

00562

13



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“ SEPARACIÓN DE FAMILIAS DE
COMPUESTOS DEL ACEITE CRUDO
UTILIZANDO EXTRACCIÓN EN FASE
SÓLIDA ”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS
P R E S E N T A :
I.Q. JACKELINE TÉLLEZ MÁRQUEZ

DIRECTOR DE TESIS: M. en C. SANTIAGO CAPELLA VIZCAÍNO

México, D.F.

2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**“ SEPARACIÓN DE FAMILIAS DE
COMPUESTOS DEL ACEITE
CRUDO UTILIZANDO
EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA ”**



Jurado asignado:

Presidente:	Dr. Armando Manjarrez Moreno
Secretario:	Dra. Luz Elena Vera Ávila
Vocal:	Dr. Eduardo Bárzana García
Primer suplente:	Dr. Rafael Navarro González
Segundo suplente:	Dra. Gabriela Vargas Martínez

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio 101, Edificio B,
Facultad de Química, Unidad de Posgrado,
UNAM.

M. en C. Santiago Capella Vizcaíno

Director de Tesis

M. en C. Lilia Castro Ortiz

Asesor Interno, IMP

M. en C. Carmen Labastida Rubio

Asesor Técnico

I.Q. Jackeline Téllez Márquez

Sustentante

AGRADECIMIENTOS

Le agradezco al Instituto Mexicano del Petróleo todo el apoyo que me brindó para la realización de estos estudios, así como la oportunidad de seguir desarrollándome profesionalmente. Gracias por la confianza depositada en mi persona.

Le agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México todo el conocimiento y experiencia adquirida durante estos dos últimos años, pero sobre todo, la oportunidad de conocer a tantas personas que enriquecen mi existencia.

Al M. en C. Santiago Capella Vizcaino por ser mi maestro.

A la M. en C. Lilia Castro Ortiz tengo mucho que agradecer, y su dirección, confianza y amistad, son solo parte de las tantas cosas por mencionar. Gracias.

Les agradezco al Quim. Carlos Bertrand, a la M. en C. Nora Katia Cañipa, al Dr. Demetrio Santamaría, al M. en C. Baldomero Carrasco, al Dr. Eduardo Rosales y al Dr. Mario Alberto Guzmán del IMP por todo su apoyo para que ésto fuera posible.

Les agradezco al Dr. Armando Manjarrez, a la Dra. Luz Elena Vera, al Dr. Eduardo Barzana, al Dr. Rafael Navarro y a la Dra. Ma. Gabriela Vargas por sus observaciones para este trabajo.

M. en C. Carmen Labastida, gracias por su tolerancia y amor a la enseñanza; y sobre todo, por la sonrisa y palabra de aliento que siempre tiene para cada uno de nosotros.

Mi agradecimiento para la Dra. Araceli Peña y la Dra. Josefina de Gyves, por su ayuda para el registro de este trabajo.

Gracias a mis compañeros y amigos de generación Erika, Bety, Irma, Enrique, Juan Carlos y Oscar, por compartir este tiempo conmigo.

A mis compañeros y amigos del laboratorio 101 Laura, Pablo, Johanna, Thalina, Larissa, Jorge Luis, Alejandro, Mara, Andrés, Aleks; gracias por su apoyo, los buenos momentos y la inolvidable experiencia de conocerlos.

Les agradezco a mis compañeros del laboratorio de Geoquímica del IMP Marco Antonio Calva, Roberto Martínez, Claudia Aldana, Leopoldo Ramirez, Claudia Zuñiga, Emilio Olivo, Catalina Guadarrama, Miguel Martínez y Miguel Flores, por sus buenos deseos.

DEDICATORIA

Mamá, Sandra; ojalá estuvieran aquí.

Papá, gracias por tu integridad y cariño y por estar siempre con nosotros.

Para Alejandro y Ricardo, porque no quiero concebir mi futuro sin ellos.

Para Vannessa, Alan y César, mis hermanos por elección.

Para toda mi familia, gracias por su amor.

En especial, para Roberto, por amarme de esta forma y demostrármelo cada día.

Abreviaturas

EFS	Extracción en fase sólida
NH ₂	Amino
Flo	Florisil
Sil	Sílice
CGC	Cromatografía de gases capilar
MS	Mass spectrophotometer (espectrómetro de masas).
FID	Flame ionization detector (detector de ionización de llama)
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (cromatografía de líquidos de alta presión)
SARA	Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.
SIM	Selective Ion Monitoring (monitoreo selectivo de iones)
HS	Hidrocarburos Saturados
HA	Hidrocarburos Aromáticos
PP	Productos Polares o resinas
ASF	Asfaltenos
mg	Miligramos
mL	Mililitros
mm	Milímetros
Um, um	Micrómetros
UL, uL	Microlitros

Contenido

Presentación.	1
Resumen.	2
Introducción y alcances de la tesis.	3
Objetivos.	6
Objetivo general.	6
Objetivos particulares.	6
Capítulo 1. Generalidades.	7
1.1 Origen del petróleo.	7
1.2 Antecedentes de la Geoquímica en la Exploración Petrolera.	11
1.3 Geoquímica en la actualidad.	11
Referencias	14
Capítulo 2. Evaluación de diferentes fases comerciales y fases comerciales impregnadas con Ag para EFS en el fraccionamiento del petróleo.	15
2.1 Equipos, material, accesorios, reactivos y disolventes empleados	15
2.2 Fases comerciales: alúmina N, amino, sílice, florisil, C18.	17
2.2.1 Desarrollo experimental.	18
2.2.1.1 Selección de compuestos representativos.	18
2.2.1.2 Disolventes de carga.	19
2.2.1.3 Preparación de estándares.	19
2.2.1.4 Metodología de evaluación de las características de separación de los cartuchos.	19
2.2.2 Resultados y análisis de resultados.	23
2.2.2.1 Fase Alúmina N.	24
2.2.2.2 Fase amino, NH ₂ .	26
2.2.2.3 Fase Sílice.	27
2.2.2.4 Fase Florisil.	28
2.2.2.5 Fase C ₁₈ .	30
2.2.2.6 Metodología propuesta con base en estándares para la separación de familias del aceite crudo por EFS con fases comerciales.	34
2.2.2.6.1 Aplicación de la metodología propuesta a una mezcla de estándares.	36
2.2.2.6.2 Aplicación de la metodología propuesta a un aceite ligero.	37
2.2.2.6.2.1 Fracción F1 (saturados y aromáticos).	37

2.2.2.6.2.2	Fracción F2 (productos polares o resinas).	38
2.2.2.6.2.3	Fracción F3 (aromáticos).	41
2.2.2.6.2.4	Fracción F4 (saturados).	44
2.3	Fases impregnadas con Ag en el laboratorio: ciano – Ag, sílice – H ₂ O – Ag.	46
2.3.1	Desarrollo experimental.	47
2.3.1.1	Preparación de las fases.	47
2.3.1.1.1	Fase Ciano-Ag	47
2.3.1.1.2	Fase Sílice-H ₂ O-Ag.	47
2.3.1.2	Preparación de la muestra, disolventes de carga y elución.	48
2.3.1.3	Metodología de evaluación de las características de separación de los cartuchos.	48
2.3.2	Resultados y análisis de resultados.	48
2.3.2.1	Fase Ciano-Ag.	48
2.3.2.2	Fase Sílice- H ₂ O-Ag.	50
2.3.2.3	Metodología optimizada para la separación de familias del aceite crudo.	52
	Conclusiones del capítulo.	53
	Referencias.	54

Capítulo 3. Separación de familias de compuestos del aceite crudo utilizando la fase comercial NH₂ y la fase sil-H₂O-Ag modificada en el laboratorio. Evaluación del método de separación.

		56
3.1	Preparación y características de la fase sil-H ₂ O-Ag.	56
3.2	Estabilidad de la muestra.	70
3.3	Desasfaltación de aceites.	71
3.3.1	Antecedentes.	71
3.3.2	Desasfaltación por EFS.	73
3.4	Capacidad de carga de las fases (linealidad del sistema).	76
3.5	Precisión.	79
3.5.1	Contaminación de la fracción aromática por cuantificación de áreas de picos de iones característicos.	80
3.5.2	Porcentaje de fracciones.	81
3.5.3	Perfil cromatográfico de la fracción saturada y relaciones obtenidas del análisis por CGC-FID.	83
3.5.4	Perfil cromatográfico y relaciones de iones característicos de los terpanos (m/z 191) y esteranos (m/z 217) en la fracción saturada.	87
	Conclusiones del capítulo.	92
	Referencias.	93

Capítulo 4. Efecto del sistema de separación en los estudios geoquímicos. Comparación con los resultados obtenidos de técnicas convencionales (HPLC).	94
4.1 Contaminación cruzada de las fracciones saturada y aromática.	95
4.2 Porcentaje de fracciones.	98
4.3 Análisis por CGC-FID de la fracción saturada.	100
4.4 Análisis por CGC-MS de la fracción saturada.	103
4.5 Consideraciones prácticas.	108
Conclusiones del capítulo.	110
Referencias.	110
Capítulo 5. Estudio de costos.	112
Conclusiones del capítulo.	114
Referencias.	114
Conclusiones del trabajo.	115
Sugerencias.	117
Anexos.	118
Lista de tablas.	136
Lista de figuras.	139

PRESENTACION.

El Instituto Mexicano del Petróleo, IMP, a través del Programa de Formación y Desarrollo del Factor Humano, cumple con los objetivos, entre otros, de realizar investigación, desarrollar tecnología y prestar los servicios que requiera la industria petrolera, petroquímica y química. Dentro de dicho programa está implementado el otorgamiento de becas-crédito al personal de la institución para realizar estudios de maestría a tiempo completo en el país, beneficio con el que conté, por lo tanto, el presente trabajo se llevó a cabo bajo el marco normativo y las bases funcionales de este programa, como son la elección de un tema de tesis que contribuya al cumplimiento de los objetivos de la institución y la asesoría interna.

RESUMEN.

El aceite crudo que se extrae del subsuelo es una mezcla compleja de compuestos de distintas polaridades y pesos moleculares, su contenido, entre otros datos geoquímicos, ayuda a determinar su origen y calidad. La clasificación más popular es fraccionar al crudo en cuatro familias principales: saturados, aromáticos, resinas o polares y asfaltenos (separación SARA) para el posterior estudio de las tres primeras fracciones por CGC-FID y CGC-MS. De las técnicas que pueden emplearse, la de HPLC brinda mayores ventajas en cuanto a pureza de fracciones y tiempo; sin embargo, debe considerarse el tiempo empleado en la preparación del equipo y el consumo de disolventes. De aquí que sea evidente la necesidad de contar con nuevas técnicas que minimicen los factores tiempo y costo en la obtención oportuna de resultados.

En este trabajo se desarrolló una metodología analítica basada en la extracción en fase sólida (EFS) para la desasfaltación y el fraccionamiento de aceites crudos. Se evaluaron distintas fases comerciales para la EFS (alúmina N, amino, florisil, sílice y C18) y esto llevó a la necesidad de modificar alguna de ellas para la separación entre saturados y aromáticos. La impregnación de plata en forma de nitrato a la fase sílice dio buenos resultados. La evaluación del método desarrollado considerando las características del aceite (gravedad API) así como la comparación de resultados con los que se obtienen con técnicas convencionales demostraron que es confiable para la separación SARA de aceites crudos y plantea una nueva alternativa para este tipo de análisis.

INTRODUCCIÓN Y ALCANCES DE LA TESIS.

El desarrollo de métodos alternativos de análisis que minimicen los factores tiempo y costo en la obtención oportuna de resultados es uno de los constantes retos en cualquier laboratorio analítico.

La caracterización geoquímica de los aceites crudos ayuda a determinar su origen y calidad. En el laboratorio de geoquímica del IMP, uno de los primeros análisis que se realiza a las muestras de aceite crudo para su caracterización es el fraccionamiento en sus cuatro familias principales, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (separación SARA) para el posterior estudio de las tres primeras familias por CGC-FID y CGC-MS. La técnica de HPLC es una poderosa herramienta en este tipo de estudios; sin embargo, el tiempo de preparación de la muestra (desasfaltación) y del equipo, son un factor determinante en el tiempo global para la caracterización del aceite. Además, con las normas ambientales, no deben perderse de vista ni el consumo de disolventes ni la disposición de residuos. La obtención de las fracciones en el menor tiempo posible es muy importante, más aún si el lote de muestras es grande y de los resultados deben tomarse decisiones inmediatas que repercutirán en los costos de operación de la exploración y explotación petrolera.

La técnica de extracción en fase sólida (EFS) fue introducida a principios de los años 70's, pero es hasta 15 años más tarde que se ha empleado y desarrollado más ampliamente. Su versatilidad se demuestra al ser aplicada en diversos campos y por lo mismo se ha consolidado como una alternativa de elección en la preparación de muestras.

En objetivo principal de este trabajo es desarrollar una metodología analítica basada en la EFS para la desasfaltación y el fraccionamiento del aceite crudo que permita reducir el tiempo y el costo en la obtención y cuantificación de las familias principales del aceite sin alteraciones en la interpretación geoquímica de los análisis posteriores de las fracciones obtenidas, y ofrecer así una nueva alternativa para este tipo de análisis.

El trabajo consta de 5 capítulos y se dan conclusiones al final de cada uno, a excepción del primero que trata de generalidades. Los métodos cromatográficos desarrollados para la evaluación y optimización de la metodología propuesta se presentan como anexos. Los métodos cromatográficos que se emplean en el laboratorio de geoquímica del IMP para el análisis de fracciones se presentan como pie de figura.

En el capítulo 1 de generalidades se expone en forma breve la teoría más aceptada del origen del petróleo, la cual ayudará a entender la complejidad de las muestras que se analizan. Así mismo, se presentan los antecedentes y situación actual de la geoquímica en materia de exploración y explotación petrolera.

En el capítulo 2 se presenta la metodología y resultados de la evaluación de diferentes fases comerciales y fases comerciales impregnadas con Ag en el laboratorio para EFS, así como la metodología propuesta con base en estos resultados. Las fases evaluadas fueron elegidas tanto por su disponibilidad en el laboratorio como por uso reportado en otros trabajos para el fraccionamiento de aceite crudo.

En el capítulo 3 están contenidos los resultados de la evaluación del método desarrollado, la cual se hizo en cuanto a desempeño de las fases (preparación y capacidad de carga) y precisión en los resultados obtenidos (grado de contaminación de fracciones, porcentaje de fracciones, parámetros obtenidos de los análisis de CGC-FID y CGC-MS de la fracción saturada). Para considerar el efecto de las características del aceite, en la evaluación del método desarrollado se utilizó un aceite pesado (alto contenido de asfaltenos), uno ligero (contenido intermedio de volátiles y asfaltenos) y uno muy ligero (alto contenido de volátiles). La caracterización de estas muestras para la comparación de resultados fue hecha por el Laboratorio de Geoquímica del IMP según el protocolo presentado en el capítulo I, empleando la técnica de HPLC para la separación de las fracciones.

Una vez evaluados los puntos anteriores y de considerar fiables los resultados, éstos se compararon con los obtenidos con la técnica de HPLC. Los resultados se muestran en el capítulo 4. No se incluyen los criterios para la interpretación geoquímica debido a que implicaría la definición de muchos otros conceptos geoquímicos, geológicos y biológicos, que no es la finalidad del trabajo; sin embargo, se indican las referencias recomendadas para consultar estos criterios.

El capítulo 5 contiene un estudio simple de costos directos asociados a la metodología desarrollada y la metodología empleada para la comparación de resultados (HPLC).

Al final del trabajo se presentan las conclusiones generales del mismo así como una sección de sugerencias.

Objetivos.

Objetivo general.

Desarrollar metodología analítica basada en la EFS para la desasfaltación y el fraccionamiento del aceite crudo.

Objetivos particulares.

1. Evaluar diferentes fases sólidas para EFS (alúmina, amino, florisil, C18 y sílice).
2. Optimizar las variables de operación para la desasfaltación del aceite crudo.
3. Optimizar la separación de los saturados, aromáticos y polares en función de los biomarcadores.
4. Evaluar las características del aceite crudo en la separación (gravedad API).
5. Evaluar la repetibilidad y reproducibilidad del procedimiento desarrollado.
6. Estimar el efecto del sistema de separación en los estudios geoquímicos (CGC-FID, CGC-MS).
7. Comparar los resultados con los que se tienen con técnicas convencionales.
8. Realizar un estudio de costos.

Capítulo 1. Generalidades.

1.1 Origen del petróleo.

Se han enunciado diferentes hipótesis a cerca de la formación del petróleo, pero la más aceptada es la del origen orgánico, que establece que el petróleo se formó de los productos de la descomposición de las sustancias orgánicas de origen marino¹. Se sabe que las primeras formas de vida aparecieron en la tierra hace aproximadamente 3 800 millones de años y que hace aproximadamente 1 800 millones de años el proceso de fotosíntesis, mediante el cual ciertos organismos vivos transforman la energía luminosa en energía química, estaba en auge². Los cuerpos muertos de estos organismos microscópicos unicelulares (algas y bacterias) se depositaron en el fondo del mar antiguo junto con partículas inorgánicas y fueron sepultados por capas posteriores³. La materia orgánica depositada fue sufriendo transformaciones a través del tiempo. La etapa temprana de la transformación de la materia orgánica, denominada diagénesis, ocurre en sedimentos recientes y se lleva a cabo de 50 a 60°C, existiendo degradación microbiana, polimerización y condensación. El producto formado se conoce como kerógeno que es una materia orgánica insoluble tanto en disolventes orgánicos como inorgánicos y el principal aporte de materia orgánica para la generación del petróleo. Del 70 al 80% del petróleo proviene del kerógeno. Del 10 al 15 % de los constituyentes del petróleo proviene de hidrocarburos que se conservan sin sufrir grandes cambios, estos compuestos son los denominados biomarcadores o fósiles geoquímicos³. En una

etapa posterior, la catagénesis, con temperaturas entre 60 y 180°C, se lleva a cabo una degradación térmica que provoca el craqueo del kerógeno, dividiéndolo en estructuras más sencillas. El principio de la catagénesis es la etapa principal de formación del petróleo. En el final de la catagénesis se forma metano. En una tercera etapa, la metagénesis, con temperaturas mayores a los 180°C, se llega a la producción de residuos de carbón. Esta teoría se ilustra en la figura 1.

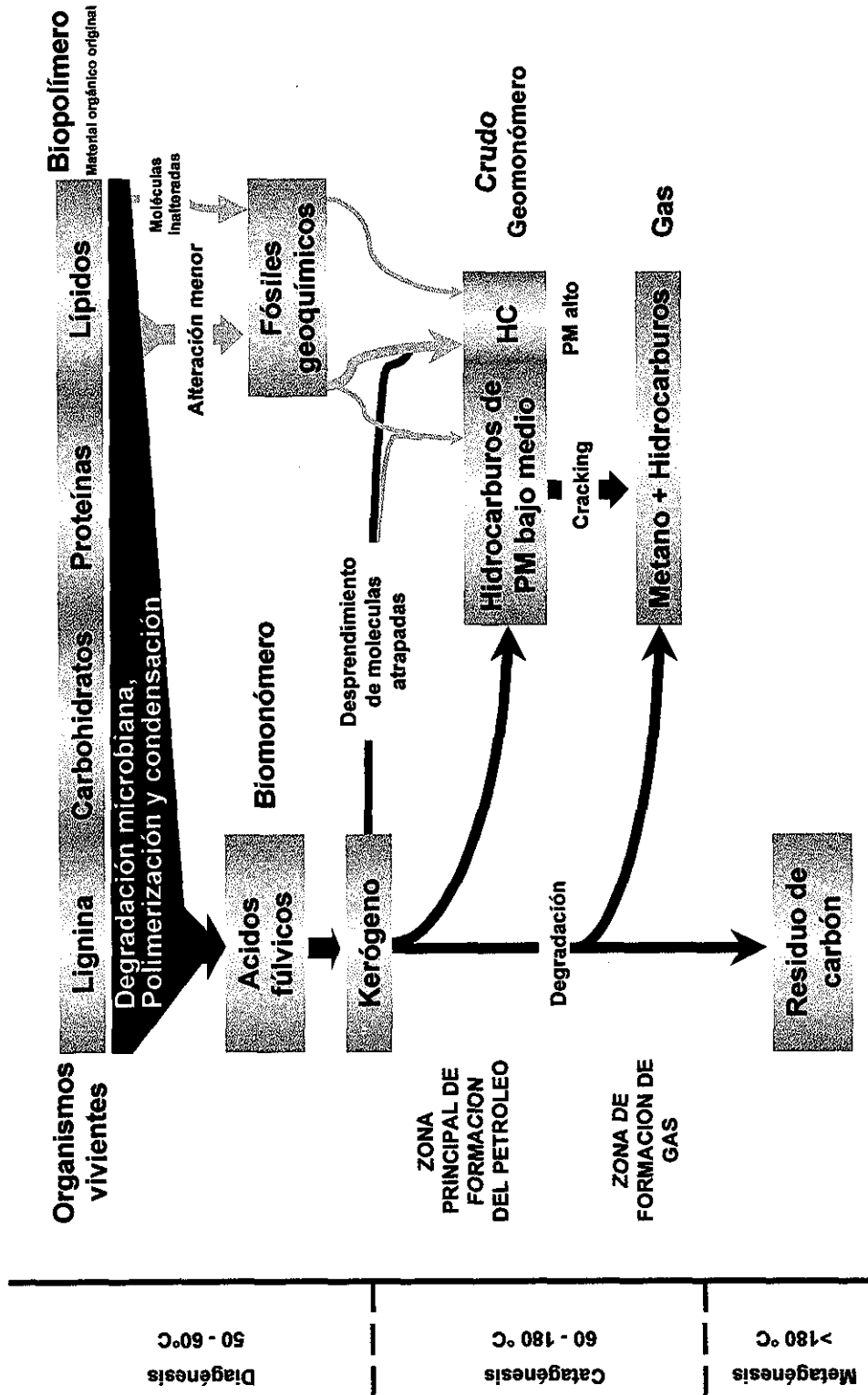
El factor determinante para las etapas de formación del petróleo es el gradiente de temperatura (gradiente geoquímico o geotérmico, °C/km) más que la profundidad^{2,3}.

Un proceso de maduración es un proceso de cracking, el cual no es selectivo^{2,3}.

Es importante que la materia orgánica se preserve en un nivel bajo de energía para que se pueda llevar a cabo la transformación hasta petróleo^{2,3}.

En las primeras etapas de la transformación de la materia orgánica, la presión en los poros de la roca que la contiene, denominada roca madre o roca generadora, es menor que la presión externa y por lo tanto se conserva en el interior. Las calcitas arcillosas y las lutitas calcáreas se consideran como las mejores rocas generadoras, ya que poseen granos finos de alta porosidad³. Cuando la presión en el interior de la roca madre aumenta y excede a la presión externa, el petróleo es expulsado (migración primaria) y tiene movimiento dentro de la roca generadora^{2,3}. Posteriormente, el movimiento o migración es hacia fuera de la roca generadora (migración secundaria), hasta que se ve interrumpido por barreras geológicas impermeables^{2,3}.

El entrapamiento se lleva a cabo a través de una roca almacenadora de grano grueso y buena porosidad, como las areniscas, calizas, arrecifes, etc^{2,3}.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 1.1 Fuentes de hidrocarburos en situaciones geológicas con respecto a la evolución de la materia orgánica. (Modificada de Tissot y Welte, 1984).

La conservación en la roca almacenadora se logra por la presencia de una roca sello (anhidritas, asfaltos, fallas) con tectónica favorable^{2,3}. Una vez almacenado, el petróleo puede seguir sufriendo transformaciones, ya sea por alteración térmica y desasfaltación o por biodegradación y lavado por agua³.

Barley hizo estudios en 1973 para definir qué organismos causaban la biodegradación del petróleo, y encontró principalmente bacterias (*Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Acromobacter*)³. Estos organismos oxidan las moléculas de ciertos compuestos del petróleo consumiendo primero parafinas ligeras, luego parafinas pesadas y al final compuestos aromáticos de bajo peso molecular³.

La combinación de materia orgánica de origen marino y materia orgánica de origen terrestre también produce petróleo, pero de una calidad diferente (contenido), ya que los constituyentes de organismos superiores se transforman en carbón y no en petróleo^{2,3}.

Se deben cumplir varias condiciones para considerar a un yacimiento como explotable comercialmente^{2,3}:

- a. Cantidad de materia orgánica: el contenido de materia orgánica en una roca generadora es de 1 a 2%.
- b. Calidad de materia orgánica: origen marino o terrestre, producción principal de petróleo o carbón.
- c. Tipo de roca almacenadora: porosidad y tamaño de grano adecuados.
- d. Tipo de roca sello.
- e. Etapa de maduración.

En forma general, el petróleo está constituido por hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, compuestos heteroatómicos, compuestos organometálicos y gases no hidrocarbúricos (H_2S , CO_2 , NH_3 , He)³.

1.2 Antecedentes de la Geoquímica en la Exploración Petrolera.

Inicialmente en la exploración petrolera se buscaban solo estructuras anticlinales, donde se consideraba que el petróleo estaba atrapado². Conforme resultó más difícil encontrar el petróleo, el geólogo requirió comprender, entre otros aspectos, la geoquímica del mismo². La geoquímica, ciencia que estudia la química de la tierra, surge en 1929 en materia de exploración petrolera³. En ese tiempo, Laubmeyer en Alemania y Sokolov en Rusia, implementaron métodos de detección de gas a nivel superficial para la localización de posibles pozos petroleros². Por otra parte, se presumía que el petróleo se encontraba en la parte central de los llamados halos, zonas con concentraciones menores de hidrocarburos en el área central y más concentrados en los extremos. El porcentaje de aciertos con este método era de aproximadamente 20%, ya que el aspecto estructural es quien determina la dirección de la migración (vertical, horizontal, etc)^{2,3}.

1.3 Geoquímica en la actualidad.

El costo de la perforación depende de las condiciones y puede alcanzar entre 70 y 80 millones de dólares³. Es por ello que se deben encontrar zonas de menor riesgo para

la perforación. En la actualidad, la geoquímica puede predecir qué tipo de petróleo se tiene, cuánto más puede generar, qué cambios puede sufrir durante la migración y, junto con la geología, qué rutas de migración ha seguido, entre otros aspectos.

La complejidad de los diferentes tipos de petróleo ha aumentado el número de esquemas de sofisticados métodos analíticos basados en la separación de las muestras en varias clases. La separación más aceptada ha sido dividir la muestra inicial en 4 fracciones: (1) hidrocarburos alifáticos, (2) hidrocarburos aromáticos, (3) componentes polares o resinas y (4) asfaltenos. Esta separación ha sido llamada SARA (por Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) después del trabajo desarrollado por Jewel y colaboradores⁴.

La composición del aceite, entre otras determinaciones de carácter geoquímico, proporciona información del origen, calidad y edad del mismo.

Una de las primeras etapas de esta serie de estudios consiste en la desasfaltación (eliminación de asfaltenos) y fraccionamiento del aceite crudo (en hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos y productos polares), así como su cuantificación y posterior análisis por CGC-FID y CGC-MS de las tres últimas fracciones para el estudio de biomarcadores (figura 1.2).

Se han empleado muchas técnicas analíticas para obtener las tres fracciones básicas del crudo como son la cromatografía de líquidos de alta eficiencia (HPLC), columna abierta y cromatografía en capa fina.

De las tres técnicas mencionadas, la de HPLC proporciona fracciones más puras, evita la contaminación cruzada y emplea un tiempo mínimo en la separación de las fracciones (30 minutos); sin embargo, debe tomarse en cuenta el tiempo empleado

en el acondicionamiento del equipo y las etapas posteriores como son la evaporación, concentración y recuperación de la muestra, así como el costo⁵.

Resulta entonces evidente la necesidad de contar con nuevas técnicas que nos permitan reducir los factores tiempo y costo en la obtención oportuna de los resultados.

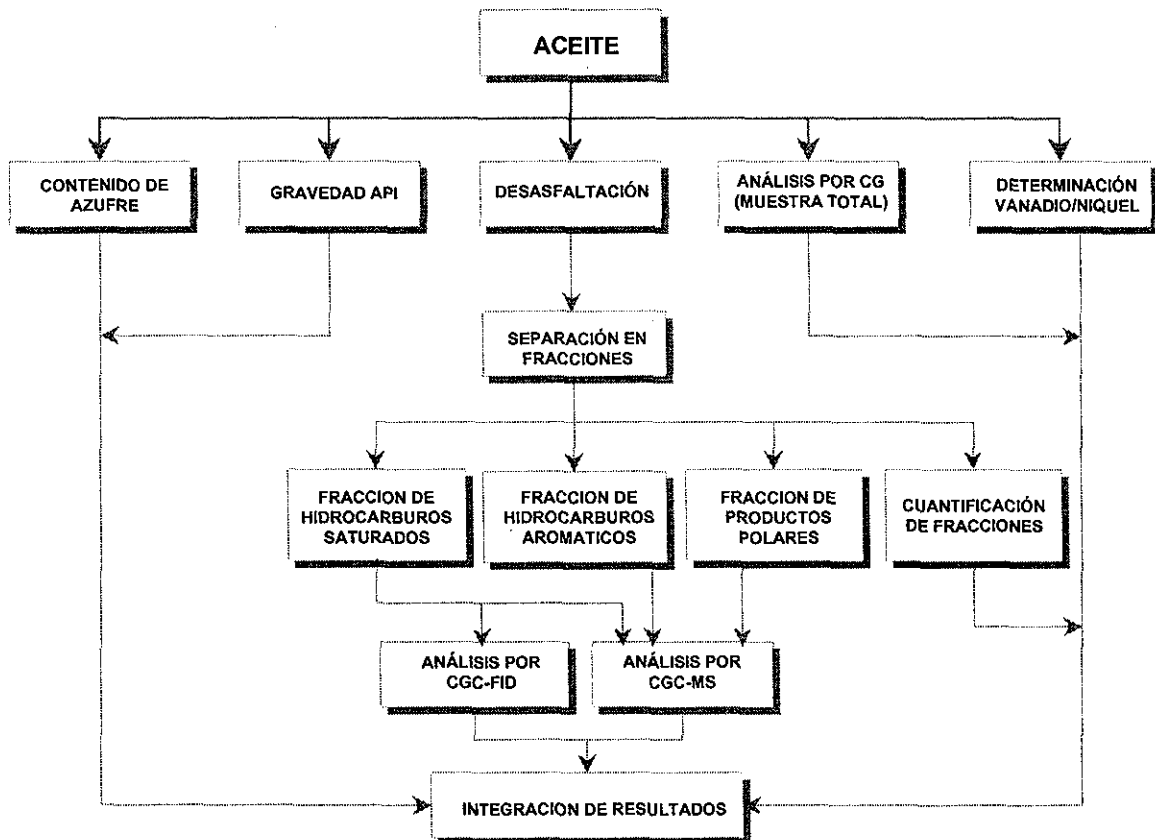


Figura 1.2. Protocolo analítico para la caracterización de aceites crudos.

Referencias.

1. V.M. Potapov, S.N. Tatarinchik, *Química orgánica*, 2^{da} edición, Editorial Mir Moscú, U.R.S.S. 1983, pp. 527-528.
2. C. Bertrand, *Apuntes de Geoquímica Orgánica Aplicada a la Prospección Petrolera*, División de Estudios de Posgrado, Fac. de Ingeniería, U.N.A.M., 1987.
3. Apuntes del curso *Geoquímica Orgánica aplicada a la Exploración del Petróleo y Gas*, impartido por el Quim Carlos R. Bertrand C., 1998, Instituto Mexicano del Petróleo, Parque Industrial "La Reforma", Pachuca, Hgo.
4. D.M. Jewell and R.E. Snyder, *J. Chromatograp.* **1968**, 38, 351.
5. N.A. Olaez, *Carbazolez en Aceites Crudos del Campo Jujo – Tecominoacan*. Tesis de Licenciatura, Ciencias de la Tierra, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, Instituto Politécnico Nacional, 2000.

Capítulo 2. Evaluación de diferentes fases comerciales y fases comerciales impregnadas con Ag para EFS en el fraccionamiento del petróleo.

2.1 Equipos, material, accesorios, reactivos y disolventes empleados.

Equipo.

Sistema cromatográfico para el análisis del efluente (CGC-FID).

Equipo: HP 5890 SERIES II, sistema de inyección split/splitless, detector FID (Hewlett-Packard Company, Avondale, USA), Lab. 101, edificio B, Fac. de Química, Unidad de Posgrado, UNAM.

Columna: RSL-300 (50% fenilmetilsilicón), 10 m * 0.53 mm * 1.2 um (Alltech Associates Inc., Deerfield, USA).

Sistema de registro: Integrador HP-3396 SERIES II.

Sistema cromatográfico para el análisis del efluente y de fracciones (CGC-MS).

Equipo: HP 5890 SERIES II, sistema de inyección split/splitless, detector 5971 Series Mass Selective Detector (Hewlett-Packard Company, Avondale, USA), Lab. 101, edificio B, Fac. de Química, Unidad de Posgrado, UNAM.

Columna: HP-5 (5% fenilmetilsilicón), 30 m * 0.53 mm * 0.2 um (Hewlett-Packard Company, Avondale, USA).

Sistema de registro: PC.

Material y accesorios.

Cartuchos de fase sílice Bond Elut Jr SILICE, 500 mg/cartucho (Chrompack 1216-2037B; Varian Inc., Harbor City, USA).

Cartuchos de fase amino Bond Elut Jr AMINO, 500 mg/cartucho (Chrompack 1216-2041B; Varian Inc., Harbor City, USA).

Cartuchos de fase florisil Bond Elut Jr FLORISIL, 500 mg/cartucho (Chrompack 1216-2050B; Varian Inc., Harbor City, USA).

Cartuchos de fase Alúmina N, 1850 mg/cartucho (Waters WAT051810; Waters Corporation, Milford, USA).

Cartuchos de fase C18, 200 mg/cartucho (Alltech 205150; Alltech Associates Inc., Deerfield, USA).

Cartuchos de fase ciano, 500 mg/cartucho (Alltech 209550; Alltech Associates Inc., Deerfield, USA).

Balanza analítica Mettler Hsyar (Mettler Instrumente AG, Zürich, Switzerland).

Válvula, equipo base para cromatografía de líquidos (Merck 10407; Merck KGaA, Darmstadt, Alemania).

Bomba de aire Aquarama P-320 (D.F., México).

Tubería y conexiones de plástico.

Tubería y conexiones de teflón.

Material común de laboratorio.

Reactivos.

n-heptadecano (PolyScience Corporation, Niles, USA).

Naftaleno (Chem Service, West Chester, USA).

Fenol (PolyScience Corporation, Niles, USA).

NaSO₄ anhidro (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania).

Disolventes

CH_2Cl_2 (G.A; Merck KGaA, Darmstadt, Alemania).

C_6H_{14} (G.A; Merck KGaA, Darmstadt, Alemania).

CH_3OH (G.A; Merck KGaA, Darmstadt, Alemania).

C_6H_6 (G.A; Merck KGaA, Darmstadt, Alemania).

H_2O grado HPLC (Lab 115, Fac. de Química UNAM, D.F., México).

Otros.

N_2 (extraseco; INFRA, S.A. de C.V., Edo. de México, México).

He (grado cromatográfico; INFRA, S.A. de C.V., Edo. de México, México).

2.2 Fases comerciales: alúmina N, amino, sílice, florisil, C18.

La finalidad en esta etapa fue evaluar las características que ofrecen ciertas fases comerciales para la EFS en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. Las fases evaluadas fueron alúmina N, amino, sílice, florisil y C18 (ver anexo A, descripción de las fases comerciales). Los cartuchos empleados fueron de masa de 500 mg, a excepción de la fase alúmina y C18 que fueron de masa de 1850 y 200 mg respectivamente. De los resultados obtenidos se propuso un primer método de separación utilizando fases comerciales.

2.2.1 Desarrollo experimental.

2.2.1.1 Selección de compuestos representativos.

En estudios reportados para este tipo de separaciones, los compuestos de las mismas familias eluyen con volúmenes de retención muy similares^{1,2}. Debido a ello y para simplificar la metodología de análisis en esta etapa así como por su disponibilidad en el laboratorio, se seleccionó solo un compuesto representativo por familia, los cuales se muestran en la tabla 2.1. No se incluyó un representante de la familia de los asfaltenos debido a que no se encuentran disponibles como estándares de referencia.

Tabla 2.1. Compuestos representativos de las familias del aceite crudo empleados para evaluar las fases comerciales para EFS.

FAMILIA	COMPUESTO REPRESENTATIVO	FORMULA CONDENSADA	PESO MOLECULAR*	p.f.* (°C)	p.e.* (°C)	DENSIDAD REL.*
SATURADOS	n - C ₁₇	C ₁₇ H ₃₆	240.40	22 - 24	302	0.777
AROMÁTICOS	Naftaleno	C ₁₀ H ₈	128.17	80 - 82	217.7	—
RESINAS O POLARES	Fenol	C ₆ H ₅ OH	94.11	40 - 42	182	1.071

* Catalog Handbook of Fine Chemicals, Aldrich, 1990-1991

2.2.1.2 Disolventes de carga.

Para disminuir el costo en esta etapa de evaluación, en lugar de usar disolventes grado HPLC se emplearon disolventes grado analítico.

Solo se evaluó la fase alúmina con CH_2Cl_2 , pero como este disolvente es uno de los más fuertes tanto en operación normal como reversa, los componentes eluyeron prácticamente en el volumen muerto del cartucho sin lograr una separación.

Todas las fases de operación normal, incluyendo la fase alúmina N, se evaluaron con hexano como disolvente de carga.

2.2.1.3 Preparación de estándares.

La sobrecarga de las fases se evitó preparando disoluciones de baja concentración (aproximadamente $0.8 \text{ mg}/[\text{componente} \times \text{ml}]$), con los diferentes disolventes de elución evaluados. Éstas se detallan en el anexo E.

2.2.1.4 Metodología de evaluación de las características de separación de los cartuchos.

La evaluación de las diferentes fases comerciales para EFS se realizó con base en las gráficas de fuga correspondientes a cada uno de los compuestos representativos con diferentes disolventes. La figura 2.1 muestra las características de este tipo de análisis¹⁵. Cuando se alimenta de manera constante el cartucho con una disolución

de concentración conocida, C_0 , y el analito tiene alguna afinidad por el sorbente, éste se retendrá, permitiendo que el disolvente eluya libre de analito. El analito empezará a fugarse cuando el sorbente se haya saturado y no pueda retener a las nuevas moléculas que se introducen al cartucho.

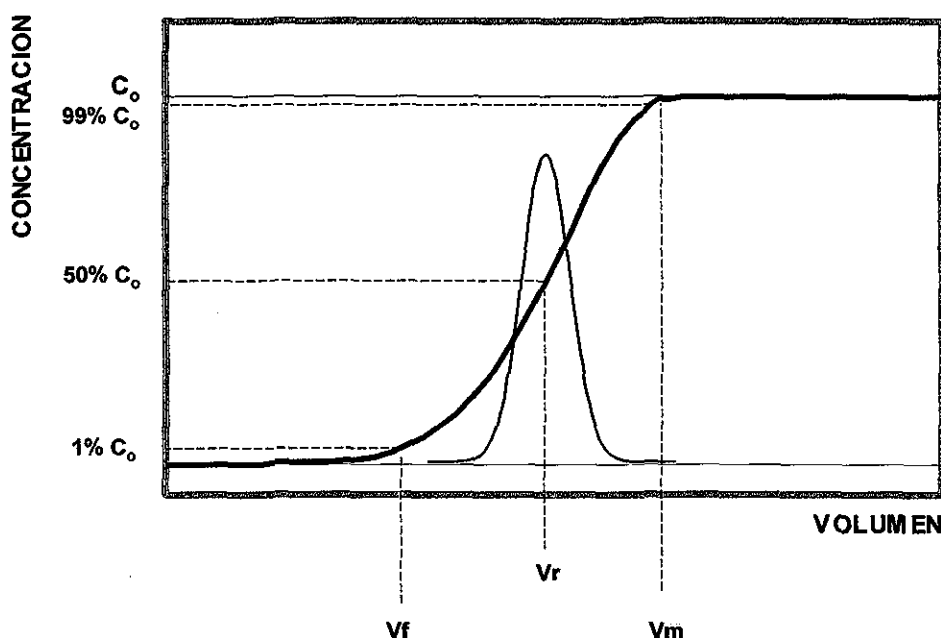


Figura 2.1. Curva de elución. C_0 =concentración de la muestra de carga, V_f = volumen de fuga, V_r = volumen de retención, V_m = volumen de fin de fijación.

El volumen en el cual se detecta que ha eluido el 1 % de C_0 se define como el volumen de fuga, V_f . Al seguir alimentando la muestra irá aumentando la concentración en la elución, presentando en condiciones ideales un perfil bilogarítmico¹⁴, hasta alcanzar el valor de C_0 . El volumen con el cual eluye el 50% de

C_0 (punto de inflexión de la curva) corresponde al volumen de retención, V_r , del analito cuando el sistema se trabaja por elución. Cuando se detecta que ha eluido un 99% de C_0 , el volumen corresponde al volumen máximo de muestra que puede ser filtrado y se designa como volumen de fin de fijación, V_m . Cualquier volumen mayor que V_m nos dará una cantidad de recobro idéntica, debido a que la cantidad de analito en el cartucho permanecerá constante.

La alimentación tanto de disolventes como de la disolución de estándares al cartucho se hizo mediante presión positiva con un sistema diseñado y construido en el laboratorio que proporcionó un flujo prácticamente constante (figura 2.2).

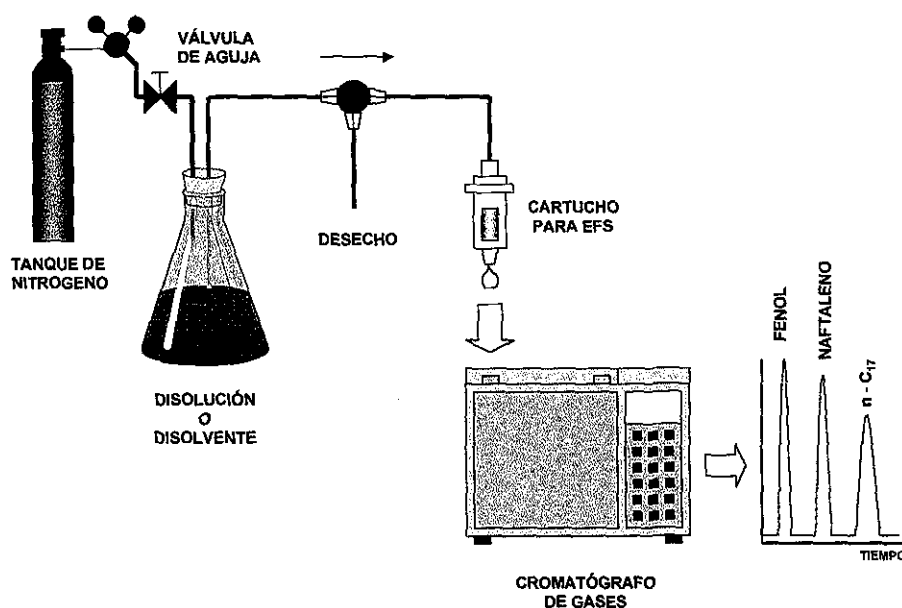


Figura 2.2. Montaje diseñado y construido en el laboratorio para el análisis del efluente de los cartuchos para EFS.

El flujo de aplicación era factible de modificar variando la presión de entrada del nitrógeno al matraz Erlenmeyer con la válvula de aguja. El flujo manejado fue de 0.3 a 1.5 ml/min para permitir la toma de muestra en intervalos pequeños de volumen del efluente.

El acondicionamiento y limpieza de los sorbentes varió de una prueba a otra. Los pasos seguidos se indican en la presentación de resultados.

Para el análisis del efluente, un microlitro de éste se analizó en intervalos de tiempo definidos por CGC-FID (ver anexo D). Debido al bajo valor de las concentraciones analizadas, se consideraron las áreas obtenidas directamente proporcionales a la concentración de los analitos en el efluente, graficando entonces los valores en la misma escala relativa $Area/Area_{ref}$ en función del volumen de elución. Los cálculos se desarrollan a continuación:

En relaciones lineales área – concentración, el factor de respuesta, FR, se define como:

$$FR = Area_{estándar} / Concentración_{estándar} \dots\dots\dots(1.1)$$

La concentración de la muestra, $C_{muestra}$, y la concentración de referencia, $C_{muestra,ref}$, pueden entonces ser calculadas como:

$$C_{muestra} = FR * Area_{muestra} \dots\dots\dots(1.2)$$

$$C_{muestra, ref} = FR * Area_{muestra, ref} \dots\dots\dots(1.3)$$

Para colocar todas las curvas en una misma escala y facilitar el análisis de los resultados, se dividió la concentración obtenida en cada punto por la concentración de referencia.

$$\begin{aligned} C_{\text{muestra}} / C_{\text{muestra, ref}} &= (FR * \text{Area}_{\text{muestra}}) / (FR * \text{Area}_{\text{muestra, ref}}) \\ &= \text{Area}_{\text{muestra}} / \text{Area}_{\text{muestra, ref}} \dots\dots\dots(1.4) \end{aligned}$$

La ecuación (1.4) muestra que esta misma escala puede obtenerse dividiendo solo las áreas correspondientes. Como valor de $\text{Area}_{\text{muestra, ref}}$ se tomó el valor mayor de área obtenido o bien un promedio de los últimos valores. Los resultados generados en escala relativa se analizaron con el programa Origin 5.0 Professional para obtener un ajuste usando la ecuación de Boltzmann (anexo C).

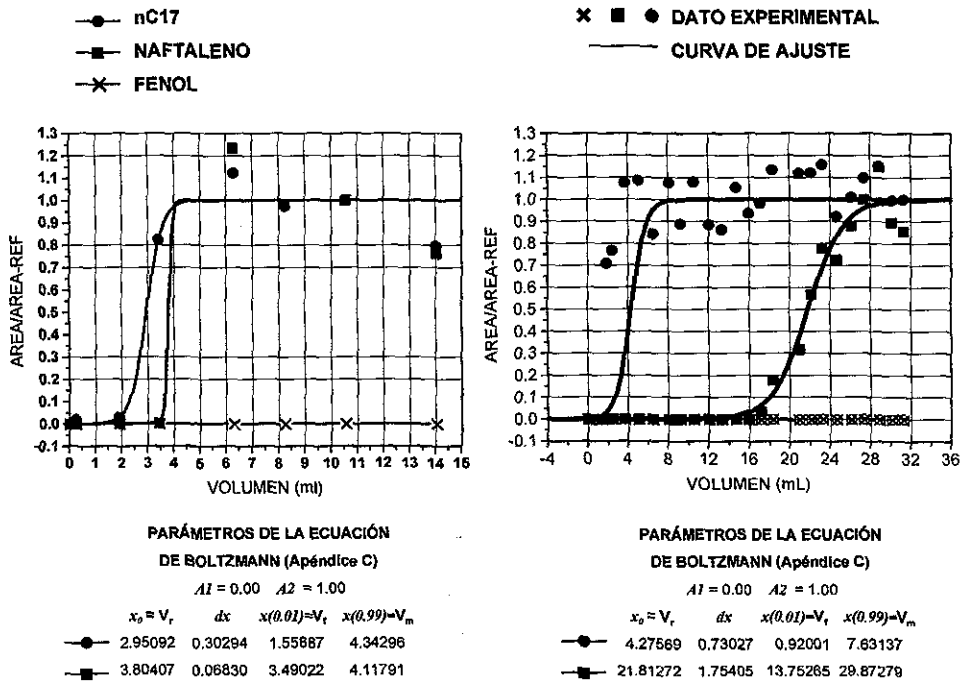
2.2.2 Resultados y análisis de resultados.

La dispersión de los datos en las figuras 2.3 a 2.8, así como el alto valor del coeficiente de variación obtenido en los parámetros de la ecuación de Boltzmann se debe al manejo de la muestra. Esta situación pudo ser mejorada; sin embargo, debido a que la finalidad en esta etapa era ver las grandes diferencias entre las fases evaluadas en la separación de los compuestos representativos, se decidió sacrificar la precisión para reducir el tiempo en la obtención de los resultados.

2.2.2.1 Fase Alúmina N.

En algunos métodos reportados para el fraccionamiento del aceite crudo por EFS con cartuchos de fase normal, los disolventes empleados son tratados con malla molecular para dejarlos anhidros y minimizar el problema de pérdida de actividad del sorbente polar por presencia de agua, reportando buenas separaciones^{3,7}. Por lo anterior, se empleó hexano anhidro tanto para el acondicionamiento de las fases como para la disolución y carga de los analitos en diferentes cartuchos de alúmina N de un mismo lote. Los resultados obtenidos variaron desde una baja selectividad entre el compuesto saturado y aromático (figuras 2.3 a) hasta una diferencia considerable entre el volumen de retención de cada compuesto (figura 2.3 b).

Es muy probable que las discrepancias observadas se deban a los diferentes grados de activación de los cartuchos, ya sea por características de fabricación y/o por condiciones de almacenamiento en el laboratorio. Para poder comprobar esta hipótesis, se aplicaron diferentes tratamientos de activación a uno de los cartuchos empleado en las pruebas anteriores, esperando con esto igualar la mejor separación obtenida. Los componentes retenidos en el cartucho se eluyeron antes de cada tratamiento con metanol grado analítico, como si fuera operación en backflush. El primer tratamiento fue el acondicionamiento de la fase con acetona, hexano anhidro, CH₂Cl₂ anhidro (10 ml de cada uno y en ese orden) y calentamiento por 2 horas con corriente de He a razón de 5 mL/min. Debido a que no se encontró información de la temperatura máxima que resisten los materiales de fabricación de los cartuchos, la temperatura de calentamiento se fijó en 80 °C.



a) Cartucho 1.

Solución empleada: A (ver anexo E).

b) Cartucho 2.

Solución empleada: B (ver anexo E).

Figura 2.3. Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase alúmina N en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. Los cartuchos evaluados provienen de un mismo lote. Disolvente: Hexano anhidro, grado analítico

Se observó un leve incremento en la separación del componente saturado y el aromático con respecto a la separación mostrada en la figura 2.3a. El segundo tratamiento cambió en solo un aumento a 13 horas en el tiempo de calentamiento con respecto al tratamiento anterior, observando nuevamente un pequeño

incremento en la separación de los dos compuestos. En el tercer tratamiento, el tiempo de calentamiento se aumentó a 24 horas dando resultados totalmente distintos al no retener ni al compuesto saturado ni al aromático. Cabe mencionar que al final de este tratamiento, la fase en el cartucho se tornó amarilla, debido a esto, se cree que el sorbente no resistió las condiciones de calentamiento.

Como última prueba, se aplicó el primer tratamiento a dos cartuchos nuevos, obteniéndose resultados diferentes entre ellos.

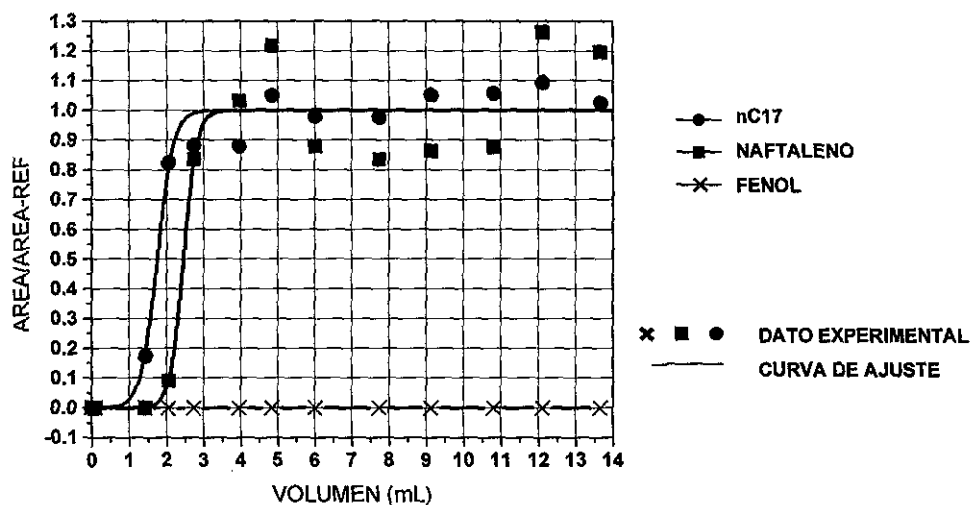
El componente polar quedó retenido en la fase en todas las pruebas y solo logró eluirse con metanol.

Es probable que los cartuchos comerciales de fase alúmina N para EFS requieran de un tratamiento más laborioso para lograr su activación uniforme, lo cual quedó fuera del alcance de esta primera etapa de evaluación.

2.2.2.2 Fase amino, NH_2 .

Para las pruebas con esta fase, el sorbente fue acondicionado con 10 mL de hexano anhidro. Los valores de la ecuación de Boltzman de las pruebas realizadas en tres diferentes cartuchos se presentan en la figura 2.4.

Al igual que con la fase alúmina, el componente polar quedó retenido en la fase en todas las pruebas. Aunque los resultados obtenidos difieren entre sí, estas diferencias no son tan drásticas como en el caso de la alúmina, por lo que no se hizo ningún tratamiento adicional. Aún así, la separación entre el compuesto saturado y el aromático no es suficiente.



PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN DE BOLTZMANN (Apéndice C)

$$A1 = 0.00 \quad A2 = 1.00$$

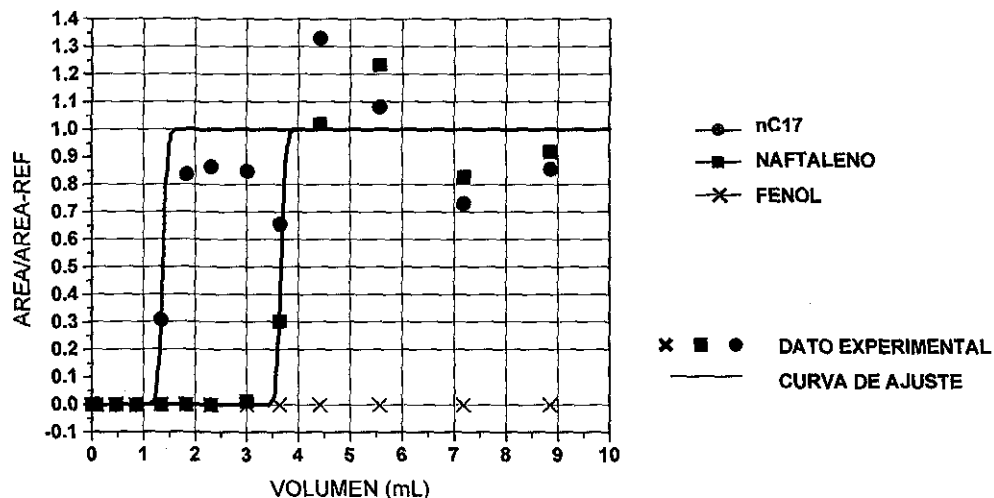
	$x_0 = V_r \pm CV$	$dx \pm CV$	$x(0.01) = V_f \pm CV$	$x(0.99) = V_m \pm CV$
●	$1.85 \pm 7.90 \%$	$0.19 \pm 46.48 \%$	$1.16 \pm 46.82 \%$	$2.55 \pm 9.76 \%$
■	$2.75 \pm 15.02 \%$	$0.12 \pm 60.88 \%$	$2.03 \pm 25.80 \%$	$3.47 \pm 8.73 \%$

Figura 2.4. Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase NH_2 en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. $n=3$. Disolvente: Hexano anhidro, grado analítico. Solución empleada: C (ver anexo E).

2.2.2.3 Fase sílice.

El sorbente fue acondicionado igual que la fase anterior. Los valores de la ecuación de Boltzman para tres pruebas hechas con diferentes cartuchos se muestran en la figura 2.5. Se puede observar que el componente polar quedó retenido y que la separación entre el componente saturado y al aromático no está muy bien definida.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN DE BOLTZMANN (Apéndice C)

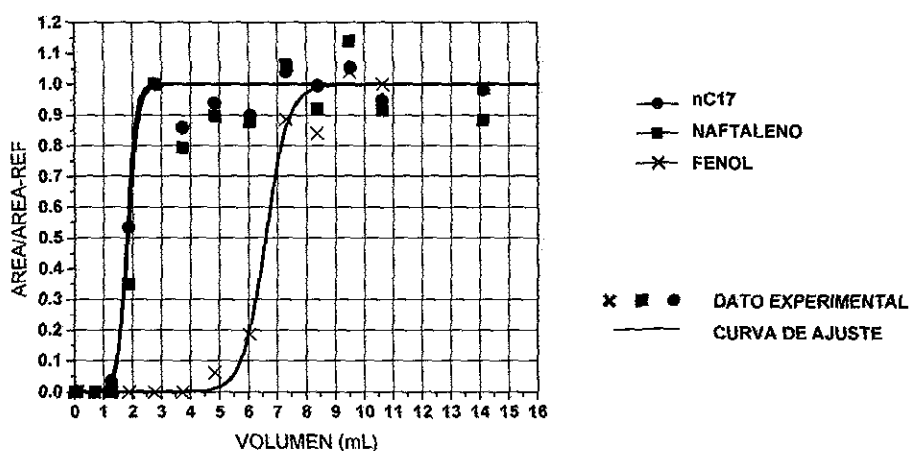
	$x_p = V_r \pm CV$	$dx \pm CV$	$x(0.01) \approx V_r \pm CV$	$x(0.99) \approx V_m \pm CV$
●	$1.94 \pm 32.12 \%$	$0.05 \pm 72.03 \%$	$1.66 \pm 28.11 \%$	$2.19 \pm 35.84 \%$
■	$3.78 \pm 32.81 \%$	$0.13 \pm 84.23 \%$	$3.19 \pm 29.31 \%$	$4.37 \pm 37.57 \%$

Figura 2.5. Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase sílice en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. n=3. Disolvente: Hexano anhidro, grado analítico
Solución empleada: C (ver anexo E).

2.2.2.4 Fase florisil.

El sorbente fue acondicionado igual que la fase NH₂. Los valores de la ecuación de Boltzman de tres pruebas realizadas con diferentes cartuchos de esta fase (figura 2.6) no muestran selectividad entre el componente saturado y el aromático, pero sí

para el polar, eluyendo los dos primeros prácticamente en el volumen muerto del cartucho y el último en aproximadamente 5 mL. La fase florisil es uno de los sorbentes más polares, por lo que debido a la aparente temprana elución del fenol se decidió probar un tratamiento de activación para la fase. Este solo consistió en calentar el cartucho a 80°C por 18 horas con corriente de N₂ a razón de 5 mL/min (el cambio en el gas de acondicionamiento con respecto al de la fase alúmina se debió solo a disponibilidad del mismo). Solo se observó el desplazamiento de aproximadamente 1 mL en la curva de fuga del compuesto polar.

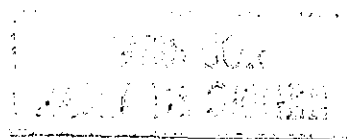


PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN DE BOLTZMANN (Apéndice C)

$$A1 = 0.00 \quad A2 = 1.00$$

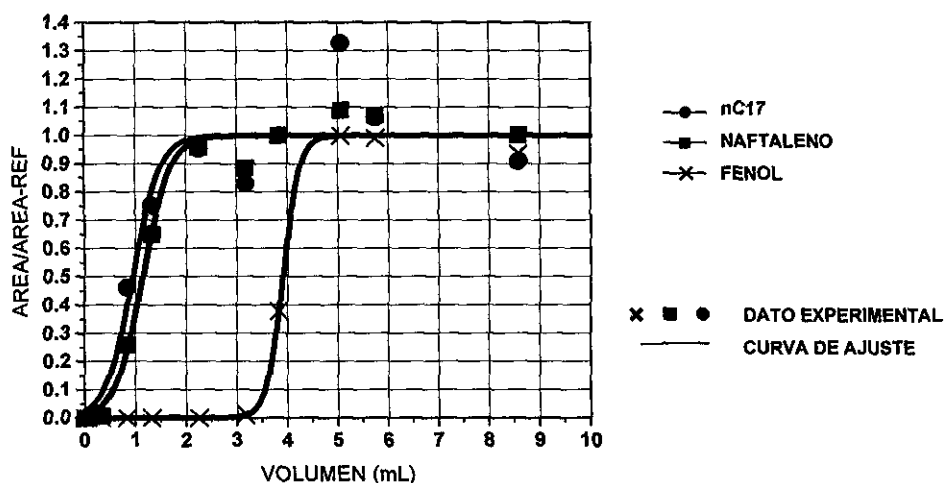
	$x_p = V_r \pm CV$	$\bar{x} \pm CV$	$x(0.01) = V_l \pm CV$	$x(0.99) = V_m \pm CV$
● nC17	1.42 ± 26.29 %	0.16 ± 14.76 %	0.66 ± 55.31 %	2.18 ± 18.98 %
■ NAFTALENO	1.45 ± 23.32 %	0.20 ± 29.52 %	0.81 ± 77.67 %	2.45 ± 7.64 %
× FENOL	7.30 ± 10.80 %	0.49 ± 18.53 %	5.06 ± 13.53 %	9.54 ± 11.09 %

Figura 2.6. Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase florisil en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. n=3. Disolvente: Hexano anhidro, grado analítico
Solución empleada: D (ver anexo E).



2.2.2.5 Fase C₁₈.

Este sorbente se evaluó tanto en operación normal como en reversa. Su comportamiento en operación normal con hexano es similar al de la fase florisil (figura 2.7).



PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN DE BOLTZMANN (Apéndice C)

$A1 = 0.00 \quad A2 = 1.00$

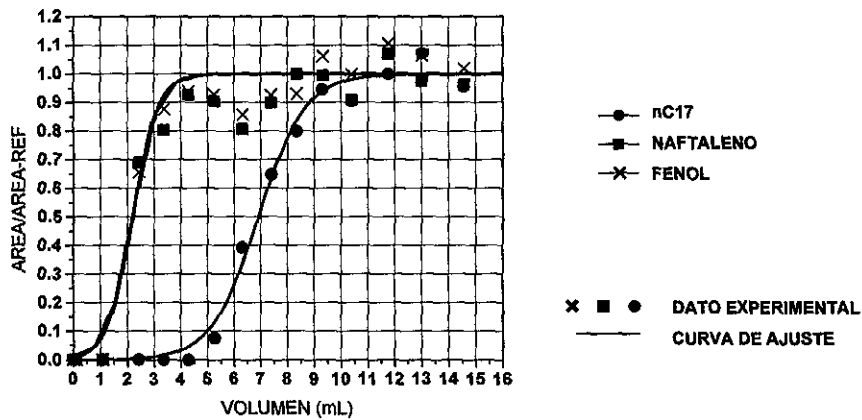
$x_0 = V_t \quad dx \quad x(0.01) = V_t \quad x(0.99) = V_m$

●	0.94652	0.26295	-0.26177	2.15481
■	1.14624	0.26799	-0.08521	2.37769
×	3.91220	0.16362	3.16035	4.66405

Figura 2.7. Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase C₁₈, operación normal, en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. n=1. Disolvente: Hexano anhidro, grado analítico
Solución empleada: D (ver anexo E).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Para su evaluación en fase reversa, el sorbente se acondicionó con metanol grado analítico y agua grado HPLC (10 mL de cada uno). Se probaron varias mezclas de metanol-agua como disolvente de los analitos; sin embargo, la baja solubilidad en general de los hidrocarburos y en particular del nC₁₇ en disolventes polares, limitó la mezcla a una composición de aproximadamente 7 % de agua (V/V). Los valores de la ecuación de Boltzman en tres pruebas se muestran en la figura 2.8.



PARÁMETROS DE LA ECUACIÓN DE BOLTZMANN (Apéndice C)

$$A1 = 0.00 \quad A2 = 1.00$$

	$x_0 = V_r \pm CV$	$dx \pm CV$	$x(0.01) = V_r \pm CV$	$x(0.99) = V_m \pm CV$
● nC ₁₇	6.57 ± 4.55 %	0.01 ± 9.31 %	2.86 ± 8.04 %	10.27 ± 5.87 %
■ NAFTALENO	1.77 ± 22.13 %	0.21 ± 112.60 %	0.81 ± 85.88 %	2.74 ± 53.95 %
× FENOL	1.76 ± 23.79 %	0.22 ± 88.29 %	0.75 ± 70.41 %	2.76 ± 46.62 %

Figura 2.8. Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase C18, operación reversa, en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. n=3. Disolvente: metanol – agua 93:7. Solución empleada: E (ver anexo E).

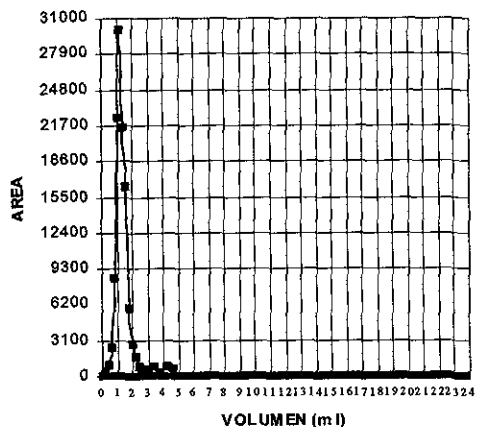
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

El sorbente C18 en operación reversa no presentó selectividad entre el compuesto aromático y el polar, los cuales eluyen prácticamente en el volumen muerto del cartucho. El compuesto saturado es retenido un poco más.

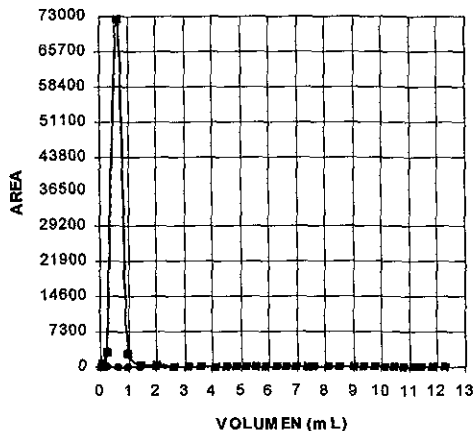
Debido a la alta hidrofobicidad de los hidrocarburos saturados, una mezcla metanol-agua con mayor contenido de agua que la empleada, debe favorecer la retención de este tipo de compuestos en la fase C₁₈.

Para evaluar diferentes composiciones de agua-metanol en la separación de los compuestos aromático y saturado, se cambió el análisis frontal por un análisis de elución. Se colocaron en el cartucho C18 20 µl de una disolución en hexano de aproximadamente 15 mg/mL tanto de naftaleno como de nC₁₇. Después de evaporar el disolvente con corriente de nitrógeno, se pasaron a través del cartucho diferentes mezclas de metanol-agua: 95-5, 90-10, 80-20 y 70-30 %. El efluente se analizó con el mismo método cromatográfico descrito en el anexo D.

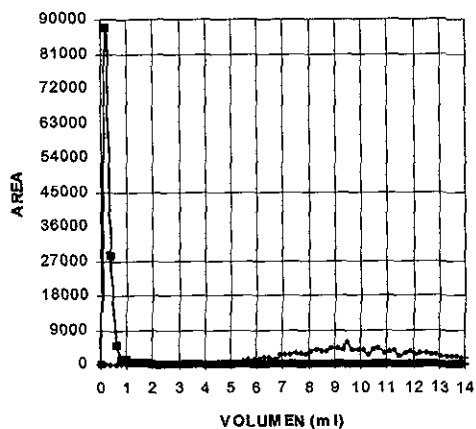
La figura 2.9 muestra que puede manejarse el contenido de agua en las mezclas metanol-agua para controlar la elución sólo del compuesto aromático, permitiendo su separación del compuesto saturado.



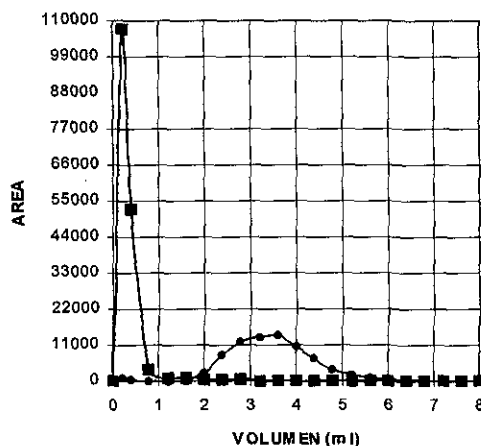
a) Disolvente de elución: CH₃OH-H₂O (70-30 %)



b) Disolvente de elución: CH₃OH-H₂O (80-20 %)



c) Disolvente de elución: CH₃OH-H₂O (90-10 %)



d) Disolvente de elución: CH₃OH-H₂O (95-5 %)

● nC17
■ NAFTALENO

● DATO EXPERIMENTAL
— CURVA DE AJUSTE

Figura 2.9. Curvas de elución obtenidas con el cartucho de fase C18.

Diferentes disolventes de elución.

Solución de carga: 20 μL de la solución F (ver anexo E).

TESIS OC
FALLA DE ORIGEN

2.2.2.6 Metodología propuesta con base en estándares para la separación de familias del aceite crudo por EFS con fases comerciales.

Aunque la fase alúmina proporcionó en un experimento la mejor separación de los compuestos representativos, este resultado no se repitió, por lo que no es posible usar esta fase.

La fase sílice presenta un comportamiento similar al de la fase NH_2 ; sin embargo, al trabajar con la primera debe tomarse en cuenta que el control de la humedad tanto en los disolventes como en el medio para garantizar la reproducibilidad en los resultados, puede resultar más riguroso.

La fase florisil permite la elución del fenol en condiciones de operación donde las demás fases lo retienen más fuertemente, dificultando su separación con respecto a los otros dos compuestos.

A pesar de que se reporta el uso exitoso de la fase NH_2 tanto por HPLC como por EFS para el fraccionamiento en familias de compuestos del aceite crudo, los resultados obtenidos en este estudio limitan el uso de sólo esta fase para el propósito deseado.

La fase C18 permitió una adecuada separación del naftaleno y del nC_{17} manejando el contenido de las mezclas metanol-agua.

Con base en estos resultados se propuso la metodología presentada en la tabla 2.2 para la separación de los tres compuestos representativos, empleando las fases NH_2 (separación del compuesto polar de los compuestos saturado y aromático) y C18 (separación de los compuestos saturado y aromático).

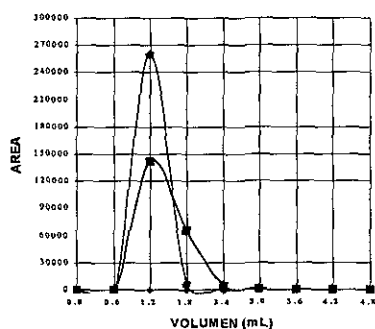
Tabla 2.2. Método propuesto para la separación de los tres compuestos representativos de las familias del aceite crudo empleando las fases NH₂ y C18.

FASE	Operación	CONDICIONES
NH ₂	Acondicionamiento	* 2 mL C ₆ H ₁₄ anhidro
	Aplicación de la muestra	30 µL de una disolución C ₁₇ H ₃₆ , C ₁₀ H ₈ , C ₆ H ₅ OH 15 mg/mL c/u
	Elución fracción F1 (saturados + aromáticos)	Disolvente de elución: C ₆ H ₁₄ anhidro
	Secado de la fase	Vacío
	Elución fracción F2 (polares)	Disolvente de elución: CH ₃ OH
Concentración de la fracción F1 por evaporación del disolvente con N ₂ hasta V ≈ 50 ul.		
C18	Acondicionamiento	10 mL CH ₃ OH 10 mL H ₂ O
	Aplicación de la fracción F1	Reconstituida con C ₅ H ₁₂ hasta V ≈ 100 ul
	Evaporación del disolvente de carga	N ₂ a contracorriente
	Elución fracción F3 (aromáticos)	CH ₃ OH – H ₂ O 8:2
	Secado de la fase	Vacío
	Elución fracción F4 (saturados)	C ₆ H ₁₄

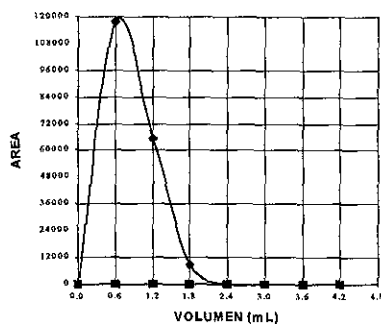
* Este volumen fue suficiente para acondicionar los cartuchos, dando los mismos resultados obtenidos con 10 mL.

2.2.2.6.1 Aplicación de la metodología propuesta a una mezcla de estándares.

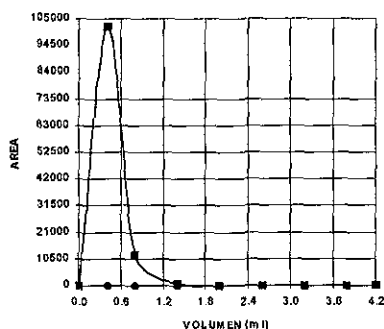
Los resultados obtenidos de la aplicación de la metodología propuesta a una mezcla de estándares muestran que se logra la separación de los tres compuestos (figura 2.10).



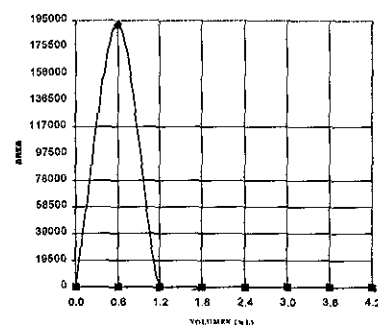
a) Gráfica de elución de la fracción 1 (nC₁₇ y naftaleno). Fase NH₂. Elución con hexano anhidro, grado analítico.



b) Gráfica de elución de la fracción 2 (fenol). Fase NH₂. Elución con metanol, grado analítico.



c) Gráfica de elución de la fracción 3 (naftaleno). Fase C18. Elución con CH₃OH - H₂O (80-20 %)



d) Gráfica de elución de la fracción 4 (nC₁₇). Fase C18. Elución con hexano anhidro, grado analítico.

● nC₁₇ × ■ ● DATO EXPERIMENTAL
 — NAFTALENO — CURVA DE AJUSTE
 — FENOL

Figura 2.10. Curvas de elución obtenidas con la metodología propuesta (ver tabla 2.2). Las figuras muestran que se logra la separación de los tres compuestos representativos.

Solución de carga: 30 μL de la solución G (ver anexo E)

2.2.2.6.2 Aplicación de la metodología propuesta a un aceite ligero.

La evaluación del método de separación con una muestra real se hizo con el aceite ligero B (ver tabla 3.2) ya que presenta propiedades intermedias en cuanto a contenido de asfaltenos y volátiles respecto a las muestras que se pudieran trabajar.

Una forma preliminar para determinar si las fracciones en la separación SARA se encuentran contaminadas unas con otras es observar su color. Los compuestos que se encuentran presentes en la fracción saturada son incoloros. Los compuestos clasificados en la fracción aromática le dan a ésta un color amarillo pálido. La fracción de polares y asfaltenos presenta un color que varía de café pálido a café oscuro o negro⁶.

2.2.2.6.2.1 Fracción F1 (saturados y aromáticos).

La aplicación del aceite crudo sin diluir directamente sobre el cartucho de fase NH_2 (de 10 a 30 mg) provocó el corrimiento de una banda color café. El color café característico de los compuestos polares sugiere una sobrecarga de la fase.

Por lo anterior, la obtención de la fracción F1 se llevó a cabo por análisis frontal. Se pasó por el cartucho NH_2 un volumen dado del aceite diluido y posteriormente se eluyeron con hexano los compuestos saturados y aromáticos retenidos.

Para observar el comportamiento de elución de los compuestos de la muestra real y definir volúmenes de corte, se analizaron volúmenes definidos del efluente por CGC-

MS en modo SIM, monitoreando iones característicos de compuestos saturados (m/z 57) y aromáticos (m/z 78, 105, 119, 128, 178 y 228) (anexos F y G).

Se diluyeron aproximadamente 10 mg del aceite crudo en 2 mL de hexano anhidro. El aceite diluido se paso a través del cartucho NH_2 con presión positiva, recuperándose aproximadamente 1.7 mL. En el punto de aplicación se concentró una banda café y el resto del cartucho se tiñó de amarillo. Posteriormente se pasó hexano anhidro tanto para lavar el cartucho como para eluir los compuestos saturados y aromáticos retenidos. El efluente se analizó en intervalos de volumen de 200 μL , mostrando que la fracción F1 eluye completamente en un volumen recuperado de 1 mL. Los resultados se muestran en la figura 2.11 y concuerdan con la secuencia de los estándares. Se observa que los aromáticos requieren un mayor volumen del eluyente para salir totalmente del cartucho y que prácticamente no hay selectividad para la separación de saturados y aromáticos. Así, puede concluirse que los compuestos seleccionados como estándares representan bien el comportamiento general de las fracciones.

2.2.2.6.2.2 Fracción F2 (productos polares o resinas).

Considerando la presencia de compuestos más polares y pesados que el fenol, para la recuperación de resinas de la muestra la aplicación del CH_3OH a la fase NH_2 se hizo en backflush. Se recolectaron hasta 6 mL de un efluente incoloro, lo cual indicó que la fuerza del CH_3OH para la elución de resinas no fue suficiente.

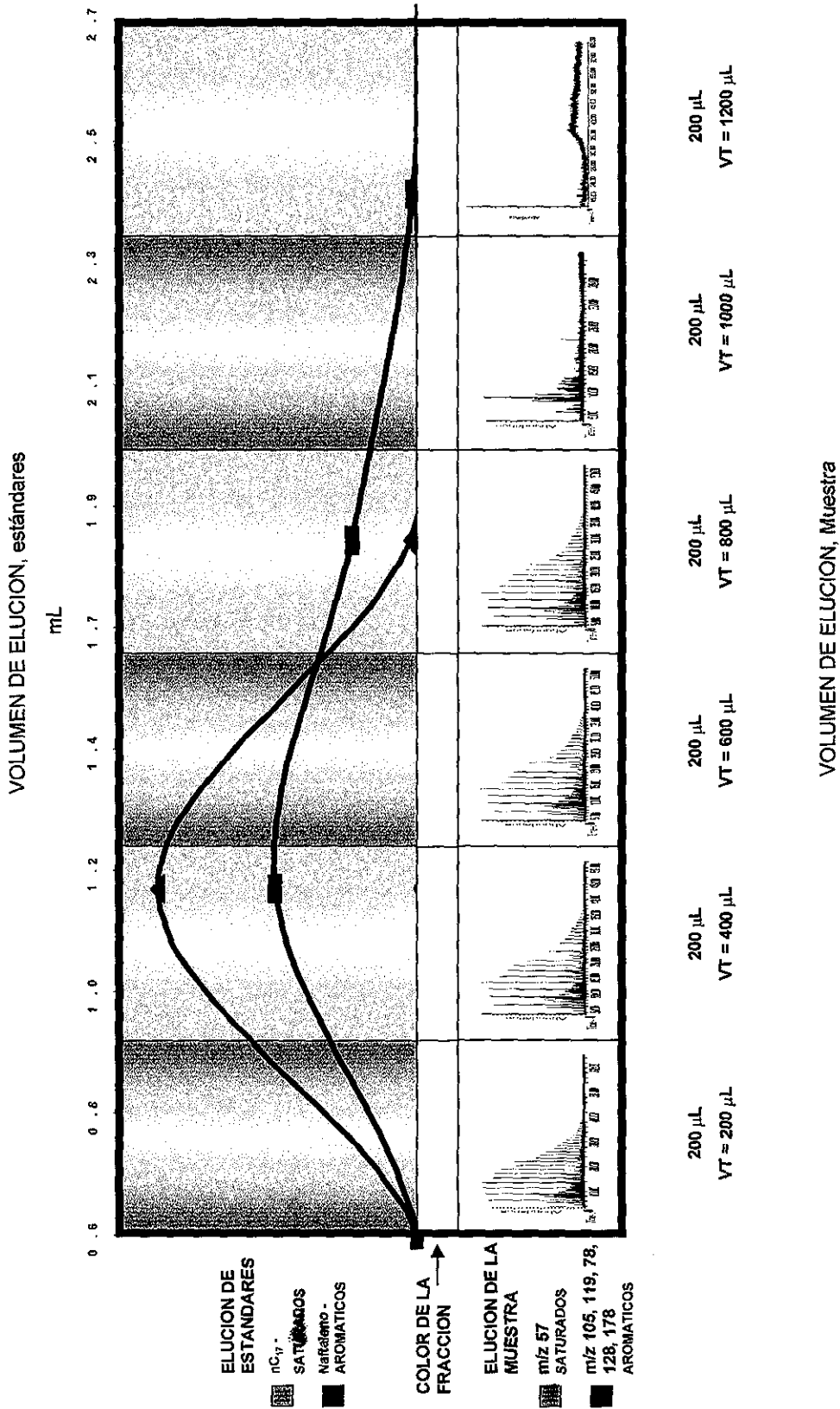


Figura 2.11. Fase NH₂, elución con hexano de la fracción F1 (saturados + aromáticos). Estándares y muestra de aceite ligero B. Puede observarse la congruencia en la secuencia de elución.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Con base en procedimientos reportados, se empleó CH_2Cl_2 como disolvente de elución, siendo suficientes 2 mL en backflush para eluir una fracción color café oscuro que analizada por CGC-MS (figura 2.12) indicó la presencia de compuestos del tipo de los carbazoles (m/z 167, 181, 195 y 217, anexo F) que generalmente se clasifican en la familia de las resinas⁶.

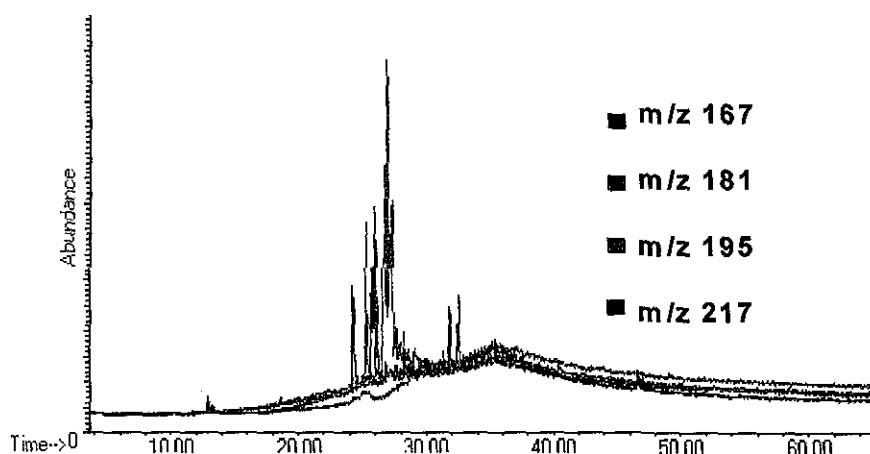


Figura 2.12. Análisis por CGC-MS de la fracción F2 (polares) de la muestra de aceite crudo ligero B recuperada de la fase NH_2 con CH_2Cl_2 en backflush. Los iones 167, 181, 195 y 217 son característicos de los carbazoles, compuestos que comúnmente se clasifican en la fracción polar de los aceites (anexo F). Condiciones de análisis: ver anexo G.

Después de la elución de F2 del cartucho de fase NH_2 , quedó una pequeña banda color café oscuro en la zona de aplicación que no eluyó del mismo ni con benceno,

tolueno, acetona, THF o disoluciones ácidas y que presumiblemente son compuestos del tipo de los asfaltenos que quedan irreversiblemente retenidos en la fase.

2.2.2.6.2.3 Fracción F3 (aromáticos).

Siguiendo el procedimiento propuesto, la fracción F1 se concentró evaporando el hexano con N_2 , se reconstituyó con pentano y se aplicó en el cartucho de fase C18 con N_2 a contracorriente, con un flujo de gas que permitió que la muestra se depositara en la fase evaporando solo el disolvente. En la zona de aplicación, se concentró una banda de color amarillo. Se pasó a través del cartucho una mezcla metanol – agua / 80 – 20 %, se recolectaron volúmenes de 2 mL del efluente hasta 6 mL que se extrajeron con CH_2Cl_2 (anexo H), se concentraron por evaporación del disolvente con N_2 y se analizaron por CGC-MS. No se observó la elución de ningún compuesto.

Para aumentar la fuerza de la fase móvil y no perder las ventajas de usar agua como eluyente de fuerza débil para los compuestos saturados, se adicionó benceno, siendo la mejor composición, tanto en fuerza de elución como en miscibilidad, metanol-agua-benceno en proporción 8:2:1. La mezcla se pasó a través del cartucho C18 con la fracción F1 depositada, tratando volúmenes de 3 mL del efluente hasta recolectar 9 mL. El efluente fue incoloro con ésta y la primera mezcla. Los resultados, utilizando la mezcla metanol-agua-benceno, se muestran en la figura 2.13 y puede observarse que con 6 mL recolectados del efluente se obtiene una fracción incolora de compuestos aromáticos libre de saturados.

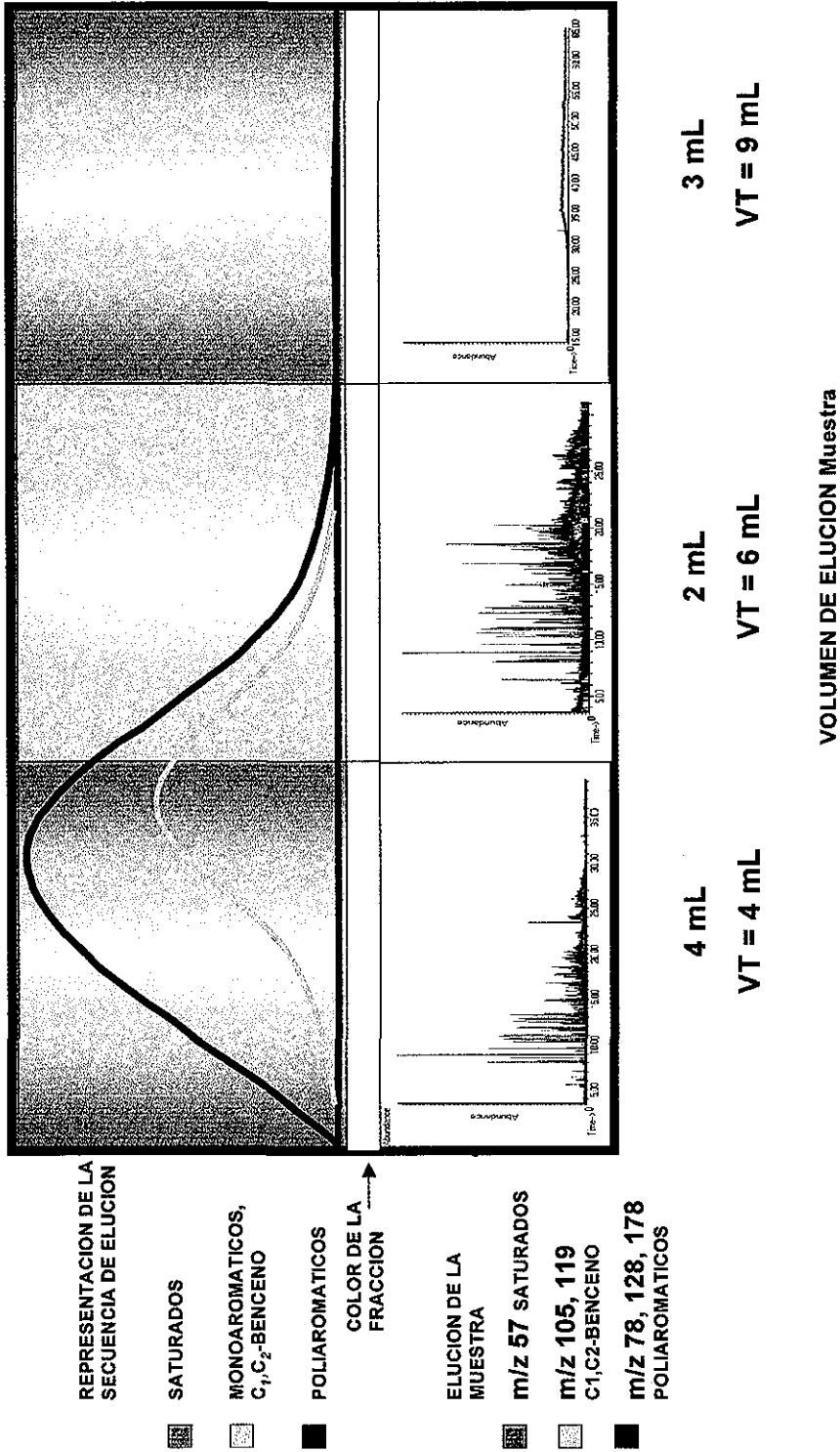


Figura 2.13. Fase C18, elución con CH₃OH-H₂O-C₆H₆ 8:2:1 de F3 (aromáticos) y representación de la secuencia de elución. Muestra de aceite ligero B.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.2.2.6.2.4 Fracción F4 (saturados).

Los compuestos retenidos en la fase C18 eluyeron con hexano, siendo suficientes 2 mL del eluyente. Para eliminar el agua arrastrada de la elución anterior, la fracción se pasó a través de un filtro de sulfato de sodio anhidro. La fracción recuperada de color amarillo se analizó por CGC-MS (figura 2.14), presentando un perfil característico de la fracción saturada; sin embargo, la existencia de compuestos con iones 105, 106, 119 y 120 indican la presencia de compuestos monoaromáticos ramificados, que deberían estar en la fracción aromática.

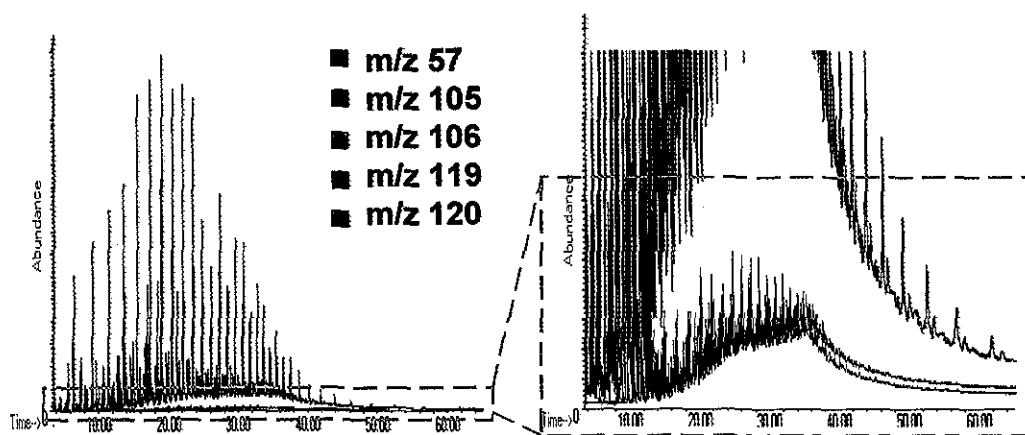


Figura 2.14. Análisis por CGC-MS de la fracción F4 (saturados) de la muestra de aceite crudo ligero B recuperada de la fase C18 con C_6H_{14} . Los iones 105, 106, 119 y 120 indican la presencia de compuestos monoaromáticos ramificados. Condiciones de análisis: ver anexo G.

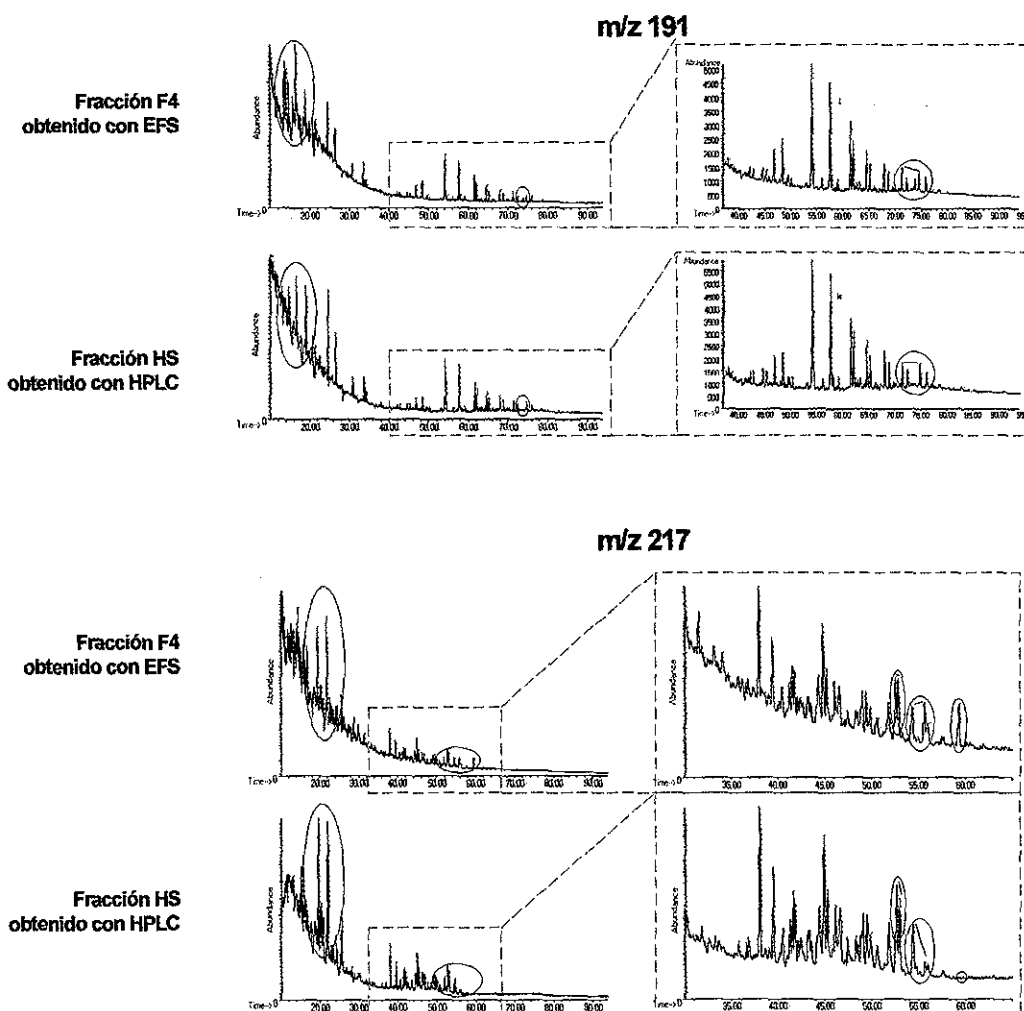


Figura 2.15. Análisis por CGC-MS de la fracción F4 (saturados) de la muestra de aceite crudo ligero B recuperada de la fase C18 con C_6H_{14} . Comparación de los perfiles de m/z 191 y m/z 217 (anexo F) que se obtiene de la fracción de saturados recuperada con HPLC. Los círculos indican las diferencias encontradas.

Condiciones de análisis:

Temp. inyector 250°C. Columna HP-5, 30*0.25*0.025; Temp. inicial 55°C; Tiempo inicial 2 min, rampa1 30°C/min; Temp. final 190°C, tiempo final 0 min; rampa2 1.5°C/min; Temp. final 265°C, tiempo final 0 min; rampa3 2°C/min; Temp. final 300°C, tiempo final 20 min, tiempo total de análisis 94 min.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El color amarillo de la fracción retenida en la fase C18 puede estar dado por compuestos coloridos que aún presentes en pequeñas cantidades dan tonalidades intensas. La fracción colorida presenta interferencia en el estudio de biomarcadores, comparado con la fracción obtenida por HPLC (figura 2.15).

La tabla 2.3 compara las metodologías con fases comerciales para el fraccionamiento del aceite crudo con base en estándares y la optimizada con una muestra de aceite crudo ligero.

Tabla 2.3. Metodologías con fases comerciales para la separación de familias de compuestos del aceite crudo con base a estándares y optimizada con una muestra de aceite crudo ligero.

OPTIMIZACION DE LOS DISOLVENTES DE ELUCION				
FRACCIÓN		ESTANDARES	MTA DE ACEITE LIGERO B	COLOR DE LA FRACCIÓN
F1 SATURADOS + AROMATICOS FASE NH2	DISOLVENTE VOLUMEN DE ELUCIÓN (mL)	hexano 3.6	hexano 1	amarillo
F2 POLARES O RESINAS FASE NH2	DISOLVENTE VOLUMEN DE ELUCIÓN (mL)	metanol 3.6	diclorometano (backflush) 2	café oscuro
F3 AROMATICOS FASE C18	DISOLVENTE VOLUMEN DE ELUCIÓN (mL)	metanol-agua 8:2 2.5	metanol-agua-benceno 8:2:1 6	incoloro
F4 SATURADOS FASE C18	DISOLVENTE VOLUMEN DE ELUCIÓN (mL)	hexano 2.5	hexano 2	amarillo

2.3 Fases impregnadas con Ag en el laboratorio: ciano – Ag, sílice – H₂O – Ag.

El principio de separación de la fracción saturada y aromática en la fase C18 es la repulsión que las cadenas lineales saturadas de los compuestos tienen hacia el agua de la fase móvil y los hace adherirse preferentemente a la fase sólida. Es por ello que en el esquema de separación con la fase C18 algunos compuestos aromáticos con cadenas o ramificaciones se comportan como saturados y son los compuestos más puramente aromáticos los que eluyen de la fase con la mezcla metanol-agua-benceno. Los compuestos de color amarillo, que en los métodos tradicionales se comportan como aromáticos, se clasifican como saturados en ese esquema de separación e interfieren con el análisis de biomarcadores.

Por lo anterior, se consideró un esquema para la separación de saturados y aromáticos donde el principio estuviera enfocado en alguna de las propiedades del anillo aromático. Es sabido que algunos metales como el cobre y la plata tienen interacciones específicas con los electrones π del anillo aromático¹⁶. La plata se ha utilizado desde hace muchos años para la retención de compuestos aromáticos en procesos de separación. Se evaluó a la plata en forma de nitrato impregnado en fases ciano y sílice para la separación entre aromáticos y saturados.

En esta etapa la evaluación de las fases fue hecha directamente con la fracción F1 recuperada de la muestra de aceite ligero B y no con estándares.

2.3.1 Desarrollo experimental.

2.3.1.1 Preparación de las fases.

2.3.1.1.1 Fase Ciano-Ag.

Los cartuchos con 500 mg de fase ciano se lavaron con 4 mL de hexano, se secaron con vacío y acondicionaron con 2 mL de H₂O. Como una primera prueba, se pasaron 10 mL de una disolución acuosa 0.1 M de AgNO₃ a través del cartucho con fase CN acondicionado. Para retirar el exceso de AgNO₃ que pudiera quedar en el volumen muerto del cartucho se pasaron 2 mL de H₂O y posteriormente 1 mL de CH₃COCH₃ para secarlo.

2.3.1.1.2 Fase sílice-H₂O-Ag.

Para esta fase se realizaron varios procesos de acondicionamiento con base en los resultados que se iban obteniendo, estos se detallan en el punto 2.3.2.2 (resultados y análisis de resultados). En todos los casos, después del acondicionamiento se pasaron a través del cartucho 10 mL de una disolución de AgNO₃ en CH₃COCH₃ anhidra al 95 % del punto de saturación (aproximadamente 1.6×10^{-6} M*), para evitar la precipitación de sal por evaporación del disolvente. El cartucho se secó con corriente de N₂.

* Esta concentración fue estimada evaporando la CH₃COCH₃ de 10 mL de la disolución y pesando la sal. Por falta de tiempo, no se pudo emplear algún otro método y no se encuentra reportado.

2.3.1.2 Preparación de la muestra; disolventes de carga y elución.

En ambas fases, la fracción F1 se concentró evaporando el hexano con N₂, se reconstituyó con pentano y se aplicó en el cartucho correspondiente con N₂ a contracorriente, con un flujo de gas que permitió que los analitos se depositaran cuantitativamente en la fase evaporando solo el disolvente de carga. Para ambas fases se usó hexano anhidro como disolvente de elución.

2.3.1.3 Metodología de evaluación de las características de separación de los cartuchos.

Al igual que con las fases comerciales, se recolectaron y analizaron por CGC-MS (anexo G) volúmenes definidos del efluente para monitorear iones característicos de compuestos de ambas familias.

2.3.2 Resultados y análisis de resultados.

2.3.2.1 Fase ciano-Ag.

Los resultados obtenidos y la representación de la secuencia de elución para este esquema de separación se presentan en la figura 2.16 (n=2). Esta fase no retuvo ni los compuestos saturados ni los aromáticos, ambos eluyen desde los primeros microlitros recolectados. Lo anterior puede deberse a que la plata forma complejos muy estables con el grupo CN⁻ y sus interacciones con los electrones π de los anillos de los compuestos aromáticos resultan entonces muy débiles.

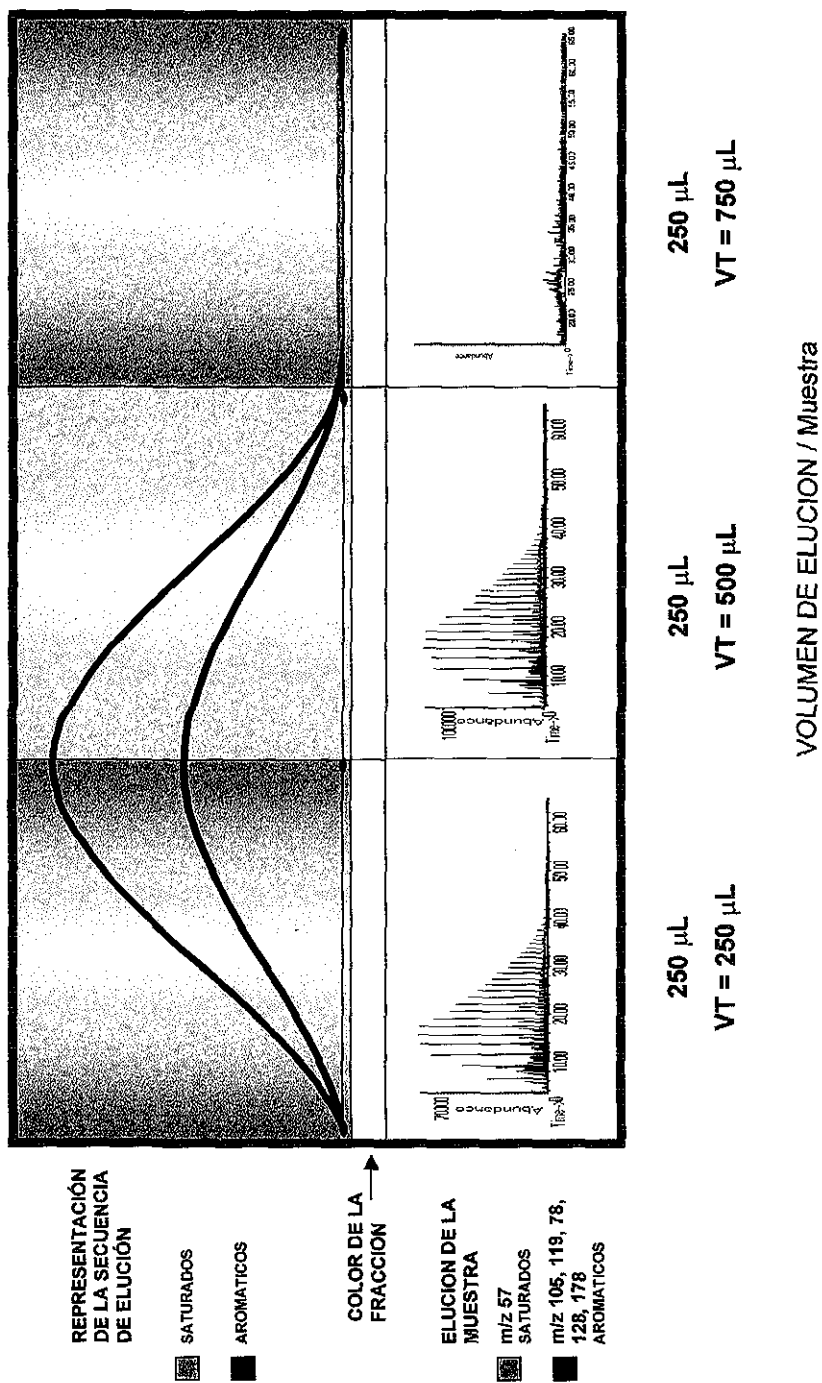


Figura 2.16. Fase CN-Ag, elución de compuestos saturados y aromáticos con C₆H₁₄. Elución de la muestra de aceite ligero B y representación de la secuencia de elución. Condiciones de análisis cromatográfico: ver anexo G.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

2.3.2.2 Fase sílice- H₂O-Ag.

Considerando que la fase sílice podría venir extremadamente anhidra de fábrica, en las primeras pruebas se acondicionó el cartucho con 6 mL de acetona con 1 % v/v de agua. El cartucho se secó con corriente de N₂, se preparó la fase sílice-Ag y se aplicó la muestra.

En estas condiciones, la elución con hexano permitió identificar zonas más o menos definidas de elución de los compuestos saturados y aromáticos. Se observó una notable mejoría en la separación al aumentar el contenido de agua en la acetona para acondicionamiento del cartucho, lo cual se atribuye a que el AgNO₃, poco soluble en acetona, se transfiere a la capa superficial de agua que se adhiere a la sílice. Por lo anterior, se decidió cambiar la acetona por agua en el acondicionamiento del cartucho. Las moléculas de agua fuertemente retenidas en la sílice forman una capa que adsorbe el AgNO₃ de la solución de acetona.

Con esta fase se obtuvieron buenos resultados en cuanto a retención de compuestos mono y poliaromáticos ramificados así como de compuestos que dan el color amarillo a la fracción aromática logrando obtener una fracción de compuestos saturados libre de compuestos aromáticos, incolora y sin interferencia en el estudio de biomarcadores. Los compuestos retenidos en la fase se eluyeron con CH₂Cl₂ en backflush. Los resultados se muestran en la figura 2.17 y fueron repetibles para 3 pruebas.

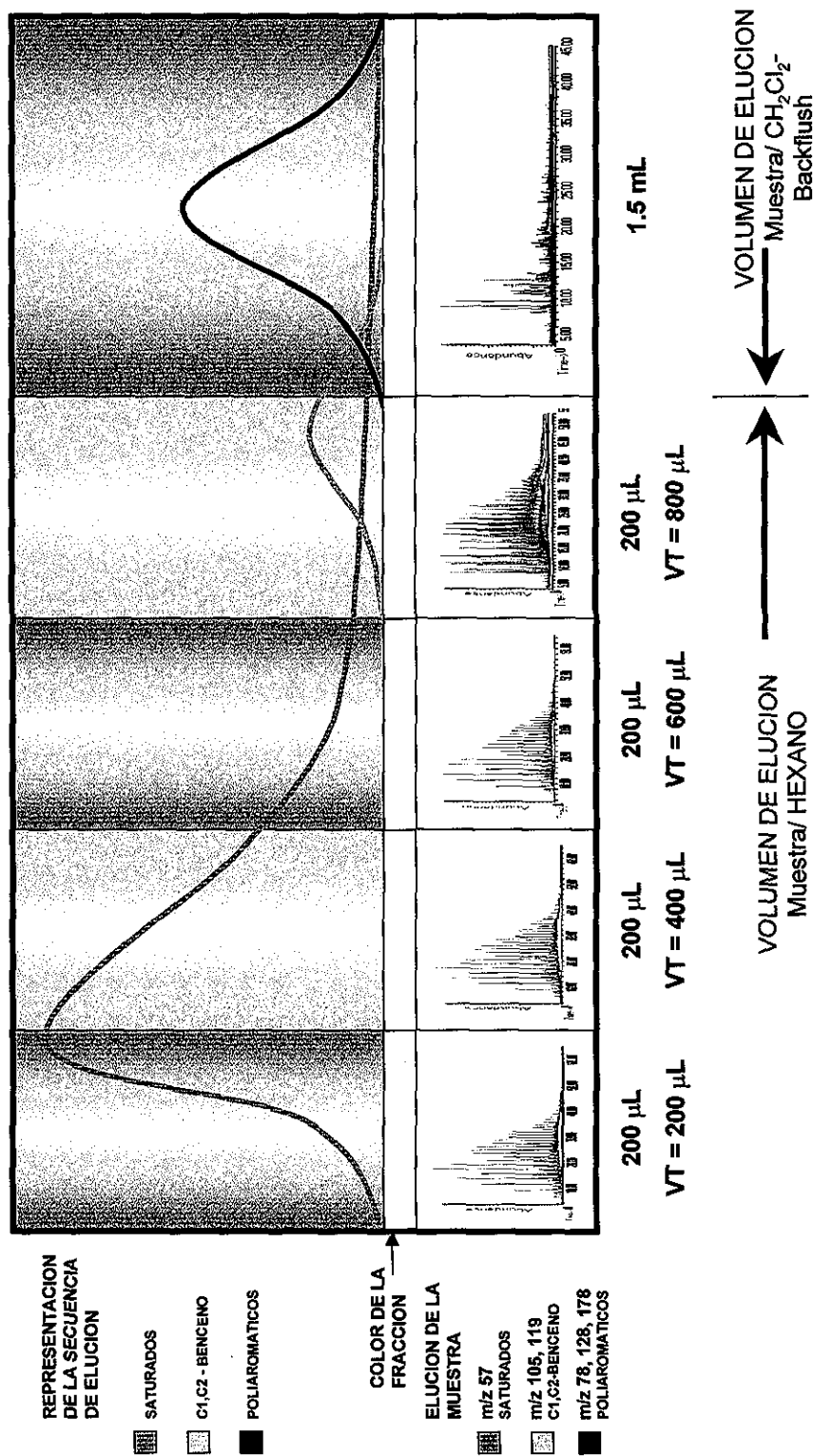


Figura 2.17. Fase sil-H₂O-Ag, elución de compuestos saturados y aromáticos con C₆H₁₄ y CH₂Cl₂. Muestra de aceite ligero B y representación de la secuencia de elución. Condiciones del análisis cromatográfico: ver anexo G.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3.2.3 Metodología optimizada para la separación de familias del aceite crudo.

Con base en los resultados obtenidos con fases comerciales y fases comerciales impregnadas con Ag para EFS, se propuso la separación de familias del aceite crudo utilizando las fases NH₂ y sílice-H₂O-Ag. La metodología se presenta en la tabla 2.4.

Tabla 2.4. Método propuesto para la separación familias del aceite crudo empleando la fase comercial NH₂ y la fase sílice-H₂O-Ag modificada en el laboratorio.

FASE	OPERACION	CONDICIONES
NH ₂	Acondicionamiento	2 mL C ₆ H ₁₄ anhidro
	Aplicación de la muestra	Muestra diluida en 2 mL de C ₆ H ₁₄ anhidro
	Elución fracción F1 (saturados + aromáticos)	Disolvente de elución: C ₆ H ₁₄ anhidro 1.2 mL recolectados
	Elución de polares	Disolvente de elución: CH ₂ Cl ₂ Operación en backflush
	Concentración de la fracción F1	por evaporación con N ₂ hasta aprox 50 ul.
Sil-H ₂ O-Ag	Acondicionamiento	4 mL H ₂ O Disolución de AgNO ₃ en CH ₃ COCH ₃ anhidra al 95 % del punto de saturación.
	Secado de la fase	N ₂ a contracorriente
	Aplicación de la fracción F1	Reconstituida con C ₅ H ₁₂ hasta aprox. 100 ul
	Evaporación del disolvente de carga	N ₂ a contracorriente
	Elución de saturados	Disolvente de elución: C ₆ H ₁₄ anhidro
	Elución de aromáticos	Disolvente de elución: CH ₂ Cl ₂ Operación en backflush

Conclusiones del capítulo.

La fase alúmina es la única fase comercial que presentó cualidades para su uso en el fraccionamiento del aceite crudo, pero queda limitada debido a su poca reproducibilidad.

La separación de familias de saturados y aromáticos (F1) de las familias de las resinas y asfaltenos puede llevarse a cabo con cartuchos de fase NH_2 de 500 mg y hexano anhidro como disolvente de elución.

La recuperación de resinas de la fase NH_2 puede realizarse con CH_2Cl_2 en backflush en vez de metanol, cuya fuerza como eluyente no es suficiente en esta separación.

El método propuesto permite la desasfaltación de la muestra de aceite crudo al retener este tipo de compuestos en la fase NH_2 . Esta propiedad presenta la desventaja de no poder recuperar la fracción y eliminar la posibilidad de reuso del cartucho. Sin embargo, si se necesita disponer de la fracción de asfaltenos, cabe la posibilidad de aplicar algún método tradicional de precipitación y separar el aceite desasfaltado con EFS.

La clasificación de los compuestos frontera (compuestos con características intermedias entre dos familias) en familias del aceite crudo depende del método de separación. En la separación de familias de saturados y aromáticos con la fase C18, los compuestos aromáticos con cadenas saturadas así como compuestos de color amarillo se clasifican en la fracción saturada. Estos compuestos interfieren en el estudio de biomarcadores de esa fracción.

El uso de solo fases comerciales no es suficiente para el fraccionamiento del aceite crudo.

La fase sílice totalmente hidratada adsorbe una cantidad de AgNO_3 suficiente para crear una fase capaz de separar compuestos saturados de aromáticos. Al acondicionar la fase sílice con una cantidad abundante de agua se garantiza su completa hidratación. Se pudo obtener una fase útil para el fraccionamiento del aceite.

Es posible llevar a cabo la separación SARA con EFS combinando la fase comercial NH_2 y fase sílice impregnada con Ag.

Referencias.

1. Wang, Z; et. al., *J. Chromatogr. Sci.* **1994**, 32, 361-366.
2. Wang, Z; et. al., *J. Chromatogr. Sci.* **1994**, 32, 367-382.
3. Galya, L.G.; Suatoni, J.C.; *J. Liq. Chromatogr.* **1980**, 3, 229-242.
4. Miller, R.; *Anal. Chem.* **1982**, 54, 1742-1746.
5. Theobald, N.; *Anal. Chimi. Acta*, **1988**, 204, 135-144.
6. Olaez, N.A.; *Carbazolez en Aceites Crudos del Campo Jujo – Tecominoacan*. Tesis de Licenciatura, Ciencias de la Tierra, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, Instituto Politécnico Nacional, 2000.
7. Félix, G.; et al., *J. Liq. Chromatogr.* **1987**, 10, 2115-2132.
8. Li, M.; et. al., *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1337-1344.
9. Bennett, B.; et. al., *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3697-3702.

10. Willsch, H.; et. al., *Anal. Chem.* **1997**, 69, 4203-4209.
11. *The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses*. Informe inédito, Saga Petroleum a.s., 1993
12. Junk, G.A.; et. al.; *Anal. Chem.* **1988**, 60, 3205-3208
13. Hennion, M.C.; *J. Chromatogr. A* **1999**, 856, 3-54.
14. *Solid Phase Extraction Applications – Guide and Bibliography*, 6ta ed., Waters, E.U.A., 1995.
15. Bennett, B.; Larter, S.R.; *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1039-1044.
16. Marcé, R.M.; Borrull, F.; *J. Chromatogr. A* **2000**, 885, 273-290.

Capítulo 3. Separación de familias de compuestos del aceite crudo utilizando la fase comercial NH_2 y la fase sil- H_2O -Ag. Evaluación del método de separación.

En la evaluación del método no se consideraron los siguientes puntos:

a) *Exactitud.*

En la interpretación geoquímica con frecuencia es suficiente que el valor de un parámetro se encuentre dentro un intervalo predeterminado. Generalmente se utilizan las relaciones de áreas obtenidas por CGC de las diferentes fracciones.

Como se mencionó anteriormente, la clasificación de los compuestos frontera depende de la técnica de análisis, por lo que es difícil contar con valor absoluto en la cuantificación de fracciones y generalmente solo se consideran tendencias en los resultados proporcionados con una misma técnica. Así, la exactitud no es usualmente un factor determinante, por lo que es aceptable estimar el peso de las fracciones por diferencia aunque éste sea mucho menor que el peso del vial. Al simplificar de esta manera la evaluación cuantitativa se favorece el procesamiento de un mayor número de muestras por unidad de tiempo.

b) *Límite de detección y límite de cuantificación.*

La cantidad de aceite crudo que se proporciona para los estudios geoquímicos varía entre 100 y 250 mL (de 200 y 400 g respectivamente, dependiendo del valor de la gravedad °API del aceite), cantidad suficiente para realizar todos los análisis, por lo que la cantidad de muestra no es una limitante. Así mismo, la capacidad de carga estimada para los cartuchos es suficiente para realizar el análisis.

c) *Repetibilidad.*

No es posible determinar la precisión del método expresada en términos de concordancia entre determinaciones independientes realizadas exactamente bajo las mismas condiciones debido a que los cartuchos no pueden volver a usarse; sin embargo, la repetibilidad se evaluó manteniendo constantes los demás parámetros: analista, tiempo, reactivos, laboratorio, etc.

Para estudiar el efecto de la gravedad API en la aplicación del método se utilizó una muestra de aceite pesado (aceite A, tabla 3.1), una de aceite ligero (aceite B, tabla 3.2) y una de aceite muy ligero (aceite C, tabla 3.3). La caracterización geoquímica de estos tres aceites fue hecha por el Laboratorio de Geoquímica del IMP de acuerdo al protocolo mostrado en la figura 1.2, empleando la técnica de HPLC para la separación de fracciones.

Tabla 3.1. Características del aceite pesado A. La caracterización geoquímica fue hecha por el Laboratorio de Geoquímica del IMP de acuerdo al protocolo analítico de la figura 1.2. Las siglas se definen en los anexos J y K.

PARAMETROS GENERALES		PARAMETROS DE CROMATOGRAFIA DE GASES	
PARAMETRO	VALOR	PARAMETRO	VALOR
GRAVEDAD API	22.10	Pr/Fi	0.76
% HS (HPLC)	26.00	Pr/nC17	0.36
% HA (HPLC)	27.00	Fi/nC18	0.56
% NSO (HPLC)	47.00	IA	0.69
		PC22	0.98
		IPC	0.83

RELACIONES DE TERPANOS Y ESTERANOS			
PARAMETRO	VALOR	PARAMETRO	VALOR
HOPANOS/ESTERANOS	2.42	19/23Tri	0.32
H35/(H34+H35)	0.45	26/25Tri	0.75
Ts/(Ts+Tm)	0.26	23Tri/H30	0.36
C29Ts/H29	0.13	29S/29(S+R)	0.45
H28/H30	0.12	aa/bb	0.62
H29/H30	1.32	% 27 Esteranos	39.31
OL/H30	-	% 28 Esteranos	22.58
GAM/H30	0.11	% 29 Esteranos	38.11
TET/26Tri	3.17		

Tabla 3.2. Características del aceite ligero B. La caracterización geoquímica fue hecha por el Laboratorio de Geoquímica del IMP de acuerdo al protocolo analítico de la figura 1.2. Las siglas se definen en los anexos J y K.

PARAMETROS GENERALES		PARAMETROS DE CROMATOGRAFIA DE GASES	
PARAMETRO	VALOR	PARAMETRO	VALOR
GRAVEDAD API	30.63	Pr/Fi	0.71
% HS (HPLC)	59.00	Pr/nC17	0.34
% HA (HPLC)	18.00	Fi/nC18	0.47
% NSO (HPLC)	23.00	IA	0.78
		PC22	1.02
		IPC	0.82

RELACIONES DE TERPANOS Y ESTERANOS			
PARAMETRO	VALOR	PARAMETRO	VALOR
HOPANOS/ESTERANOS	1.21	19/23Tri	0.42
H35/(H34+H35)	0.42	26/25Tri	0.85
Ts/(Ts+Tm)	0.47	23Tri/H30	0.55
C29Ts/H29	0.22	29S/29(S+R)	0.46
H28/H30	0.14	aa/bb	0.57
H29/H30	1.59	% 27 Esteranos	39.15
OL/H30	-	% 28 Esteranos	21.86
GAM/H30	1.15	% 29 Esteranos	38.98
TET/26Tri	2.73		

Tabla 3.3. Características del aceite muy ligero C. La caracterización geoquímica fue hecha por el Laboratorio de Geoquímica del IMP de acuerdo al protocolo analítico de la figura 1.2. Las siglas se definen en los anexos J y K.

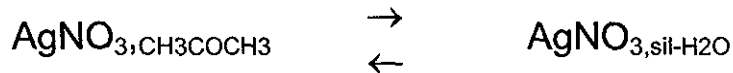
PARAMETROS GENERALES		PARAMETROS DE CROMATOGRAFIA DE GASES	
PARAMETRO	VALOR	PARAMETRO	VALOR
GRAVEDAD API	36.04	Pr/Fi	0.81
% HS (HPLC)	-	Pr/nC17	0.22
% HA (HPLC)	-	Fi/nC18	0.32
% NSO (HPLC)	-	IA	0.87
		PC22	1.02
		IPC	0.81

RELACIONES DE TERPANOS Y ESTERANOS			
PARAMETRO	VALOR	PARAMETRO	VALOR
HOPANOS/ESTERANOS	0.10	19/23Tri	0.44
H35/(H34+H35)	-	26/25Tri	0.71
Ts/(Ts+Tm)	0.89	23Tri/H30	20.25
C29Ts/H29	13.50	29S/29(S+R)	0.46
H28/H30	1.50	aa/bb	0.60
H29/H30	0.50	% 27 Esteranos	40.17
OL/H30	-	% 28 Esteranos	20.51
GAM/H30	1.25	% 29 Esteranos	39.32
TET/26Tri	4.80		

3.1 Preparación y características de la fase sil-H₂O-Ag.

La impregnación de Ag en la fase sílice hidratada es una de las etapas más importantes del método en la que se debe tener control de las variables para garantizar la reproducibilidad en los resultados. Es claro que la capacidad de retención de la fase para los compuestos aromáticos depende de la cantidad de Ag en ella.

Para la formación de la fase en la etapa de desarrollo del método se empleó una disolución al 95 % del punto de saturación de AgNO₃ en CH₃COCH₃ anhidra. El equilibrio de la sal entre la CH₃COCH₃ (fase móvil) y la fase sil-H₂O puede expresarse como:



La cantidad de AgNO₃ en la fase sil-H₂O puede entonces expresarse a partir de la ecuación del coeficiente de distribución de la sal, *D*, entre la CH₃COCH₃ y la fase sil-H₂O (ecuación 3.1).

$$D = \frac{[\text{AgNO}_3]_{\text{sil-H}_2\text{O}}}{[\text{AgNO}_3]_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}} = \frac{Q_{\text{AgNO}_3,\text{sil-H}_2\text{O}} / V_{\text{H}_2\text{O},\text{sil}}}{Q_{\text{AgNO}_3,\text{CH}_3\text{COCH}_3} / V_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}} = \frac{Q_{\text{AgNO}_3,\text{sil-H}_2\text{O}} * V_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}{Q_{\text{AgNO}_3,\text{CH}_3\text{COCH}_3} * V_{\text{H}_2\text{O},\text{sil}}} \dots\dots(3.1)$$

Donde

$[AgNO_3]_{sil-H_2O}$ es la concentración de sal en la fase sil-H₂O,

$[AgNO_3]_{CH_3COCH_3}$ es la concentración de sal en la acetona,

$Q_{AgNO_3,sil-H_2O}$ es la cantidad de sal en la fase sil-H₂O,

Q_{AgNO_3,CH_3COCH_3} es la cantidad de sal en la acetona,

$V_{H_2O,sil}$ es el volumen de agua en la fase sílice y

$V_{CH_3COCH_3}$ es el volumen de acetona,

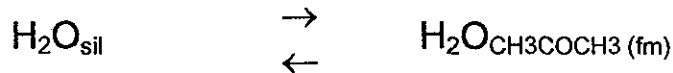
Despejando $Q_{AgNO_3,sil-H_2O}$,

$$Q_{AgNO_3,sil-H_2O} = V_{H_2O,sil} * D * \frac{Q_{AgNO_3,CH_3COCH_3}}{V_{CH_3COCH_3}} \dots\dots\dots(3.2)$$

De la ecuación 3.2 puede observarse que el valor de $Q_{AgNO_3,sil-H_2O}$ depende de los valores de $V_{H_2O,sil}$, D , y de $[AgNO_3]_{CH_3COCH_3}$

Se necesitan de 0.02 a 0.03 gramos de H₂O por cada 100 m² de superficie de la sílice para tener en un 50 a 75 % una monocapa de H₂O⁶. Suponiendo que la sílice es del tipo Porasil A^o (dp = 37-75 μ), con un área superficial de 350 a 500 m²/g (el valor más alto para este material en el mercado), se requerirían aproximadamente 0.075 gramos de H₂O para lograr las condiciones de hidratación antes citadas. La aplicación de 4 mL de H₂O en la fase sílice y la eliminación del exceso con corriente de N₂, aseguran su completa hidratación, seguramente con más de una capa de H₂O.

Después de la hidratación de la sílice, el valor de $V_{H_2O,sil}$ puede ser modificado por la presencia de la fase móvil si las capas externas de H_2O se disuelven en la acetona, estableciendo otro equilibrio que debe considerarse:



Es claro que el equilibrio anterior se verá afectado por la composición de la fase móvil.

La cantidad de sal en la fase móvil (su concentración) puede incrementarse con la adición de otro disolvente a la misma para aumentar la solubilidad; sin embargo, se afectaría tanto el valor de D como el de $V_{H_2O,sil}$ no siendo predecible el efecto final en el valor de $Q_{AgNO_3,sil-H_2O}$ (ecuación 3.2).

Se evaluó por separado el efecto de la adición de pequeñas cantidades de agua y metanol a la acetona. La cantidad de sal en la fase móvil aumentó; sin embargo, en ambos casos hubo pérdida de retención de los compuestos aromáticos (figura 3.1).

Es lógico suponer que el efecto predominante fue el cambio del desplazamiento del equilibrio de la sal hacia la fase móvil (menor valor de D), ya que se incrementó su afinidad por ésta. Este mismo hecho puede explicar la pérdida de retención para los compuestos aromáticos observada cuando no se trabajó con acetona anhidra o se dejó que la disolución saturada entrara en contacto con el medio ambiente por tiempo prolongado y absorbiera agua de éste.

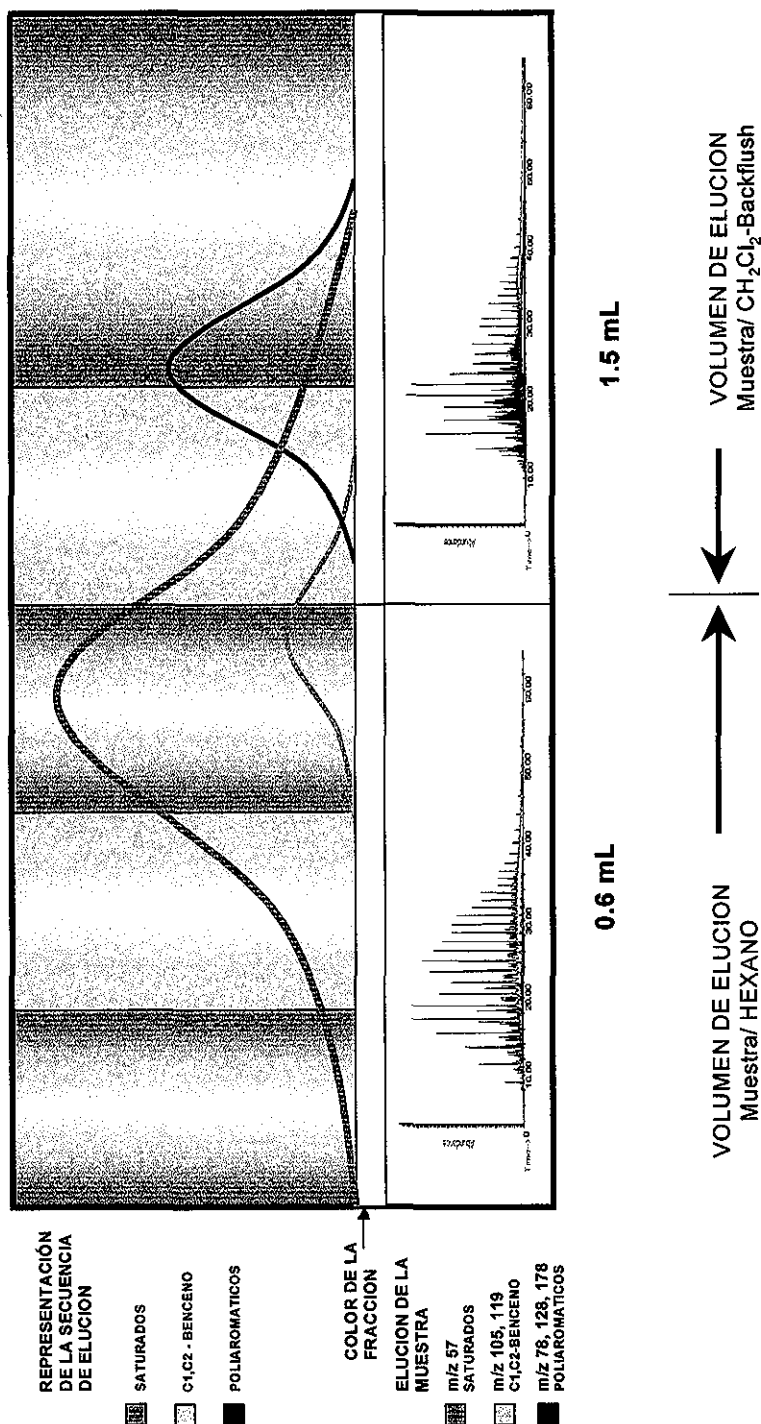
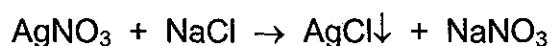


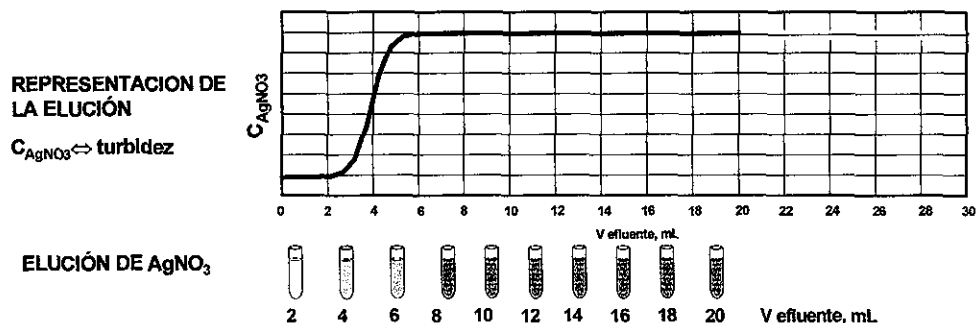
Figura 3.1 Fase sil-H₂O-Ag, elución de compuestos saturados y aromáticos con C₆H₁₄ y CH₂Cl₂, muestra de aceite ligero B y representación de la secuencia de elución. La fase se preparó con 10 mL de una disolución 1.4x10⁻² M de AgNO₃ en CH₃COCH₃ con 4 % de H₂O. Obsérvese la pérdida de retención con respecto a la figura 2.17. Este mismo comportamiento se observó con la adición de CH₃OH a la fase móvil para incrementar la solubilidad de la sal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

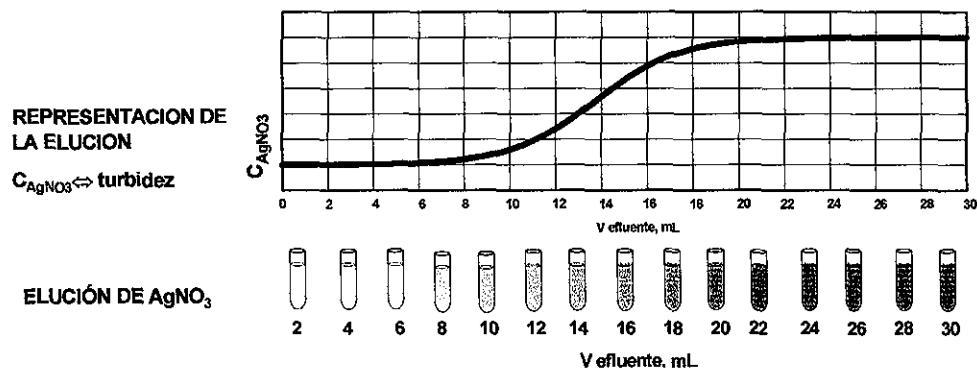
Una vez fijados la fase móvil (CH_3COCH_3), la concentración de la sal en ésta (disolución al 95 % del punto de saturación de AgNO_3 en CH_3COCH_3) y la cantidad de H_2O en la fase estacionaria, la máxima cantidad de AgNO_3 que queda retenida en la fase sil- H_2O está dada por el volumen de fin de fijación en la adsorción de AgNO_3 en la fase sil- H_2O (figura 2.1). La determinación de éste parámetro se hizo por turbidez en el efluente, mediante la reacción:



Se recolectaron volúmenes de 2 mL hasta 20 mL del efluente. Para cada volumen recolectado se tomó una alícuota de 200 μL y se mezcló con 2 mL de una disolución acuosa de NaCl 0.01 M. Después de 8 mL recolectados del efluente la turbidez permaneció constante (figura 3.2 a). Con base en lo anterior, se decidió fijar el volumen aplicado de la disolución de AgNO_3 en CH_3COCH_3 en 10 mL y asegurar una recolección de poco más de 6 mL. La curva de fin de fijación de la plata para un segundo lote manifestó diferencias en la capacidad de impregnación de la sal con respecto al lote anterior (figura 3.2 b). Esto también se reflejó en un cambio en los volúmenes de retención de las familias a separar (figura 3.3).



a) Lote No. 1



a) Lote No. 2

Figura 3.2 Curvas de fuga de $AgNO_3$ de la fase sil-H₂O determinada por turbidez en cartuchos de lotes diferentes de fase sílice.

Disolución de carga: disolución de $AgNO_3$ en CH_3COCH_3 anhidra al 95 % del punto de saturación.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

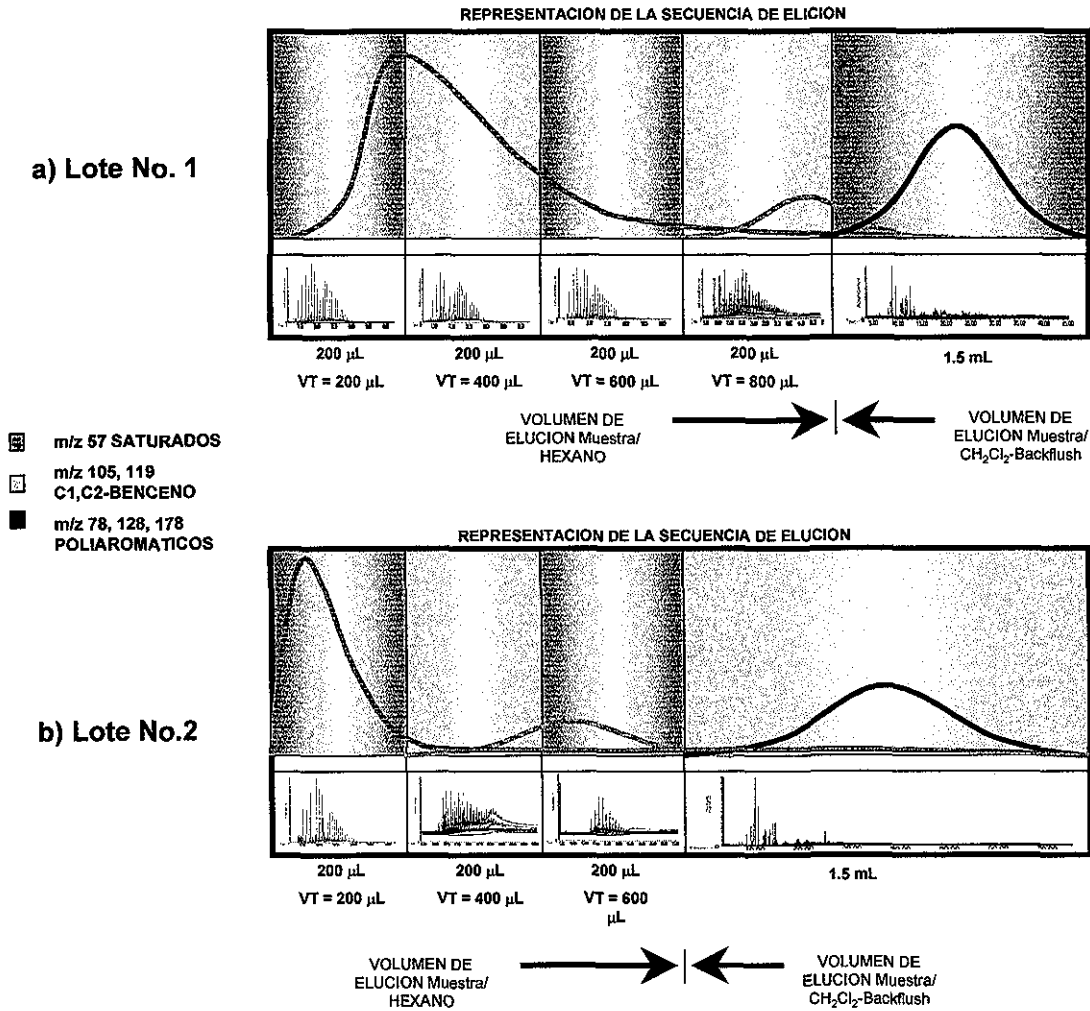


Figura 3.3 Fase sílice-H₂O-Ag, dos lotes diferentes de sílice. Elución de la fracción de saturados y aromáticos con hexano: muestra de aceite crudo ligero B y representación de la secuencia de elución.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

El espesor y la homogeneidad de la capa de H_2O en la fase sílice depende de muchos factores que tienen que ver con la energía de superficie de este sorbente, que a su vez depende de su preparación por el fabricante (pH, tamaño y distribución de poros, impurezas metálicas, formas del cristal, etc.). El control de calidad para estos materiales aún no garantiza la uniformidad del producto de un lote a otro, por lo que será necesario evaluar el desempeño de cada lote (capacidad de impregnación de Ag y elución de compuestos).

Para evitar la descomposición del $AgNO_3$ por acción de la luz, cuando se trabajó con este reactivo, tanto las soluciones como los cartuchos se cubrieron con papel aluminio.

La tabla 3.4 resume la formación y características de la fase sil- H_2O -Ag.

Tabla 3.4. Formación y características de la fase sil-H₂O-Ag.

OPERACIÓN	CONDICIONES	CARACTERÍSTICAS DESPUES DE LA OPERACION
ACONDICIONAMIENTO Formación de la fase sil-H ₂ O	4 mL de H ₂ O	Fase sil-H ₂ O formada. Moléculas de H ₂ O en el volumen muerto del cartucho
SECADO	Corriente de N ₂	Fase sin moléculas de H ₂ O en el volumen muerto del cartucho. Volumen de H ₂ O en la fase: desconocido.
FORMACION DE LA FASE SIL-H₂O-Ag	Cartucho cubierto con papel aluminio Disolución de AgNO ₃ en CH ₃ COCH ₃ anhidra al 95 % del punto de saturación. Volumen aplicado: variable para cada lote dependiendo de la curva de fijación del AgNO ₃ .	Fase sil-H ₂ O-Ag formada. Moléculas de AgNO ₃ y CH ₃ COCH ₃ en el volumen muerto del cartucho.
SECADO	Corriente de N ₂ .	Fase sin moléculas de AgNO ₃ y CH ₃ COCH ₃ en el volumen muerto del cartucho. Cantidad de AgNO ₃ en la fase: desconocida.

3.2 Estabilidad de la muestra.

La estabilidad de los aceites crudos antes y durante ciertos procesos en un análisis es un parámetro ya bien caracterizado en los laboratorios que trabajan con estas muestras. En este trabajo solo se siguieron los lineamientos generales para asegurar en lo posible la integridad de las muestras antes de su separación por EFS.

Los compuestos presentes en el aceite crudo difícilmente reaccionan con agentes del medio para transformarse en otros compuestos químicos, por lo que en este aspecto, la muestra es muy estable.

En el aceite crudo están presentes compuestos saturados y aromáticos muy volátiles (fracción $<C_{15}$, benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, estos últimos denominados BTEX, entre otros) que cuando se encuentran en esta mezcla tienden a ser más estables. Sin embargo, cuando el aceite crudo no es almacenado en condiciones adecuadas o debido a los mismos procesos de fraccionamiento y evaporación de disolventes a que es expuesto, existe inevitablemente la pérdida parcial o total de este tipo de compuestos. Todas las muestras de aceite crudo deben guardarse a temperaturas de aproximadamente 5 a 7 °C.

Cuando se requiere analizar los compuestos ligeros del aceite crudo se prefiere realizar las pruebas en alícuotas de aceite tomadas directamente del recipiente que lo contiene sin tratamientos complicados previos.

3.3 Desasfaltación de aceites.

3.3.1 Antecedentes.

Por definición, “los asfaltenos son una fracción soluble en el aceite pesado y bitúmen que es precipitada por la adición de un exceso de un líquido de hidrocarburo parafínico” (Girgler, 1965; Anderson y Birde, 1990; Speight, 1991, 1994; Speight y Long, 1996)¹.

Los asfaltenos constituyen una mezcla muy compleja de compuestos con diferentes polaridades y pesos moleculares. En el petróleo están presentes compuestos con átomos de nitrógeno, oxígeno y sulfuro acomodados en su estructura de tal manera que se comportan prácticamente como moléculas neutras y, aunque estos compuestos heteroatómicos suelen estar concentrados en las fracciones de resinas y asfaltenos, pueden también encontrarse en las fracciones saturada y aromática¹. Como se ha hecho notar en varios trabajos y en éste mismo, la nomenclatura dada a las fracciones no es absoluta y la distribución de los compuestos “frontera” dependerá de la técnica empleada para la separación.

Se ha comprobado mediante varios estudios, como la RMN y otras técnicas espectroscópicas y analíticas, que los asfaltenos contienen en sus estructuras anillos aromáticos polinucleares condensados con cadenas de grupos alquilo en sus extremos. Los heteroátomos como el nitrógeno y el azufre pueden encontrarse en distintas posiciones, ya sea en sistemas cíclicos o no cíclicos. El oxígeno tiende más a estar presente como grupo funcional hidrogenado (por ejemplo, fenoles)¹.

Los mecanismos por los cuales los asfaltenos se encuentran en equilibrio o en disolución en el petróleo son complicados. Gary K. Wong y Teh Fu Yen lo atribuyen a la peptización estérica con las resinas y a la miscibilidad en la dispersión del medio². La inconsistencia de la parte asfáltica del petróleo con la gaseosa sugiere que las resinas (aromáticos polares) son las que hacen posible la compatibilidad entre asfaltenos, saturados y aromáticos. Las uniones de puente de hidrógeno entre los grupos funcionales polares de las resinas y los asfaltenos son la principal fuerza directriz de la asociación². Se piensa que si diferentes aceites forman una mezcla heterogénea es debido a la incompatibilidad entre los asfaltenos de uno y las resinas del otro¹.

Generalmente se relacionan inversamente el contenido de asfaltenos con la gravedad API; sin embargo, se ha encontrado precipitación de asfaltenos en aceites ligeros¹.

No existe un procedimiento de precipitación de asfaltenos que permita que el proceso se lleve a cabo al 100 %. Debido a esto no es posible conocer el valor exacto del contenido total de asfaltenos. Se puede estimar el valor a partir de los resultados obtenidos de la precipitación con varios disolventes de hidrocarburos parafínicos normales (n-pentano, hexano, n-heptano) analizados con un modelo matemático³.

La composición de la fracción precipitada depende de la naturaleza del hidrocarburo precipitante, la relación entre el volumen de precipitante y el volumen de muestra, del tiempo de contacto y de la temperatura a la cual la precipitación ocurre ^{1,4}.

3.3.2 Desasfaltación por EFS.

La desasfaltación de los aceites ligeros (B y C) con EFS se lleva a cabo por la adsorción irreversible de este tipo de compuestos en la fase NH_2 . En el caso del aceite pesado A ocurre un proceso conjunto de desasfaltación, por precipitación con el hexano que se emplea como disolvente de carga y por adsorción irreversible en la fase NH_2 .

Debido al bajo contenido de asfaltenos en los aceites ligeros, este tipo de compuestos permanecen en suspensión por unos minutos después de agregado el hexano en la preparación de la muestra, lo cual permite que puedan ser introducidos en la fase. Si la muestra diluida se deja en reposo por un lapso mayor de 10 minutos se observa la formación de un precipitado color café claro que resulta más difícil introducir al cartucho. En principio, este hecho no debe afectar la separación de las demás fracciones, a menos que compuestos de estas fracciones puedan precipitar arrastrados por los asfaltenos, por lo que es recomendable procesar la muestra dentro de los 10 minutos posteriores a su disolución con hexano.

Al agregar el hexano al aceite pesado A, parte de los asfaltenos (presentes en mayor cantidad que en los otros aceites) no se disuelven, y por lo tanto no se introducen al cartucho. Después de eluir las fracciones saturada, aromática y polar de la fase NH_2 , también queda en el cartucho una franja oscura de compuestos que se retienen irreversiblemente. Se consideró como asfaltenos la fracción insoluble en hexano y la retenida en la fase NH_2 . Al igual que con los aceites ligeros, es recomendable procesar las muestras pesadas inmediatamente después de ser diluidas en hexano.

Debido a que no puede recuperarse la fracción de compuestos retenida en la fase NH_2 y no puede determinarse su cantidad por gravimetría pesando el cartucho antes y después de la separación (la relación de pesos es aproximadamente de 1000, y el peso del cartucho varía también por adsorción de disolventes aunque este se seque), la cuantificación de esta fracción en todas las muestras de aceite sólo puede hacerse por diferencia con respecto al peso inicial de muestra y el peso de las fracciones recuperadas. Debe tomarse en cuenta que con lo anterior se atribuye a la fracción de asfaltenos el porcentaje de posible pérdida de muestra en las etapas del proceso.

La tabla 3.5 resume las características de desasfaltación de aceites crudos por EFS con fase NH_2 .

Comparativamente con las técnicas convencionales de desasfaltación por precipitación, en la desasfaltación por EFS es necesario controlar menos variables.

Tabla 3.5. Características de desasfaltación de aceites crudos por EFS con la fase NH_2

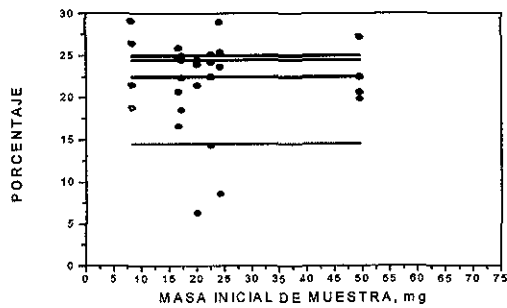
TIPO DE ACEITE	EFS - PROCESO DE DESASFALTACION	CUANTIFICACION DE LA FRACCION DE ASFALTENOS
PESADO GRAVEDAD API < 25	Por precipitación con hexano y retención irreversible en la fase NH_2 .	Por diferencia entre el peso inicial de la muestra y la suma de
LIGERO 25 < GRAVEDAD API < 35	Retención irreversible en la fase NH_2 .	las fracciones recuperadas
MUY LIGERO GRAVEDAD API > 35	Retención irreversible en la fase NH_2 .	

3.4 Capacidad de carga de las fases (linealidad del sistema).

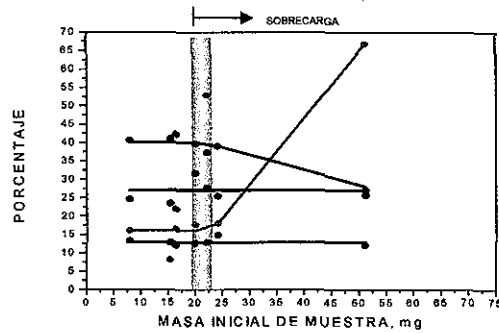
Este punto se evaluó con cartuchos de fase sílice del lote número 2 (figuras 3.2 y 3.3). Debido a que los resultados obtenidos solo serán válidos para este lote, no se llevó a cabo un trabajo estadístico minucioso, más bien se hicieron las pruebas necesarias para dar un estimado de los valores.

Para minimizar el número de análisis a realizar en la evaluación de este punto, se empleó el método de Fibonacci (anexo I), observando las variaciones con respecto al peso de muestra inicial aplicado en la contaminación cruzada entre saturados y aromáticos y el porcentaje de fracciones. El intervalo de estudio fue de 0 a 75 mg.

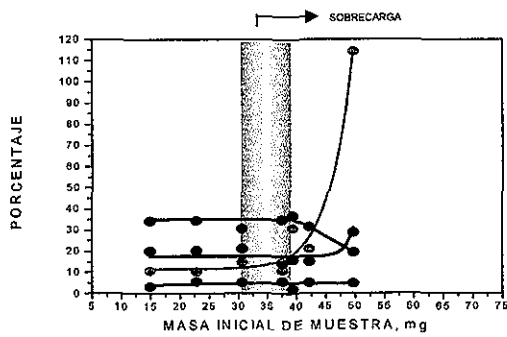
Los resultados se muestran en la figura 3.4. Puede observarse que no hubo variación en el porcentaje de compuestos clasificados como resinas (PP) en ningún tipo de aceite. Lo anterior indica que la fase NH_2 no presenta sobrecarga en el intervalo de estudio, ya que se obtuvo prácticamente el mismo porcentaje de recobro. Sin embargo, en el caso de la muestra de aceite pesado A, la aplicación de una masa mayor de 25 mg se dificultó, debido a que los compuestos insolubles en hexano que quedan en suspensión tienden a obstruir el flujo, requiriéndose mayor presión en la aplicación. La capacidad de carga del sistema de separación está entonces determinada por la capacidad de carga de la fase $\text{sil-H}_2\text{O-Ag}$, la cual se determinó de 31 a 38 mg de muestra inicial para muestras muy ligeras y de 19 a 22 mg para muestras ligeras. Los resultados obtenidos para el aceite pesado indican que con este tipo de muestra no se presenta sobrecarga en el intervalo de estudio, probablemente debido a su bajo contenido de saturados y aromáticos.



a) Muestra de aceite pesado A.

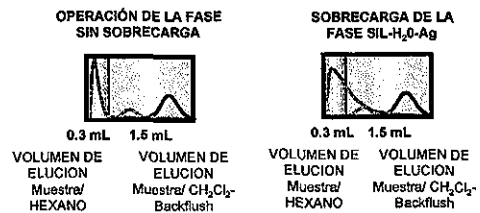


b) Muestra de aceite ligero B.



c) Muestra de aceite muy ligero C.

● % DE CONTAMINACION DE SATURADOS EN AROMATICOS
 ● % HS
 ● % HA
 ● % PP



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3.4. Determinación de la capacidad de carga del sistema de separación en familias del aceite crudo por EFS por el método de Fibonacci, tres tipos de aceite. Los cartuchos de fase sílice empleados fueron del lote No. 2 (figuras 3.2 y 3.3).

Las curvas de ajuste solo se marcan para indicar las tendencias pero no se uso ningún método estadístico para crearlas.

En la figura 3.4 no están indicados los resultados de la contaminación de la fracción saturada con la aromática debido a que no se observó tal contaminación en los dos primeros puntos evaluados para los tres aceites (con aproximadamente 23 y 50 mg). Por observación en las pruebas hechas con el lote número 1, la sobrecarga de sistema se estimó en aproximadamente 10 mg de muestra inicial para los tres aceites. Esto confirma que existe una relación directamente proporcional entre la cantidad de AgNO_3 adsorbida y la capacidad de carga del sistema dada por el cartucho de sil-H₂O-Ag (tabla 3.6).

Tabla 3.6. Relación entre el volumen de fase móvil necesario para la formación de la fase sil-H₂O-Ag y capacidad de carga del sistema de separación para dos lotes de cartuchos de sílice.

LOTE	VOLUMEN DE DISOLUCIÓN SAT DE AgNO_3 EN CH_3COCH_3 NECESARIO PARA LA IMPREGNACIÓN TOTAL DE LA FASE SIL-H ₂ O CON LA SAL	CAPACIDAD DE CARGA DEL SISTEMA (PESO MTA INICIAL)
1	8 mL	aprox. 10 mg
2	24 mL	entre 20 y 35 mg dependiendo del tipo de aceite

La capacidad de carga del sistema para cada lote de cartuchos sílice y para cada muestra determina el límite superior del intervalo lineal de trabajo.

3.5 Precisión.

Una vez estimada la capacidad de carga del sistema de separación para el lote de cartuchos de sílice número 2, se evaluó la precisión en el análisis de las muestras de aceite A, B y C por quintuplicado, considerando los siguientes parámetros:

- Contaminación de la fracción aromática con la saturada por cuantificación de áreas de picos de iones característicos.
- Porcentajes obtenidos por gravimetría de las fracciones saturada, aromática y polar y porcentaje de asfaltenos obtenido por diferencia de pesos entre el peso inicial de muestra y las fracciones recuperadas.
- Perfil cromatográfico de la fracción saturada en el análisis de CGC-FID con el método empleado en el laboratorio de Geoquímica de IMP y relaciones obtenidas del análisis cromatográfico.
- Perfil cromatográfico y relaciones de iones característicos de los terpanos (m/z 191) y esteranos (m/z 217) en la fracción saturada con el método de CGC-MS empleado en el laboratorio de Geoquímica de IMP.

3.5.1 Contaminación de la fracción aromática por cuantificación de áreas de picos de iones característicos.

Los resultados se muestran en la tabla 3.7. La desviación estándar, *s*, medida para este parámetro con los tres tipos de aceites fue relativamente alta pero, como se verá en el siguiente capítulo, los resultados son comparables con los que se obtienen con HPLC.

Tabla 3.7. Precisión en la contaminación de la fracción aromática (*m/z* 105, 119) con la saturada (*m/z* 57), tres tipos de aceite. *n* = 5/aceite.

PORCENTAJE DE CONTAMINACIÓN DE LA FRACCIÓN AROMÁTICA CON LA SATURADA						
	MUESTRA DE ACEITE PESADO A		MUESTRA DE ACEITE LIGERO B		MUESTRA DE ACEITE MUY LIGERO C	
	% DE AREA DE <i>m/z</i> 57		% DE AREA DE <i>m/z</i> 57		% DE AREA DE <i>m/z</i> 57	
<i>m/z</i>	RESPECTO A	<i>S</i>	RESPECTO A	<i>S</i>	RESPECTO A	<i>S</i>
105	25.10	13.91	28.08	10.85	31.22	12.73
119	21.83	11.97	22.44	8.29	31.30	13.17
105 + 119	11.67	6.43	12.47	4.69	15.62	6.47

Los valores muestran una cierta tendencia de incremento en la contaminación de la fracción aromática con la saturada conforme más ligero es el aceite.

3.5.2 Porcentaje de fracciones.

En algunos laboratorios se permite como máximo una pérdida del 15 % del peso inicial de muestra en la cuantificación de fracciones, ya sea por pérdida de volátiles y/o manejo de la muestra. La cuantificación de fracciones de muestras de aceites pesados (gravedad API < 25) generalmente cae dentro del intervalo permitido. En el caso de aceites ligeros (25 < gravedad API < 35) se recomienda hacer la medición con base en el peso estable de la muestra, lo cual se logra dejando una alícuota de muestra a temperatura ambiente toda la noche, por evaporación con vacío, o por calentamiento a temperatura constante^{3,5}. Las dos últimas opciones son las más recomendadas por tiempo y reproducibilidad. Para aceites muy ligeros (gravedad API > 35) se prefiere no reportar el dato de cuantificación de fracciones, debido a que es muy difícil estabilizar el peso de la muestra y por lo tanto la pérdida por compuestos ligeros es muy grande, no pudiéndose definir que porcentaje de estos compuestos perdidos corresponde a que fracción⁵.

Con EFS, la fracción de compuestos retenidos en la fase NH₂ no puede cuantificarse directamente, por lo que no es posible determinar la pérdida de muestra por manejo y/o por pérdida de compuestos volátiles. Para los tres aceites, la cuantificación se hizo con base en el peso de la muestra sin estabilizar. Los porcentajes obtenidos y la variación en éstos para los tres aceites indican que la pérdida es reproducible para cada aceite (tabla 3.8).

Tabla 3.8. Precisión en el porcentaje de fracciones. Tres tipos de aceite.
n=5/aceite.

PORCENTAJE DE FRACCIONES							
		MUESTRA DE ACEITE PESADO A		MUESTRA DE ACEITE LIGERO B		MUESTRA DE ACEITE MUY LIGERO C	
		VALOR		VALOR		VALOR	
FRACCION		PROMEDIO	S	PROMEDIO	S	PROMEDIO	S
	<i>HS</i>	21.80	2.09	36.00	1.13	36.41	1.98
	<i>HA</i>	26.34	1.02	25.40	1.32	20.69	0.49
	<i>PP</i>	23.65	0.91	11.31	0.72	5.69	0.47
<i>ASF</i>	<i>INS-HEX</i>	10.54	0.78	0.00	-	0.00	-
	<i>RET-NH2</i>	17.66*	2.61	27.28*	1.93	36.78*	2.02

* este valor se obtuvo por diferencia entre el peso inicial de muestra y la suma de las fracciones recuperadas

3.5.3 Perfil cromatográfico de la fracción saturada y relaciones obtenidas del análisis de CGC-FID.

La figura 3.5 muestra los cromatogramas de gases de la fracción saturada obtenida en las 5 pruebas para cada tipo de aceite. La identificación de compuestos se hizo con base en lineamientos establecidos para este análisis (anexo J).

Para el análisis por CGC-FID, la fracción concentrada y cuantificada se diluyó hasta tener una concentración aproximada de 0.05 mg/ml. La fracción de la prueba 1 para la muestra ligera B se analizó directamente después de su separación por EFS, es decir, antes de evaporar el disolvente para su cuantificación por gravimetría (concentración aproximadamente de 0.02 mg/ml). Puede observarse por comparación con esta prueba que la pérdida de volátiles por evaporación del disolvente con corriente de N₂ es baja.

Para los tres aceites se observan pequeñas variaciones en las alturas relativas de los compuestos de la fracción >nC₁₃, con los cuales se calculan los parámetros geoquímicos en este análisis. La tabla 3.9 muestra la reproducibilidad obtenida en el cálculo de estos parámetros para los tres aceites. El formulario se presenta en el anexo J.

a) Muestra de aceite pesado A

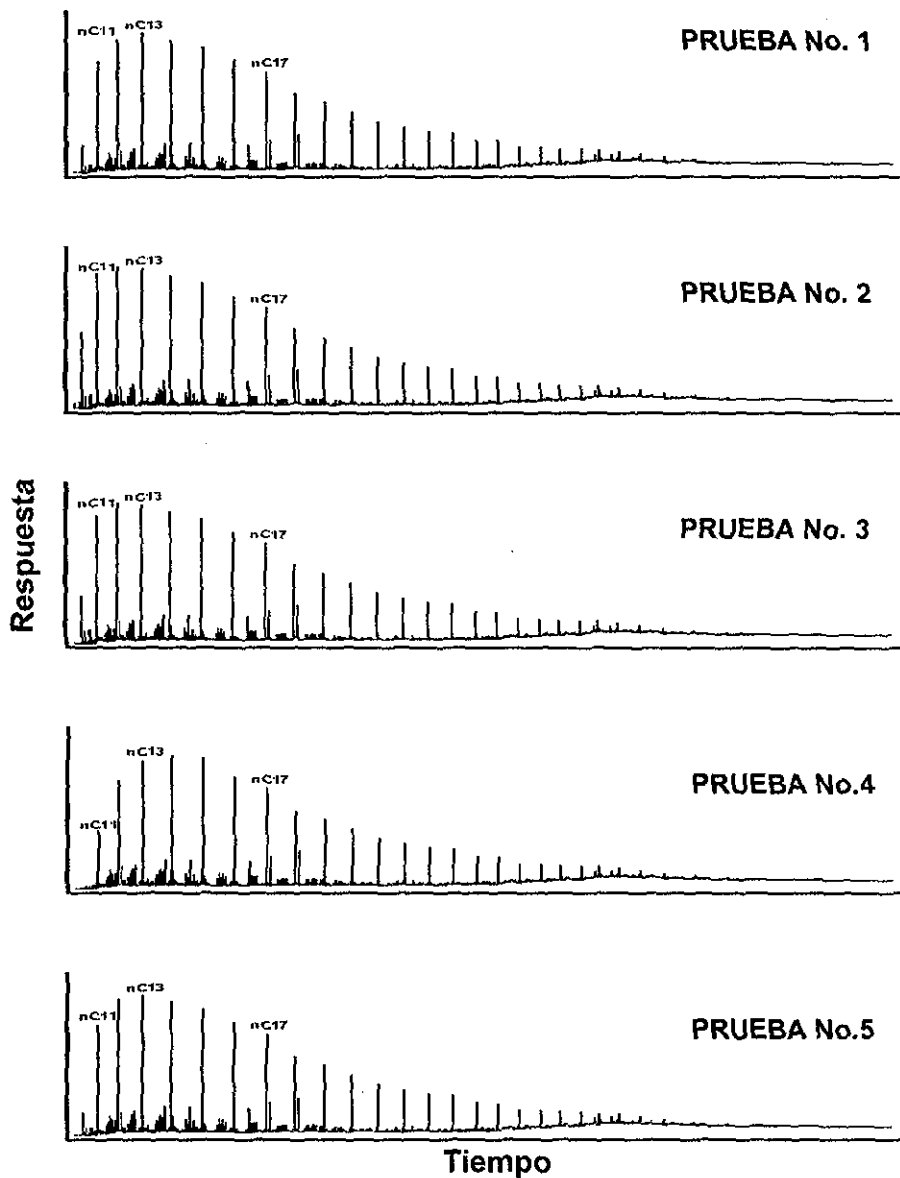


Figura 3.5. Reproducibilidad del perfil cromatográfico (CGC-FID) de la fracción saturada obtenida con EFS, tres tipos de aceite. $n=5/\text{aceite}$. Solo se observan diferencias en las alturas relativas de los picos correspondientes a los compuestos más volátiles ($<nC_{13}$).

Condiciones cromatográficas:

Temp. inyector 300°C , columna HP-5, $30 \times 0.25 \times 0.025$; Temp. inicial 100°C ; Tiempo inicial 0 min, rampa $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Temp. final 300°C , tiempo final 35 min; tiempo total de análisis 85 min, temp. detector 300°C .

b) Muestra de aceite ligero B

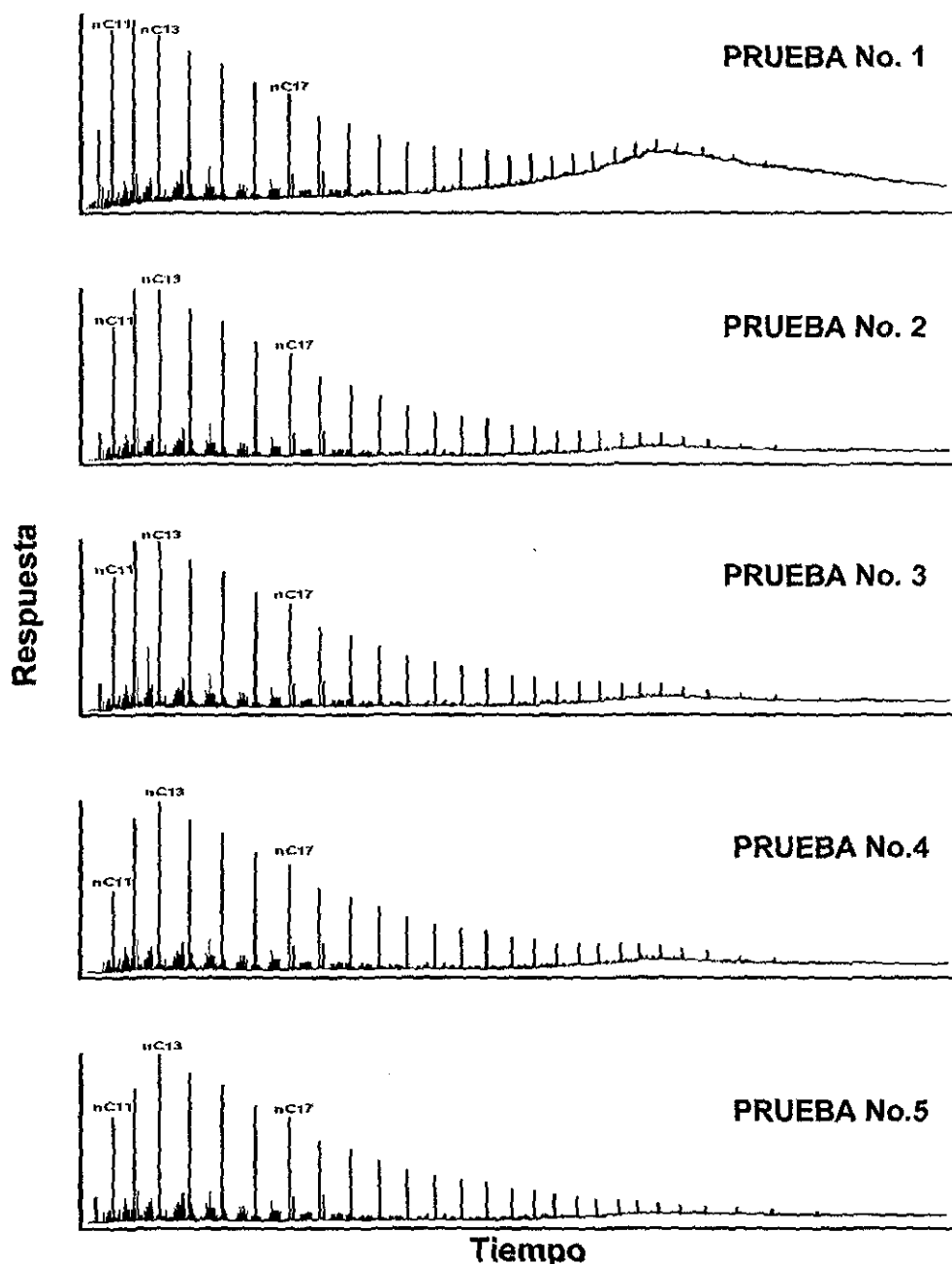


Figura 3.5. continuación...

La fracción de la prueba 1 se inyectó directamente después de su recuperación por EFS (concentración aproximada de 0.02 mg/mL). En las demás pruebas la fracción fue evaporada, pesada y vuelta a diluir para su análisis por CGC-FID (concentración aproximada de 0.05 mg/mL). La pérdida de ligeros por evaporación del disolvente no es muy grande.

c) Muestra de aceite muy ligero C

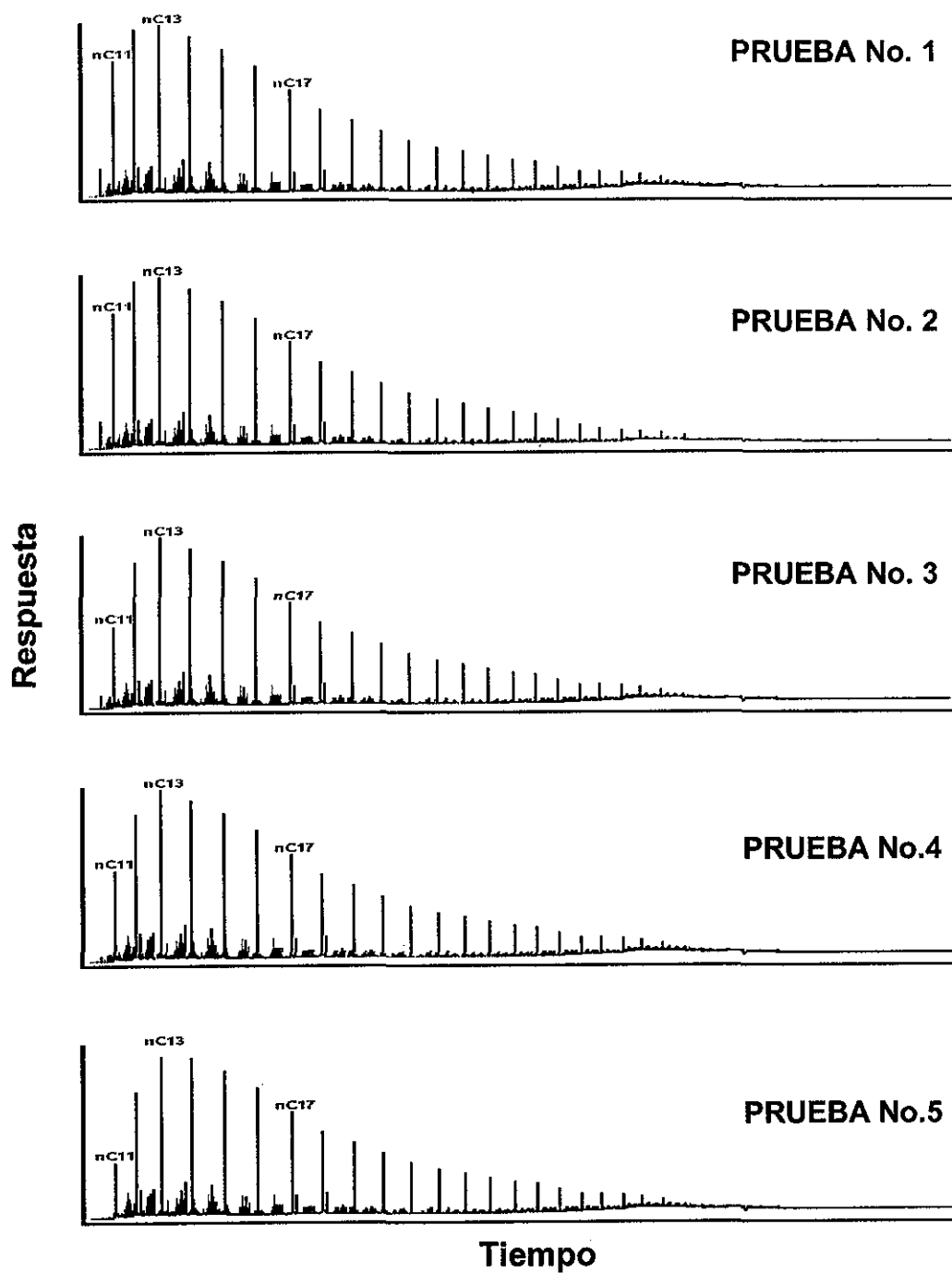


Figura 3.5. continuación...

Tabla 3.9. Precisión en los parámetros geoquímicos obtenidos del análisis por CGC-FID de la fracción saturada, tres tipos de aceite. n = 5/aceite.

El formulario y la definición de las siglas se presentan en el anexo J.

PARAMETROS GEOQUIMICOS OBTENIDOS DEL ANALISIS DE CGC-FID DE LA FRACCION SATURADA

PARAMETRO	MUESTRA DE ACEITE PESADO A		MUESTRA DE ACEITE LIGERO B		MUESTRA DE ACEITE MUY LIGERO C	
	VALOR		VALOR		VALOR	
	PROMEDIO	S	PROMEDIO	S	PROMEDIO	S
<i>Pr/Fi</i>	0.773	0.048	0.813	0.085	0.845	0.080
<i>Pr/nC₁₇</i>	0.336	0.022	0.312	0.021	0.262	0.005
<i>Fi/nC₁₈</i>	0.523	0.030	0.474	0.045	0.370	0.022
<i>IA</i>	0.801	0.026	0.789	0.047	0.761	0.014
<i>PC22</i>	0.998	0.038	1.005	0.010	1.006	0.007
<i>IPC</i>	0.818	0.019	0.812	0.017	0.830	0.013

3.5.4 Perfil cromatográfico y relaciones de iones característicos de los terpanos (m/z 191) y esteranos (m/z 217) en la fracción saturada.

La figura 3.6 muestra los perfiles de los iones 191 y 217 obtenidos del análisis por CGC-MS de la fracción saturada separada por EFS para los tres tipos de aceite. Los parámetros calculados se presentan en la tabla 3.10. La desviación estándar en todos los parámetros para los tres aceites es aceptable. Al igual que con los análisis por CGC-FID, la identificación de compuestos se hizo con base en lineamientos establecidos para este análisis (anexo K).

a) Muestra de aceite pesado A

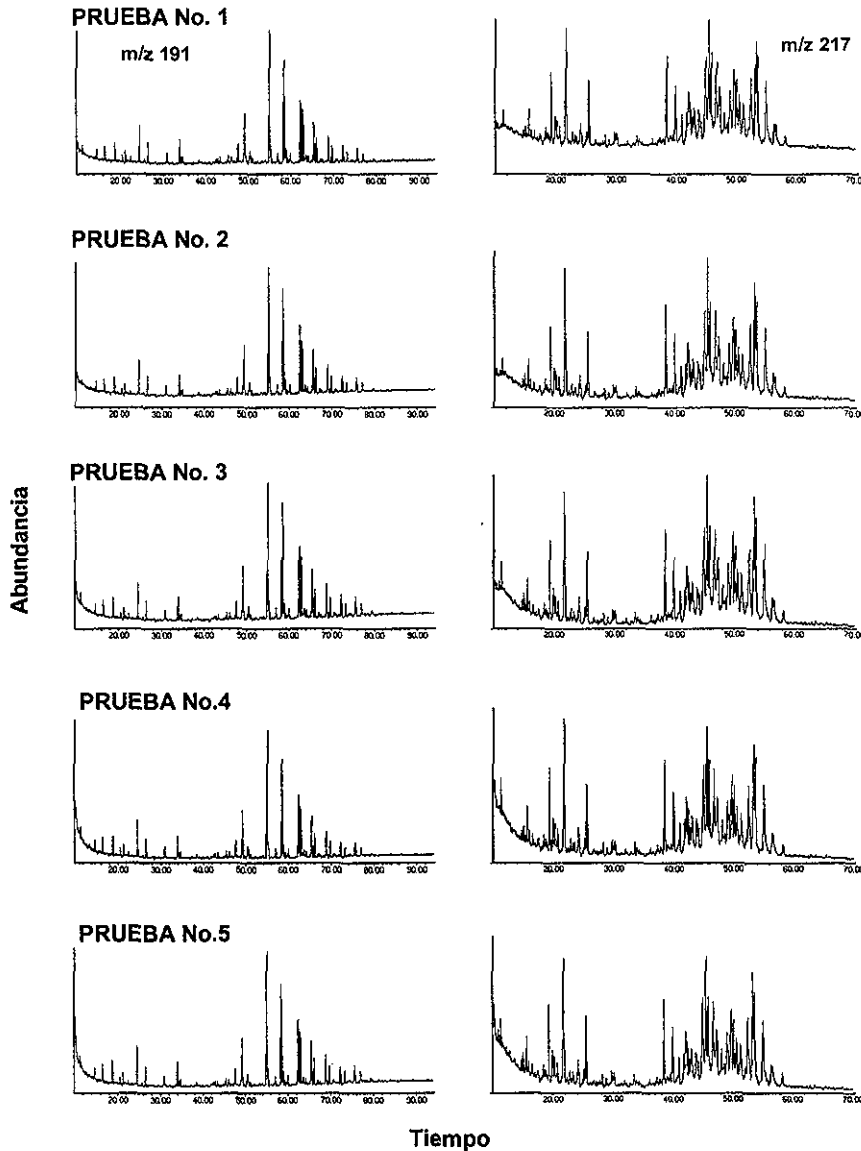


Figura 3.6. Reproducibilidad del perfil de iones característicos de los terpanos (m/z 191) y esteranos (m/z 217) en la fracción saturada obtenida con EFS, análisis por CGC-MS. Tres tipos de aceite. $n=5$ /aceite.

Condiciones cromatográficas:

Temp. inyector 250°C , columna HP-5, $30 \times 0.25 \times 0.025$; Temp. inicial 55°C ; Tiempo inicial 2 min, rampa1 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Temp. final 190°C , tiempo final 0 min; rampa2 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Temp. final 265°C , tiempo final 0 min; rampa3 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Temp. final 300°C , tiempo final 20 min, tiempo total de análisis 94 min.

b) Muestra de aceite ligero B

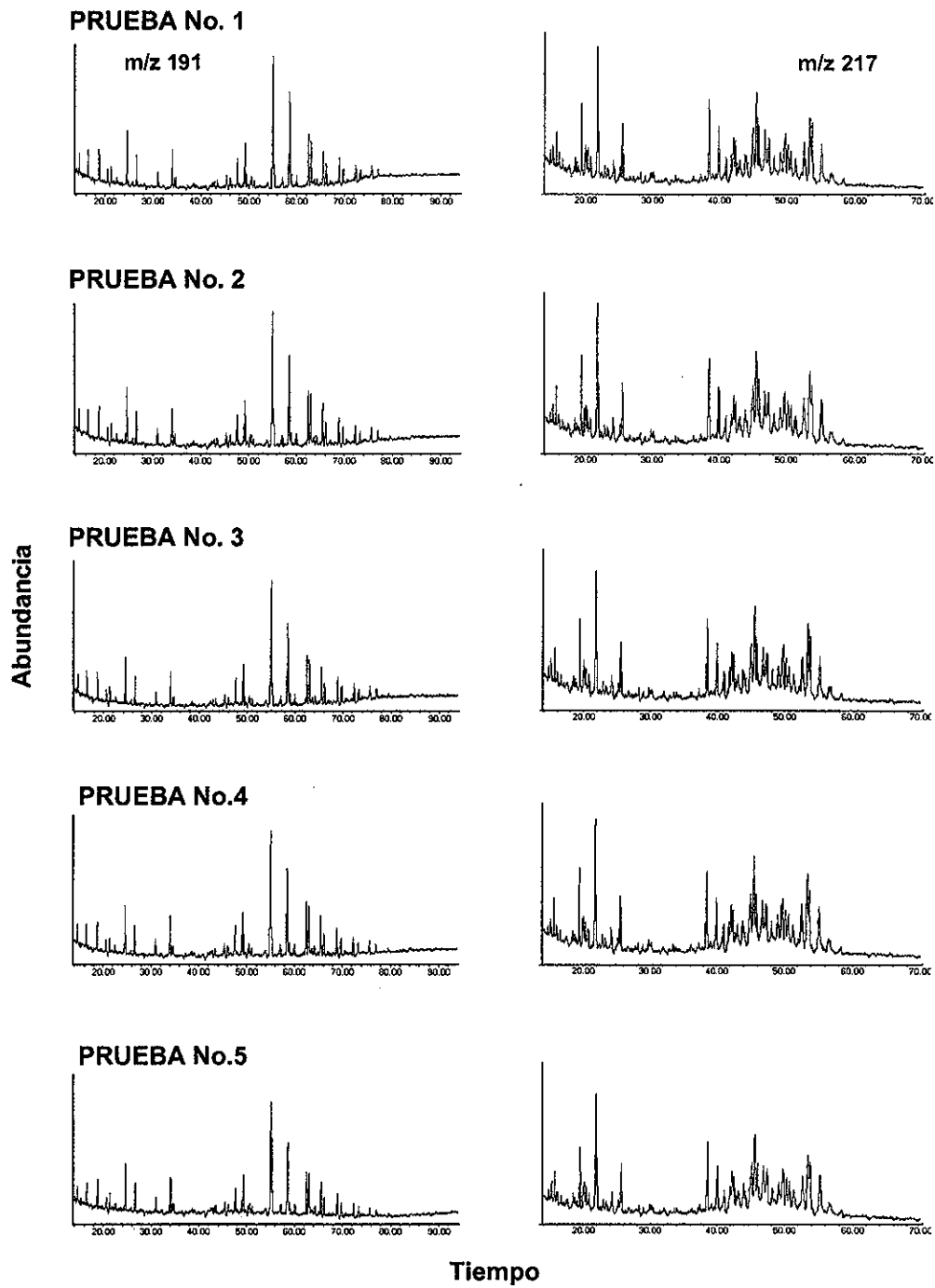


Figura 3.6. Continuación...

c) Muestra de aceite muy ligero C

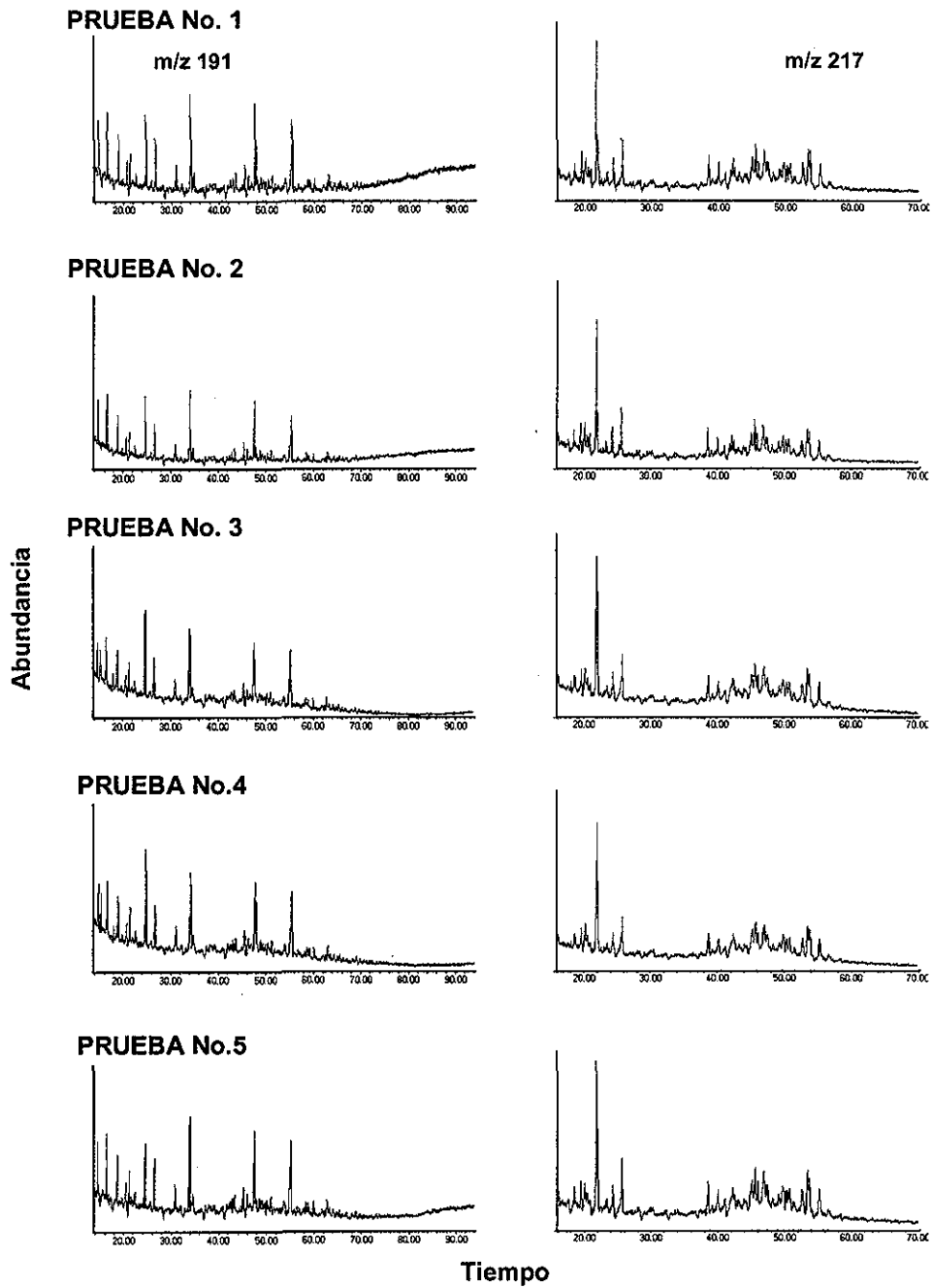


Figura 3.6. Continuación...

Tabla 3.10. Precisión en los parámetros geoquímicos obtenidos del análisis por CGC-MS de la fracción saturada, tres tipos de aceite. n = 5/aceite. El formulario y la definición de las siglas se presentan en el anexo K.

a) Muestra de aceite pesado A.

PARAMETRO	VALOR	
	PROMEDIO	S
<i>Hopanos/Esteranos</i>	1.51	0.10
<i>Tricíclicos/hopanos</i>	0.19	0.01
<i>H35/(H34+H35)</i>	0.50	0.02
<i>Ts/(Ts+Tm)</i>	0.29	0.00
<i>C29Ts/H29</i>	0.10	0.01
<i>H28/H30</i>	0.13	0.01
<i>H29/H30</i>	1.24	0.04
<i>OL/H30</i>	-	-
<i>GAM/H30</i>	0.09	0.00
<i>Diterp/Hopano</i>	1.16	0.04
<i>TET/26Tri</i>	1.61	0.08
<i>19/23Tri</i>	0.17	0.01
<i>26/25TRI</i>	0.90	0.01
<i>23Tri/H30</i>	0.21	0.01
<i>29S/29(S+R)</i>	0.58	0.03
<i>BB/(BB+AA)</i>	0.51	0.01
<i>% 27 Esteranos</i>	31.73	0.36
<i>% 28 Esteranos</i>	25.74	1.01
<i>% 29 Esteranos</i>	42.53	1.21
<i>DIA/REG Colestanos</i>	0.47	0.01

b) Muestra de aceite ligero B.

PARAMETRO	VALOR	
	PROMEDIO	S
<i>Hopanos/Esteranos</i>	1.34	0.20
<i>Tricíclicos/hopanos</i>	0.37	0.02
<i>H35/(H34+H35)</i>	0.43	0.02
<i>Ts/(Ts+Tm)</i>	0.45	0.02
<i>C29Ts/H29</i>	0.15	0.01
<i>H28/H30</i>	0.16	0.01
<i>H29/H30</i>	1.47	0.10
<i>OL/H30</i>	-	-
<i>GAM/H30</i>	0.11	0.01
<i>Diterp/Hopano</i>	2.51	0.11
<i>TET/26Tri</i>	1.54	0.09
<i>19/23Tri</i>	0.35	0.02
<i>26/25TRI</i>	0.86	0.05
<i>23Tri/H30</i>	0.33	0.02
<i>29S/29(S+R)</i>	0.59	0.04
<i>BB/(BB+AA)</i>	0.52	0.02
<i>% 27 Esteranos</i>	31.35	0.70
<i>% 28 Esteranos</i>	25.49	0.98
<i>% 29 Esteranos</i>	43.16	0.64
<i>DIA/REG Colestanos</i>	0.66	0.05

Tabla 3.10. Continuación ...

c) Muestra de aceite muy ligero C.

PARAMETRO	VALOR	
	PROMEDIO	S
<i>Hopanos/Esteranos</i>	0.48	0.03
<i>Tricíclicos/hopanos</i>	1.58	0.11
<i>H35/(H34+H35)</i>	-	-
<i>Ts/(Ts+Tm)</i>	0.87	0.05
<i>C29Ts/H29</i>	5.26	1.07
<i>H28/H30</i>	1.56	0.34
<i>H29/H30</i>	1.34	0.29
<i>OL/H30</i>	-	-
<i>GAM/H30</i>	0.97	0.14
<i>Diterp/Hopano</i>	34.06	2.90
<i>TET/26Tri</i>	2.56	0.64
<i>19/23Tri</i>	0.53	0.03
<i>26/25TRI</i>	0.95	0.17
<i>23Tri/H30</i>	4.03	0.33
<i>29S/29(S+R)</i>	0.62	0.04
<i>BB/(BB+AA)</i>	0.52	0.01
<i>% 27 Esteranos</i>	32.17	2.50
<i>% 28 Esteranos</i>	24.63	0.75
<i>% 29 Esteranos</i>	43.19	2.99
<i>DIA/REG Colestanos</i>	0.52	0.04

Conclusiones del capítulo.

Los resultados de la evaluación del método demuestran que este es un método confiable para la separación SARA de aceites crudos.

El tiempo de separación y recuperación de las fracciones fue de aproximadamente 2 horas, pudiéndose procesar varias muestras al mismo tiempo.

Referencias.

1. Speight, J.G.; *J. Petrol. Sci. Engin.* **1999**, *22*, 3-15.
2. Wong, G.K.; Teh Fu Yen, *J. Petrol. Sci. Engin.* **2000**, *28*, 55-64.
3. Vazquez, D.; Mansoori, G. A.; *J. Petrol. Sci. Engin.* **2000**, *6*, 49-55.
4. Jiménez, N.A.; *Evaluación del efecto del tiempo, temperatura y tipo de disolvente en el proceso de desasfaltado de aceites crudos*. Reporte de residencia, Licenciatura en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Pachuca, 1997
5. Olaez, N.A.; *Carbazolez en Aceites Crudos del Campo Jujo – Tecominoacan*. Tesis de Licenciatura, Ciencias de la Tierra, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura, Instituto Politécnico Nacional, 2000.
6. Snyder, L.D.; *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, Wiley-Interscience, USA 1974, pp. 239-281.

**Capítulo 4. Efecto del sistema de separación en los estudios geoquímicos.
Comparación con los resultados obtenidos de técnicas convencionales (HPLC).**

El método de HPLC empleado en el laboratorio de Geoquímica del IMP en la separación de fracciones para la comparación de resultados se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Método de HPLC empleado en el laboratorio de Geoquímica del IMP en la separación SARA de aceites

ETAPA	CONDICIONES Y/O CARACTERISTICAS
1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:	
DESASFALTACIÓN:	Precipitación de asfaltenos con hexano; 2 - 24 hrs
CONCENTRACIÓN DE LA MUESTRA DESASFALTADA:	Rotavapor 40°C + 2°C; 5 - 10 min
DILUCIÓN:	Dilución de 30 - 35 mg de aceite crudo desasfaltado en aprox. 500 uL de hexano/CH ₂ Cl ₂
2. ANÁLISIS POR HPLC:	
COLUMNA:	mBondapak NH ₂ , 125 A, 10 µm, 7.8 x 300 mm
FLUJO:	5.6 mL/min
SEPARACIÓN DE LA FRACCIÓN SATURADA	
FASE MOVIL:	Hexano
SEPARACIÓN DE LA FRACCIÓN AROMÁTICA	
FASE MOVIL:	Hexano
ELUCION DE LA FRACCIÓN DE PRODUCTOS POLARES (BACKFLUSH)	
FASE MOVIL:	CH ₂ Cl ₂
	} 40 min
DETECTORES:	Arreglo de diodos 254 nm Índice de refracción
3. CUANTIFICACIÓN GRAVIMÉTRICA DE FRACCIONES	
EVAPORACIÓN DE DISOLVENTES DE LAS FRACCIONES SEPARADAS:	Rotavapor 40°C ± 2°C; 5 - 10 min / fracción
CUANTIFICACIÓN GRAVIMÉTRICA (determinación del porcentaje de fracciones)	
TIEMPO TOTAL DE ANÁLISIS:	4 - 26 hrs/muestra (un solo análisis)

4.1 Contaminación cruzada de las fracciones saturada y aromática.

Las fracciones saturada y aromática recuperadas con HPLC de los tres aceites (excepto la fracción aromática del aceite pesado A, ya que no se dispuso de ésta) se analizaron con el método del anexo G para poder comparar los resultados con los obtenidos con EFS.

La figura 4.1 muestra que con EFS la contaminación de la fracción saturada con la aromática es menor para muestras pesadas y ligeras, y comparable con HPLC para muestras muy ligeras.

Los resultados de la contaminación de la fracción aromática con la saturada presentados en la tabla 4.2 demuestran que el nivel de contaminación obtenido con EFS es comparable con el nivel que se tiene empleando HPLC.

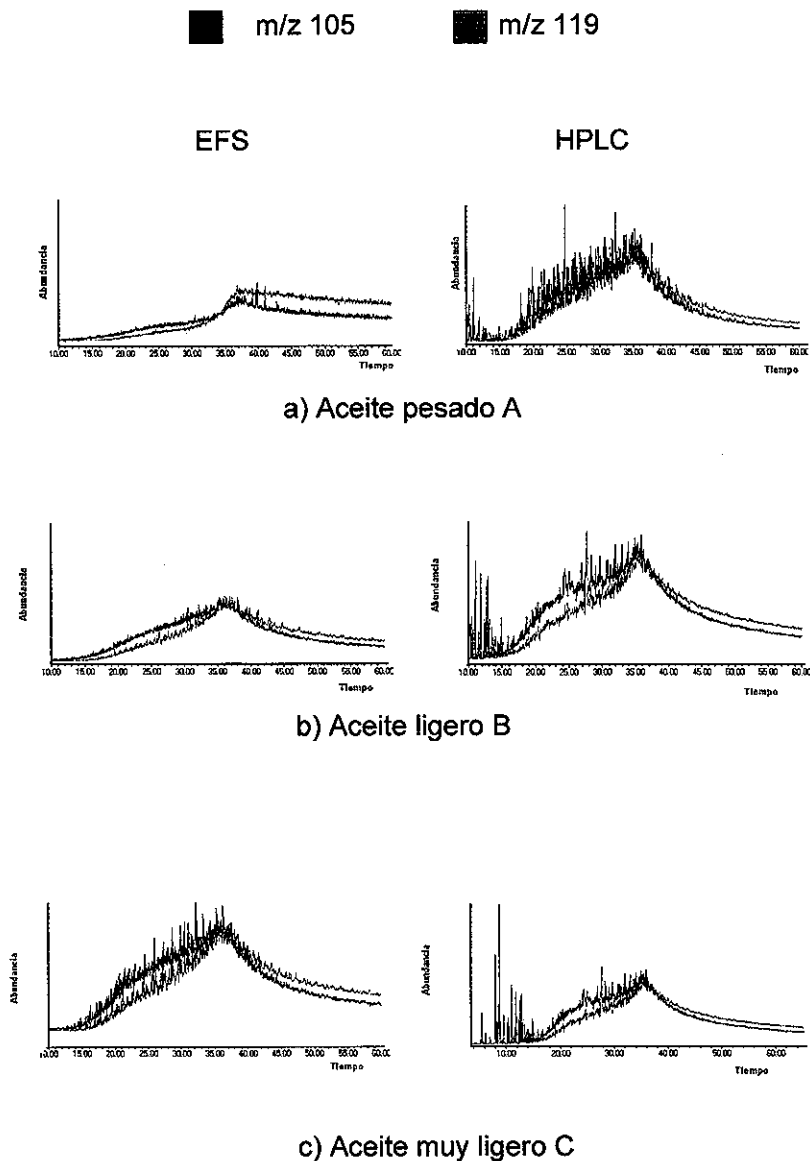


Figura 4.1. Análisis por CGC-MS de la fracción saturada recuperada por EFS y HPLC. Contaminación de la fracción saturada con la aromática. Tres tipos de aceite.

Las condiciones cromatográficas se presentan en el anexo G.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2 Porcentaje de fracciones.

No se reportaron los resultados de porcentaje de fracciones por HPLC para la muestra de aceite muy ligero C, debido a las razones expuestas en la sección 3.5.2.

De forma congruente, la diferencia en porcentajes con ambas técnicas fue menor para la muestra pesada, ya que posee menor contenido de compuestos volátiles que junto con los compuestos frontera, son los que marcan la diferencia en los valores obtenidos para este parámetro por las diferentes técnicas.

En general, los resultados muestran que con EFS se tiene un menor contenido de saturados y mayor contenido de aromáticos y productos pesados con respecto a los resultados obtenidos con HPLC (tabla 4.3). Sin embargo, la relación de las familias dentro del mismo aceite prácticamente no se altera, por ejemplo, para la muestra de aceite pesado A, con ambas técnicas el contenido de aromáticos es ligeramente mayor que el de saturados y el de los compuestos del tipo NSO mayor que estas dos familias.

4.3 Análisis por CGC-FID de la fracción saturada.

En la figura 4.2 pueden compararse los perfiles cromatográficos de las fracciones saturadas recuperadas con EFS y HPLC de los tres aceites.

Para las tres muestras con EFS se observa mayor presencia de compuestos ligeros. Este hecho no afecta en el cálculo de los parámetros geoquímicos de este análisis (se hacen con los compuestos de la porción más estable, $> nC_{15}$).

Así mismo, esto reafirma la hipótesis de que la distribución de los compuestos frontera, de acuerdo a la técnica empleada para la separación, es uno de los aspectos que marca la diferencia en el porcentaje de las fracciones, ya que el análisis por CGC-FID de la fracción de saturados obtenida con EFS muestra más representantes típicos de esta fracción (n-alcenos) que la obtenida con HPLC, y sin embargo por gravimetría cuantifica un menor porcentaje.

En la tabla 4.4 se presentan los valores de los parámetros geoquímicos calculados de este análisis para las fracciones obtenidas por ambas técnicas. No se dispuso del valor de la desviación estándar para los resultados de HPLC, por lo tanto, de entre las pruebas que se pueden hacer para estimar la concordancia entre los resultados de ambas técnicas, se presenta el resultado del cálculo del error relativo.

Los errores relativos para cada parámetro y el error relativo promedio para cada aceite muestran que los resultados son comparables y llevan a las mismas conclusiones geoquímicas. Esto último puede corroborarse en las referencias del capítulo.

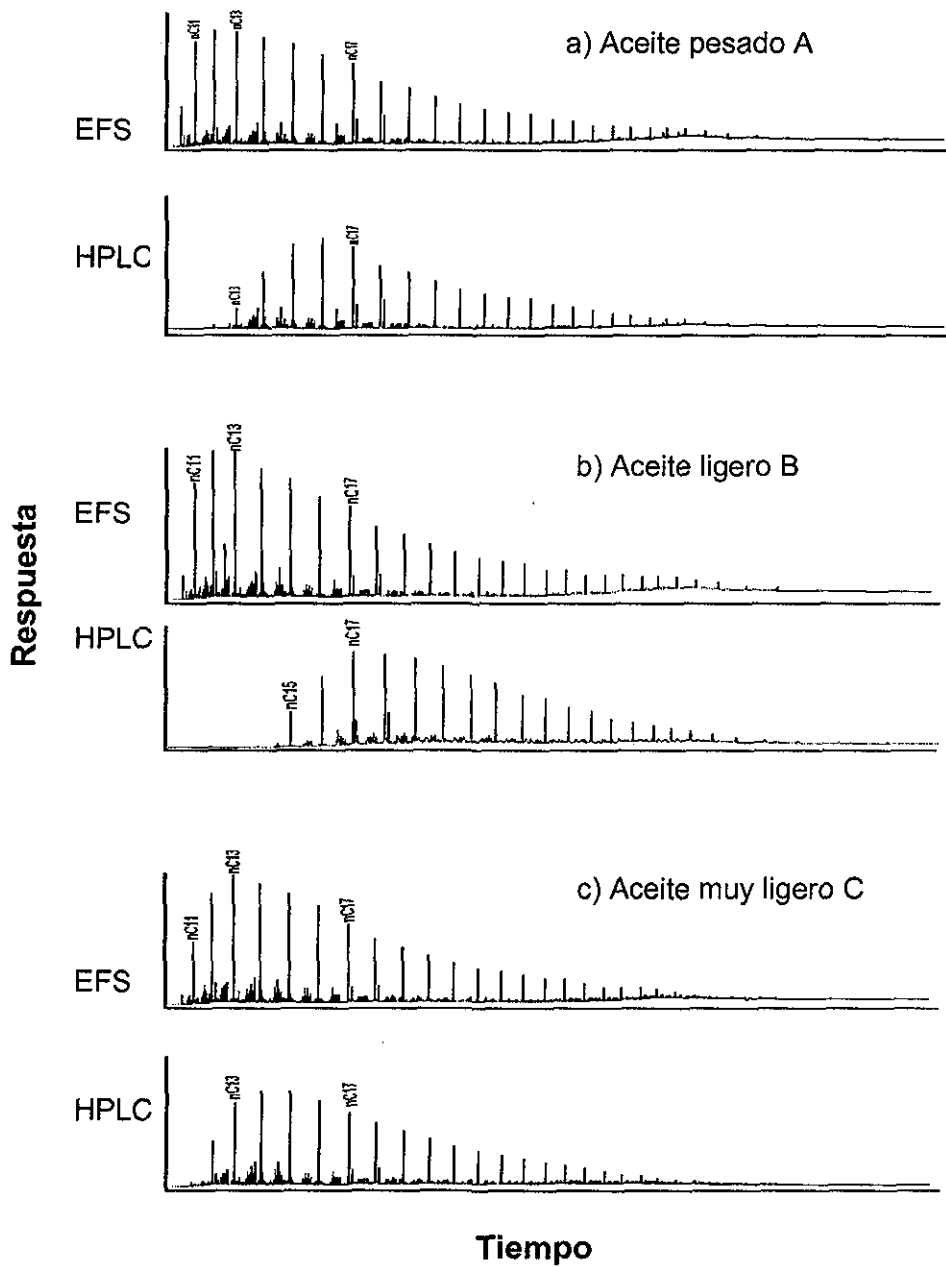


Figura 4.2. Análisis por CGC-FID de la fracción saturada recuperada por EFS y HPLC. Comparación entre los perfiles cromatográficos obtenidos con ambas técnicas. Tres tipos de aceite.

Condiciones cromatográficas: ver pie de figura de la figura 3.5

IV. Efecto del sistema de separación en los estudios geoquímicos

Tabla 4.4. Parámetros geoquímicos calculados del análisis por CGC-FID de la fracción saturada obtenida con EFS y HPLC, comparación de resultados. En el anexo K se presenta el formulario empleado y la definición de siglas.

a) Muestra de aceite pesado A

PARAMETRO	TECNICA			
	EFS		HPLC	[$\Delta X/X$]
	VALOR			
PROMEDIO	S	VALOR		
Pr/Fi	0.773	0.048	0.760	0.017
Pr/nC ₁₇	0.336	0.022	0.360	0.067
Fi/nC ₁₈	0.523	0.030	0.560	0.066
IA	0.801	0.026	0.690	0.161
PC22	0.998	0.038	0.980	0.018
IPC	0.818	0.019	0.830	0.014
ERROR RELATIVO PROMEDIO				0.057

b) Muestra de aceite ligero B

PARAMETRO	TECNICA			
	EFS		HPLC	[$\Delta X/X$]
	VALOR			
PROMEDIO	S	VALOR		
Pr/Fi	0.813	0.085	0.710	0.145
Pr/nC ₁₇	0.312	0.021	0.340	0.082
Fi/nC ₁₈	0.474	0.045	0.470	0.009
IA	0.789	0.047	0.780	0.012
PC22	1.005	0.010	1.020	0.015
IPC	0.812	0.017	0.820	0.010
ERROR RELATIVO PROMEDIO				0.045

c) Muestra de aceite muy ligero C

PARAMETRO	TECNICA			
	EFS		HPLC	[$\Delta X/X$]
	VALOR			
PROMEDIO	S	VALOR		
Pr/Fi	0.845	0.080	0.810	0.043
Pr/nC ₁₇	0.262	0.005	0.220	0.191
Fi/nC ₁₈	0.370	0.022	0.320	0.156
IA	0.761	0.014	0.870	0.125
PC22	1.006	0.007	1.020	0.014
IPC	0.830	0.013	0.810	0.024
ERROR RELATIVO PROMEDIO				0.092

4.4 Análisis por CGC-MS de la fracción saturada.

En la figura 4.3 se presentan los perfiles cromatográficos de los iones 191 (terpanos) y 217 (esteranos) obtenidos del análisis por CGC-MS de la fracción saturada recuperada con EFS y HPLC. Puede observarse que no existen diferencias significativas entre los resultados de ambas técnicas para ninguna muestra.

Así mismo, los valores de los parámetros geoquímicos obtenidos de este análisis para las muestras de aceite pesado A y ligero B son comparables entre ambas técnicas (tabla 4.5 a y 4.5 b).

En el caso de la muestra de aceite muy ligero C, para algunos parámetros se observan valores altos en los errores relativos entre los resultados de ambas técnicas (tabla 4.5 c). Esto puede deberse más a la medición de áreas en la cercanía de los límites de detección para el método de CGC-MS en algunos compuestos que a diferencias entre los resultados de ambas técnicas.

Sin embargo, como puede consultarse en las referencias del capítulo, los resultados llevan a las mismas conclusiones geoquímicas en los tres aceites.

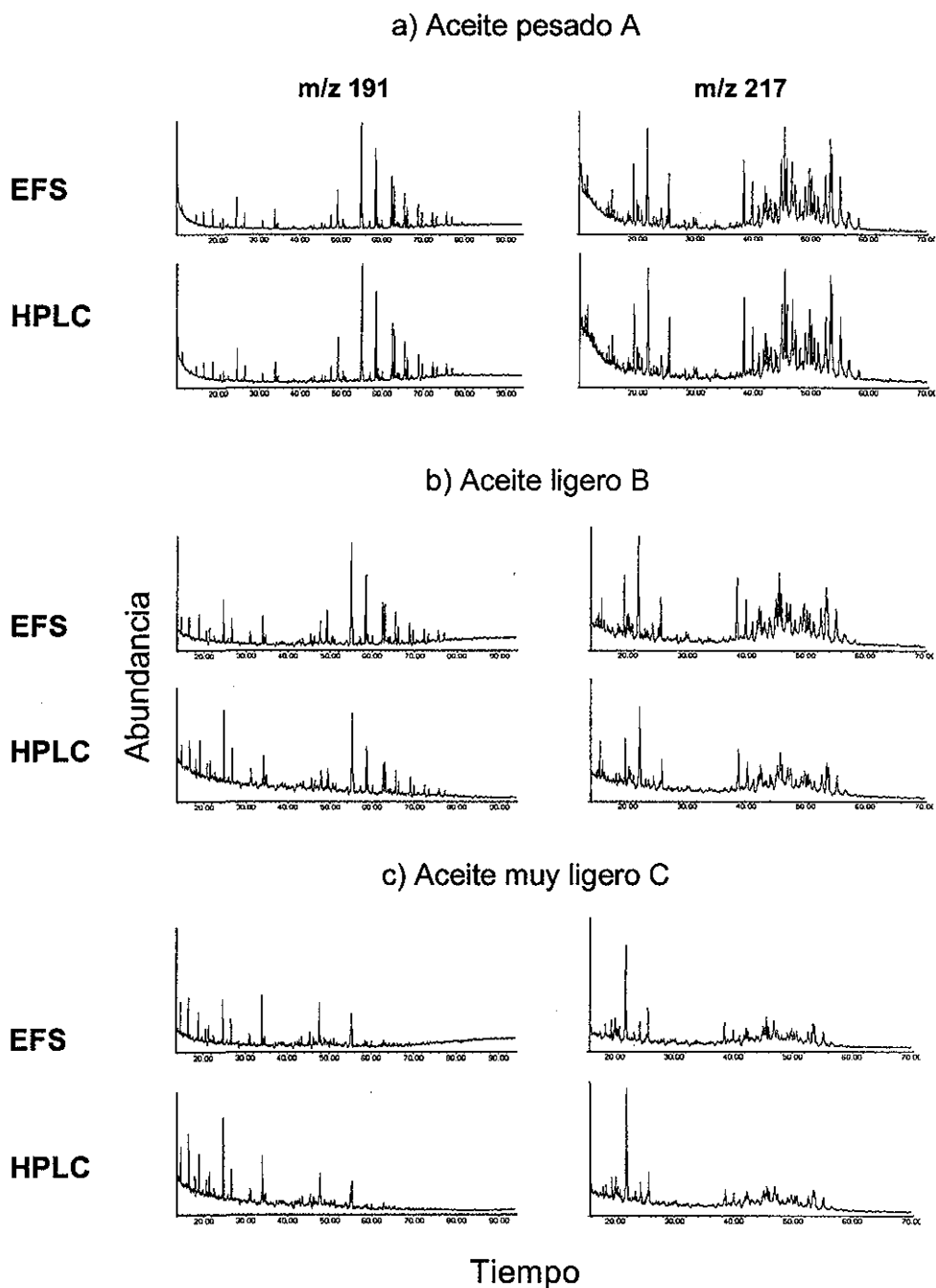


Figura 4.3. Iones característicos de los terpanos (m/z 191) y esteranos (m/z 217) en la fracción saturada obtenida con EFS y HPLC, análisis por CGC-MS. Tres tipos de aceite.

Condiciones cromatográficas: ver pie de figura de la figura 3.6

IV. Efecto del sistema de separación en los estudios geoquímicos

Tabla 4.5. Parámetros geoquímicos calculados del análisis cromatográfico por CGC-MS de la fracción saturada obtenida con EFS y HPLC, comparación de resultados. En el anexo J se presenta el formulario empleado y la definición de siglas.

a) Muestra de aceite pesado A

PARAMETRO	TECNICA			
	EFS		HPLC	
	VALOR PROMEDIO	S	VALOR	[$\Delta X/X$]
<i>Hopanos/Esteranos</i>	1.51	0.10	1.57	0.036
<i>Tricíclicos/hopanos</i>	0.19	0.01	0.21	0.061
<i>H35/(H34+H35)</i>	0.50	0.02	0.47	0.068
<i>Ts/(Ts+Tm)</i>	0.29	0.00	0.30	0.030
<i>C29Ts/H29</i>	0.10	0.01	0.11	0.069
<i>H28/H30</i>	0.13	0.01	0.13	0.030
<i>H29/H30</i>	1.24	0.04	1.25	0.010
<i>OL/H30</i>	-	-	-	-
<i>GAM/H30</i>	0.09	0.00	0.09	0.014
<i>Diterp/Hopano</i>	1.16	0.04	1.27	0.090
<i>TET/26Tri</i>	1.61	0.08	1.63	0.014
<i>19/23Tri</i>	0.17	0.01	0.23	0.269
<i>26/25TRI</i>	0.90	0.01	0.95	0.051
<i>23Tri/H30</i>	0.21	0.01	0.23	0.098
<i>29S/29(S+R)</i>	0.58	0.03	0.56	0.034
<i>BB/(BB+AA)</i>	0.51	0.01	0.53	0.033
<i>% 27 Esteranos</i>	31.73	0.36	30.59	0.037
<i>% 28 Esteranos</i>	25.74	1.01	25.78	0.002
<i>% 29 Esteranos</i>	42.53	1.21	43.64	0.025
<i>DIA/REG Colestanos</i>	0.47	0.01	0.49	0.052
ERROR RELATIVO PROMEDIO				0.054

Tabla 4.5. Continuación...

b) Muestra de aceite ligero B

PARAMETRO	TECNICA			
	EFS		HPLC	[ΔX/X]
	VALOR PROMEDIO	S	VALOR	
<i>Hopanos/Esteranos</i>	1.34	0.20	1.01	0.331
<i>Tricíclicos/hopanos</i>	0.37	0.02	0.44	0.160
<i>H35/(H34+H35)</i>	0.43	0.02	0.41	0.039
<i>Ts/(Ts+Tm)</i>	0.45	0.02	0.40	0.114
<i>C29Ts/H29</i>	0.15	0.01	0.21	0.301
<i>H28/H30</i>	0.16	0.01	0.21	0.200
<i>H29/H30</i>	1.47	0.10	1.56	0.056
<i>OL/H30</i>	-	-	-	-
<i>GAM/H30</i>	0.11	0.01	0.10	0.070
<i>Diterp/Hopano</i>	2.51	0.11	3.32	0.244
<i>TET/26Tri</i>	1.54	0.09	1.57	0.019
<i>19/23Tri</i>	0.35	0.02	0.34	0.030
<i>26/25TRI</i>	0.86	0.05	0.85	0.017
<i>23Tri/H30</i>	0.33	0.02	0.39	0.147
<i>29S/29(S+R)</i>	0.59	0.04	0.53	0.113
<i>BB/(BB+AA)</i>	0.52	0.02	0.53	0.019
<i>% 27 Esteranos</i>	31.35	0.70	29.80	0.052
<i>% 28 Esteranos</i>	25.49	0.98	25.08	0.016
<i>% 29 Esteranos</i>	43.16	0.64	45.11	0.043
<i>DIA/REG Colestanos</i>	0.66	0.05	0.63	0.060
ERROR RELATIVO PROMEDIO:				0.107

IV. Efecto del sistema de separación en los estudios geoquímicos

Tabla 4.5. Continuación...

c) Muestra de aceite muy ligero C

PARAMETRO	TECNICA			
	EFS		HPLC	[ΔX/X]
	VALOR	S	VALOR	
<i>Hopanos/Esteranos</i>	0.48	0.03	0.47	0.022
<i>Tricíclicos/hopanos</i>	1.58	0.11	1.86	0.155
<i>H35/(H34+H35)</i>	-	-	-	-
<i>Ts/(Ts+Tm)</i>	0.87	0.06	0.87	0.006
<i>C29Ts/H29</i>	5.26	1.07	3.51	0.498
<i>H28/H30</i>	1.56	0.34	1.59	0.019
<i>H29/H30</i>	1.34	0.29	1.98	0.323
<i>OL/H30</i>	-	-	-	-
<i>GAM/H30</i>	0.97	0.14	0.76	0.276
<i>Diterp/Hopano</i>	34.06	2.90	40.28	0.155
<i>TET/26Tri</i>	2.56	0.64	2.80	0.085
<i>19/23Tri</i>	0.53	0.03	0.47	0.129
<i>26/25TRI</i>	0.95	0.17	0.84	0.139
<i>23Tri/H30</i>	4.03	0.33	6.35	0.366
<i>29S/29(S+R)</i>	0.62	0.04	0.62	0.007
<i>BB/(BB+AA)</i>	0.52	0.01	0.54	0.034
<i>% 27 Esteranos</i>	32.17	2.50	34.96	0.080
<i>% 28 Esteranos</i>	24.63	0.75	26.34	0.065
<i>% 29 Esteranos</i>	43.19	2.99	38.70	0.116
<i>DIA/REG Colestanos</i>	0.52	0.04	0.66	0.211
ERROR RELATIVO PROMEDIO:				0.149

4.5 Consideraciones prácticas.

La tabla 4.6 presenta algunas consideraciones prácticas para las técnicas de HPLC y EFS donde pueden apreciarse las ventajas y desventajas de cada una de ellas.

Tabla 4.6. Consideraciones prácticas para el método de HPLC y el método desarrollado empleando EFS.

ETAPA Y/O CARACTERISTICA	DESCRIPCION	
	HPLC	EFS
DESASFALTACIÓN DE LA MUESTRA		
<i>Proceso:</i>	Precipitación.	Precipitación (aceites pesados) y/o retención irreversible en la fase NH ₂ .
<i>Disolvente empleado:</i>	Hexano, aproximadamente 360 mL.	Hexano, Aproximadamente 2 mL.
<i>Recuperación de fracción de asfaltenos:</i>	Filtración. Recuperación con CH ₂ Cl ₂ . Evaporación del disolvente con rotavapor y corriente de N ₂ .	Fracción no recuperable.
<i>Cuantificación de la fracción:</i>	Gravimetría.	Diferencia entre peso de muestra inicial y peso de fracciones recuperadas.
<i>Tiempo empleado en la etapa:</i>	4 a 26 horas	5 a 10 minutos
CAPACIDAD DE CARGA DEL SISTEMA	Aproximadamente 50 mg de muestra desasfaltada.	Entre 10 y 35 mg de muestra inicial dependiendo del tipo de aceite y del lote de fase sílice.

Tabla 4.6. Continuación...

ETAPA Y/O CARACTERISTICA	HPLC	EFS
ELUCION DE LA FRACCIÓN SATURADA		
<i>Disolvente:</i>	Hexano, aproximadamente 12 mL.	Hexano, aproximadamente 300 uL.
<i>Recuperación de la fracción:</i>	Evaporación del disolvente con rotavapor y corriente de N ₂ .	Evaporación del disolvente con corriente de N ₂ .
<i>Cuantificación de la fracción:</i>	Gravimetría.	Gravimetría.
ELUCIÓN DE LA FRACCIÓN AROMÁTICA		
<i>Disolvente:</i>	Hexano, aproximadamente 100 mL.	CH ₂ Cl ₂ , aproximadamente 2 mL, operación en backflush.
<i>Recuperación de la fracción:</i>	Evaporación del disolvente con rotavapor y corriente de N ₂ .	Evaporación del disolvente con corriente de N ₂ .
<i>Cuantificación de la fracción:</i>	Gravimetría.	Gravimetría.
ELUCION DE LA FRACCIÓN DE RESINAS		
<i>Disolvente:</i>	CH ₂ Cl ₂ , aproximadamente 50 mL, operación en backflush.	CH ₂ Cl ₂ , aproximadamente 2 mL, operación en backflush.
<i>Recuperación de la fracción:</i>	Evaporación del disolvente con rotavapor y corriente de N ₂ .	Evaporación del disolvente con corriente de N ₂ .
<i>Cuantificación de la fracción:</i>	Gravimetría.	Gravimetría.
TIEMPO TOTAL EMPLEADO EN LA SEPARACION Y RECUPERACION DE FRACCIONES:	7 – 30 horas	2 – 3 horas

Conclusiones del capítulo.

La cantidad de disolventes empleada en el método de EFS es mucho menor que la empleada en HPLC (en factor de aproximadamente 30).

Así mismo, debido a que la cantidad de disolvente a evaporar para la recuperación de las fracciones es menor en EFS, la pérdida de compuestos volátiles también es menor con respecto a HPLC.

En general, la separación SARA por EFS proporciona una menor cuantificación de saturados y mayor cuantificación de compuestos aromáticos y productos pesados (NSO) con respecto a los reportados por HPLC.

La interpretación geoquímica por los parámetros obtenidos de los análisis de CGC-FID y CGC-MS de la fracción saturada obtenida con EFS no se ve alterada.

El tiempo total de análisis por EFS (aprox. 2 horas) es menor que por HPLC (7-30 horas), pudiéndose procesar con la primera técnica muestras de manera simultánea reduciendo significativamente el tiempo de análisis por lote.

Referencias.

1. Bertrand, C.; *Apuntes de Geoquímica Orgánica Aplicada a la Prospección Petrolera*, División de Estudios de Posgrado, Fac. de Ingeniería, U.N.A.M., 1987.
2. Bertrand, C.; *Métodos Analíticos y Guías de Interpretación en Geoquímica Orgánica Aplicados a la Exploración Petrolera*. Informe inédito. Instituto Mexicano del Petróleo, Parque Industrial "La Reforma", Pachuca, Hgo., 1997.

3. K.E. Peters and J.M. Moldowan, *The Biomarker Guide*, Prentice-Hall, Inc.; E.U.A., 1993.

Capítulo 5. Estudio de costos.

En este capítulo se presenta una comparación simple de costos directos para el método de separación desarrollado y el de HPLC, contemplando solo costos extremos por disolventes, reactivos, consumibles y personal. Estos se presentan en la tablas 5.1 y 5.2.

Tabla 5.1. Algunos costos directos para el método de separación de familias del aceite crudo utilizando extracción en fase sólida. No. análisis: 1.

		Tipo de Cambio: 1 Dólar = 8.9 pesos		CANTIDAD APROXIMADA EMPLEADA EN EL ANAL.		COSTO DEL DISOLV EN EL ANAL.
DISOLVENTE	UNIDAD	COSTO POR UNIDAD		(mL)	pesos	
		DOLARES	PESOS + IVA			
HEXANO HPLC	100 mL	18.40 ¹	187.27	5	9.36	
PENTANO HPLC	100 mL	19.00 ¹	193.37	1	1.93	
DICLOROMETANO HPLC	100 mL	17.60 ¹	179.12	5	8.96	
ACETONA HPLC	100 mL	17.10 ¹	174.04	30	52.21	
H ₂ O (HPLC)	1000 mL	19.20 ¹	195.41	6	1.17	
SUBTOTAL					73.64	
		COSTO POR UNIDAD		CANTIDAD EMPLEADA EN EL ANAL.		COSTO DEL CONSUMIBLE EN EL ANAL.
CONSUMIBLES	UNIDAD	DOLARES	PESOS + IVA		pesos	
CARTUCHO NH ₂ , 500 ug/ct	100 pza	220.35 ²	2242.61	1	22.43	
CARTUCHO SIL, 500 ug/ct	100 pza	220.35 ²	2242.61	1	22.43	
VIAL DE VIDRIO CAP 5 mL	288 pza	95.55 ³	972.46	3	10.13	
SUBTOTAL					54.98	
		COSTO POR UNIDAD		CANTIDAD EMPLEADA EN EL ANAL.		COSTO DEL REACTIVO EN EL ANAL.
REACTIVOS Y OTROS	UNIDAD	DOLARÉS	PESOS + IVA	(g)	pesos	
AgNO ₃ >99%	10 g	53.90 ⁴	548.57	0.005	0.27	
N ₂ CROMATOGRAFICO	6 kg	4.80 ⁵	48.82	0.100	0.81	
SUBTOTAL					1.09	
		COSTO HORA/HOMBRE		CANTIDAD EMPLEADAS		COSTO DEL PERSONAL EN EL ANAL
		PESOS		HORAS	PESOS	
		150 ⁶		2	300	
SUBTOTAL					300	
TOTAL					429.71	

Tabla 5.2. Algunos costos directos para el método de separación de familias del aceite crudo utilizando extracción HPLC. No. análisis: 1.

Tipo de Cambio: 1 Dólar = 8.9 pesos					CANTIDAD	COSTO DEL
DISOLVENTE	UNIDAD		COSTO POR UNIDAD		APROXIMADA	DISOLV
			DOLARES	PESOS + IVA	EMPLEADA	EN EL ANAL.
					(L)	pesos
HEXANO REACTIVO	4	L	52.80 ¹	537.37	0.40	53.74
HEXANO HPLC	6	mL	152.50 ¹	1552.07	0.18	46.56
DICLOROMETANO HPLC	6	mL	127.70 ¹	1299.67	0.15	32.49
					SUBTOTAL	132.79
					CANTIDAD	COSTO DEL
CONSUMIBLES			COSTO POR UNIDAD		EMPLEADA	CONSUMIBLE
			DOLARES	PESOS + IVA	EN EL ANAL.	EN EL ANAL.
						pesos
PIPETA PASTEUR 2 mL	720	pza	37.00 ²	376.57	2	1.05
FILTROS CR PTFE 0.2 Um	100	pza	135.00 ²	1373.96	1	13.74
COLUMNA NH ₂ BONDAPAK	1	pza	1350.00 ⁶	13739.63	0.01	137.40
VIAL DE VIDRIO CAP 5 mL	288	pza	95.55 ²	972.46	3	10.13
					SUBTOTAL	162.31
					CANTIDAD	COSTO DEL
REACTIVOS Y OTROS			COSTO POR UNIDAD		EMPLEADA	REACTIVO
			DOLARES	PESOS + IVA	EN EL ANAL.	EN EL ANAL.
					(g)	pesos
N ₂ CROMATOGRAFICO	6	kg	4.80 ⁵	48.82	0.100	0.81
					SUBTOTAL	0.81
					COSTO	COSTO DEL
					HORA/HOMBRE	PERSONAL
					PESOS	EN EL ANAL
					HORAS	PESOS
					EMPLEADAS	
					300 ⁶	900
						SUBTOTAL
						900
						TOTAL
						1195.92

El costo del análisis por EFS es de aproximadamente 430 pesos y el del análisis con HPLC, considerando los mismos puntos, es de aproximadamente 1200 pesos.

Conclusiones del capítulo.

El factor costo le confiere al método desarrollado una cualidad más para poder considerarse como una alternativa en la separación de familias del aceite crudo.

Referencias.

1. Catálogo de Reactivos y Productos Químicos para la investigación en Ciencias de la vida, SIGMA, 1999.
2. Villarruel, E. Comunicación personal, 2001.
3. Catálogo Cole –Parmer 2001/02, Equipar S.A. de C.V.
4. The Fisher Catalog, 1992, Fisher Scientific.
5. Labastida, C. Comunicación personal, 2001.
6. Castro, L. Comunicación personal, 2001.

Conclusiones del trabajo.

El trabajo realizado cumple con los objetivos planteados al principio del mismo.

Se logró desarrollar una metodología analítica basada en la EFS para la desasfaltación y el fraccionamiento del aceite crudo empleando la fase comercial NH_2 y la fase sil- H_2O -Ag.

Con EFS, la desasfaltación de aceites ligeros es por retención irreversible de este tipo de compuestos en la fase NH_2 . En el caso de aceites pesados ocurre un proceso conjunto de desasfaltación, por precipitación con el hexano que se emplea como disolvente de carga y por adsorción irreversible en la fase NH_2 .

La desasfaltación de aceites crudos con EFS comparada con las técnicas tradicionales de precipitación con disolventes no polares es más rápida (en el menor de los casos, en un factor de 12) y requiere del control de menos variables.

Las familias de saturados, aromáticos y polares recuperadas de los aceites crudos con el método desarrollado contienen los compuestos más representativos de cada una de ellas, incluidos los denominados biomarcadores.

Comparada con HPLC, con la técnica de EFS se recuperan mayor cantidad de compuestos ligeros.

La repetibilidad de los resultados (contaminación cruzada, porcentaje de fracciones, análisis de biomarcadores) así como la comparación de éstos con los obtenidos con la técnica de HPLC, demuestran que el método desarrollado es confiable y que la interpretación geoquímica no se altera.

Los resultados de la evaluación de las características del aceite crudo (gravedad API) en la separación, demostraron que el método desarrollado puede emplearse para la separación SARA de aceites tanto pesados como ligeros.

El costo directo del método desarrollado debido a disolventes, material, reactivos y personal es menor que el de HPLC en un factor aproximadamente de 3.

El tiempo total de análisis por muestra con EFS es menor que HPLC, siendo en el menor de los casos, en un factor de 4. Con EFS se tiene además la ventaja de poder procesar muestras de manera simultánea sin un incremento significativo en el costo, disminuyendo el tiempo de análisis por lote.

Debido a las inconsistencias en las características del sorbente entre lotes diferentes de sílice, es necesario evaluar el desempeño para cada lote de cartuchos a emplear.

Por observaciones en el desarrollo y evaluación del método, se recomienda preparar las soluciones y fases a emplear en el método el mismo día del análisis para evitar pérdida de selectividad en la separación.

Sugerencias.

1. Con la finalidad de lograr que el método desarrollado sea aplicable en cualquier laboratorio, es necesario que sea evaluado y homologado bajo criterios que cumplan con los estándares para este tipo de pruebas. Es por ello que se requiere hacer la validación formal del método con normas establecidas como son las de la EPA o Eurochem. Así mismo, esto ayudará a fortalecer los objetivos del trabajo.
2. Dentro de los análisis geoquímicos empleados para la determinación del potencial generador, almacenador y de madurez térmica de las rocas, se encuentra la caracterización de la materia orgánica soluble contenida en las mismas (bitumen) bajo prácticamente el mismo esquema empleado para la caracterización de aceites crudos. Así, resulta conveniente evaluar la posibilidad de extender el uso del método desarrollado para el fraccionamiento de este tipo de muestras.

ANEXO A

DESCRIPCIÓN DE LAS FASES COMERCIALES EVALUADAS EN EL TRABAJO.

FASE	DESCRIPCIÓN FÍSICA	CARACTERÍSTICAS DE OPERACIÓN
SÍLICE	Cartuchos Bond Elut Jr SILICE, 500 mg/cartucho, (Chrompack 1216-2037B).	La sílice es un sorbente polar empleado principalmente para adsorber analitos de disolventes no polares. El mecanismo de unión puede ser por puente de hidrógeno o interacciones dipolo-dipolo; la sílice también puede ser usada en medios acuosos como intercambiador catiónico de fuerza intermedia o como un soporte para las separaciones de partición líquido-líquido con una fase estacionaria polar.
ALÚMINA N.	Cartuchos sep-Pak, 1850 mg/cartucho, (Waters WAT051810).	El sorbente alúmina se encuentra disponible en EFS en grados ácido [A], neutro [N] y básico [B], es muy activa y su superficie es polar; la alúmina presenta interacciones específicas con los electrones π de los hidrocarburos aromáticos, haciéndola muy útil en aplicaciones como el fraccionamiento del aceite. Los grados ácidos y básicos también pueden usarse como intercambiadores de iones de baja capacidad.
NH ₂ .	Cartuchos Bond Elut Jr AMINO, 500 mg/cartucho, (Chrompack 1216-2041B).	La fase NH ₂ con base de sílice es moderadamente polar. Puede ser usada como un sorbente polar con diferente selectividad para los analitos ácidos/básicos o como intercambiador de aniones débil en medios acuosos con pHs debajo de 8. Sus aplicaciones incluyen el análisis de fenoles y pigmentos fenólicos, fraccionamiento del petróleo, sacáridos, drogas y metabolitos de drogas.
FLORISIL.	Cartuchos Bond Elut Jr FLORISIL, 500 mg/cartucho	Es una fase muy activa. Es un sorbente polar con superficie básica para adsorción de especies de polaridad baja y moderada de soluciones no acuosas, especialmente diseñada para la adsorción de pesticidas usando los métodos oficiales de la AOAC y EPA.
C ₁₈ .	Cartuchos octadecil, 200 mg/cartucho, (Baker 7020-02).	Esta fase es fuertemente hidrofóbica. Se usa para adsorber analitos incluso de hidrofobicidad baja de soluciones acuosas, las aplicaciones típicas incluyen drogas y sus metabolitos en suero, plasma u orina; trazas de compuestos orgánicos en muestras ambientales de agua, ácidos orgánicos en bebidas. Su comportamiento de elución es similar a la fase reversa de las columnas para HPLC.
CIANO	Cartuchos LC-CN, 500 mg/cartucho, (Supelco 57013).	Fase unida a una base de sílice, de baja hidrofobicidad, puede ser usada como una alternativa menos polar que la sílice en aplicaciones de operación normal o una alternativa menos hidrofóbica que C ₈ o C ₁₈ en aplicaciones de fase reversa. Sus aplicaciones más comunes son en drogas, metabolitos de drogas y pesticidas.

ANEXO B.

Valores estadísticos empleados.

Media aritmética, \bar{x} , suma de todas las mediciones, x_i , dividida por el número de mediciones, n .

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n}$$

Desviación estándar, s , medida de la variabilidad.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Desviación estándar relativa, DER , o coeficiente de variación, CV , es un error relativo.

$$CV = s / \bar{x}$$

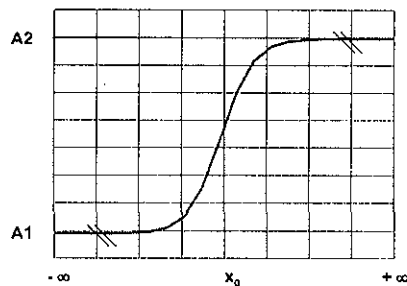
Error relativo, e_R , es una estimación del error dividida por una estimación del valor absoluto de la cantidad medida.

$$e_R = \left| \frac{\Delta X}{X} \right|$$

ANEXO C

Ecuación de Boltzman.

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2$$



Donde

x_0 es el centro de la gráfica

A_1 el valor de Y inicial cuando $x = -\infty$

A_2 el valor de Y final cuando $x = +\infty$

El valor de Y a x_0 es valor promedio entre los dos valores límite A_1 y A_2 , es decir

$$y(x_0) = (A_1 + A_2)/2$$

El valor de Y cambia drásticamente en un intervalo dx de la variable X .

ANEXO D
CONDICIONES DEL MÉTODO CROMATOGRÁFICO EMPLEADO PARA EL ANÁLISIS DEL
EFLUENTE EN LA EVALUACIÓN DE FASES COMERCIALES.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Ninguno
CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS

SISTEMA DE INYECCIÓN

MODO SPLIT
RELACIÓN DE SPLIT 1:60
CANTIDAD DE MUESTRA INYECTADA 1 μ l
TEMPERATURA DEL INYECTOR 250 °C

COLUMNA

GAS ACARREADOR H₂
FLUJO DEL GAS ACARREADOR 0.8 ml/min
DIMENSIONES DE LA COLUMNA 10 m * 0.5 mm * 1.2 μ m
FASE ESTACIONARIA RSL - 300 (50 % fenilmetil
silicón)

HORNO

MODO DE OPERACIÓN Isotérmico, 205 °C

SISTEMA DE DETECCIÓN

TIPO DE DETECTOR FID
TEMPERATURA DEL DETECTOR 250 °C
FLUJO DE H₂ 30 ml/min
FLUJO DE AIRE 400 ml/min

SISTEMA DE REGISTRO

Integrador HP-3396 SERIES II

TIEMPO TOTAL DE ANÁLISIS: 0.95 minutos

ANEXO E.
DISOLUCIONES DE ESTÁNDARES EMPLEADAS EN LA EVALUACIÓN DE FASES
COMERCIALES.

SOLUCIÓN NO.: **A**
 VOLUMEN FINAL: **100** mL
 DISOLVENTE: **Hexano anhidro, G. A.**

FAMILIA	COMPONENTE REPRESENTATIVO	mg	CONCENTRACIÓN mg/mL
SATURADOS	nC ₁₇	77.70	0.777
AROMATICOS	Naftaleno	141.68	1.417
POLARES	Fenol	205.60	2.056

SOLUCIÓN NO.: **B**
 VOLUMEN FINAL: **100** mL
 DISOLVENTE: **Hexano anhidro, G. A.**

FAMILIA	COMPONENTE REPRESENTATIVO	mg	CONCENTRACIÓN mg/mL
SATURADOS	nC ₁₇	69.93	0.699
AROMATICOS	Naftaleno	74.74	0.747
POLARES	Fenol	71.54	0.715

SOLUCIÓN NO.: **C**
 VOLUMEN FINAL: **100** mL
 DISOLVENTE: **Hexano anhidro, G. A.**

FAMILIA	COMPONENTE REPRESENTATIVO	mg	CONCENTRACIÓN mg/mL
SATURADOS	nC ₁₇	64.00	0.640
AROMATICOS	Naftaleno	51.51	0.515
POLARES	Fenol	61.37	0.614

SOLUCIÓN NO.: **D**
 VOLUMEN FINAL: **200** mL
 DISOLVENTE: **Hexano anhidro, G. A.**

FAMILIA	COMPONENTE REPRESENTATIVO	mg	CONCENTRACIÓN mg/mL
SATURADOS	nC ₁₇	137.11	0.686
AROMATICOS	Naftaleno	104.81	0.524
POLARES	Fenol	112.49	0.562

SOLUCIÓN NO.: **E**
 VOLUMEN FINAL: **100** mL
 DISOLVENTE: **CH₃OH-H₂O (93-7%)**

FAMILIA	COMPONENTE REPRESENTATIVO	mg	CONCENTRACIÓN mg/mL
SATURADOS	nC ₁₇	75.00	0.750
AROMATICOS	Naftaleno	72.23	0.722
POLARES	Fenol	72.04	0.720

SOLUCIÓN NO.: **F**
 VOLUMEN FINAL: **1** mL
 DISOLVENTE: **Hexano anhidro, G. A.**

FAMILIA	COMPONENTE REPRESENTATIVO	mg	CONCENTRACIÓN mg/mL
SATURADOS	nC ₁₇	14.41	14.410
AROMATICOS	Naftaleno	16.86	16.860
POLARES	Fenol	0.00	0.000

SOLUCIÓN NO.: **G**
 VOLUMEN FINAL: **1** mL
 DISOLVENTE: **Hexano anhidro, G. A.**


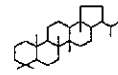
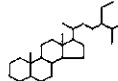
FAMILIA	COMPONENTE REPRESENTATIVO	mg	CONCENTRACIÓN mg/mL
SATURADOS	nC ₁₇	17.33	17.330
AROMATICOS	Naftaleno	14.50	14.500
POLARES	Fenol	16.00	16.000

ANEXO F
ION CARACTERÍSTICO DE COMPUESTOS SELECCIONADOS COMO REPRESENTANTES DE
LAS FAMILIAS EN EL ACEITE CRUDO PARA SU SEPARACIÓN POR SPE.



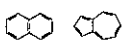


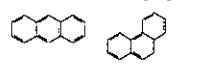
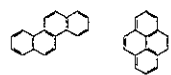

Ftalatos 149

ESTRUCTURA **COMPUESTOS** ION CARACTERISTICO PARA SU IDENTIFICACION POR CG-MS



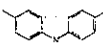
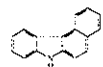
HIDROCARBUROS SATURADOS

	Hidrocarburos lineales	57
	Triterpanos (biomarcadores)	191
	Esteranos (biomarcadores)	217, 218

HIDROCARBUROS AROMATICOS

	C ₁ - Benceno	105, 106
	C ₂ - Benceno	119, 120
	Naftaleno, azuleno	128
	C ₁ - Naftaleno	142
	C ₂ - Naftaleno	156
	Antraceno, Fenantreno	178
	Criseno, pireno	228
	Benzo[<i>b,k</i>]fluoranteno, benzo[<i>e,a</i>]pireno	252

PRODUCTOS POLARES (RESINAS)

	Carbazol	167
	Metilcarbazol	181
	Dimetilcarbazol	195
	Benzocarbazol	217

ANEXO G MÉTODO DE CGC-MS

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Ninguno
CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS

SISTEMA DE INYECCIÓN

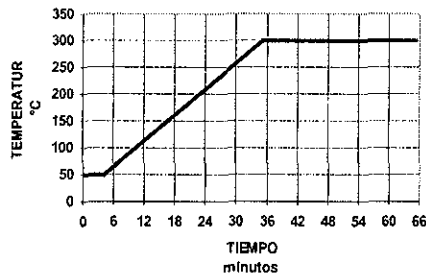
MODO SPLIT
RELACIÓN DE SPLIT 1:60
CANTIDAD DE MUESTRA 1 μ l
INYECTADA
TEMPERATURA DEL INYECTOR 250 °C

COLUMNA

GAS ACARREADOR He
FLUJO DEL GAS ACARREADOR 0.8 ml/min
DIMENSIONES DE LA COLUMNA 30 m * 0.530 mm * 0.50 μ m
FASE ESTACIONARIA HP-5

HORNO

MODO DE OPERACIÓN Programación de temperatura.
Temp. Inic.: 50°C, tiempo inicial: 4 min.
1^{er} nivel: 8°C/min, Temp. final: 300°C
Tiempo final: 30 min



SISTEMA DE DETECCIÓN

TIPO DE DETECTOR 5971 SERIES Mass Selective Detector
MODO DE ADQUISICIÓN SIM
GRUPO DE IONES 57, 78, 105, 119, 128, 142, 149, 156,
167, 178, 181, 191, 195, 217, 218, 220,
228, 252
TEMPERATURA DE LA INTERFASE 280 °C

SISTEMA DE REGISTRO

PC
TIEMPO TOTAL DE ANÁLISIS: 65.25 minutos

ANEXO H**EXTRACCIÓN DE SATURADOS Y/O AROMÁTICOS CON CH₂CL₂ DE UNA MEZCLA METANOL – AGUA (SEGÚN ARTÍCULO DE E.G.. BLINGH Y W.L. DYER).**

A partir de una solución de composición conocida en metanol ($x_{\text{CH}_3\text{OH}}$) y agua ($x_{\text{H}_2\text{O}}$) se necesita tener una composición de:

COMPONENTE	CH ₂ CL ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
PARTES	1	2	0.8
FRACCIÓN	0.26315789	0.52631579	0.21052632

1. Para ello se necesita conocer:

- Volumen inicial, V_i
- Volumen de metanol en la solución de partida, $V_{\text{CH}_3\text{OH}_i}$

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}} = V_i \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}} \dots\dots\dots(1)$$

- Volumen de agua en la solución de partida, $V_{\text{H}_2\text{O}_i}$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = V_i \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} \dots\dots \dots(2)$$

- Volume final al que se desea llegar, V_f

2. La cantidad de metanol que se debe agregar, x , está implícita en la ecuación

$$\frac{V_{\text{CH}_3\text{OH}} + x}{V_f} = 0.5263$$

De donde

$$\text{Volumen de metanol a agregar, } x = 0.5263 \cdot V_f - V_{\text{CH}_3\text{OH}} \dots\dots\dots(3)$$

3. La cantidad de agua que se debe agregar, y , está implícita en la ecuación

$$\frac{V_{\text{H}_2\text{O}} + y}{V_f} = 0.2105$$

De donde

$$\text{Volumen de agua a agregar, } y = 0.2105 \cdot V_f - V_{\text{H}_2\text{O}} \dots\dots\dots(4)$$

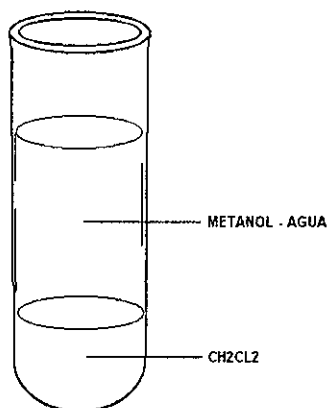
4. La cantidad de diclorometano que se debe agregar, z , está implícita en la ecuación

$$\frac{z}{V_f} = 0.263$$

De donde

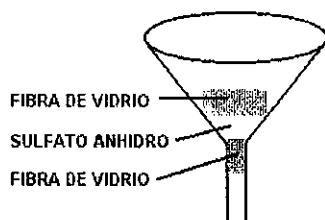
$$\text{Volumen de diclorometano a agregar, } z = 0.263 \cdot V_f \dots\dots\dots(5)$$

5. Posteriormente se agrega un volumen z de CH₂CL₂ y se agita por 30 seg.
6. Se agrega un volumen z de H₂O y se agita por 30 seg.
7. La mezcla se centrifuga por 5 min, dando las dos fases deseadas.



El CH₂Cl₂ tiene los componentes extraídos. La eficiencia en la extracción es prácticamente del 100 % para los compuestos del tipo de los saturados y aromáticos presentes en el aceite crudo.

8. Con una pipeta Pasteuer, se retira la fase superior.
9. La cantidad de agua que pudiera haber quedado se elimina haciendo pasar el CH₂Cl₂ a través de un filtro con sulfato de sodio anhidro.



NOTA: el sulfato de sodio anhidro se acondiciona por 5 horas a 350 °C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO I MÉTODO DE FIBONACCI

Existen varios métodos que se basan en la eliminación de secciones para la localización de un punto óptimo de una curva (máximo o mínimo) en un intervalo dado. De todos ellos, el método de Fibonacci y el método de la sección áurea son los que proporcionan una mayor reducción del intervalo de búsqueda con un número dado de iteraciones.

En este trabajo se empleó el método de Fibonacci para localizar la desviación con respecto a una tendencia promedio de los valores de los parámetros de estudio. A continuación se presenta el fundamento y desarrollo de este método.

Fundamento:

Considérese el problema de búsqueda en reversa, asumiendo que se han desarrollado todos excepto 2 de los n experimentos (figura i.1)

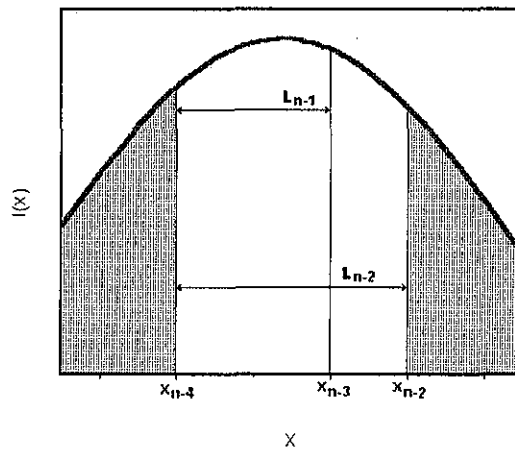
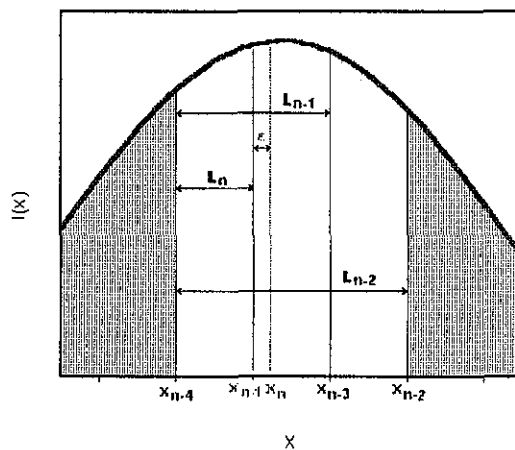


Figura i.1. Método de Fibonacci. Localización de puntos de la sección de estudio

Con solo dos experimentos restantes, es fácil ver en la figura anterior que el mejor lugar para ellos es en el centro del intervalo separados una distancia ϵ tal que pueda ser despreciada (figura i.2).



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura i.2. Método de Fibonacci. Localización de los últimos puntos de la sección de estudio

de la figura i.2 puede concluirse que:

$$L_n = \frac{1}{2} L_{n-1} \dots\dots\dots i.1$$

$$L_{n-1} = 2 * L_n \dots\dots\dots i.2$$

Donde L_{n-1} es la longitud que queda cuando solo uno de los experimentos está en el centro, es decir, cuando se han realizado $n-1$ experimentos. Si los puntos se sitúan simétricamente (figura i.2), entonces:

$$L_{n-2} = L_n + L_{n-1} \dots\dots\dots i.3$$

Sustituyendo la ecuación i.2 en la anterior

$$L_{n-2} = L_n + 2 * L_n$$

$$L_{n-2} = 3 L_n \dots\dots\dots i.4$$

Llevando este razonamiento hacia atrás se tiene:

$$L_{j-1} = L_{j+1} + L_j \quad \text{siendo } j = 2, 3, \dots, n-1 \dots\dots\dots i.5$$

(compárese la ecuación i.3 con la i.5)

empleando la ecuación i.5, podemos calcular

$$L_{n-3} = L_{n-1} + L_{n-2}$$

Sustituyendo i.2 e i.4

$$L_{n-3} = 2 * L_n + 3 * L_n$$

$$L_{n-3} = 5 * L_n \dots\dots\dots i.6$$

y sucesivamente

$$L_{n-4} = 8 * L_n$$

$$L_{n-5} = 13 * L_n$$

$$L_{n-6} = 21 * L_n$$

$$L_{n-7} = 34 * L_n$$

-
-
-

Los números de Fibonacci, F_j , se definen entonces como

$$F_j = F_{j-1} + F_{j-2}, F_0 = F_1 = 1, \quad j = 2, 3 \dots\dots\dots i.7$$

Es decir

$$F_3 = 3, F_4 = 5, F_5 = 8, F_6 = 13, F_7 = 21, F_8 = 34 \dots$$

La ecuación i.3 puede entonces ser generalizada como

$$L_{n-j} = F_{j+1} * L_n \quad j = 2, 3, \dots, n-1 \dots\dots\dots i.8$$

De la ecuación i.8, para $j=n-1$

$$\begin{aligned} L_{n-(n-1)} &= F_{n-1+1} * L_n \\ L_1 &= F_n * L_n \end{aligned}$$

Despejando L_n

$$L_n = \frac{1}{F_n} * L_1 \dots\dots\dots i.9$$

De la ecuación i.9 puede observarse entonces que después de n experimentos la reducción del intervalo, L_n , será en factor $1/F_n$.

La localización del primer punto estará dada por L_2 ($j=n-2$).

$$\begin{aligned} L_{n-(n-2)} &= F_{n-2+1} * L_n \\ L_2 &= F_{n-1} * L_n \end{aligned}$$

sustituyendo la ecuación i.9 en la anterior

$$L_2 = \frac{F_{n-1}}{F_n} * L_1 \dots\dots\dots i.10$$

El segundo punto se ubica simétricamente al primero en el intervalo de estudio, y así sucesivamente después de la eliminación de cada intervalo.

Algoritmo del método de Fibonacci para búsqueda de un mínimo.

1. Seleccionar el intervalo de búsqueda, $[a_1, b_1]$.
2. Seleccionar la longitud final del intervalo de incertidumbre, L_f , y una constante de distinción, ϵ , tal que

$$L_f > 0 \text{ y } 0 < \epsilon < L_f$$

3. Seleccionar el numero de iteraciones n tal que

$$F_n > (b_1 - a_1) / L_f$$

4. Hacer

$$\lambda_1 = a_1 + (F_{n-2}/F_n) * (b_1 - a_1)$$

$$\mu_1 = a_1 + (F_{n-1}/F_n) * (b_1 - a_1)$$

5. Comparar $I(\lambda_1)$ e $I(\mu_1)$. Hacer $k=1$.

6. Si $I(\lambda_k) > I(\mu_k)$ ir al paso 7,

de otra manera,

- Si $I(\lambda_k) < I(\mu_k)$ ir al paso 8.

7. Hacer

$$a_{k+1} = \lambda_k$$

$$b_{k+1} = b_k$$

$$\lambda_{k+1} = \mu_k$$

$$\mu_{k+1} = a_{k+1} + (F_{n-k-1}/F_{n-k})/(b_{k+1}-a_{k+1})$$

Si $k = n-2$ ir al paso 10, de otra forma evaluar $I(\mu_{k+1})$ e ir al paso 9.

8. Hacer

$$a_{k+1} = a_k$$

$$b_{k+1} = \mu_k$$

$$\lambda_{k+1} = \lambda_k$$

$$\lambda_{k+1} = a_{k+1} + (F_{n-k-2}/F_{n-k})/(b_{k+1}-a_{k+1})$$

Si $k = n-2$ ir al paso 10, de otra forma evaluar $I(\lambda_{k+1})$ e ir al paso 9.

9. Hacer $k=k+1$ e ir al paso 6.

10. Hacer

$$\lambda_n = \lambda_{n-1}$$

$$\mu_n = \lambda_{n-1} + \varepsilon$$

Si $I(\lambda_n) > I(\mu_n)$ hacer

$$a_n = \lambda_n$$

$$b_n = b_{n-1}$$

Si $I(\lambda_n) < I(\mu_n)$ hacer

$$a_n = a_{n-1}$$

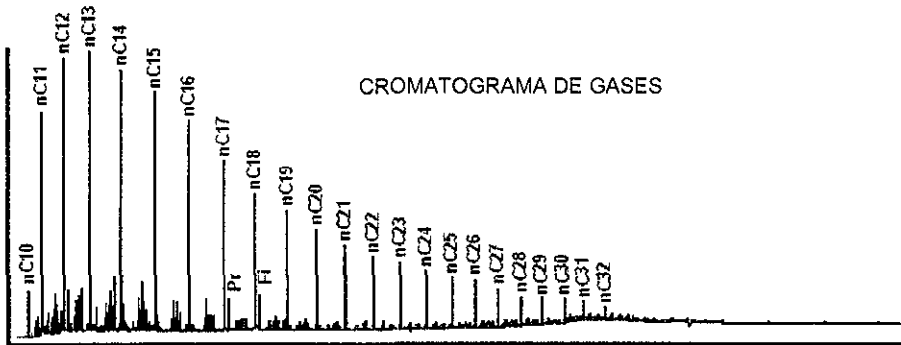
$$b_n = \lambda_n$$

11. El óptimo está en $[a_n, b_n]$

Fin.

ANEXO J

IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS Y FORMULARIO EN LOS ANÁLISIS POR CGC-FID DE LA FRACCIÓN SATURADA



IDENTIFICACION EN EL CROMATOGRAMA	ANALITO	IDENTIFICACION EN EL CROMATOGRAMA	ANALITO
nC ₁₀	n-decano	nC ₂₁	n-uneicosano
nC ₁₁	n-undecano	nC ₂₂	n-doeicosano
nC ₁₂	n-dodecano	nC ₂₃	n-trieicosano
nC ₁₃	n-tridecano	nC ₂₄	n-tetraeicosano
nC ₁₄	n-tetradecano	nC ₂₅	n-pentaeicosano
nC ₁₅	n-pentadecano	nC ₂₆	n-hexaeicosano
nC ₁₆	n-hexadecano	nC ₂₇	n-heptaeicosano
nC ₁₇	n-heptadecano	nC ₂₈	n-octaeicosano
Pr	Pristano	nC ₂₉	n-nonaeicosano
nC ₁₈	n-octadecano	nC ₃₀	n-tricontano
Fi	Fitano	nC ₃₁	n-untricontano
nC ₁₉	n-nonadecano	nC ₃₂	n-dotricontano
nC ₂₀	n-eicosano		

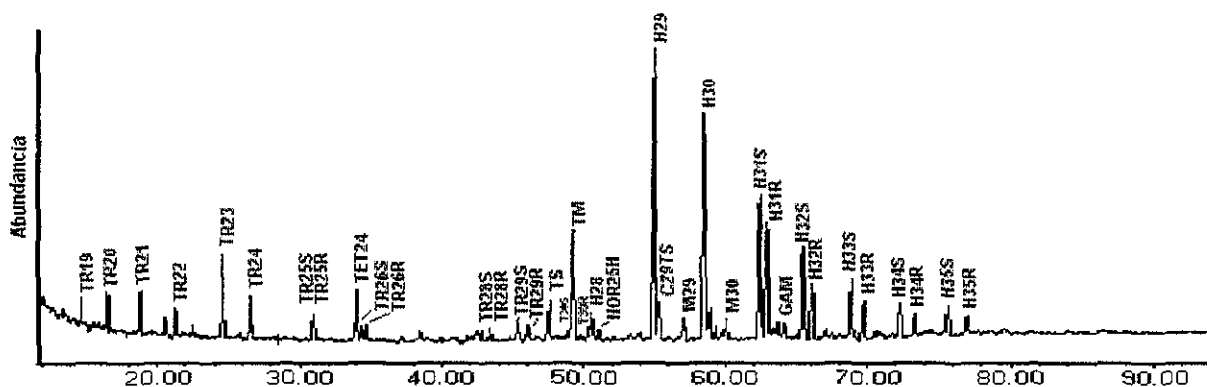
FORMULARIO

PARAMETRO	NOMENCLATURA	FORMULA
Relación Pr/Fi	Pr/Fi	Area _{Pr} / Area _{Fi}
Relación Pr/nC ₁₇	Pr/nC ₁₇	Area _{Pr} / Area _{nC17}
Relación Fi/nC ₁₈	Fi/nC ₁₈	Area _{Fi} / Area _{nC18}
Indice de Alcanos	IA	AREA _{nC17} / (AREA _{nC17} + AREA _{nC27})
Preferencia de C ₂₂	PC22	2 * AREA _{nC22} / (AREA _{nC21} + AREA _{nC23})
Indice de Preferencia de Carbono	IPC	$\frac{\sum (\text{AREA}_{nC_{19}} - \text{AREA}_{nC_{31}})}{\text{impar}}$ $\frac{\sum (\text{AREA}_{nC_{18}} - \text{AREA}_{nC_{32}})}{\text{par}}$

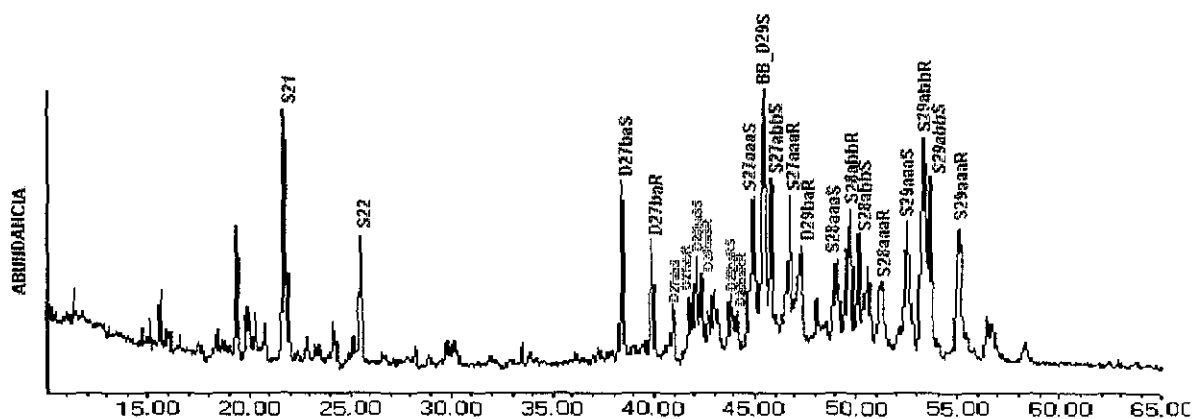
TODOS LOS RESULTADOS SON ADIMENSIONALES.

ANEXO K IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS Y FORMULARIO EN LOS ANÁLISIS POR CGC-MS DE LA FRACCIÓN SATURADA

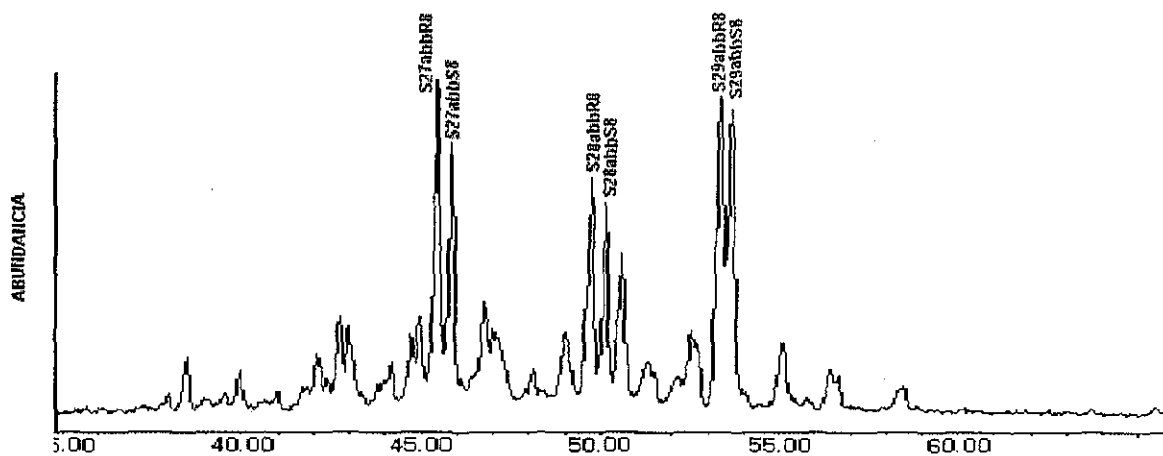
TERPANOS, m/z 191



ESTERANOS, m/z 217



m/z 218



ANEXO K. Continuación...

ION	IDENT. EN EL CROM.	ANALITO
191	TR19	Terpano tricíclico C19
191	TR20	Terpano tricíclico C20
191	TR21	Terpano tricíclico C21
191	TR22	Terpano tricíclico C22
191	TR23	Terpano tricíclico C23
191	TR24	Terpano tricíclico C24
191	TR25S	Terpano tricíclico C25 (S)
191	TR25R	Terpano tricíclico C25 (R)
191	TET24	Terpano tetracíclico C24
191	TR26S	Terpano tricíclico C26 (S)
191	TR26R	Terpano tricíclico C26 (R)
191	TR28S	Terpano tricíclico C28 (S)
191	TR28R	Terpano tricíclico C28 (R)
191	TR29S	Terpano tricíclico C29 (S)
191	TR29R	Terpano tricíclico C29 (R)
191	TS	18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano
191	TR30S	Terpano tricíclico C30 (S)
191	TM	17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano
191	TR30R	Terpano tricíclico C30 (R)
191	H28	C ₂₆ 29,30 bisnorhopano
191	NOR25H	17 α (h)21 β (H)-25-norhopano
191	H29	C ₂₉ 17 α (H), 21 β (H) norhopano
191	C29Ts	18 α (H)-30-norneohopano (C29 Ts)
191	M29	17 β (H)21 α (H)-30-norhopano (normoretano)
191	H30	C ₃₀ 17 α (H), 21 β (H) hopano
191	M30	C ₃₀ 17 β (H), 21 α (H) hopano (moretano)
191	H31S	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H) homohopano 22S
191	H31R	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H) homohopano 22R
191	GAM	Gamacerano
191	H32S	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H) bishomohopano 22S
191	H32R	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H) bishomohopano 22R
191	H33S	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H) trishomohopano 22S
191	H33R	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H) trishomohopano 22R
191	H34S	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H) tetrakishomohopano 22S
191	H34R	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H) tetrakishomohopano 22R
191	H35S	C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H) pentakishomohopano 22S
191	H35R	C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H) pentakishomohopano 22R
217	S21	C21 esterano
217	S22	C22 esterano
217	D27baS	C ₂₇ 13 β (H), 17 α (H)20S-colestano (diasterano)
217	D27baR	C ₂₇ 13 β (H), 17 α (H)20R-colestano (diasterano)
217	D27abS	C ₂₇ 13 α (H), 17 β (H)20S-colestano (diasterano)
217	D27abR	C ₂₇ 13 α (H), 17 β (H)20R-colestano (diasterano)
217	D28baSS	24S-metil-13 β (H)17 α (H)20S-colestano (diasterano)
217	D28baSR	24R-metil-13 β (H)17 α (H)20S-colestano (diasterano)
217	D28baRS	24S-metil-13 β (H)17 α (H)20R-colestano (diasterano)
217	D28baRR	24R-metil-13 β (H)17 α (H)20R-colestano (diasterano)
217	S27aaaS	C ₂₇ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)20S-colestano
217	BB_D29S	C ₂₇ α β 20R + C ₂₉ β α Dia20S

ANEXO K. Continuación...

ION	IDENT. EN EL CROM.	ANALITO
217	S27abbS	C ₂₇ 5 α (H),14 β (H) ,17 β (H), 20S (C27 colestano)
217	S27aaaR	C ₂₇ 5 α (H),14 α (H) ,17 α (H), 20R (C27 colestano)
217	S28aaaS	C ₂₈ 5 α (H),14 α (H) ,17 α (H), 20S (C28 metilcolestano)
217	S28abbR	C ₂₈ 5 α (H),14 β (H) ,17 β (H), 20R (C28 metilcolestano)
217	S28abbS	C ₂₈ 5 α (H),14 β (H) ,17 β (H), 20S (C28 metilcolestano)
217	S28aaaR	C ₂₈ 5 α (H),14 α (H) ,17 α (H), 20R (C28 metilcolestano)
217	S29aaaS	C ₂₉ 5 α (H),14 α (H) ,17 α (H), 20S (C28 etilcolestano)
217	S29abbR	C ₂₉ 5 α (H),14 β (H) ,17 β (H), 20R (C28 etilcolestano)
217	S29abbS	C ₂₉ 5 α (H),14 β (H) ,17 β (H), 20S (C28 etilcolestano)
217	S29aaaR	C ₂₉ 5 α (H),14 α (H) ,17 α (H), 20R (C28 etilcolestano)
218	S27abbR8	5 α (H)14 β (H)17 β (H)20R-colestano
218	S27abbS8	5 α (H)14 β (H)17 β (H)20S-colestano
218	S28abbR8	24-metil-5 α (H)14 β (H)17 β (H)20R-colestano
218	S28abbS8	24-metil-5 α (H)14 β (H)17 β (H)20S-colestano
218	S29abbR8	24-etil-5 α (H)14 β (H)17 β (H)20R-colestano
218	S29abbS8	24-etil-5 α (H)14 β (H)17 β (H)20S-colestano

Referencias.

1. *Solid Phase Extraction Applications – Guide and Bibliography*, 6ta ed., Waters, E.U.A., 1995.
2. J.C. Miller, J.N. Miller, *Estadística para Química Analítica*, 2da ed., Addison-Wesley Iberoamericana, México 1993.
3. Microcal Origin, Origin Professional 5.0, User's Manual.
4. *The Biomarker Catalogue 2000*, CHIRON, Reference Standards.
5. Wang, Z.; Fingas, M.; *J. Chromatogr. A*. **1997**, *774*, 51-78.
6. BLingh, E.G.; Dyer, W.L.; *Can. J. Biochem. and Physiol.*, **1959**, *37*, 911-917
7. G.V. Reklanttis, A. Ravindran, K.M. Raysdell, *Enginnering Optimization Methods and Applications*, Wiley-Interscience, USA 1983.
8. Juarez, J., *Apuntes de la materia Métodos de optimizazción*, carrera de Ingeniería Química, ITP, 1996.

Lista de Tablas

Capítulo 2. Evaluación de diferentes fases comerciales y comerciales modificadas para EFS en el fraccionamiento del petróleo.

- | | |
|--|----|
| 2.1 Compuestos representativos de las familias del aceite crudo empleados para evaluar las fases comerciales para EFS. | 18 |
| 2.2 Método propuesto para la separación de los tres compuestos representativos de las familias del aceite crudo empleando las fases NH ₂ y C18. | 35 |
| 2.3 Metodologías con fases comerciales para la separación de familias de compuestos del aceite crudo con base en estándares y optimizada con una muestra de aceite crudo ligero. | 45 |
| 2.4 Método propuesto para la separación de familias del aceite crudo empleando la fase comercial NH ₂ y la fase sil-H ₂ O-Ag modificada en el laboratorio. | 52 |

Capítulo 3. Separación de familias de compuestos del aceite crudo utilizando la fase comercial NH₂ y la fase sil-H₂O-Ag modificada en el laboratorio. Evaluación del método de separación

- | | |
|--|----|
| 3.1 Características del aceite pesado A. La caracterización geoquímica fue hecha por el laboratorio de Gequímica del IMP de acuerdo al protocolo analítico de la figura 1.2. | 58 |
| 3.2 Características del aceite ligero B. La caracterización geoquímica fue hecha por el laboratorio de Gequímica del IMP de acuerdo al protocolo analítico de la figura 1.2. | 59 |
| 3.3 Características del aceite muy ligero C. La caracterización geoquímica fue hecha por el laboratorio de Gequímica del IMP de acuerdo al protocolo analítico de la figura 1.2. | 60 |
| 3.4 Formación y características de la fase sil-H ₂ O-Ag. | 69 |
| 3.5 Características de desasfaltación de aceites crudos por EFS con la fase NH ₂ . | 75 |

3.6	Relación entre el volumen de fase móvil necesario para la formación de la fase sil-H ₂ O-Ag y capacidad de carga del sistema de separación para dos lotes de cartuchos de sílice.	78
3.7	Precisión en la contaminación de la fracción aromática (m/z 105, 119) con la saturada (m/z 57), tres tipos de aceite. n=5/aceite.	80
3.8	Precisión en el porcentaje de fracciones. Tres tipos de aceite. n=5/aceite.	82
3.9	Precisión en los parámetros geoquímicos obtenidos del análisis por CGC-FID de la fracción saturada, tres tipos de aceite. n=5/aceite.	87
3.10	Precisión en los parámetros geoquímicos obtenidos del análisis por CGC-MS de la fracción saturada, tres tipos de aceite. n=5/aceite.	91

Capítulo 4. Efecto del sistema de separación en los estudios geoquímicos. Comparación con los resultados obtenidos de técnicas convencionales (HPLC).

4.1	Método de HPLC empleado en el Laboratorio de Geoquímica del IMP en la separación SARA de aceites.	94
4.2	Contaminación de la fracción aromática (m/z 105, 119) con la saturada (m/z 57) en la fracción recuperada con EFS y HPLC.	97
4.3	Porcentaje de Fracciones. Resultados obtenidos con EFS y HPLC.	99
4.4	Parámetros geoquímicos calculados del análisis por CGC-FID de la fracción saturada obtenida por EFS y HPLC, comparación de resultados.	102
4.5	Parámetros geoquímicos calculados del análisis por CGC-MS de la fracción saturada obtenida por EFS y HPLC, comparación de resultados.	105
4.6	Consideraciones prácticas para el método de HPLC y el método desarrollado empleando EFS.	108

Capítulo 5. Estudio de costos.

- | | |
|--|-----|
| 5.1 Algunos costos directos para el método de separación de familias del aceite crudo utilizando extracción en fase sólida. Un análisis. | 112 |
| 5.2 Algunos costos directos para el método de separación de familias del aceite crudo utilizando HPLC. Un análisis. | 113 |

Lista de figuras**Capítulo 1. Generalidades.**

- 1.1 Fuentes de hidrocarburos en situaciones geológicas con respecto a la evolución de la materia orgánica. 9
- 1.2 Protocolo analítico para la caracterización de aceites crudos. 13

Capítulo 2. Evaluación de diferentes fases comerciales y comerciales modificadas para EFS en el fraccionamiento del petróleo.

- 2.1 Curva de elución. C_0 = concentración de la muestra de carga, V_f =volumen de fuga, V_r =volumen de retención, V_m =volumen de fin de fijación. 20
- 2.2 Montaje diseñado y construido en el laboratorio para el análisis del effluente de los cartuchos para EFS. 21
- 2.3 Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase alúmina N en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. 25
- 2.4 Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase NH_2 en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. $n=3$. 27
- 2.5 Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase sílice en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. $n=3$. 28
- 2.6 Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase florisil en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. $n=3$. 30
- 2.7 Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase C18, fase normal, en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. $n=1$. 31
- 2.8 Curvas de fuga obtenidas con cartuchos de fase C18, fase reversa, en la separación de compuestos representativos de las familias del aceite crudo. $n=3$. 33

2.9	Curvas de elución obtenidas con el cartucho de fase C18	36
2.10	Curvas de elución obtenidas con la metodología propuesta (ver tabla 2.2). Las figuras muestran que se logra la separación de los tres compuestos representativos.	39
2.11	Fase NH ₂ , elución con hexano de la fracción F1 (saturados + aromáticos). Estándares y muestra de aceite ligero B.	40
2.12	Análisis por CGC-MS de la fracción F2 (polares) de la muestra de aceite crudo ligero B recuperada de la fase NH ₂ con CH ₂ Cl ₂ en backflush. Los iones 167, 181, 195 y 217 son característicos de los carbazoles, compuestos que comunmente se clasifican en la fracción polar de los aceites.	42
2.13	Fase C18, elución con CH ₃ OH-H ₂ O-C ₆ H ₆ , 8:2:1 de la fracción F3 (aromáticos) y representación de la secuencia de elución. Muestra de aceite ligero B.	43
2.14	Análisis por CGC-MS de la fracción F4 (saturados) de la muestra de aceite crudo ligero B recuperada de la fase C18 con C ₆ H ₁₄ . Los iones 105, 106, 119 y 120 indican la presencia de compuestos monoaromáticos ramificados.	44
2.15	Análisis por CGC-MS de la fracción F4 (saturados) de la muestra de aceite crudo ligero B recuperada de la fase C18 con C ₆ H ₁₄ . Comparación de los perfiles de m/z 191 y m/z 217 que se obtienen de la fracción de saturados recuperada con HPLC.	45
2.16	Fase CN-Ag, elución de compuestos saturados y aromáticos con C ₆ H ₁₄ . Elución de la muestra de aceite ligero B y representación de la secuencia de elución.	49
2.17	Fase sil-H ₂ O-Ag, elución de compuestos saturados y aromáticos con C ₆ H ₁₄ y CH ₂ Cl ₂ . Elución de la muestra de aceite ligero B y representación de la secuencia de elución.	51

Capítulo 3. Separación de familias de compuestos del aceite crudo utilizando la fase comercial NH_2 y la fase sil- H_2O -Ag modificada en el laboratorio. Evaluación del método de separación

- 3.1 Figura 3.1 Fase sil- H_2O -Ag, elución de compuestos saturados y aromáticos con C_6H_{14} y CH_2Cl_2 , muestra de aceite ligero B y representación de la secuencia de elución. La fase se preparó con 10 mL de una disolución 1.4×10^{-2} M de AgNO_3 en CH_3COCH_3 con 4 % de H_2O . 64
- 3.2 Representación de las curvas de fuga y fuga de AgNO_3 de la fase sil- H_2O determinadas por turbidez en cartuchos de lotes diferentes de fase sílice. 66
- 3.3 Fase sílice- H_2O -Ag, dos lotes diferentes de sílice. Elución de la fracción de saturados y aromáticos con hexano: muestra de aceite crudo ligero B y representación de la secuencia de elución. 67
- 3.4 Determinación de la capacidad de carga del sistema de separación en familias del aceite crudo por EFS por el método de Fibonacci, tres tipos de aceite. Los cartuchos de fase sílice empleados fueron del lote No. 2 (figuras 3.2 y 3.3). 77
- 3.5 Reproducibilidad del perfil cromatográfico (CGC-FID) de la fracción saturada obtenida con EFS, tres tipos de aceite. $n=5/\text{aceite}$. 84
- 3.6 Reproducibilidad del perfil de iones característicos de los terpanos (m/z 191) y esteranos (m/z 217) en la fracción saturada obtenida con EFS, análisis CGC-MS. Tres tipos de aceite. $n=5/\text{aceite}$. 88

Capítulo 4. Efecto del sistema de separación en los estudios geoquímicos. Comparación con los resultados obtenidos de técnicas convencionales (HPLC).

- 4.1 Análisis por CGC-MS de la fracción saturada recuperada por EFS y HPLC. Contaminación de la fracción saturada con la aromática. Tres tipos de aceite. 96

- 4.2 Análisis por CGC-FID de la fracción saturada recuperada por EFS y HPLC. Comparación entre los perfiles obtenidos por ambas técnicas. Tres tipos de aceite. 101
- 4.3 Iones característicos de los terpanos (m/z 191) y esteranos (m/z 217) en la fracción saturada obtenida con EFS y HPLC, análisis por CGC-MS. Tres tipos de aceite. 104