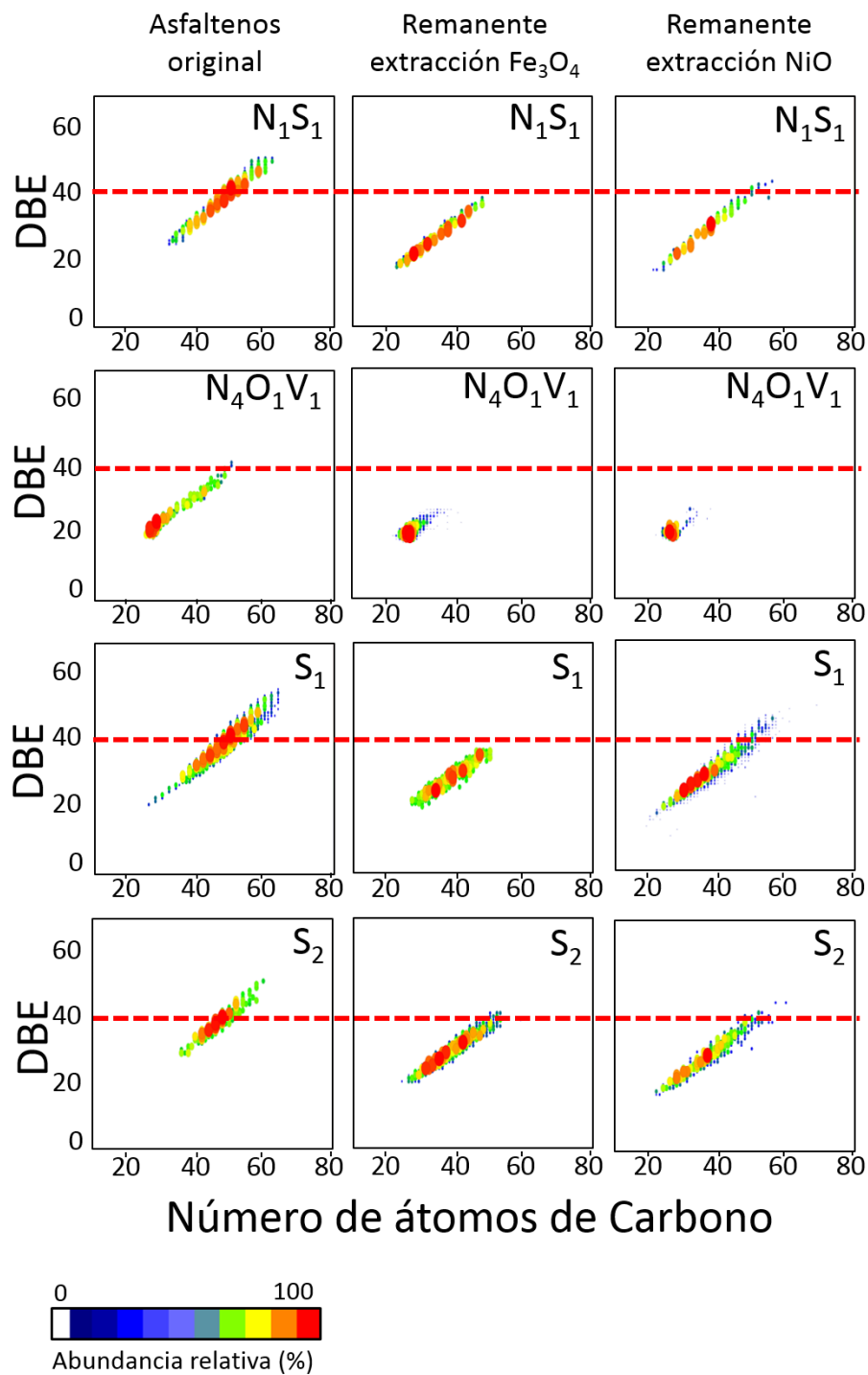
Confirmando esta observación, de manera específica, para la clase hidrocarbonada (HC) se observa adsorción selectiva por parte las nanopartículas, de los compuestos con DBE por encima de 40 y con más de 60 átomos de carbono. Es decir, los compuestos más aromáticos y más grandes de esta familia presentan una fuerte afinidad a este tipo de óxidos nanoestructurados, formando puentes de hidrógeno con los hidrógenos de los hidroxilos presentes en la superficie de las NPs de magnetita y bunsenita.

Específicamente, las clases N_1 y N_2 en las fracciones remanentes del proceso de extracción con nanopartículas, muestran en los diagramas, la aparición de nuevas moléculas, con $DBE < 30$, que en la muestra original de asfaltenos no fueron detectadas. Esto sucede porque al remover los compuestos con mayores eficiencias de ionización en LDI (los compuestos más aromáticos), las moléculas poco ionizables tendrán mayor probabilidad de formar el catión radical. Adicionalmente se observa un corrimiento en la ubicación de la población más abundante (muestra

original DBE ~ 40, fracciones remanentes DBE ~ 25), demostrando la adsorción selectiva de compuestos muy aromáticos.

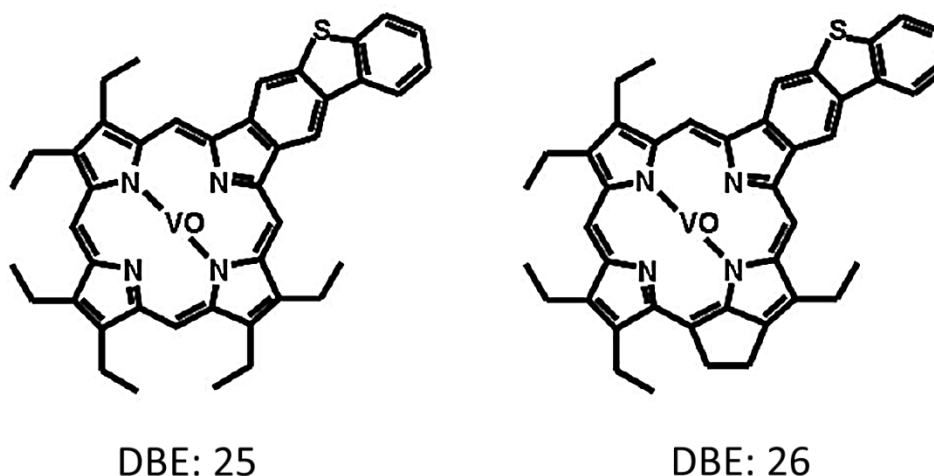
En la figura 37 se presentan los diagramas de DBE para las clases $N_4O_1V_1$, N_1S_1 , S_1 y S_2 . Para la clase N_1S_1 el comportamiento es muy similar a los de las clases de la figura 36. Cabe resaltar que a medida que se adsorben los compuestos más aromáticos, es posible la detección de compuestos con menor valor DBE y menor cantidad de átomos de carbono. Para la clase $N_4O_1V_1$, conocidas como porfirinas de vanadio, la adsorción selectiva se dio para compuestos con $DBE > 25$ y con más de 30 átomos de carbono.

Figura 37. Diagrama DBE contra número de átomos de carbono para las clases N_1S_1 , $N_4O_1V_1$, S_1 y S_2 de una muestra de asfaltenos previo y posterior a extracción con NPs de Fe_3O_4 y NiO .



Para la clase N_1S_1 el comportamiento es muy similar a los de las clases discutidas de la figura 36. Cabe resaltar que a medida que se adsorben los compuestos más aromáticos, es posible la detección de compuestos con menor valor DBE y menor cantidad de átomos de carbono. Para la clase $N_4O_1V_1$, conocidas como porfirinas de vanadio, la adsorción selectiva se dio para compuestos con $DBE > 25$ y con más de 30 átomos de carbono. A esos valores de DBE se ha reportado que las estructuras porfirínicas poseen anillos aromáticos laterales como las mostradas a continuación (figura 38)⁶³:

Figura 38. Estructuras de petroporfirinas propuestas por Murray Gray et al.



Fuente: P. E.; Zhao, X.; Shi, Q.; Gray, M. R.; Xu, C. New Vanadium Compounds in Venezuela Heavy Crude Oil Detected. [online] 2014, pp 1–6. [cited 23 January 2015]

Vale la pena retomar los resultados de extracción en la mezcla de los seis compuestos modelo, en donde se evidencia la absorción selectiva de la porfirina de cobalto y la ftalocianina de zinc, que tienen valores de DBE de 33 y 29 respectivamente. Estos resultados permiten inferir que la adsorción sobre óxidos de metales como la magnetita y la bunsenita puede estar gobernada por la presencia de anillos aromáticos en los sustituyentes laterales de las estructuras porfirínicas. Para la clase azufrada S_1 y S_2 el fenómeno de adsorción selectiva se observa en compuestos con un valor de $DBE > 40$ y número de átomos de carbono alrededor de

60. Es probable que estas estructuras altamente aromáticas tengan buenas eficiencias de ionización en LDI. Al retirarlas de la muestra original, es posible detectar especies con menores eficiencias de ionización.

Otro método gráfico para la interpretación de los datos obtenidos con FT-ICR consiste en los diagramas de van Krevelen que se presentan en las figuras 40, 41 y 42. Los diagramas de van Krevelen presentan la composición elemental en función de relaciones atómicas como S/C, N/C y O/C en el eje de las abscisas, y en el eje de las ordenadas la relación H/C. De esta manera es posible observar con claridad las composiciones elementales con bajo contenido de hidrógeno y separar los compuestos según su grado de saturación. En la figura 39 se observa un diagrama de van Krevelen para la clase O₃ de un carbón mineral,⁶⁴ en donde se observa que las series homólogas aparecen como líneas diagonales que interceptan el eje y en H/C= 2.

Figura 39. Diagrama de van Krevelen para la clase O₃ de un carbón mineral.

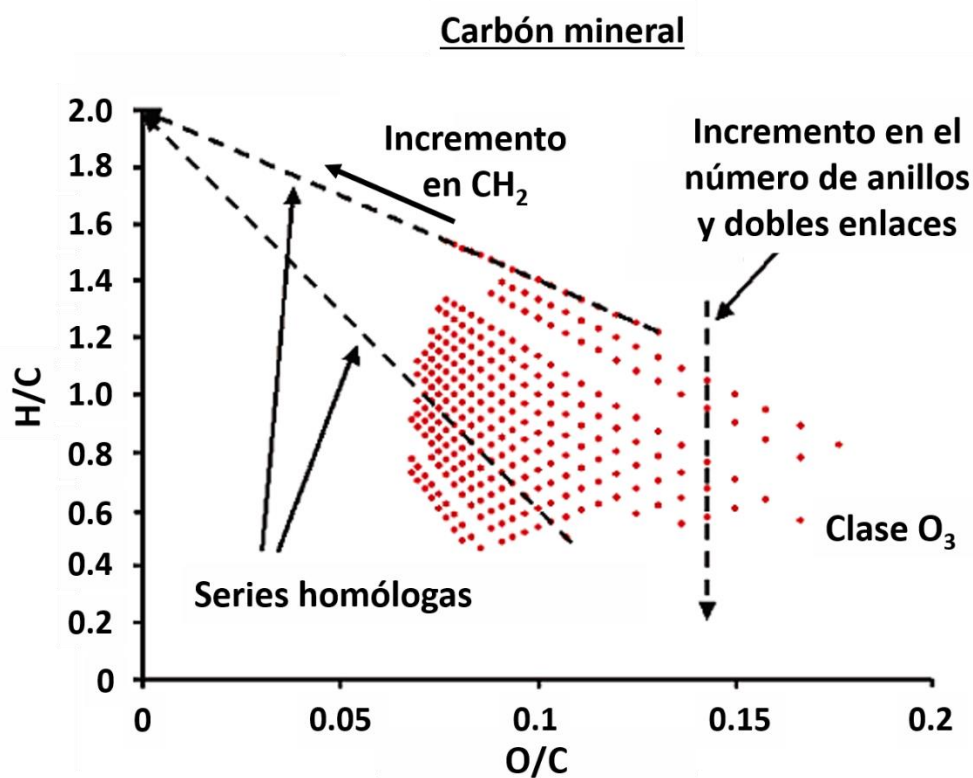


Figura 40. Diagrama de van Krevelen para las clases N_1 , N_2 , N_1O_1 y N_1S_1 .

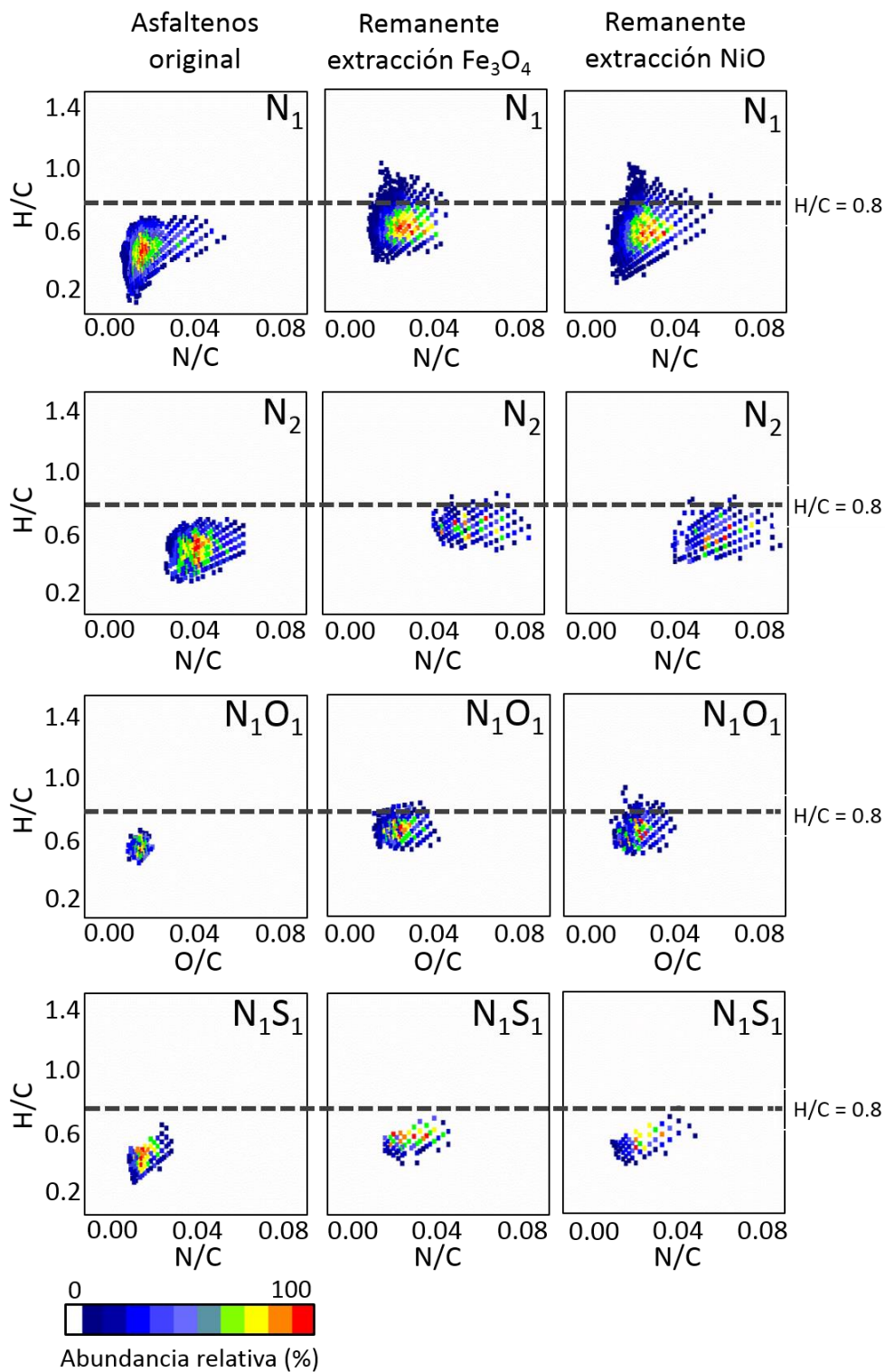
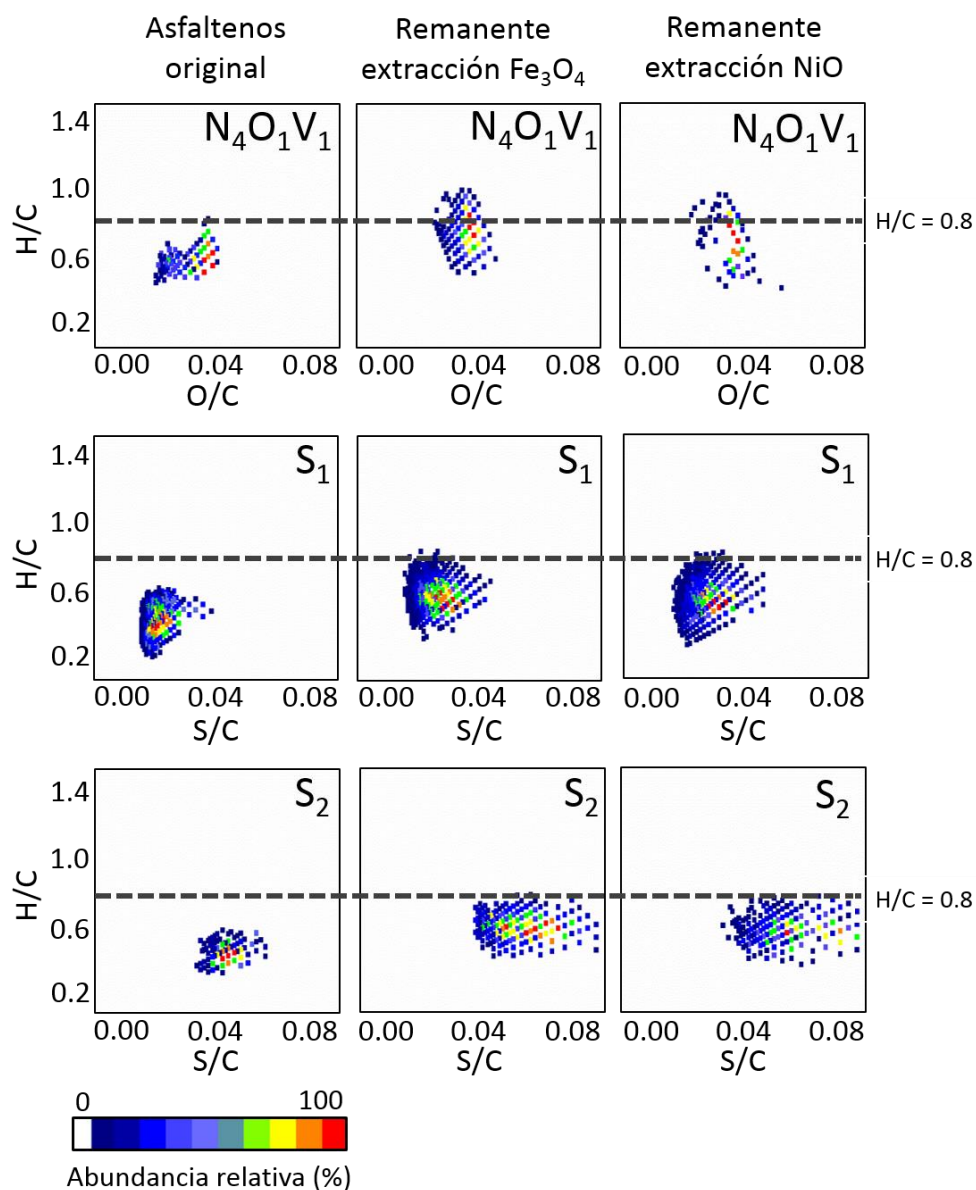


Figura 41. Diagrama de van Krevelen para las clases $N_4O_1V_1$, S_1 y S_2 .

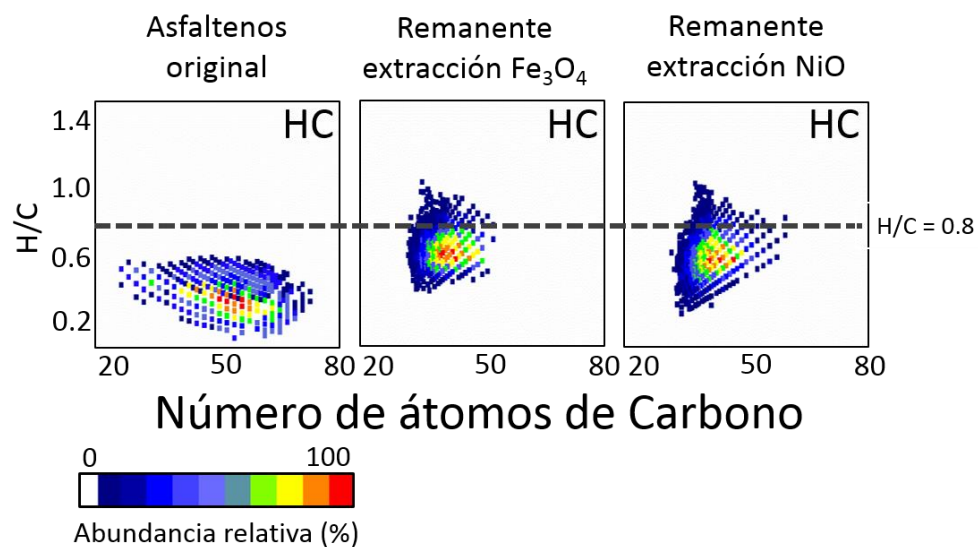


Los diagramas de van Krevelen muestran que la composición de los asfaltenos colombianos se ubica en relaciones $H/C < 1.1$, lo cual está de acuerdo con los reportes de Rodgers y McKenna *et al.*^{65,66} Respecto a la composición molecular de las fracciones remanentes de los procesos de extracción, se puede observar que la mayoría de las familias de compuestos de las figuras 40 y 41 tienen relaciones H/C

ligeramente superiores a la del asfalteno original. Con esto se confirman las conclusiones previas relacionadas con el análisis de los diagramas de DBE contra número de átomos de carbono.

Una característica importante de los diagramas mostrados en las figuras 40 y 41 es que permiten visualizar de forma clara el contenido de unidades metileno (CH_2) en las estructuras moleculares. Es importante tener en cuenta que los puntos ubicados en la parte inferior derecha de los diagramas de van Krevelen representan las estructuras moleculares con menos contenido de grupos alquilo en las series homólogas. De esta manera, al movernos de derecha a izquierda, cada punto adicional en las líneas diagonales indica el incremento en una unidad de metileno. Así, a partir de las figuras 40 y 41 se podría inferir que la adsorción selectiva de asfaltenos sobre magnetita y bunsenita parece no estar gobernada por el grado de alquilación de las moléculas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la caracterización se realizó por medio de LDI, en donde preferiblemente se ionizan las moléculas más aromáticas, lo cual puede interferir en la detección de moléculas con alto grado de alquilación. Por esta razón se recomienda complementar estos estudios, utilizando otros métodos de ionización como APCI (atmospheric pressure chemical ionization) y APPI (atmospheric pressure photoionization) que permiten ionizar moléculas con mayor grado de alquilación.⁶⁷

Figura 42. Diagrama de van Krevelen para la clase HC.



Finalmente, se presenta la composición molecular de la clase HC graficada en diagramas donde las ordenadas consisten en las relaciones H/C y las abscisas en el número de átomos de carbono. Se observa la adsorción preferencial de asfaltenos de gran tamaño molecular ($\#C > 50$) y con relaciones $H/C < 0.4$.

CONCLUSIONES

- ✓ El método de coprecipitación asistido por ultrasonido permite obtener óxidos de níquel y de hierro con tamaños de partícula nanométricos, garantizando áreas superficiales altas, propiedad importante de los materiales nanoestructurados.
- ✓ En conjunto, las cuatro técnicas analíticas utilizadas en la caracterización de las NPs de bunsenita y magnetita, permiten corroborar inequívocamente la identidad de los óxidos sintetizados y el tamaño de las partículas.
- ✓ Para una mezcla modelo de asfaltenos de seis moléculas, las nanopartículas de magnetita presentan mayor selectividad que las de bunsenita, hacia grupos funcionales específicos. Se evidencia la adsorción preferible de especies de tipo porfirínico y de tipo ftalocianina, con un metal coordinado en el corazón de la estructura.
- ✓ Las nanopartículas de magnetita y bunsenita adsorben selectivamente los compuestos más aromáticos presentes en la muestra real de asfaltenos.
- ✓ La remoción de las moléculas más aromáticas permite la detección de especies moleculares que no pudieron ionizarse en la muestra original, debido a bajas eficiencias de ionización.

CITAS

- (1) Srivastava, V. K.; Maiti, M.; Basak, G. C.; Jasra, R. V. Role of catalysis in sustainable production of synthetic elastomers. *J. Chem. Sci.* **2014**, *126*, 415–427.
- (2) Songip, Ahmad Rahman; Masuda, T. CHEMICAL RECYCLING OF WASTE PLASTICS : *Polim. other Adv. Mater.* **1995**, 603–609.
- (3) Edgell, S. Basement tectonics of Saudi Arabia as related to oil field structures. *Kluwer Acad. Publ.* **1992**, p. 169–193.
- (4) Simms, K. M. Testing of the Vortoil Deoiling Hydrocyclone Using Canadian Offshore Crude Oil. *Fluid Mech. Its Appl.* **1992**, *12*, 295–308.
- (5) Kok, M. V. Characterization of medium and heavy crude oils using thermal analysis techniques. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 1026–1031.
- (6) Silva, S. L.; Silva, A. M. S.; Ribeiro, J. C.; Martins, F. G.; Da Silva, F. a.; Silva, C. M. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *707*, 18–37.
- (7) Speight, J. G. Environmental Analysis and Technology for the Refining Industry. *Chem. Anal. A Ser. Monogr. Anal. Chem. its Appl.* **168AD**, *2005*, 32–51.
- (8) Roldán, J. Fuentes de Energía. *Editor. parainfo* **2008**, 133.
- (9) Speight, J. G. Handbook of Petroleum Analysis. *Chem. Anal. A Ser. Monogr. Anal. Chem. its Appl.* **2001**, *156*, 392–418.

- (10) Wauquier, J. P. *El Refino Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación. EdicionesDíaz de Santos*; 2004; pp. 1–15.
- (11) Mullins, O. C. Asphaltenes - Problematic but Rich in Potential. *Oilf. Rev.* **2007**, 21, 22–43.
- (12) Hisatome, M.; Yamakawa, K. Organometallic compounds. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 133, C9–C12.
- (13) F. Behar, R. P. Geochemistry of asphaltenes. *Org. Geochem.* **1984**, 6, 587–595.
- (14) Ancheyta, J. Catalyst Deactivation during Hydro processing of Maya Heavy Crude Oil: Evaluation at Constant Operating Conditions. *Energy & Fuels* **2002**, 16, 1438–1443.
- (15) Ruiz-Morales, Y. The Agreement Between Clar Structures and Nucleus-Independent Chemical Shift Values in Pericondensed Benzenoid Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: An Application of the Y-Rule. *J. Chem. Phys.* **2002**, 108, 10873–10896.
- (16) Mullins, O. C. The Modified Yen Model. *Energy & Fuels* **2010**, 24, 2179–2207.
- (17) V. Nalwaya, V. Tangtayakom, P. P. Studies on Asphaltenes through Analysis of Polar Fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 964–972.
- (18) Shirokoff, J. W.; Siddiqui, M. N.; Ali, M. F. Characterization of the Structure of Saudi Crude Asphaltenes by X-ray Diffraction. *Energy & Fuels* **1997**, 11, 561–565.
- (19) Rodgers, R. P.; Schaub, T. M.; Marshall, A. G. PETROLEOMICS: MS Returns to Its Roots. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 20 A – 27 A.

- (20) Trejo, F.; Ancheyta, J.; Morgan, T. J.; Herod, a. a.; Kandiyoti, R. Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by SEC, LDMS, LAMDI, NMR, and XRD. *Energy and Fuels* **2007**, *21*, 2121–2128.
- (21) Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics : The Next Grand Challenge for Chemical Analysis Petroleum and Mass Spectrometry : Divergent. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 53–59.
- (22) Marshall, A. G.; Blakney, G. T.; Beu, S. C.; Hendrickson, C. L.; McKenna, A. M.; Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Xian, F. Petroleomics: a test bed for ultra-high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Eur. J. Mass Spectrom. (Chichester, Eng)*. **2010**, *16*, 367–371.
- (23) Cho, Y. J.; Na, J. G.; Nho, N. S.; Kim, S. Application of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Crude Oil Fractionation for Detailed Chemical Characterization of Heavy Crude Oils by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Equipped with Atmospheric Pressure Photoionizati. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 2558–2565.
- (24) Byong, Yong Yu and Seung-yeop, K. Assembly of Magnetite Nanoparticles into Spherical Mesoporous Aggregates with a 3-D Wormhole-Like Porous Structure. *J. Mater. Chem.* **2010**, *38*, 1–9.
- (25) Klein, Cornelis y Hurlbut, C. *Manual de mineralogía*; Editorial Reverté, 2003; pp. 428–432.
- (26) Ebner, A. D.; Ritter, J. a; Navratil, J. D. Adsorption of Cesium , Strontium , and Cobalt Ions on Magnetite and a Magnetite - Silica Composite. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1615–1623.

- (27) Nassar, N. N.; Hassan, A.; Carbognani, L.; Lopez-Linares, F.; Pereira-Almao, P. Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. *Fuel* **2012**, *95*, 257–262.
- (28) Lima-de-faria, J. *Structural classification of minerals*; Editorial Springer-science+business media, 2001; pp. 33–36.
- (29) Nolan, M.; Long, R.; English, N. J.; Mooney, D. A. Hybrid density functional theory description of N- and C-doping of NiO. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 224703.
- (30) Nassar, N. N.; Hassan, A.; Pereira-Almao, P. Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation. *Energy and Fuels* **2011**, *25*, 1017–1023.
- (31) Zimmer, A. K.; Becker, C.; Chambliss, C. K. Exploiting Metal Oxide Nanoparticle Selectivity in Asphaltenes for Identification of Pyridyl-Containing Molecules. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 4574–4580.
- (32) Mason, D. S. Especially for High School Teachers The World According to Nanotechnology. **2005**, *82*, 2005.
- (33) Ramsurn, H.; Gupta, R. B. Nanotechnology in Solar and Bio Fuels. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, *1*, 779–797.
- (34) Gonzalez, G. and Middea, A. Peptization of asphaltenes by various oil soluble Amphiphile. *Colloids and Surfaces* **1991**, *52*, 207–217.
- (35) Mohammadi, M.; Akbari, M.; Fakhroueian, Z.; Bahramian, A.; Azin, R.; Arya, S. Inhibition of Asphaltene Precipitation by TiO₂, SiO₂, and ZrO₂ Nanofluids. *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 3150–3156.
- (36) Skoog, D.; Holler, F.; Nieman, T. *Principios de análisis instrumental*; 2008; pp. 399–407.

- (37) Castellanos, L. J.; Blanco-Tirado, C.; Hinestroza, J. P.; Combariza, M. Y. In situ synthesis of gold nanoparticles using fique natural fibers as template. *Cellulose* **2012**, *19*, 1933–1943.
- (38) Ovalle, Sergio; Combariza, Yajaira; Blanco, C. nanopartículas de plata sobre fibras de fique In situ synthesis of silver nanoparticles on fique fibers Síntese in situ de nanopartículas de prata em fibras de fique *Materiales y métodos. Rev. Colomb. química* **2013**, *42*, 1–8.
- (39) Chacón-Patiño, M. L.; Blanco-Tirado, C.; Hinestroza, J. P.; Combariza, M. Y. Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2920.
- (40) Giri, S. K.; Das, N. N.; Pradhan, G. C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *389*, 43–49.
- (41) Farhadi, S.; Roostaei-Zaniyani, Z. Preparation and characterization of NiO nanoparticles from thermal decomposition of the [Ni(en)₃](NO₃)₂ complex: A facile and low-temperature route. *Polyhedron* **2011**, *30*, 971–975.
- (42) Scherb, C. Controlling the Surface Growth of Metal-Organic Frameworks. *Doktorgrades. Munchen. Fak. Fur Chemie und Pharm.* **2009**, *30*.
- (43) Lehmann, W. D. Jürgen H. Gross: Mass spectrometry—A Textbook, 2nd ed. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, *401*, 3033–3034.
- (44) Hoffmann, E. De; Stroobant, V. *Mass Spectrometry - Principles and Applications.*; 2007; Vol. 29, pp. 945–961.

- (45) Zenobi, R.; Knochenmuss, R. Ion formation in MALDI mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, *17*, 337–366.
- (46) Cooper, H. *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry in the Analysis of Peptides and Proteins*; Group, T. and F., Ed.; 2010.
- (47) Meléndez, L. V.; Lache, A.; Orrego-Ruiz, J. a.; Pachón, Z.; Mejía-Ospino, E. Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *J. Pet. Sci. Eng.* **2012**, *90-91*, 56–60.
- (48) Molina V, D.; Uribe, U. N.; Murgich, J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. *Fuel* **2010**, *89*, 185–192.
- (49) Buenrostro-Gonzalez, E.; Lira-Galeana, C.; Gil-Villegas, A.; Wu, J. Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments. *AIChE J.* **2004**, *50*, 2552–2570.
- (50) Staal, B. Characterization of (co) polymers by MALDI-TOF-MS, 2004, p. 160.
- (51) Robins, C.; Limbach, P. a. The use of nonpolar matrices for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometric analysis of high boiling crude oil fractions. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2003**, *17*, 2839–2845.
- (52) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. The iron oxydes: structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses. In *Wiley-Vch*; 2003; pp. ISBN: 3–527 – 30274–3.
- (53) Link, S.; El-Sayed, M. a. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212.

- (54) Chen, X.; Zhang, Z.; Shi, C.; Li, X. Controlled synthesis of hierarchically porous β -Ni(OH)₂ microspheres and NiO nanoparticles with the optical property of NiO nanoparticles. *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 346–351.
- (55) Karthik, K.; Selvan, G. K.; Kanagaraj, M.; Arumugam, S.; Jaya, N. V. Particle size effect on the magnetic properties of NiO nanoparticles prepared by a precipitation method. *J. Alloys Compd.* **2011**, *509*, 181–184.
- (56) Vijayakumar, R.; Kolytyn, Y.; Felner, I.; Gedanken, a. Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe₃O₄ particles. *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *286*, 101–105.
- (57) Wei, Z.; Qiao, H.; Yang, H.; Zhang, C.; Yan, X. Characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. *J. Alloys Compd.* **2009**, *479*, 855–858.
- (58) Ni, W.; Wang, B.; Cheng, J.; Li, X.; Guan, Q.; Gu, G.; Huang, L. Hierarchical foam of exposed ultrathin nickel nanosheets supported on chainlike Ni-nanowires and the derivative chalcogenide for enhanced pseudocapitance. *Nanoscale* **2014**, *6*, 2618–2623.
- (59) Salavati-Niasari, M.; Mohandes, F.; Davar, F.; Mazaheri, M.; Monemzadeh, M.; Yavarinia, N. Preparation of NiO nanoparticles from metal-organic frameworks via a solid-state decomposition route. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362*, 3691–3697.
- (60) Fecht, H. J. © 19 9 2 Nature Publishing Group. *Nature* **1992**, *356*, 133–135.
- (61) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. Fullerenes. *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 2054–2097.

- (62) a, M. H. G.; a, D. T.; a, A. J. a A.; B, H. P.; C, G. H. Interactions of organic pollutants with soil components investigated by means of molecular modelling. *Life Sci.* **2010**, 117–120.
- (63) Ionization, P. E.; Zhao, X.; Shi, Q.; Gray, M. R.; Xu, C. New Vanadium Compounds in Venezuela Heavy Crude Oil Detected by. **2014**, 1–6.
- (64) Wu, Z.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Two- and Three-Dimensional van Krevelen Diagrams: A Graphical Analysis Complementary to the Kendrick Mass Plot for Sorting Elemental Compositions of Complex Organic Mixtures Based on Ultrahigh-Resolution Broadband Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance. *Anal. Chem.* **2004**, 76, 2511–2516.
- (65) McKenna, A. M.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Heavy petroleum composition. 4. Asphaltene compositional space. *Energy and Fuels* **2013**, 27, 1257–1267.
- (66) Podgorski, D. C.; Corilo, Y. E.; Nyadong, L.; Lobodin, V. V.; Bythell, B. J.; Robbins, W. K.; McKenna, A. M.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Heavy petroleum composition. 5. Compositional and structural continuum of petroleum revealed. *Energy and Fuels* **2013**, 27, 1268–1276.
- (67) Pereira, T. M. C.; Vanini, G.; Tose, L. V.; Cardoso, F. M. R.; Fleming, F. P.; Rosa, P. T. V; Thompson, C. J.; Castro, E. V. R.; Vaz, B. G.; Romão, W. FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. *Fuel* **2014**, 131, 49–58.

BIBLIOGRAFIA

ANCHEYTA, J. Catalyst Deactivation during Hydro processing of Maya Heavy Crude Oil: Evaluation at Constant Operating Conditions. *Energy & Fuels* 2002, 16, 1438–1443.

BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; Lira-Galeana, C.; Gil-Villegas, A.; Wu, J. Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments. *AIChE J.* 2004, 50, 2552–2570.

BYONG, Yong Yu and Seung-yeop, K. Assembly of Magnetite Nanoparticles into Spherical Mesoporous Aggregates with a 3-D Wormhole-Like Porous Structure. *J. Mater. Chem.* 2010, 38, 1–9.

CASTELLANOS, L. J.; Blanco-Tirado, C.; Hinestroza, J. P.; Combariza, M. Y. In situ synthesis of gold nanoparticles using fique natural fibers as template. *Cellulose* 2012, 19, 1933–1943.

CHACÓN-PATIÑO, M. L.; Blanco-Tirado, C.; Hinestroza, J. P.; Combariza, M. Y. Biocomposite of nanostructured MnO₂ and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chem.* 2013, 15, 2920.

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

COOPER, H. *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry in the Analysis of Peptides and Proteins*; Group, T. and F., Ed.; 2010.

CORNELL, R. M.; Schwertmann, U. *The iron oxides: structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. In Wiley-Vch; 2003; pp. ISBN: 3–527 – 30274–3.

DRESSELHAUS, M. S.; Dresselhaus, G.; Eklund, P. C. Fullerenes. *J. Mater. Res.* 1993, 8, 2054–2097.

FARHADI, S.; Roostaei-Zaniyani, Z. Preparation and characterization of NiO nanoparticles from thermal decomposition of the $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_2$ complex: A facile and low-temperature route. *Polyhedron* 2011, 30, 971–975.

GIRI, S. K.; Das, N. N.; Pradhan, G. C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2011, 389, 43–49.

HOFFMANN, E. De; Stroobant, V. *Mass Spectrometry - Principles and Applications*; 2007; Vol. 29, pp. 945–961.

P. E.; Zhao, X.; Shi, Q.; Gray, M. R.; Xu, C. New Vanadium Compounds in Venezuela Heavy Crude Oil Detected by. 2014, 1–6.

KARTHIK, K.; Selvan, G. K.; Kanagaraj, M.; Arumugam, S.; Jaya, N. V. Particle size effect on the magnetic properties of NiO nanoparticles prepared by a precipitation method. *J. Alloys Compd.* 2011, 509, 181–184.

LEHMANN, W. D. Jürgen H. Gross: *Mass spectrometry—A Textbook*, 2nd ed. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401, 3033–3034.

MARSHALL, A. G.; Blakney, G. T.; Beu, S. C.; Hendrickson, C. L.; McKenna, A. M.; Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Xian, F. *Petroleomics: a test bed for ultra-high-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*. *Eur. J. Mass Spectrom.* (Chichester, Eng). 2010, 16, 367–371.

MARSHALL, A. G.; Rodgers, R. P. *Petroleomics : The Next Grand Challenge for Chemical Analysis Petroleum and Mass Spectrometry : Divergent*. *Acc. Chem. Res.* 2004, 37, 53–59.

MCKENNA, A. M.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Heavy petroleum composition. 4. Asphaltene compositional space. *Energy and Fuels* 2013, 27, 1257–1267.

MELÉNDEZ, L. V.; Lache, A.; Orrego-Ruiz, J. a.; Pachón, Z.; Mejía-Ospino, E. Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *J. Pet. Sci. Eng.* 2012, 90-91, 56–60.

MOHAMMADI, M.; Akbari, M.; Fakhroueian, Z.; Bahramian, A.; Azin, R.; Arya, S. Inhibition of Asphaltene Precipitation by TiO₂, SiO₂, and ZrO₂ Nanofluids. *Energy & Fuels* 2011, 25, 3150–3156.

MOLINA V, D.; Uribe, U. N.; Murgich, J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. *Fuel* 2010, 89, 185–192.

MULLINS, O. C. Asphaltenes - Problematic but Rich in Potential. *Oilf. Rev.* 2007, 21, 22–43.

NASSAR, N. N.; Hassan, A.; Carbognani, L.; Lopez-Linares, F.; Pereira-Almao, P. Iron oxide nanoparticles for rapid adsorption and enhanced catalytic oxidation of thermally cracked asphaltenes. *Fuel* 2012, 95, 257–262.

NASSAR, N. N.; Hassan, A.; Pereira-Almao, P. Metal oxide nanoparticles for asphaltene adsorption and oxidation. *Energy and Fuels* 2011, 25, 1017–1023.

NOLAN, M.; Long, R.; English, N. J.; Mooney, D. A. Hybrid density functional theory description of N- and C-doping of NiO. *J. Chem. Phys.* 2011, 134, 224703.

OVALLE, Sergio; Combariza, Yajaira; Blanco, C. nanopartículas de plata sobre fibras de fique In situ synthesis of silver nanoparticles on fique fibers Síntese in situ de nanopartículas de prata em fibras de fique *Materiales y métodos. Rev. Colomb. química* 2013, 42, 1–8.

PODGORSKI, D. C.; Corilo, Y. E.; Nyadong, L.; Lobodin, V. V.; Bythell, B. J.; Robbins, W. K.; McKenna, A. M.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Heavy petroleum composition. 5. Compositional and structural continuum of petroleum revealed. *Energy and Fuels* 2013, 27, 1268–1276.

RAMSURN, H.; Gupta, R. B. Nanotechnology in Solar and Bio Fuels. ACS Sustain. Chem. Eng. 2013, 1, 779–797.

ROBINS, C.; Limbach, P. a. The use of nonpolar matrices for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometric analysis of high boiling crude oil fractions. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2003, 17, 2839–2845.

RODGERS, R. P.; Schaub, T. M.; Marshall, A. G. PETROLEOMICS: MS Returns to Its Roots. Anal. Chem. 2005, 77, 20 A – 27 A.

RUIZ-MORALES, Y. The Agreement Between Clar Structures and Nucleus-Independent Chemical Shift Values in Percondensed Benzenoid Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: An Application of the Y-Rule. J. Chem. Phys. 2002, 116, 10873–10896.

SALAVATI-NIASARI, M.; Mohandes, F.; Davar, F.; Mazaheri, M.; Monemzadeh, M.; Yavarinia, N. Preparation of NiO nanoparticles from metal-organic frameworks via a solid-state decomposition route. Inorganica Chim. Acta 2009, 362, 3691–3697.

SKOOG, D.; Holler, F.; Nieman, T. Principios de análisis instrumental; 2008; pp. 399–407.

SPEIGHT, J. G. Environmental Analysis and Technology for the Refining Industry. Chem. Anal. A Ser. Monogr. Anal. Chem. its Appl. 168AD, 2005, 32–51.

SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Analysis. Chem. Anal. A Ser. Monogr. Anal. Chem. its Appl. 2001, 156, 392–418.

SRIVASTAVA, V. K.; Maiti, M.; Basak, G. C.; Jasra, R. V. Role of catalysis in sustainable production of synthetic elastomers. Journal of Chemistry Sciences. 2014, 126, 415–427.

TREJO, F.; Ancheyta, J.; Morgan, T. J.; Herod, a. a.; Kandiyoti, R. Characterization of asphaltenes from hydrotreated products by SEC, LDMS, LAMDI, NMR, and XRD. Energy and Fuels 2007, 21, 2121–2128.

VIJAYAKUMAR, R.; Kolytin, Y.; Felner, I.; Gedanken, a. Sonochemical synthesis and characterization of pure nanometer-sized Fe₃O₄ particles. Mater. Sci. Eng. A 2000, 286, 101–105.

WAUQUIER, J. P. El Refino Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación. EdicionesDíaz de Santos; 2004; pp. 1–15.

WEI, Z.; Qiao, H.; Yang, H.; Zhang, C.; Yan, X. Characterization of NiO nanoparticles by anodic arc plasma method. J. Alloys Compd. 2009, 479, 855–858.

ZIMMER, A. K.; Becker, C.; Chambliss, C. K. Exploiting Metal Oxide Nanoparticle Selectivity in Asphaltenes for Identification of Pyridyl-Containing Molecules. Energy & Fuels 2013, 27, 4574–4580.

ANEXOS

Anexo A. Patrones isotópicos teóricos contra experimentales para las seis moléculas modelo.

Comparación Patrón isotópico 29H-31H ftalocianina			
Patrón isotópico experimental		Patrón isotópico teórico	
<u><i>m/z</i></u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>	<u><i>m/z</i></u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>
514.33	100	514	100
515.33	39.6	515	37.8
516.31	7.2	516	6.9
517.32	0.6	517	0.8

Comparación Patrón isotópico naftopireno			
Patrón isotópico experimental		Patrón isotópico teórico	
<u><i>m/z</i></u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>	<u><i>m/z</i></u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>
301.98	100	302	100
302.99	39.6	303	37.8
304.01	7.2	304	6.9
305.01	0.6	305	0.8

Comparación Patrón isotópico octabutoxi ftalocianina			
Patrón isotópico experimental		Patrón isotópico teórico	
<u><i>m/z</i></u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>	<u><i>m/z</i></u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>
1091.30	100	1091	100
1092.31	76.3	1092	73.8
1093.32	27.9	1093	28.3
1094.30	5.2	1094	7.4

Comparación Patrón isotópico porfirina de cobalto			
Patrón isotópico experimental		Patrón isotópico teórico	
<u><i>m/z</i></u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>	<u><i>m/z</i></u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>
790.97	100	791	100
791.99	53.6	792	54.1
792.98	16.2	793	15.1
793.98	3.2	794	2.9

Comparación Patrón isotópico AC CHOL (TP)			
Patrón isotópico experimental		Patrón isotópico teórico	
<u>m/z</u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>	<u>m/z</u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>
604.21	100	604	100
605.21	76.3	605	73.8
606.22	27.9	606	28.3
607.21	5.2	607	7.4

Comparación Patrón isotópico ftalocianina de zinc			
Patrón isotópico experimental		Patrón isotópico teórico	
<u>m/z</u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>	<u>m/z</u>	<u>Abundancia relativa (%)</u>
576.02	100	576	100
577.04	38.2	577	37.8
578.02	65.8	578	64.3
579.03	32.4	579	30.9
580.01	46.9	580	45.8
581.02	17.1	581	15.6