

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE FONDOS DE VACÍO Y
CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS A PARTIR DE ESPECTROMETRÍA DE
MASAS (MALDI-TOF), ESPECTROSCOPÍA VIBRACIONAL (FT-IR y RAMAN) Y
QUIMIOMETRÍA**

MILTON JAVIER BETANCOURT PAMPLONA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

ESCUELA DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

BUCARAMANGA

2019

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE FONDOS DE VACÍO Y
CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS A PARTIR DE ESPECTROMETRÍA DE
MASAS (MALDI-TOF), ESPECTROSCOPÍA VIBRACIONAL (FT-IR y RAMAN) Y
QUIMIOMETRÍA**

MILTON JAVIER BETANCOURT PAMPLONA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de

Magister en Química

Director:

ENRIQUE MEJÍA OSPINO

Doctor en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

ESCUELA DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN QUÍMICA

BUCARAMANGA

2019

AGRADECIMIENTOS

A Dios que me da la fuerza para enfrentar los retos y para continuar por el sendero de la vida.

A mi director Dr. Enrique Mejía, por su confianza y por sus valiosas observaciones durante la realización del proyecto.

A mis evaluadores por sus sugerencias y por el tiempo dedicado a la revisión y evaluación de mi trabajo de investigación.

A las instituciones que respaldaron este proyecto. A Colciencias por la financiación (Convocatoria 6582014 para Proyectos de Investigación en Ciencias Básicas), al Instituto Colombiano de Petróleo (ICP) por suministrar las muestras y datos de caracterización de crudos pesados y fondos de vacío utilizados en este estudio y a la Universidad Industrial de Santander por permitir acceso a sus espacios y equipos para desarrollar el proyecto.

A mis compañeros de laboratorio y amigos por su invaluable apoyo y colaboración.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. MARCO CONCEPTUAL	16
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16
1.2. CRUDOS DE PETRÓLEO	18
1.2.1. Crudos pesados.....	18
1.2.2. Fundamentos del proceso de refinación	20
1.2.3. Fondo de vacío	24
1.3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS.....	25
1.3.1. Espectrometría de masas por Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz (MALDI)	25
1.3.2. Espectroscopia infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).....	30
1.3.3. Espectroscopia Raman.....	31
1.4. QUIMIOMETRÍA	33
1.4.1. Análisis de componentes principales (PCA).....	34
1.4.2. Mínimos cuadrados parciales (PLS)	35
2. OBJETIVOS	37
2.1. OBJETIVO GENERAL	37
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	37
3. EXPERIMENTAL	38
3.1. MUESTRAS.....	38
3.2. VALORES DE REFERENCIA DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE CRUDOS PESADOS Y FONDOS DE VACÍO	38

3.3.	ADQUISICIÓN DE ESPECTROS	39
3.3.1.	Espectros de masas MALDI-TOF	39
3.3.2.	Espectros FTIR-ATR	39
3.3.3.	Espectros Raman	40
3.4.	ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO DE DATOS	40
3.4.1.	Pretratamiento de datos.....	40
3.4.2.	Modelos de análisis de componentes principales (PCA).....	41
3.4.3.	Modelos de mínimos cuadrados parciales (PLS)	41
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1.	MODELOS QUIMIOMÉTRICOS CON BASE EN LOS ESPECTROS DE MASAS MALDI-TOF DE CRUDOS PESADOS Y FONDOS DE VACÍO	43
4.1.1.	Análisis de espectros de masas MALDI-TOF.....	43
4.1.2.	Análisis de componentes principales (PCA) de los espectros de masas MALDI-TOF	44
4.1.3.	Mínimos cuadrados parciales (PLS) a partir de espectros de masas MALDI-TOF	46
4.2.	MODELOS QUIMIOMÉTRICOS CON BASE EN LOS ESPECTROS FTIR-ATR DE CRUDOS PESADOS Y FONDOS DE VACÍO.....	53
4.2.1.	Análisis de los espectros de FTIR-ATR	53
4.2.2.	Análisis de componentes principales (PCA) de los espectros FTIR-ATR.....	56
4.2.3.	Mínimos cuadrados parciales (PLS) a partir de espectros FTIR-ATR	57
4.3.	MODELOS QUIMIOMÉTRICOS CON BASE EN LOS ESPECTROS RAMAN DE CRUDOS PESADOS Y FONDOS DE VACÍO	64
4.3.1.	Análisis de espectros Raman.....	64
4.3.2.	Análisis de componentes principales (PCA) de los espectros Raman.....	65

4.3.3.	Mínimos cuadrados parciales (PLS) a partir de espectros Raman	67
5.	CONCLUSIONES	74
6.	RECOMENDACIONES	75
	REFERENCIAS	76
	BIBLIOGRAFÍA	82
	ANEXOS	89

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Unidad de destilación atmosférica (Adaptado de Lluch, 2008). ²⁸	22
Figura 2. Sistema Topping (Adaptado de Lluch, 2008). ²⁸	22
Figura 3. Unidad de destilación a vacío (Adaptado de Lluch, 2008). ²⁸	24
Figura 4. Diagrama básico de un espectrómetro de masas. Fuente de iones, región del analizador y detector se mantienen bajo vacío para mejorar el paso de la corriente iones (Adaptado de Hocart, 2010). ³⁶	26
Figura 5. Diagrama del principio MALDI (Adaptado de Hoffmann, 2007). ³⁵	27
Figura 6. Principio de un instrumento LTOF (TOF en modo lineal) ajustado para analizar iones positivos producidos mediante MALDI. Después de su formación durante un pulso láser, los iones se someten a un campo eléctrico. Los iones son acelerados continuamente y conducidos la región libre de campo. Ellos viajan a través de esta región con una velocidad que depende de su relación m/z. Los iones se dispersan con el tiempo (Adaptado de Hoffmann, 2007). ³⁵	29
Figura 7. Descripción esquemática de un instrumento TOF equipado con un reflectrón. ● = iones de una masa dada con la energía cinética correcta; ○ = iones de la misma masa pero con energía cinética mucho menor. El último alcanza el reflectrón después, pero regresa con la misma energía cinética. Con voltajes, longitudes de paso y campos correctamente elegidos, ambos iones alcanzan el detector simultáneamente (Adaptado de Hoffmann, 2007). ³⁵	29
Figura 8. Esquema típico de una celda de reflectancia total atenuada. (Adaptado de Stuart, 2004). ³⁷	30
Figura 9. Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman (Adaptado de Smith, 2005). ³⁹	31
Figura 10. Espectros de masas MALDI-TOF de un crudo pesado (espectro rojo) y de un fondo de vacío (espectro azul).	43
Figura 11. Clasificación de muestras usando los <i>scores</i> de los dos primeros componentes principales obtenidos mediante PCA de los espectros MALDI-TOF.	

Las muestras 1-26 son crudos pesados (●) y las muestras 27-73 son fondos de vacío (●).	45
Figura 12. Selección de muestras de calibración y validación a partir de la gráfica de scores PCA de los espectros de masas MALDI-TOF utilizando el algoritmo de Kennard y Stone.	47
Figura 13. Selección de variables latentes (LVs) para los modelos de calibración PLS para gravedad API usando espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío.	48
Figura 14. Gráfica de calibración obtenida por el modelo PLS para gravedad API con 6 variables latentes. Modelos construidos usando los espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío.	49
Figura 15. Coeficientes de regresión del modelo PLS para gravedad API construido a partir de los espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío.	51
Figura 16. Coeficientes de regresión del modelo PLS para residuo de carbón construido a partir de los espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío.	52
Figura 17. Espectros FTIR-ATR de un crudo pesado (espectro rojo) y un fondo de vacío (espectro azul).	54
Figura 18. Clasificación de muestras usando los scores de los dos primeros componentes principales obtenidos mediante PCA de los espectros FTIR-ATR. Muestras 1-26 son crudos pesados (●) y muestras 27-73 son fondos de vacío (●).	56
Figura 19. Selección de muestras de calibración y validación a partir de la gráfica de scores PCA de los espectros FTIR-ATR utilizando el algoritmo de Kennard y Stone.	58
Figura 20. Selección de variables latentes (LVs) para los modelos de calibración PLS para gravedad API usando los espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío.	59

Figura 21. Gráfica de calibración obtenida por el modelo PLS para gravedad API con 6 variables latentes. Modelo construido con base en los espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío.	60
Figura 22. Coeficientes de regresión del modelo PLS para gravedad API construido a partir de los espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío.	62
Figura 23. Coeficientes de regresión del modelo PLS para residuo de carbón construido a partir de los espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío.	63
Figura 24. Espectros Raman de un crudo pesado (línea roja) y de un fondo de vacío (línea azul).	64
Figura 25. Clasificación de muestras usando los scores de los dos primeros componentes principales obtenidos mediante PCA de los espectros Raman. Muestras 1-26 son crudos pesados (●) y muestras 27-73 son fondos de vacío (●).	66
Figura 26. Distribución de muestras de calibración y validación en la gráfica de escores PCA de los datos espectrales Raman de 26 muestras de crudos pesados y 47 muestras de fondos de vacío.	67
Figura 27. Selección de variables latentes (LVs) para los modelos de calibración PLS para gravedad API usando espectros Raman de crudos pesados y fondos de vacío.	68
Figura 28. Gráfica de calibración obtenida por el modelo PLS para gravedad API con 9 variables latentes. Modelos construidos con base en los espectros Raman de crudos pesados y fondos de vacío.	69
Figura 29. Coeficientes de regresión del modelo PLS para gravedad API construido a partir de los espectros de Raman de crudos pesados y fondos de vacío.	71
Figura 30. Coeficientes de regresión del modelo PLS para residuo de carbón construido a partir de los espectros Raman de crudos pesados y fondos de vacío.	71

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Clasificación de crudos de la Agencia Nacional de Petróleos de Brasil (ANP, 2000). ²⁶	20
Tabla 2. Rangos de valores de las propiedades fisicoquímicas estudiadas para crudos pesados y fondos de vacío.....	38
Tabla 3. Varianza total representada por los componentes principales para las intensidades de los espectros de masas MALDI-TOF de 73 muestras (26 crudos pesados y 47 fondos de vacío).	44
Tabla 4. Resultados de calibración y validación PLS para gravedad API y residuo de carbón de crudos pesados y fondos de vacío basados en espectrometría de masas MALDI-TOF.....	50
Tabla 5. Asignación de señales FTIR-ATR para crudos pesados y fondos de vacío.	55
Tabla 6. Varianza total representada por los componentes principales para las intensidades de los espectros FTIR-ATR de 73 muestras (26 crudos pesados y 47 fondos de vacío).	57
Tabla 7. Resultados de calibración y validación PLS para gravedad API y Residuo de Carbón de crudos pesados y fondos de vacío basados en espectroscopia FTIR-ATR.	61
Tabla 8. Asignación de señales Raman para crudos pesados y fondos de vacío. ^[46]	65
Tabla 9. Varianza total representada por los componentes principales para las intensidades de los espectros Raman de 73 muestras (26 crudos pesados y 47 fondos de vacío).	66
Tabla 10. Resultados de calibración y validación PLS para gravedad API y residuo de carbón de crudos pesados y fondos de vacío basados en espectroscopia Raman.	70

Tabla 11. Número de variables latentes de los modelos PLS para predecir gravedad API y Residuo de Carbón a partir de espectros de masas MALDI-TOF, FTIR-ATR y Raman.....72

Tabla 12. Valores de %RMSEP de los modelos PLS para predecir gravedad API y Residuo de Carbón a partir de espectros de masas MALDI-TOF, FTIR-ATR y Raman.....72

LISTA DE ANEXOS

Pág.

Anexo A. Valores de referencia para gravedad API y residuo de carbón de crudos pesados.....	89
Anexo B. Valores de referencia para gravedad API y residuo de carbón de fondos de vacío.....	90
Anexo C. Selección del número de variables latentes y modelos PLS de calibración y validación contruidos a partir de espectros de masas MALDI-TOF.	92
Anexo D. Selección del número de variables latentes y modelos PLS de calibración y validación contruidos a partir de espectros FTIR-ATR.....	94
Anexo E. Selección del número de variables latentes y modelos PLS de calibración y validación contruidos a partir de espectros Raman.	96

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ANP	Agencia nacional de petróleos de Brasil
API	Instituto Americano de Petróleo
ASTM	Sociedad Americana de Ensayos y Materiales
ATR	Reflectancia total atenuada
cm	Centímetro
CV	Validación Cruzada
Da	Unidad de masa atómica (Dalton)
FCC	Craqueo catalítico fluido
FTIR-ATR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada
iPLS	Mínimos cuadrados parciales por intervalos
IR	Infrarrojo
KeV	Kiloelectronvoltio
LOO	Leave-one-out
LTOF	Analizador de masas por tiempo de vuelo en modo lineal
LV	Variable Latente
MALDI	Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz
MALDI-TOF	Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz con analizador de tiempo de vuelo
Nd: YAG	Neodimio: Itrio-Aluminio-Granate
p/p	Peso a peso
PC	Componente principal
PCA	Análisis de Componentes Principales
PLS	Mínimos Cuadrados Parciales
R ²	Coeficiente de correlación
RC	Residuo de Carbón
RMN	Resonancia magnética nuclear

RMSEC	Raíz cuadrada del error medio de calibración
RMSEP	Raíz cuadrada del error medio de validación
s	Segundo
TOF	Tiempo de vuelo
ua	Unidades arbitrarias
UCR	Unidad de ruptura catalítica
UV/VIS	Ultravioleta-visible

RESUMEN

TITULO: PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS DE FONDOS DE VACÍO Y CRUDOS PESADOS COLOMBIANOS A PARTIR DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MALDI-TOF), ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (FT-IR y RAMAN) Y QUIMIOMETRÍA*

AUTOR: MILTON JAVIER BETANCOURT PAMPLONA**

PALABRAS CLAVES: Crudos pesados, Fondos de vacío, Propiedades fisicoquímicas, Espectroscopia FTIR-ATR, Espectroscopia Raman, Espectrometría de masas MALDI-TOF, PLS.

DESCRIPCIÓN:

En los últimos años ha habido un aumento en la cantidad de crudos pesados y fondos de vacío a procesar en las refinerías alrededor del mundo. Estos dos tipos de cargas son muy difíciles de manipular y caracterizar debido a su alta viscosidad y alta complejidad composicional. Su caracterización es esencial para diseñar procesos de refinación que permitan maximizar sus rendimientos y obtener productos de calidad. Generalmente, esta caracterización se realiza mediante métodos analíticos estándar. Estos métodos frecuentemente consumen tiempo, son elaborados, costosos y requieren de una gran cantidad de muestra y disolventes. En este trabajo se propuso como objetivo principal desarrollar metodologías sencillas, rápidas y confiables que eviten el uso de disolventes y grandes cantidades de muestra, para determinar diferentes propiedades fisicoquímicas de crudos pesados y fondos de vacío colombianos. Las metodologías consistieron en combinar espectroscopia infrarroja de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia Raman y espectrometría de masas MALDI-TOF con el método quimiométrico de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). Se desarrollaron modelos PLS de calibración y validación para predecir gravedad API y residuo de carbón (RC) de fondos de vacío y crudos pesados colombianos. La eficiencia de los modelos se evaluó mediante la estadística de las raíces cuadradas de los errores medios de calibración (RMSEC) y predicción (RMSEP) y del coeficiente de correlación (R^2). Las altas correlaciones encontradas entre los valores de referencia y los valores predichos mediante FTIR-ATR, Raman y masas MALDI-TOF demuestran la credibilidad de los métodos propuestos. Además, los resultados revelaron que se pueden incluir en un mismo modelo las dos cargas investigadas cuando se usa el método de calibración multivariable PLS.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de química, Universidad Industrial de Santander. Director: Enrique Mejía Ospino.

ABSTRACT

TITLE:

PREDICTION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COLOMBIAN HEAVY CRUDE OIL AND VACUUM RESIDUES FROM MASS SPECTROMETRY (MALDI-TOF), VIBRATIONAL SPECTROSCOPY (FT-IR AND RAMAN) AND CHEMOMETRICS*

AUTHOR:

MILTON JAVIER BETANCOURT PAMPLONA**

KEYWORDS:

Heavy crude oil, Vacuum residue, Physicochemical properties, FTIR-ATR, Raman, MALDI-TOF, PLS

DESCRIPTION:

In recent years there has been an increase in the amount of heavy crudes and vacuum residues to process in refineries around the world. These two types of feedstocks are very difficult to manipulate and characterize due to their high viscosity and high compositional complexity. Its characterization is essential to design refining schemes that maximize their yields and obtain quality products. Generally, their characterization is performed by standard analytical methods. These methods are often time-consuming, elaborate and costly and require a large amount of sample and solvents. The main objective of this work was to develop alternatives methodologies to determine, in a simple, fast and reliable manner, different physicochemical properties of Colombian heavy crudes and vacuum residues. These methodologies consisted in combining attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR), Raman spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry with the chemometric method partial least squares regression (PLS). PLS chemometric models for calibration and validation were developed to predict API gravity and carbon residue (CR) from vacuum residues and heavy crude from Colombia. The efficiency of the models was evaluated by means of Root Mean Square Error of Calibration (RMSEC) and Prediction (RMSEP) and correlation coefficient (R^2). The high correlations found between reference values and those predicted by FTIR-ATR, Raman and MALDI-TOF mass spectrometry demonstrates the credibility of the proposed method. In addition, the results revealed that the two feedstocks investigated when using the PLS multivariable calibration method can be included in the same model.

* Work degree

** Faculty of Science, School of Chemistry, Universidad Industrial de Santander. Director: Enrique Mejía Ospino.

INTRODUCCIÓN

Los crudos pesados y fondos de vacío son mezclas complejas compuestas de miles de moléculas orgánicas. Contienen principalmente átomos de carbono e hidrógeno, en menor proporción compuestos con heteroátomos (S, N y O) y trazas de metales pesados como Ni y V.^[1] Por otra parte son recursos abundantes y su aprovechamiento completo es un reto en la industria de refinación del petróleo para obtener productos más ligeros, como gasolinas, que tienen una alta demanda.^[2] Debido a su alta complejidad molecular, la determinación de sus propiedades fisicoquímicas es tediosa usando métodos convencionales de análisis.^[3-5] También es un reto para la industria petrolera que la caracterización de los crudos pesados y fondos de vacío sea confiable, rápida y económica.

El análisis multivariable permite correlacionar las propiedades fisicoquímicas del petróleo y sus derivados, con los datos obtenidos mediante técnicas espectroscópicas como ultravioleta-visible (UV/VIS), infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), resonancia magnética nuclear (RMN) y Raman. De esta manera se logra encontrar una relación entre la composición química de cada fracción con una propiedad particular. En literatura, se han propuesto métodos espectroscópicos tales como UV/VIS ^[6], RMN ^[7-10], infrarrojo ^[8,11-13] y Raman ^[14] como alternativas rápidas y viables para la caracterización de los crudos de petróleo y sus fracciones. En otros trabajos, se propuso la determinación de propiedades fisicoquímicas en distintas fracciones de petróleo de manera simultánea. Por ejemplo, Muller y colaboradores determinaron el contenido de azufre usando espectroscopía FTIR-ATR y mínimos cuadrados parciales por intervalos (iPLS).^[15] En otro trabajo, determinaron el contenido de nitrógeno básico a partir de datos de espectroscopía FTIR-ATR y regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS).^[16] En ambos trabajos, incluyeron en un mismo modelo PLS las muestras de residuos atmosféricos y de residuos de vacío. Estas metodologías fueron trabajos pioneros

para evaluar la capacidad de predicción de los modelos por la combinación de muestras de diferente naturaleza química.

En este trabajo, se propuso como objetivo principal estudiar el potencial de varias técnicas espectroscópicas (espectrometría de masas MALDI-TOF, FTIR-ATR y Raman) en combinación con el modelamiento quimiométrico de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) para predecir propiedades la gravedad API y el residuo de carbón (RC) de crudos pesados y fondos de vacío colombianos. Cada modelo PLS diseñado contiene la información espectral tanto de las muestras de crudos pesados como de las muestras de fondos de vacío. De esta manera se logró obtener un total de 6 modelos PLS con la capacidad de predecir de una manera rápida y confiable cada propiedad de interés.

1. MARCO CONCEPTUAL

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A medida que la balanza de reservas mundiales de petróleo se inclina hacia los crudos pesados se hace necesario el desarrollo de procesos de refinación efectivos y eficientes, que se acomoden a las características de las nuevas corrientes de alimentación ricas en componentes pesados. Colombia no es ajena a esta problemática pues la producción de crudos livianos en nuestro país declina mientras las reservas comprobadas de crudos pesados aumentan. La disminución en la producción de crudos livianos (Cusiana, Cupiagua, Caño Limón) hará necesario en el mediano plazo la incorporación de crudos pesados a las dietas de las refinerías. Según Ecopetrol, sólo en el Campo Castilla se tienen reservas comprobadas de crudos pesados por 2.600 millones de barriles, de los cuales hasta el año 2013 sólo se habían extraído más de 260 millones de barriles, equivalentes a un 10% del total de reservas. Esta propuesta de investigación está centrada en la necesidad del país de caracterizar sus crudos, especialmente aquellos clasificados como crudos pesados (Castilla, Rubiales, Cocorná, entre otros).

Por su alta viscosidad, la producción, transporte y comercialización de estos crudos es complicada y requiere de técnicas como dilución con crudos más livianos o con fracciones de diluyentes disponibles en refinerías para la preparación de crudos de mayor calidad (crudos sintéticos). Su procesamiento tampoco es fácil pues sus niveles de contaminantes, como compuestos aromáticos con azufre, nitrógeno y metales pesados (Ni y V), son considerablemente altos y consecuentemente los combustibles, diésel y gasolina, producidos en las unidades de ruptura catalítica (URC) podrían presentar problemas para cumplir con las normas ambientales. Además, las fracciones resultantes de los procesos del fondo de vacío son más pesadas y con mayor contenido de resinas y asfáltenos, lo cual genera grandes

dificultades operacionales, disminución en los rendimientos y pérdida en la calidad de los productos. En resumen, el procesamiento de crudos pesados afecta drásticamente los procesos de refinación y conversión.

Actualmente un proceso típico de caracterización de los crudos pesados y sus fracciones se inicia con una separación cromatográfica para obtener las fracciones SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos), seguido de análisis espectroscópico (absorción atómica, UV/VIS) y químicos (Pruebas estandarizadas ASTM) para determinar sus propiedades fisicoquímicas. En la literatura se reportan, relativamente, numerosos estudios sobre la caracterización composicional de las fracciones livianas de los crudos.^[17-21] Sin embargo, para las fracciones más pesadas como los fondos de vacío la información no es tan abundante. La caracterización composicional de estas fracciones es todo un reto analítico puesto que el hecho de ser mezclas de extrema complejidad restringe su análisis mediante técnicas tradicionales de análisis estructural como la espectroscopia infrarroja, la resonancia magnética nuclear (RMN) y la espectrometría de masas de alta resolución (MALDI TOF/TOF o FTICR MS). En la actualidad resulta muy difícil obtener información detallada sobre la composición de crudos pesados y sus fracciones más complejas.

Por otra parte, las metodologías utilizadas comúnmente en la determinación de las propiedades de los crudos y sus fracciones (Pruebas ASTM), en algunos casos, resultan ser costosas ambientalmente, imprecisas y con tiempos de respuestas bastante prolongados. Adicionalmente, estas determinaciones se realizan por diferentes técnicas que incluyen química húmeda, lo que hace que los resultados dependan de la experiencia del operador en cada una de ellas. El desarrollo de metodologías analíticas de caracterización química que permitan generar respuestas rápidas y confiables ha despertado recientemente un gran interés en el sector industrial por la creciente necesidad de contar con información detallada para el seguimiento, control y optimización de procesos. De aquí la necesidad de

incorporar métodos espectroscópicos (FTIR, Raman y Masas) en combinación con la estadística (PCA y PLS).

1.2. CRUDOS DE PETRÓLEO

Los crudos tienen características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento. Son una mezcla de hidrocarburos gaseosos, líquidos y sólidos, e incluyen impurezas como agua, sales y sedimentos. Los hidrocarburos son compuestos formados básicamente por carbono e hidrógeno y algunos otros elementos como oxígeno, nitrógeno y azufre. Una clasificación más burda, pero no menos importante en cuanto a los resultados económicos, es la clasificación en crudos "pesados y ligeros". Al estar formado principalmente por moléculas hidrocarbonadas, la densidad de un crudo será tanto menor cuanto mayor sea la relación atómica H/C. La densidad de los crudos puede oscilar entre 70 y 5 grados API (American Petroleum Institute). La variabilidad en el rango de densidades es consecuencia de la diversidad en la composición química de cada uno de ellos.^[22]

1.2.1. Crudos pesados. Los crudos pesados representan una parte significativa de las reservas mundiales totales de crudos. Las compañías petroleras han expresado interés en estos crudos como fuente alternativa de suministro de energía. Estas fuentes están compuestas usualmente de crudos viscosos, por esta razón, su utilización requiere esfuerzos adicionales para garantizar la viabilidad de su extracción y su correspondiente transporte de los pozos de producción a los puertos y refinerías.

Los crudos pesados presentan un alto contenido de hidrocarburos de alto peso molecular y niveles elevados de compuestos que contienen heteroátomos que incluyen azufre, nitrógeno, oxígeno y metales.^[23] Típicamente, las moléculas

presentes en los crudos pesados tienen más de 50 átomos de carbono, haciendo el proceso de refinado más complejo y costoso.^[24] Esta mezcla de alto contenido de compuestos de alto peso molecular, genera productos con un bajo contenido de gasolina de alto octano y diésel en la refinería. Aunque la cantidad de compuestos que contienen heteroátomos es relativamente pequeña, el efecto de estos compuestos sobre las propiedades del crudo generalmente es muy pronunciado.^[25]

La definición más ampliamente utilizada para los crudos pesados se basa en la gravedad API[†] propuesta por el Instituto Americano de Petróleo que usa la escala °API (índice que se basa en la densidad relativa del crudo) como criterio para la clasificación de un crudo. El rango de grados API elegido para definir y clasificar los crudos no se ha estandarizado. Por ejemplo, la Conferencia Mundial de Petróleos clasifica los crudos pesados como aquellos con menos de 22.3 °API. Para el Instituto Americano de Petróleo, los crudos pesados se definen como aquellos que tienen un índice API igual o menor de 20 °API. Con base en el índice API, la Agencia Nacional de Petróleos de Brasil (ANP) identifica cuatro tipos diferentes de petróleo, como se muestra en la Tabla 1 (ANP, 2000).^[26] A medida que el valor de la gravedad API disminuye, el valor de los productos de destilación disminuye. Este fenómeno se debe a la mayor producción de fracciones de petróleo con menor valor agregado, tales como fuel oil, coque y asfalto, indicando que la API es una medida de la solvencia.^[24]

[†] Gravedad API – unidad de medida del Instituto de petróleo americano para gravedad específica usualmente aplicada en sistemas de petróleo. La gravedad API se relaciona con la densidad relativa (d_r) mediante:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{d_r(60/60)} - 131.5$$

d_r es la densidad relativa con respecto al agua, medida a 60 °F.

Tabla 1. Clasificación de crudos de la Agencia Nacional de Petróleos de Brasil (ANP, 2000).²⁶

Clase de crudo	�API
Ligero	�API ≥ 31
Medio	$22 \leq \text{�API} < 31$
Pesado	$10 \leq \text{�API} < 22$
Extra-pesado	�API ≤ 10

1.2.2. Fundamentos del proceso de refinación. La destilación de un crudo se basa en la transferencia de masa entre las fases líquido-vapor de una mezcla de hidrocarburos. Este proceso permite la separación de los componentes de una mezcla de hidrocarburos, en función de sus temperaturas de ebullición. Para que se produzca la separación o el fraccionamiento" de los cortes se debe alcanzar el equilibrio entre las fases líquido-vapor, ya que de esta manera los componentes más livianos o de menor peso molecular se concentrarán en la fase vapor, mientras que los de mayor peso molecular predominarán en la fase líquida aprovechando las diferencias de volatilidad de los hidrocarburos. El equilibrio líquido-vapor, depende principalmente de los parámetros termodinámicos, presión y temperatura del sistema. Básicamente el proceso consiste en vaporizar los hidrocarburos del crudo y luego condensarlos en cortes definidos, modificando fundamentalmente la temperatura a lo largo de la columna fraccionadora.^[27]

Unidad de Destilación Atmosférica o Topping. El crudo antes de ser fraccionado, debe ser acondicionado y preparado debidamente para lograr una operación eficiente. La primera etapa se lleva a cabo en los tanques de recepción. El petróleo desgasificado que se recibe en las refinerías, contiene impurezas que son perjudiciales para los equipos, productos y procesos. Las impurezas son: sales,

óxidos de hierro, arcillas, arenas y sólidos en general, para las cuales se realizan tres tratamientos fundamentales:

- Decantación en tanques
- Desalado
- Inyección de hidróxido de sodio

Una vez eliminadas las impurezas del crudo, se continúa precalentando y se envía a la torre preflash, donde las condiciones termodinámicas son tales que el crudo se vaporiza parcialmente.^[28] Una vez alcanzada la máxima recuperación de calor, el crudo es bombeado al horno, donde se le transfiere la energía necesaria para lograr la vaporización en la zona de alimentación de la torre fraccionadora. En esta columna se lleva a cabo el fraccionamiento de los hidrocarburos. Condiciones típicas de la zona de carga son 370 °C y 0.800 kg/cm² de presión (Figuras 1 y 2).

Los hidrocarburos vaporizados ascienden por la columna fraccionadora a través de bandejas o platos de fraccionamiento, donde se contactan íntimamente líquidos y vapores, produciéndose la transferencia de masa y calor necesaria para fraccionar los diferentes combustibles. Estos son extraídos lateralmente mediante platos colectores y enviados a torres despojadoras, strippers, donde se ajusta el punto de inflamación de los cortes.^[28]

Los productos obtenidos por la parte superior o cabeza son gases y nafta. El gas es comprimido y enviado a unidades de concentración de gases. La nafta es fraccionada nuevamente para obtener dos cortes. La nafta liviana que se envía a la unidad de Isomerización o a un tanque como carga petroquímica. La nafta pesada se envía a las unidades de Hidrotratamiento donde se eliminan los contaminantes de los catalizadores de Platforming.

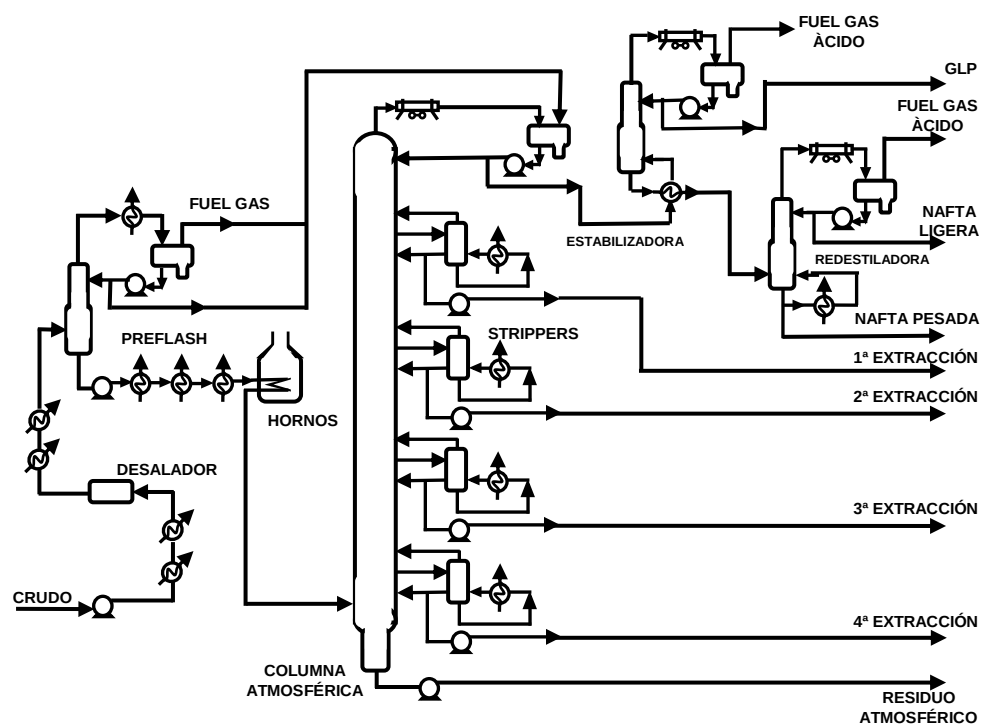


Figura 1. Unidad de destilación atmosférica (Adaptado de Lluch, 2008).²⁸

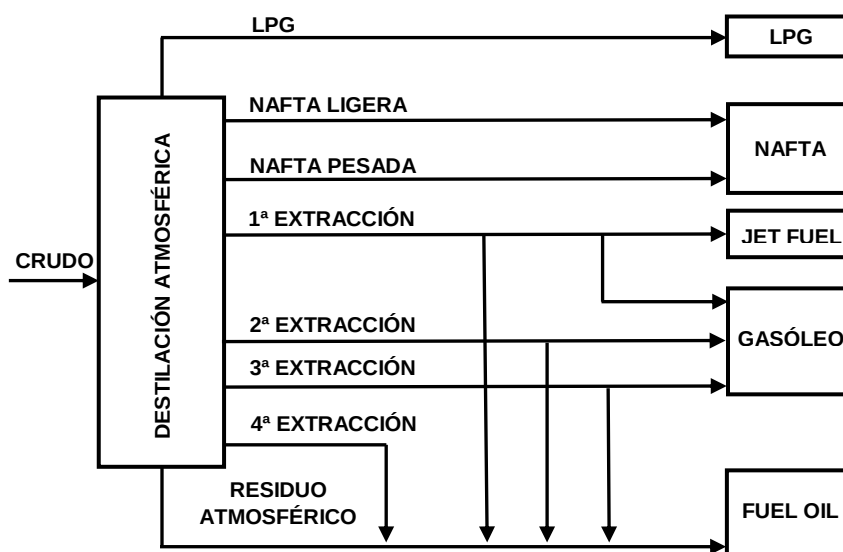


Figura 2. Sistema Topping (Adaptado de Lluch, 2008).²⁸

El primer corte lateral es el keroseno, el cual se envía a un tanque. El segundo corte lateral es el gas oíl liviano, el cual es tratado en forma semejante al keroseno. El tercer y último corte lateral es el gas oíl pesado de Topping, el cual es enviado como carga a las unidades de Fluido catalítico. El producto de fondo es el residuo que no se vaporizó en el horno, ya que sería necesario elevar la temperatura por sobre el umbral de craqueo o descomposición térmica de los hidrocarburos de alto peso molecular. Por tal motivo esta corriente es enviada a la unidad de vacío.^[27-29]

Unidad de destilación al vacío. Las unidades de destilación al vacío, están diseñadas para operar en condiciones termodinámicas adecuadas para destilar las fracciones pesadas del crudo, sin que se produzca la descomposición térmica de los mismos. Para lograrlo se baja la presión de trabajo hasta alcanzar presiones absolutas de 20 mm Hg en la zona de carga de la columna de destilación. El vacío es obtenido con eyectores de vapor (Figura 3). La carga parcialmente vaporizada es enviada a la zona flash de la columna de destilación, donde se produce una corriente ascendente de vapores y otra descendente de líquidos. En estas columnas el principio de operación es la condensación de los vapores.^[27, 28]

El primer corte lateral producido es el Gas Oíl Liviano de Vacío, el cual es carga de la unidad de craqueo catalítico fluido (FCC). Debido a las características del proceso Isomax (Hidrocracking) las especificaciones de los productos son muy importantes, ya que se afecta fuertemente la eficiencia de esa unidad si se daña el catalizador. El segundo corte lateral es el gas oíl pesado de vacío, este producto intercambia calor con el crudo de la unidad de Topping y es la carga por excelencia de las unidades de cracking de fluido catalítico. El producto de fondo es residuo asfáltico, que es enviado a las unidades de cracking térmico, donde se convierte en naftas carga de hidrotratamiento de naftas, diesel oíl carga de hidrotratamiento de diesel, gas oíl pesado de coque que es carga de las unidades de cracking de fluido catalítico, carbón propano-butano y gases combustibles.^[30, 31]

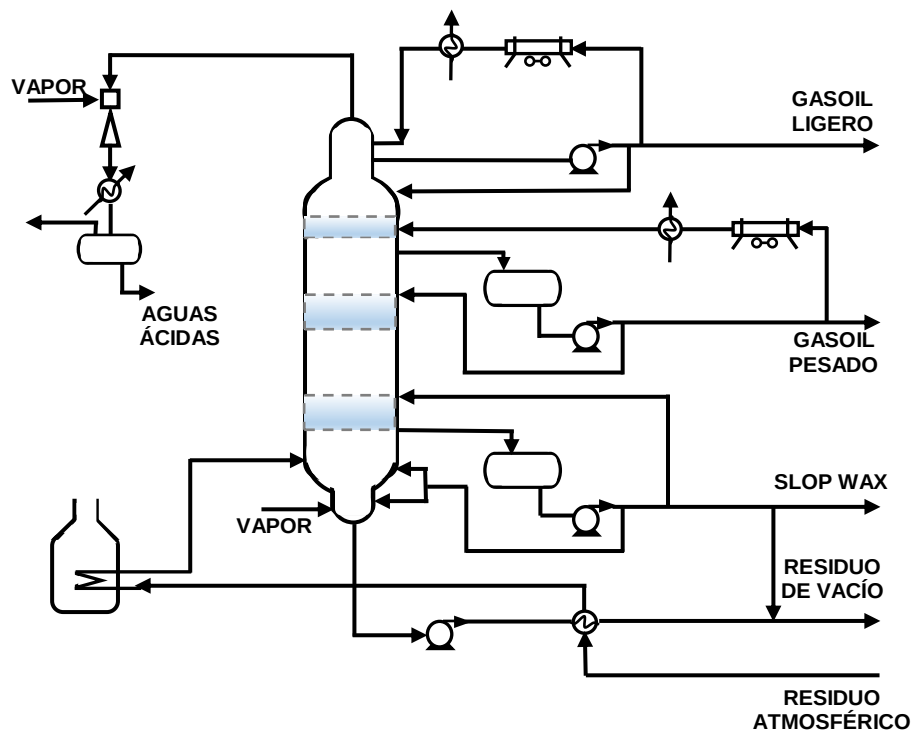


Figura 3. Unidad de destilación a vacío (Adaptado de Lluch, 2008).²⁸

1.2.3. Fondo de vacío. El fondo de vacío de un crudo es el producto más pesado que se puede obtener como resultado de la destilación atmosférica, seguida por una posterior destilación al vacío. Esta fracción del petróleo tiene un punto de ebullición por encima de aproximadamente 540°C. Concentra las moléculas más complejas, así como una gran parte de las impurezas presentes en el crudo. Estas impurezas incluyen azufre (hasta en un 6% en peso), nitrógeno (0.1-2% en peso), oxígeno (0.005-1.5% en peso), así como trazas de metales tales como níquel y vanadio. Además de esta complejidad atómica, están presentes una gran variedad de estructuras químicas. Los componentes moleculares de mayor peso en los fondos de vacío se caracterizan por tener uno o varios núcleos compuestos de anillos aromáticos o ciclos nafténicos, sobre el cual se incrustan cadenas alifáticas.^[31] Esta fracción ha sido considerada por mucho tiempo como subproducto de poco valor agregado. Sin embargo, debido a la disminución progresiva de crudo liviano,

las investigaciones recientes se enfocan en el aprovechamiento de los fondos de vacío para la producción de combustibles ligeros y para desarrollo y obtención de materiales de mayor valor agregado.^[32-34]

1.3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS

1.3.1. Espectrometría de masas por Desorción/Ionización Láser Asistida por Matriz (MALDI). La espectrometría de masas es el estudio de la separación de especies moleculares con base en su relación masa-carga (m/z). Es una técnica versátil y robusta que es capaz de suministrar información, en poco tiempo, acerca de la composición química y las masas de moléculas individuales de una muestra. Se ha incorporado en casi todos los campos de las ciencias desde su desarrollo a principios de 1900 y con la comercialización de sus instrumentos desde 1950.^[35]

Un espectrómetro de masas se puede dividir en un número de componentes discretos: una entrada de la muestra, una fuente de iones, uno o más analizadores, un detector y un computador para registrar los datos y controlar los parámetros operacionales del instrumento.^[36] En la Figura 4 se muestra un diagrama básico de un espectrómetro de masas.

Un espectrómetro de masas debe siempre realizar los siguientes procesos:

- Producir iones de la muestra en la fuente de iones.
- Separar estos iones de acuerdo con su relación masa/carga (m/z) en el analizador de masas.
- Eventualmente, fragmentar los iones seleccionados y analizar los fragmentos en un segundo analizador.
- Detectar los iones que salen del último analizador y medir su abundancia con el detector que convierte los iones en señales eléctricas.
- Procesar las señales que desde el detector se transmiten al computador y controlar el instrumento.

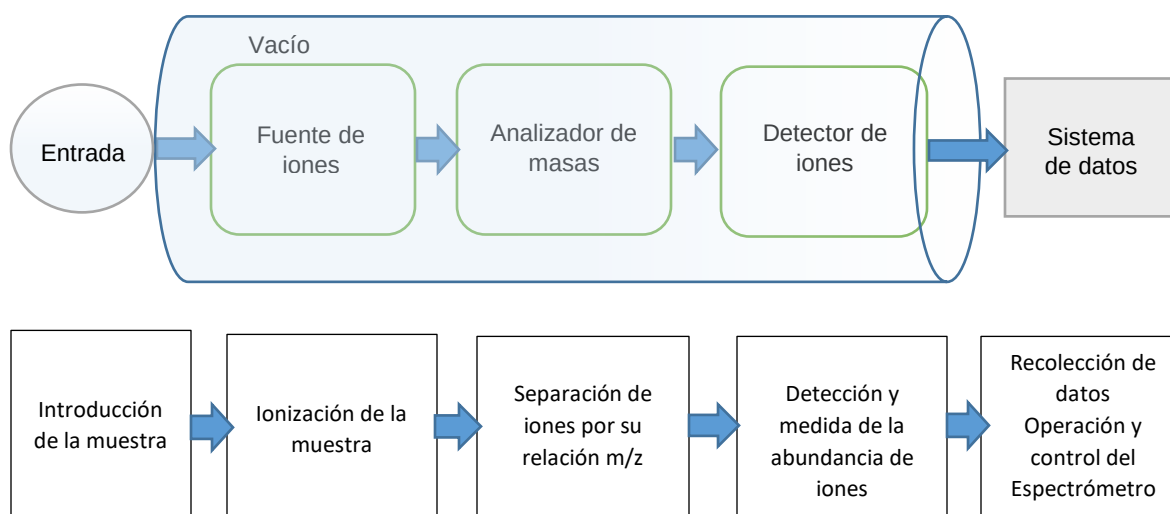


Figura 4. Diagrama básico de un espectrómetro de masas. Fuente de iones, región del analizador y detector se mantienen bajo vacío para mejorar el paso de la corriente iones (Adaptado de Hocart, 2010).³⁶

Fuente de iones. Desorción/ionización láser asistida por matriz (MALDI) es una técnica de ionización suave usada para la producción de iones en fase gaseosa (sin fragmentación) de moléculas grandes, térmicamente lábiles. Esta fue introducida principalmente por Karas y Tanaka en 1987, por la que ganaron el premio nobel de química en el 2002. Desde entonces se ha convertido en una amplia y poderosa fuente para la producción de iones intactos en fase gaseosa de una amplia variedad de compuestos grandes que incluyen proteínas, oligonucleótidos, péptidos, carbohidratos, polímeros sintéticos y grandes compuestos inorgánicos [36] (Hocart, 2010).³⁶

La técnica MALDI es un proceso en dos etapas. En el primer paso, la muestra se pre-mezcla con la solución de una matriz que absorbe luz UV, usualmente ácidos orgánicos débiles (moléculas orgánicas pequeñas). La mezcla analito/matriz se seca para remover el disolvente. El resultado es un co-cristal analito-matriz donde las moléculas del analito están incrustadas en los cristales de la matriz de tal forma que ellos están completamente separados unos de otros.^[35]

El segundo paso ocurre bajo condiciones de vacío dentro de la fuente de iones, involucra irradiación de la mezcla matriz-analito con fuertes pulsos de láser UV (337 nm). La Figura 5 ilustra el proceso de desorción/ionización MALDI. La irradiación con el láser induce un calentamiento rápido de los co-cristales mediante la acumulación de una gran cantidad de energía que da como resultado la vaporización de la matriz.

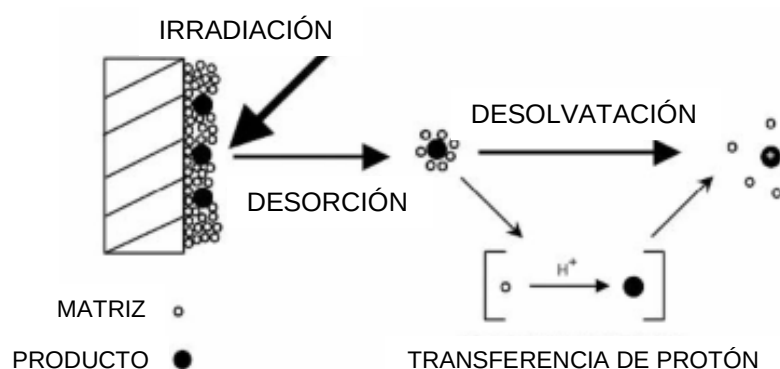


Figura 5. Diagrama del principio MALDI (Adaptado de Hoffmann, 2007).³⁵

Analizador de masas de tiempo de vuelo (TOF). Hay diferentes tipos de analizadores de masas, que miden iones cargados de diferentes formas. Estos analizadores se pueden dividir en dos grupos: analizadores de haz y analizadores de trampa. El analizador de masas de tiempo de vuelo (TOF) es un analizador de haz. En este analizador, los iones dejan la fuente de iones en un haz y pasan a través de un campo de análisis hasta el detector (Figura 6).

En el analizador TOF, los iones con la misma energía cinética (E_k), extraídos de la fuente de iones con un voltaje de aceleración (V), pero con diferentes valores de la relación masa/carga (m/z) toman diferente tiempo (t) en atravesar una distancia fija (d). De esta forma, los iones más ligeros o livianos viajarán más rápido y serán

detectados antes que los iones más pesados. Para un ion de masa **m**, la carga eléctrica **q** es igual al número de electrones (**z**) de carga **e** (**ez**).

$$E_k = ezV = \frac{mv^2}{2} \quad \text{Ec. (1)}$$

$$t = \frac{d}{v} \quad \text{Ec. (2)}$$

$$t^2 = \frac{m}{z} \frac{d^2}{2Ve} \quad \text{Ec. (3)}$$

Para medir el tiempo de vuelo, los iones se deben acelerar desde la fuente en paquetes discretos. El análisis de tiempo de vuelo explicado anteriormente normalmente se denomina análisis en modo lineal, mientras que otro análisis de masas, modo reflectrón, se puede usar para adquirir abundancias de iones de bajo peso molecular, típicamente entre 0-5000 Da. En el análisis en modo reflectrón, un espejo de iones, ubicado antes del detector al final del analizador TOF, se usa para invertir la dirección de desplazamiento de los iones (Figura 7).

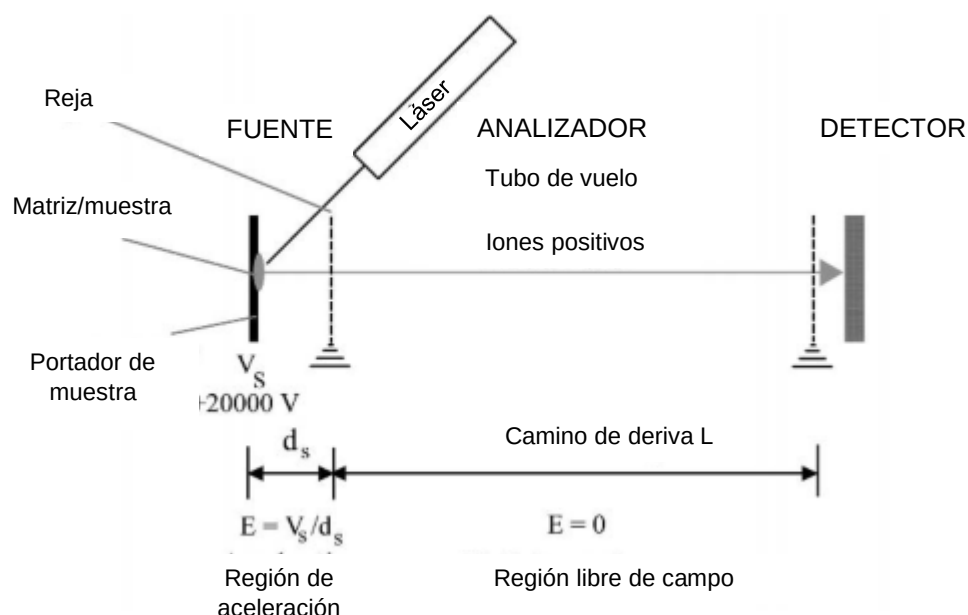


Figura 6. Principio de un instrumento LTOF (TOF en modo lineal) ajustado para analizar iones positivos producidos mediante MALDI. Después de su formación durante un pulso láser, los iones se someten a un campo eléctrico. Los iones son acelerados continuamente y conducidos a la región libre de campo. Ellos viajan a través de esta región con una velocidad que depende de su relación m/z . Los iones se dispersan con el tiempo (Adaptado de Hoffmann, 2007).³⁵

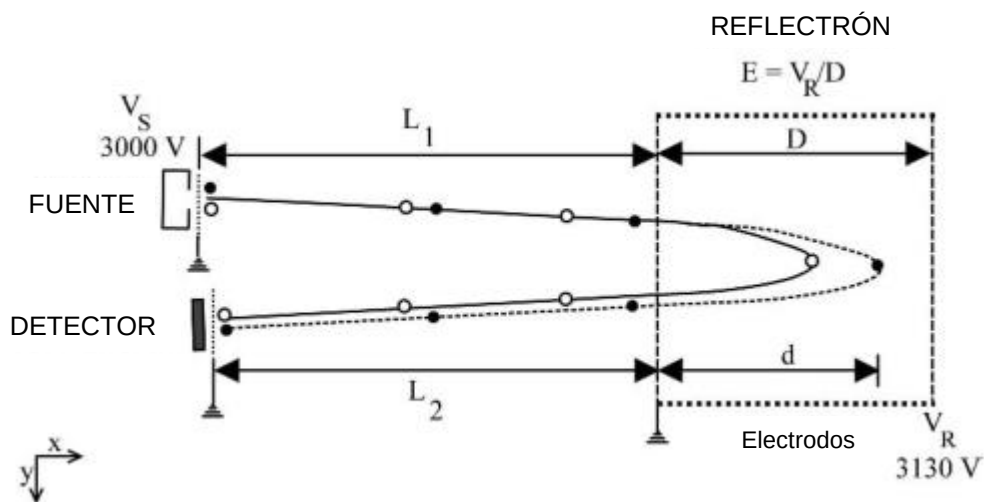


Figura 7. Descripción esquemática de un instrumento TOF equipado con un reflectrón. ● = iones de una masa dada con la energía cinética correcta; ○ = iones de la misma masa pero con energía cinética mucho menor. El último alcanza el reflectrón después, pero regresa con la misma energía cinética. Con voltajes, longitudes de paso y campos correctamente elegidos, ambos iones alcanzan el detector simultáneamente (Adaptado de Hoffmann, 2007).³⁵

1.3.2. Espectroscopia infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). La espectroscopia de infrarrojo es una técnica en la cual luz policromática se aplica a una muestra. Esta absorbe un fotón siempre y cuando la frecuencia (energía), sea igual a la energía necesaria para que vibre un enlace particular. Todas las moléculas sufren diferentes formas de vibración, por ejemplo, estiramiento o flexión, a temperaturas arriba del cero absoluto. La espectroscopia infrarroja funciona para enlaces cuyo momento dipolar cambia durante la vibración.^[37] Un cambio grande en el momento dipolar produce una banda de absorción intensa.

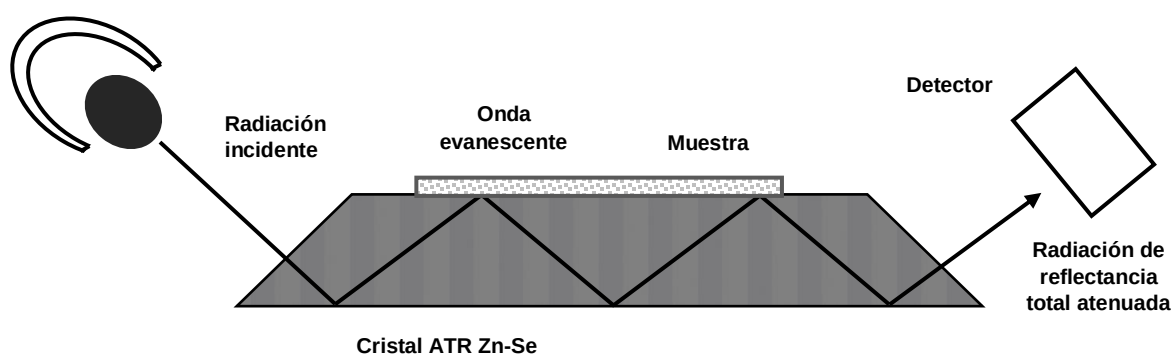


Figura 8. Esquema típico de una celda de reflectancia total atenuada. (Adaptado de Stuart, 2004).³⁷

La espectroscopia de infrarrojo empleando la técnica Reflectancia Total Atenuada (ATR) se utiliza para el análisis superficial de materiales. También sirve para caracterizar materiales muy concentrados o que absorben fuertemente como para ser analizados mediante espectroscopia de transmisión. Estos materiales no requieren una preparación previa de la muestra. Para el análisis por ATR se coloca la muestra directamente, pulverizada o en película.^[38] En esta espectroscopia, la radiación IR se pasa a través de un cristal que tenga un alto índice de refracción (usualmente ZnSe o Ge), permitiendo así que la radiación se refleje dentro del elemento de ATR varias veces. La radiación IR del espectrómetro entra en el cristal y se refleja, luego penetra una pequeña cantidad de muestra con cada reflexión a

lo largo de la superficie mediante la llamada onda “evanescente” o que se desvanece (Figura 8).

1.3.3. Espectroscopia Raman. La espectroscopia Raman se utiliza para estudiar vibraciones moleculares. Estas vibraciones son específicas de los enlaces químicos y, por lo tanto, se pueden usar para identificar grupos químicos individuales presentes en una muestra. La espectroscopia Raman se fundamenta en el fenómeno de dispersión inelástica de fotones que inciden sobre una muestra. Este efecto de dispersión fue descubierto en 1928 por Sir C. V. Raman y K. S. Krishnan, por el cual Raman recibió el premio Nobel de Física en 1930 [39] (Smith, 2005).³⁹

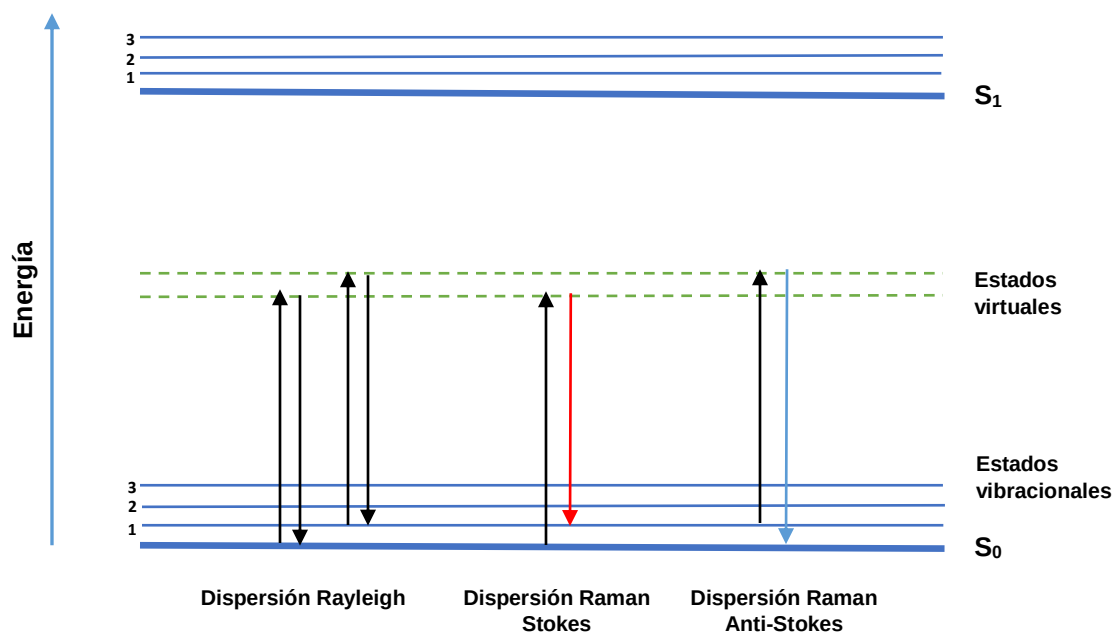


Figura 9. Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman (Adaptado de Smith, 2005).³⁹

Al irradiar una muestra con luz de una longitud de onda, la mayoría se dispersa sin cambio en su longitud de onda. Este fenómeno se conoce como dispersión elástica de la luz o dispersión de Rayleigh. Al mismo tiempo, una pequeña fracción de la luz, normalmente cerca de 1 parte en 10 millones, intercambia energía con las vibraciones en el material y la luz se dispersa con una longitud de onda ligeramente diferente a la del fotón incidente,^[39] esto se conoce como dispersión inelástica de la luz o dispersión de Raman.

Cuando el fotón interactúa con una molécula, la molécula gana energía y, por lo tanto, se eleva brevemente a un estado “virtual” de alta energía antes de que un fotón se vuelva a emitir. Al emitirse el fotón, la molécula en cuestión tiene tres posibilidades de nivel de energía final (Figura 9). En el primero, la dispersión Rayleigh, la molécula regresa al mismo estado de partida y la energía del fotón liberado es la misma que la del fotón inicial. Por lo tanto, la luz dispersa tiene la misma longitud de onda. Este tipo de dispersión es mucho más común que los otros dos y no proporciona información útil para la espectroscopía Raman. En el segundo posible nivel de energía final, dispersión Raman de Stokes, el fotón incidente excita uno de los electrones de la molécula desde un estado fundamental hasta un estado “virtual”, y luego cae a un estado vibracional excitado. El fotón emitido tiene menos energía que el fotón incidente. Esto hace que el fotón tenga una longitud de onda más larga. En la tercera posibilidad, dispersión Raman Anti-stokes, el estado inicial de la molécula es un estado vibracional, luego de la dispersión, la molécula regresa a su estado fundamental provocando que el fotón disperso tenga más energía, y así, una longitud de onda más corta. Este tipo de dispersión es el menos común.

Análisis cuantitativo mediante espectroscopia Raman. Un simple espectro Raman puede suministrar una gran cantidad de información sobre una muestra. Sus características de buena resolución espectral frecuentemente suministran buena especificidad para el análisis cualitativo y buena selectividad del analito para el análisis cuantitativo.^[40] Se pueden analizar muestras sólidas, líquidas o gaseosas. La espectroscopia Raman se asocia más frecuentemente con la determinación de

la estructura molecular y con el análisis cualitativo en lugar del análisis cuantitativo. Las aplicaciones de la espectroscopia Raman para el análisis cuantitativo de la composición de una muestra se ha descrito en la literatura técnica desde hace más de 50 años.^[40] El análisis cuantitativo de la composición de una muestra y otras propiedades determinadas por la composición de la muestra casi siempre se determina del área de las bandas. La posición de la banda se usa más frecuentemente para la determinación cuantitativa de las propiedades de la muestra no determinadas por la composición, tal como cristalinidad, tensión o temperatura. Las posiciones de las bandas en Raman dependen de las masas atómicas y las fuerzas de los enlaces químicos que las unen.^[40]

1.4. QUIMIOMETRÍA

La quimiometría se ha definido ampliamente como la aplicación de métodos matemáticos y estadísticos en el campo de la química. Representa un área emocionante y dinámica de la ciencia que contribuye a un mejor entendimiento y aplicación de la química. La quimiometría se ocupa principalmente de la adquisición de datos y la extracción de información útil de estos. El termino quimiometría fue introducido por el suizo Svante Wold en 1972.

Métodos comunes en quimiometría incluyen análisis por componentes principales (PCA), para análisis de reconocimiento de patrones o clasificación, y mínimos cuadrados parciales (PLS), para modelamiento predictivo o cuantitativo. Estos métodos se han usado extensamente con datos espectroscópicos en múltiples campos.

1.4.1. Análisis de componentes principales (PCA). El análisis de componentes principales (PCA) fue desarrollado originalmente por Pearson en 1901 y luego, independientemente por Hotelling en 1933.^[41] PCA es una técnica quimiométrica usada para reducir la cantidad de datos cuando está presente la correlación, permite determinar comportamientos y agrupaciones de las muestras estudiadas. La idea del PCA es encontrar un nuevo sistema coordinado o componentes principales $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$ que sean combinaciones lineales de las variables originales $X_1, X_2, \dots, X_n$, que describen cada muestra, es decir,

$$Z_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n \quad \text{Ec. (4)}$$

$$Z_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n \quad \text{Ec. (5)}$$

$$\vdots$$

$$Z_n$$

Donde Z_1 contiene los datos que explican la mayor variabilidad de las muestras, el componente Z_2 es ortogonal a Z_1 y recoge la segunda mayor variabilidad y así sucesivamente; obteniendo como resultado un número menor de ejes o vectores que explican la información contenida en el espectro completo.^[42]

Matemáticamente, la matriz X (datos espectroscópicos) es descompuesta en un producto de dos matrices: una matriz de *scores* (T) y una matriz de *loadings* (P), con un residual condensado en la matriz E .

$$X = TP^T + E \quad \text{Ec. (6)}$$

La representación completa de la matriz X implica tantos componentes (tantos vectores de *loadings* y *scores*) como dimensiones k tengan los espectros, sin embargo la matriz original será representada por un número menor de vectores $a < k$.

$$X = t_1 * p_1^T + t_2 * p_2^T + \dots + t_a * p_a^T + E \quad \text{Ec. (7)}$$

$$X = T_a * P_a^T + E = X_a + E \quad \text{Ec. (8)}$$

1.4.2. Mínimos cuadrados parciales (PLS). El método de mínimos cuadrados parciales (PLS) fue desarrollado en 1960 por Herman Wold, trabajando en el campo de la econometría. Posteriormente, su hijo, Svante Wold, introdujo el método PLS en el campo de la química y lo continuó desarrollando.^[43] El método PLS es una técnica de calibración multivariable cuyo objetivo principal es encontrar la relación entre la matriz de datos X (datos espectroscópicos) y la matriz de datos Y (valores de la propiedad de interés).

$$Y = Xb \quad \text{Ec. (9)}$$

La matriz X tiene n muestras y m variables y la matriz columna Y contiene n muestras con k valores de la propiedad a ser estimada, ellas se descomponen simultáneamente en una suma de h **variables latentes** de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_{(n \times m)} = T_{(n \times h)} \cdot P_{(h \times m)} + E_{(n \times m)} = \sum_h t_i \cdot p_i + e_i \quad \text{Ec. (10)}$$

$$Y_{(n \times k)} = U_{(n \times h)} \cdot Q_{(h \times k)} + F_{(n \times k)} = \sum_h u_i \cdot q_i + e_i \quad \text{Ec. (11)}$$

Donde T y U , P y Q son los *scores* y *loadings* de las matrices X y Y respectivamente, E y F están relacionados con las matrices de residuos. El producto de T y P se enfoca en los datos espectrales mientras que U por Q a los valores de referencia.

El vector de regresión b se puede determinar mediante la siguiente relación:

$$b = W(P_{(h \times m)}W)^{-1} Q_{(h \times k)} \quad \text{Ec. (12)}$$

donde **W** es la matriz de pesos del modelo PLS. El vector de regresión **b** considera la contribución de cada variable al modelo PLS, es decir, indica que tan importante es la variable para el modelo de calibración.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar modelos quimiométricos que permitan predecir de manera rápida y confiable propiedades fisicoquímicas de crudos pesados y fondos de vacío colombianos a partir de sus espectros masas MALDI-TOF, infrarrojo con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) y Raman.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener espectros de masas MALDI-TOF, FTIR-ATR y Raman de muestras de crudos pesados y fondos de vacío colombianos.
- Determinar similitudes en el grupo de datos espectrales mediante la técnica quimiométrica de análisis de componentes principales (PCA).
- Construir modelos de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) para predecir la gravedad API y el residuo de carbón de crudos pesados y fondos de vacío a partir de datos espectrales MALDI-TOF.
- Construir modelos de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) para predecir la gravedad API y el residuo de carbón de crudos pesados y fondos de vacío a partir de datos espectrales FTIR-ATR.
- Construir modelos de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) para predecir la gravedad API y el residuo de carbón de crudos pesados y fondos de vacío a partir de datos espectrales Raman.
- Identificar la exactitud de los modelos PLS construidos mediante validación externa de un conjunto de muestras.

3. EXPERIMENTAL

3.1. MUESTRAS

En este trabajo se analizaron 26 muestras de crudos pesados y 47 muestras de fondos de vacío colombianos. Las muestras fueron suministradas por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP). Los rangos de los valores de gravedad API y residuo de carbón de las muestras se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Rangos de valores de las propiedades fisicoquímicas estudiadas para crudos pesados y fondos de vacío.

Propiedad	Crudos Pesados	Fondos de vacío
Gravedad API	7.3 - 22.0	0.3 - 12.5
Residuo de carbón (%p/p)	2.4 - 20.3	12.9 - 39.6

3.2. VALORES DE REFERENCIA DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE CRUDOS PESADOS Y FONDOS DE VACÍO

Los valores de referencia (experimentales) de las propiedades fisicoquímicas de los crudos pesados y fondos de vacío fueron suministrados por el ICP. Los valores de la gravedad API y el residuo de carbón de cada muestra se presentan en el anexo A para crudos pesados (muestras 1-26) y, en el anexo B para fondos de vacío (muestras 27-73).

El residuo de carbón (RC) se determinó por el método estándar ASTM D4530 (micro). El RC es la tendencia a formar depósitos de carbón bajo condiciones de alta temperatura en atmosfera inerte (ASTM D4530).^[44]

La gravedad API se determinó por el método estándar ASTM D70. La gravedad API es una escala arbitraria para la medida de la densidad del petróleo y sus derivados. La medida de gravedad API se realiza con un picnómetro (ASTM D70).
[45]

3.3. ADQUISICIÓN DE ESPECTROS

3.3.1. Espectros de masas MALDI-TOF. Los espectros de masas MALDI-TOF fueron registrados usando un espectrómetro de masas TOF/TOF UltrafleXtrem marca Bruker II (Bremen, Germany). El equipo fue usado en modo reflectrón positivo. Se utilizó un láser Nd: YAG emitiendo en el tercer armónico (355 nm), operando a una velocidad de pulso de 200 Hz, con un ancho de pulso de 3,5 ns. La intensidad del láser fue de 8 mJ. El rango de masas que se utilizó para la toma de espectros fue de 200 - 1500 Da con precisión de 1 ppm. Espectros de 500 disparos del láser fueron promediados para obtener el espectro TOF final. Se disolvió 1 mg de muestra en 1 mL de diclorometano (disolución 1). Luego se toma una alícuota de 100 μ L de la disolución 1 y se devuelve en 1 mL de diclorometano (disolución 2). Posteriormente, una alícuota de 1 μ L de la disolución 2 se deposita sobre un spot de una placa de acero inoxidable (target). Finalmente, se agrega 1 μ L de disolución saturada de antraceno en tolueno.

3.3.2. Espectros FTIR-ATR. Los espectros FTIR-ATR fueron adquiridos con un equipo marca Nicolet iS50 FTIR de Thermo Scientific. Este equipo tiene acoplada una celda ATR equipada con un cristal de reflexión de diamante de un solo paso. Los parámetros que se utilizaron para la toma espectros IR fueron: intervalo de frecuencias entre 4000 – 400 cm^{-1} , ángulo de incidencia del haz IR de 45°, velocidad de espejo del interferómetro de 0.4747 cm/s, resolución de 4 cm^{-1} y número de barridos de 32.

3.3.3. Espectros Raman. Los espectros Raman fueron adquiridos usando un microscopio LabRAM HR Evolution, Horiba Scientific (Jobin Yvon Tech). Los parámetros del equipo que se utilizaron fueron: un rango de frecuencias entre $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, una distancia de trabajo de 100x de largo para enfocar el láser y la luz dispersa, una potencia de salida del diodo láser de 12%, tiempo de integración de 1s y 100 acumulaciones. Como fuente de excitación se utilizó un diodo láser de una longitud de onda de 532 nm, con una energía de salida de 80 mJ. Las muestras se depositaron en un porta muestras de acero inoxidable y se presionaron con una espátula metálica con el fin de obtener una superficie plana de alrededor de 4mm de diámetro.

3.4. ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO DE DATOS

El pretratamiento de datos y los modelamientos PCA y PLS se realizaron con el software The Unscrambler X ® V. 10.3 de Camo (Oslo, Noruega) licenciado por la Universidad Industrial de Santander.

3.4.1. Pretratamiento de datos. El pretratamiento de la señal es el primer paso que se lleva a cabo en el análisis de datos multivariantes y consiste en manipulaciones matemáticas que tratan de anular o reducir fuentes de variabilidad en la señal, ya sea de carácter aleatorio (como el ruido) o de carácter sistemático (variaciones en la línea base, etc.), que no están relacionadas con el analito o con la propiedad de interés. En este trabajo el pretratamiento de datos consistió de los siguientes pasos:

- Corrección de la línea base: se aplicó para eliminar la variabilidad proveniente de bajas frecuencias no relacionadas con la propiedad de interés (variaciones de la línea base).

- Suavizado: se aplicó para reducir matemáticamente el ruido aleatorio que acompaña a la señal analítica.
- Centrado: consistió en restar al espectro de cada una de las muestras el espectro promedio, ya que este pretratamiento pone de relieve las diferencias entre espectros al eliminar la tendencia común.
- Normalizado: se utilizó para lograr que los datos espectrales estuvieran aproximadamente a la misma escala.

3.4.2. Modelos de análisis de componentes principales (PCA). Para el análisis por componentes principales (PCA) se utilizaron los espectros FTIR-ATR, Raman y MALDI-TOF de 26 muestras de crudos pesados y 47 muestras de fondos de vacío. En total se construyeron 3 modelos PCA, uno para cada técnica instrumental.

3.4.3. Modelos de mínimos cuadrados parciales (PLS). Se desarrollaron modelos quimiométricos de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) para predecir la gravedad API y el residuo de carbón (RC) de crudos pesados y fondos de vacío colombianos. Para construir los modelos se utilizaron los espectros de masas MALDI-TOF, FTIR-ATR y Raman de crudos pesados y fondos de vacío más los valores de referencia de las propiedades fisicoquímicas estudiadas en este trabajo. Se construyeron 2 modelos PLS por cada técnica espectroscópica (uno para cada propiedad).

Selección de muestras de validación y calibración. Antes de construir los modelos PLS, la información espectral se dividió en dos conjuntos, uno de calibración con el 70% de los espectros y uno de validación con el 30% restante. Esta separación se realizó sobre la gráfica de *scores* PCA, utilizando el algoritmo de Kennard y Stone.^[13]

Selección de variables latentes y construcción del modelo PLS. Cada modelo PLS se construyó a partir de la información espectral y los valores de referencia de cada propiedad usando el conjunto de muestras de calibración. Cada modelo se evaluó con un número total de 20 variables latentes (LVs) y aplicando la validación cruzada del tipo *leave-one-out* (LOOCV). Las variables latentes seleccionadas para construir el modelo PLS óptimo fueron aquellas en las que el modelo PLS presentó el menor valor de la raíz cuadrada del error medio de validación cruzada (RMSECV).

Validación externa. Con el modelo PLS óptimo y los datos espectrales de las muestras de validación se predijo la propiedad de interés. Se realizó una correlación entre los valores predichos por el modelo PLS y los valores de referencia de las muestras de validación, para obtener valores de coeficiente de regresión (R^2) y RMSEP. La raíz del error cuadrático medio de predicción (RMSEP) o validación externa se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad \text{Ec. (13)}$$

donde n es el número de muestras del conjunto de validación, $\hat{y}_i$ son los valores predichos por el modelo PLS optimizado y y_i corresponde a los valores medidos por el método de referencia.

La exactitud de los modelos desarrollados, se evaluó por medio del porcentaje de error relativo de predicción (%RMSEP) que está dado por:

$$\%RMSEP = 100 \frac{RMSEP}{\bar{y}_{pred}} \quad \text{Ec. (14)}$$

donde que es $\bar{y}_{pred}$ es el vector promedio de los valores predichos mediante el modelamiento PLS.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. MODELOS QUIMIOMÉTRICOS CON BASE EN LOS ESPECTROS DE MASAS MALDI-TOF DE CRUDOS PESADOS Y FONDOS DE VACÍO

4.1.1. Análisis de espectros de masas MALDI-TOF. Se realizó un análisis por espectrometría de masas MALDI-TOF de los crudos pesados y fondos de vacío. El peso molecular de sus componentes se analizó en un rango de 200-1200 m/z. En la Figura 10 se presentan los espectros obtenidos para una muestra representativa de los crudos pesados (espectro rojo) y una de los fondos de vacío (espectro azul). Se observó que estas muestras presentaron diferentes espectros MALDI, los crudos pesados tienen una distribución de pesos moleculares alrededor de 444 m/z, mientras que los fondos de vacío exhibieron su señal más alta en aproximadamente 566 m/z.

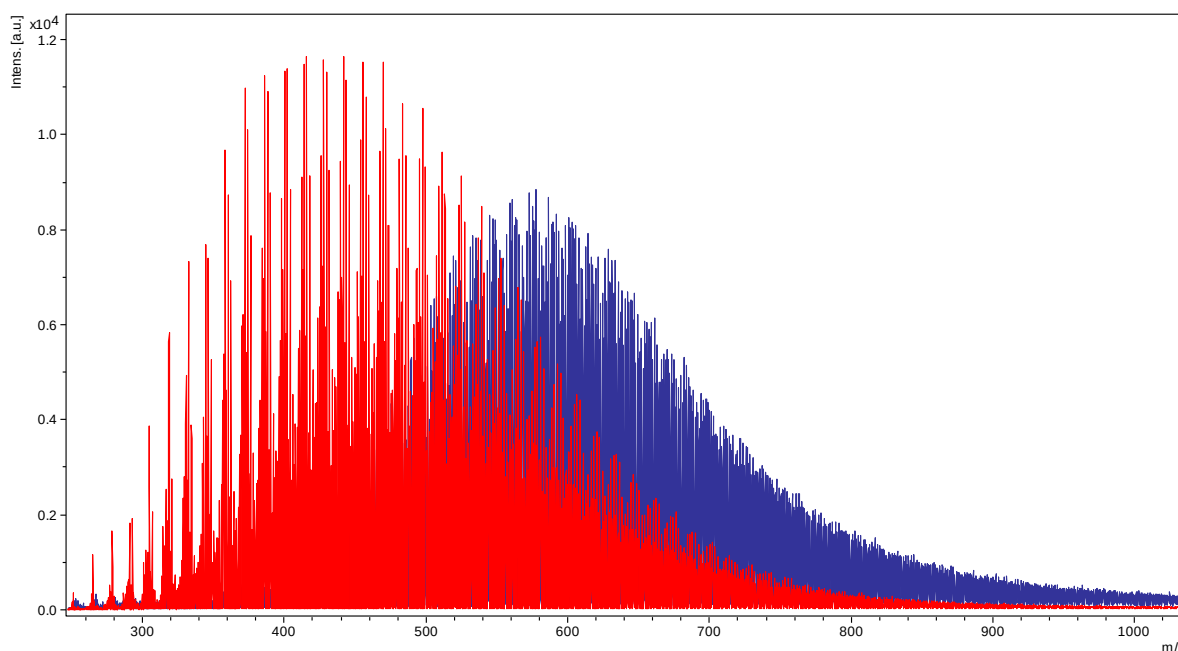


Figura 10. Espectros de masas MALDI-TOF de un crudo pesado (espectro rojo) y de un fondo de vacío (espectro azul).

4.1.2. Análisis de componentes principales (PCA) de los espectros de masas MALDI-TOF. En esta sección se presentan los resultados del análisis de componentes principales (PCA) realizado sobre la información de los espectros de masas MALDI-TOF de las muestras de crudos pesados y fondos de vacío. En la Tabla 3 se presentan las varianzas totales descritas por cada componente principal (PC).

Tabla 3. Varianza total representada por los componentes principales para las intensidades de los espectros de masas MALDI-TOF de 73 muestras (26 crudos pesados y 47 fondos de vacío).

Componente principal	Individual (%)	% de varianza acumulada
PC-1	78.77	78.77
PC-2	5.22	84.00
PC-3	4.01	88.01
PC-4	1.89	89.90
PC-5	1.63	91.53
PC-6	1.20	92.73
PC-7	0.82	93.55
PC-8	0.73	94.28
PC-9	0.62	94.90

En la Figura 11, se presenta la gráfica de los *scores* del PCA obtenido a partir de los espectros de masas MALDI-TOF de las muestras de crudos pesados y fondos de vacío. Los dos primeros PCs explicaron el 84% de la varianza del conjunto global de muestras. En esta figura se observó una separación clara del conjunto de datos espectrales en dos grupos diferentes, uno que contiene las muestras de crudos pesados (círculos rojos) y otro que contiene las muestras de fondos de vacío (círculos azules). También se observó, que las muestras 64, 72 y 73 de los fondos

de vacío se consideraron como muestras atípicas por encontrarse fuera de la elipse T^2 de Hotelling. Aunque los espectros de estas muestras estuvieron alejados de los espectros del resto del grupo de fondos de vacío, no se excluyeron de los modelos PLS de calibración y validación. La razón de esto es, que los valores de RMSEC y RMSEP fueron similares tanto en los modelos diseñados con la totalidad de las muestras como en los modelos diseñados sin esas muestras.

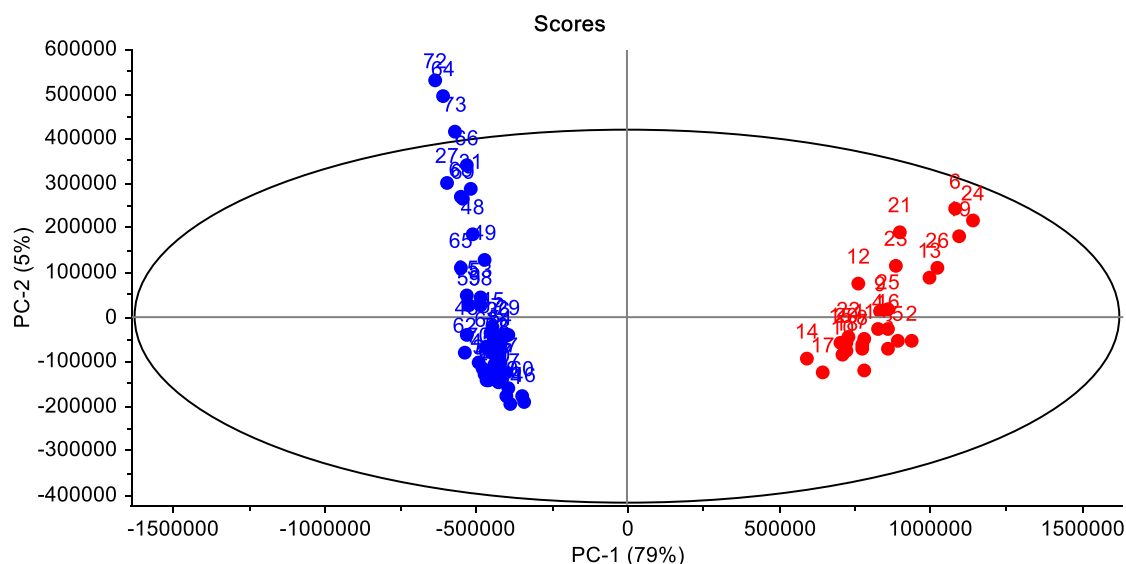


Figura 11. Clasificación de muestras usando los scores de los dos primeros componentes principales obtenidos mediante PCA de los espectros MALDI-TOF. Las muestras 1-26 son crudos pesados (●) y las muestras 27-73 son fondos de vacío (●).

4.1.3. Mínimos cuadrados parciales (PLS) a partir de espectros de masas MALDI-TOF. En esta sección se presentan los resultados de los modelos PLS desarrollados para predecir la gravedad API y el residuo de carbón a partir de los espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío. A continuación se presentan: i) las muestras seleccionadas para los conjuntos calibración y validación, ii) la selección del número de variables latentes para la optimización de los modelos PLS y, iii) los resultados de los modelos PLS optimizados.

i) Selección de muestras de calibración y validación utilizando el algoritmo de Kennard y Stone. Las muestras seleccionadas para los conjuntos de calibración y validación mediante el algoritmo de Kennard y Stone se presentan en la gráfica de scores PCA de los espectros de masas MALDI-TOF (Figura 12). Para el conjunto de calibración el algoritmo seleccionó 18 muestras de crudos pesados y 33 muestras de fondos de vacío y, para el conjunto de validación, 8 muestras de crudos pesados y 14 muestras de fondos de vacío (muestras utilizadas en la validación externa).

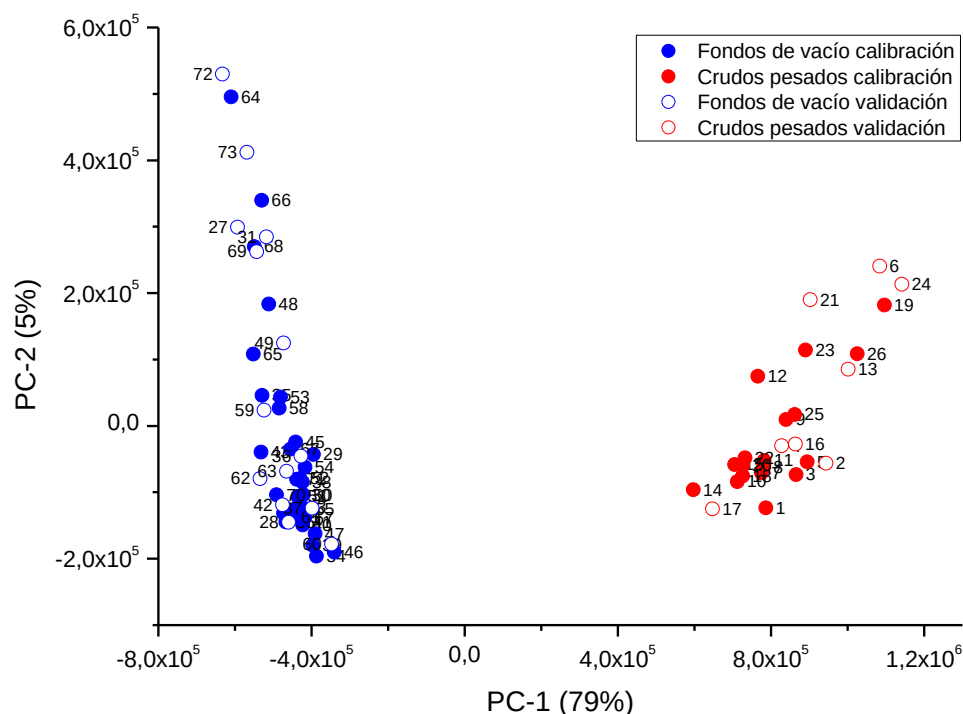


Figura 12. Selección de muestras de calibración y validación a partir de la gráfica de scores PCA de los espectros de masas MALDI-TOF utilizando el algoritmo de Kennard y Stone.

ii) Selección del número de variables latentes del modelo PLS para gravedad API construido a partir de los espectros MALDI-TOF. La Figura 13 muestra la gráfica de RMSECV versus número de variables latentes (LVs) de los modelos PLS para gravedad API construidos a partir de los espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío. El valor mínimo de RMSECV se observó para 8 LVs, que se tomaron como referencia para construir el modelo de calibración (RMSECV = 1.2 °API).

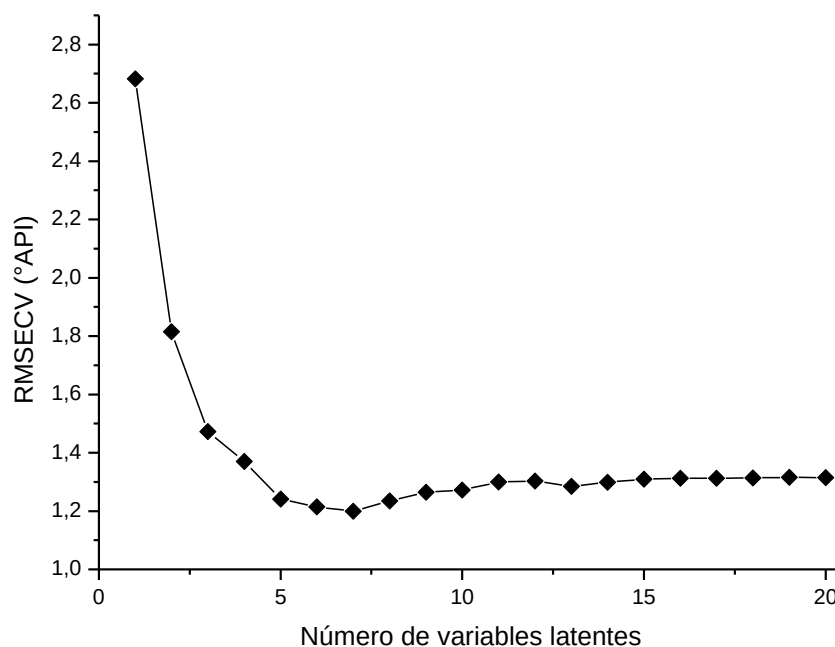


Figura 13. Selección de variables latentes (LVs) para los modelos de calibración PLS para gravedad API usando espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío.

iii) Modelo PLS para predecir la gravedad API. En la Figura 14 se muestra la correlación entre los valores de referencia y los valores predichos por los modelos PLS para gravedad API a partir de los espectros de masas MALDI-TOF de los crudos pesados y los fondos de vacío. En esta gráfica se observa que las muestras no se distribuyeron de manera uniforme a lo largo del rango de calibración. En el rango de 20-22 °API solo hay 4 muestras, en el rango de 16 a 20 °API no se presentaron muestras y, en el rango de 0.3 a 16 °API están 69 muestras. A pesar de esta pobre distribución, los modelos presentaron valores bajos en el error de predicción ($RMSEP = 0.9$ °API) y un alto coeficiente de correlación de predicción ($R^2_{pred} = 0.976$). Estos resultados se podrían mejorar, si se contará con una distribución más uniforme de las muestras en todo el rango de calibración.

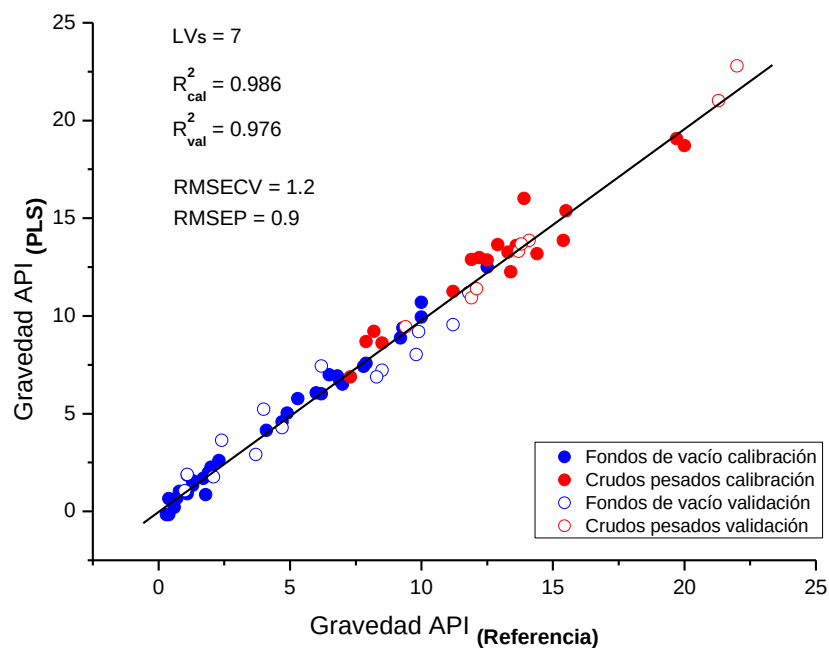


Figura 14. Gráfica de calibración obtenida por el modelo PLS para gravedad API con 6 variables latentes. Modelos construidos usando los espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío.

Resultados del modelo PLS a partir de los espectros de masas MALDI-TOF para predecir el residuo de carbón. Para la construcción de este modelo, se siguió el procedimiento utilizado para gravedad API. El modelo construido a partir de los espectros de masas MALDI-TOF para esta propiedad y, las respectivas gráficas de RMSECV versus LVs se presentan en el Anexo C. El número de LVs seleccionadas para los modelos y los valores de RMSECV fueron de 7 y 2.1%p/p, respectivamente (Tabla 4). Todos estos parámetros para la etapa de calibración corresponden a residuo de carbono, contenidos de hidrocarburos tetra, penta, hexa y hepta+ aromáticos.

Tabla 4. Resultados de calibración y validación PLS para gravedad API y residuo de carbón de crudos pesados y fondos de vacío basados en espectrometría de masas MALDI-TOF.

	API	Residuo de carbón (%p/p)
Rango	0.3-22.0	2.38-39.6
$\bar{y}_{pred}$	8.01	21.8
LVs	7	8
R^2_{cal}	0.986	0.989
R^2_{pred}	0.976	0.974
RMSECV	1.2	2.1
RMSEP	0.9	1.6
% RMSEP	10.4	7.8

Validación de los modelos. Para la validación de los modelos se analizaron los valores del coeficiente de correlación (R^2) y los valores de los errores de predicción (RMSEP). Se obtuvieron valores altos para los coeficientes de determinación múltiple tanto para calibración como para validación ($R^2 > 0.96$) para las dos propiedades. Estos valores demuestran una alta correlación entre los valores experimentales y los valores que los modelos predicen para ambas propiedades. Los valores absolutos de RMSEP fueron de 0.9°API y 1.6% y los % RMSEP fueron de 10.4% y 7.8% (Tabla 4). Todos estos parámetros para la etapa de validación corresponden a la gravedad API y al residuo de carbón. Estos valores de RMSEP y %RMSEP pequeños demuestran una buena exactitud de los modelos desarrollados para predecir las distintas propiedades a partir de los datos de espectrometría de masas MALDI-TOF.

El modelo mejor ajustado se obtuvo para la predicción de residuo de carbón compuestos tetra aromáticos, valor de %RMSEP igual a 7.8 %. Mientras que el modelo para gravedad API presento un valor de %RMSEP relativamente alto (RMSEP=10.4%). Esto posiblemente se deba a la distribución no uniforme de las muestras en el rango de calibración del modelo PLS para gravedad API.

Gráficas de los coeficientes de regresión de los modelos PLS para gravedad API y residuo de carbón. La gráfica de los coeficientes de regresión resume la relación entre el espectro y las propiedades. En las figuras 15 y 16 se presentan las gráficas de los coeficientes de regresión y las señales que más aportan (las que tienen los valores más altos de los coeficientes) a los modelos PLS para gravedad API y residuo de carbón construidos a partir de los espectros de masas MALDI-TOF. Debido al gran número de señales en los espectros de masas es muy difícil identificar las variables que contribuyen más a cada modelo.

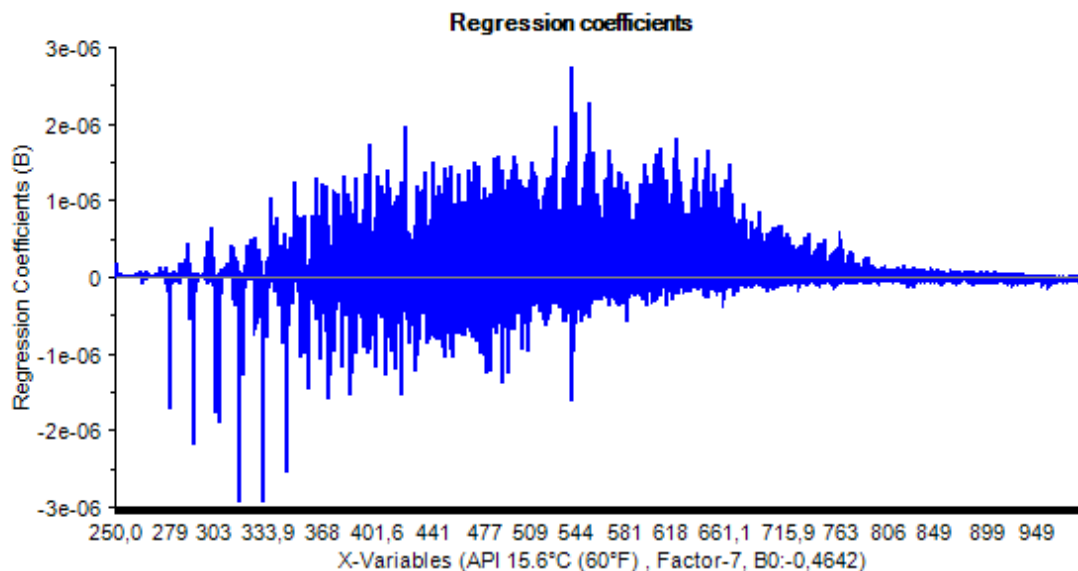


Figura 15. Coeficientes de regresión del modelo PLS para gravedad API construido a partir de los espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío.

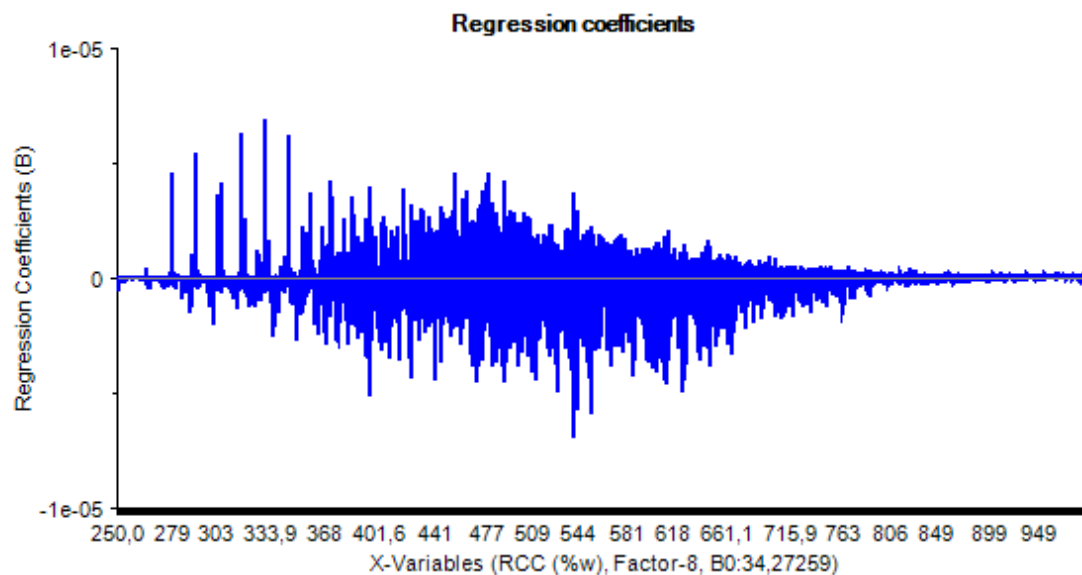


Figura 16. Coeficientes de regresión del modelo PLS para residuo de carbón construido a partir de los espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío.

4.2. MODELOS QUIMIOMÉTRICOS CON BASE EN LOS ESPECTROS FTIR-ATR DE CRUDOS PESADOS Y FONDOS DE VACÍO

4.2.1. Análisis de los espectros de FTIR-ATR. La Figura 17 muestra los espectros infrarrojos con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) de un crudo pesado (muestra 3) y de un fondo de vacío (muestra 48) en la región de $3500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Las señales en 2918 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} corresponden a las bandas de estiramiento C-H de los grupos CH_2 , y los hombros en 2952 cm^{-1} y 2868 cm^{-1} son bandas de estiramiento C-H de los grupos CH_3 de compuestos saturados. Las vibraciones de flexión de los grupos metilo y metileno aparecen en 1376 cm^{-1} y 1456 cm^{-1} , respectivamente. Para las vibraciones en anillos aromáticos, las bandas de estiramiento C-H aparecen en la región de 3100 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , mientras que las bandas de flexión en el plano y fuera del plano aparecen entre 1300 cm^{-1} – 1000 cm^{-1} y 900 cm^{-1} – 700 cm^{-1} , respectivamente. Estas últimas bandas son las más prominentes y más informativas para los compuestos aromáticos. Una señal ancha y de mediana intensidad que corresponde a las vibraciones de estiramiento C=C en compuestos aromáticos aparece en 1597 cm^{-1} . Para compuestos que contienen oxígeno, la banda situada en 1306 cm^{-1} corresponde a la presencia de éteres o ésteres. La señal ubicada cerca de 1027 cm^{-1} se asigna a los enlaces ésteres presentes en las moléculas de resinas o asfáltenos. Las bandas a 3300 cm^{-1} y 1685 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento y flexión del grupo OH, respectivamente. La asignación de cada señal en base a los espectros obtenidos se da en la Tabla 5.

Al comparar los espectros FTIR-ATR mostrados en la Figura 15 se encuentran diferencias pequeñas, dentro de las cuales se destacan las encontradas en las señales de los estiramientos C-H de los grupos metilo y metileno en 2952 cm^{-1} , 2918 cm^{-1} y 2868 cm^{-1} . Estas señales son más intensas en los crudos pesados, lo cual indica que estos grupos se encuentran en mayor proporción. Otras señales que sobresalen se encuentran en 1605 cm^{-1} y 1027 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento C=C de compuestos aromáticos y vibraciones C=O de enlaces éster.

Dichas señales son más intensas en los fondos de vacío y por lo tanto, reflejan un mayor contenido de estos grupos funcionales. Este último análisis concuerda con el contenido de hidrocarburos aromáticos reportados por el método de referencia (SMS-2783-95), donde los fondos de vacío presentan porcentajes mayores de compuestos aromáticos comparados con los crudos pesados.

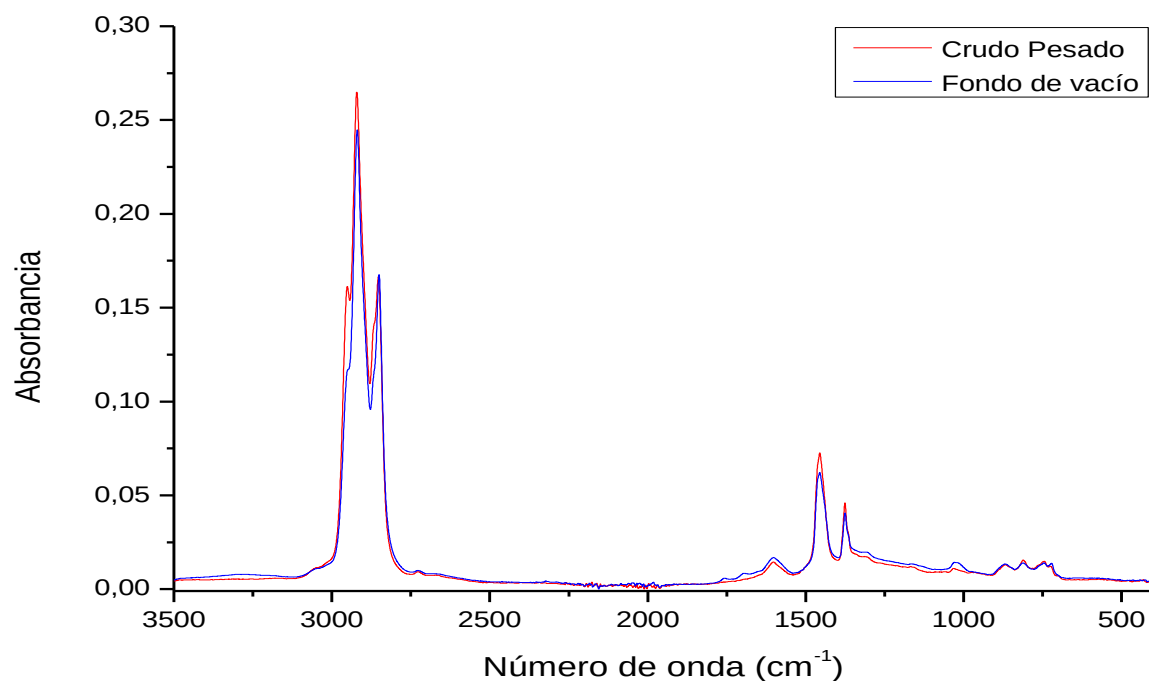


Figura 17. Espectros FTIR-ATR de un crudo pesado (espectro rojo) y un fondo de vacío (espectro azul).

Tabla 5. Asignación de señales FTIR-ATR para crudos pesados y fondos de vacío.

Número de onda (cm⁻¹)	Asignación
3300	Estiramiento O-H
3080	Vibración C-H aromático fuera del plano
2952	Estiramiento asimétrico C-H grupos CH ₃
2918	Estiramiento asimétrico C-H grupos CH ₂
2868	Estiramiento simétrico C-H grupos CH ₃
2854	Estiramiento simétrico C-H grupos CH ₂
1705	Estiramiento C=O
1605	Estiramiento C=C aromáticos
1456	Vibraciones de flexión de los grupos CH ₂
1376	Vibraciones de flexión de los grupos CH ₃
1306	Presencia de éteres o ésteres
1027	Vibraciones -C=O enlaces éster
864	Deformación =C-H aromático fuera del plano (1H)
810	Deformación =C-H aromático fuera del plano (2H o 3H)
746	Deformación =C-H aromático fuera del plano (4H)
724	Balanceo (CH ₂) _n alifáticos

4.2.2. Análisis de componentes principales (PCA) de los espectros FTIR-ATR.

Al proyectar los datos espectrales FTIR-ATR de los crudos pesados y fondos de vacío en el espacio del primer y segundo componentes principales, usando los scores del PCA como coordenadas, se obtuvo un agrupamiento de las muestras en dos grupos diferentes (Figura 18). En la parte inferior derecha de la gráfica se encuentran las muestras de crudos pesados (círculos rojos) y en la parte superior en diagonal se encuentran los fondos de vacío (círculos azules). Las varianzas atribuidas a cada uno de los primeros 9 componentes principales se presentan en la Tabla 6. Los primeros dos componentes explicaron el 98.82 % de la variación del conjunto de datos.

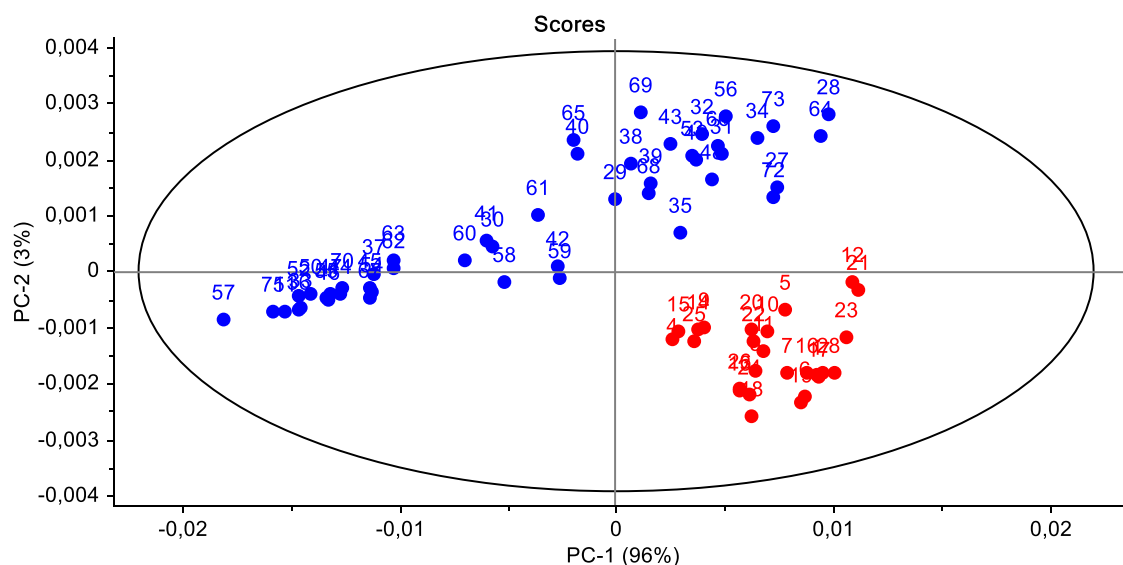


Figura 18. Clasificación de muestras usando los scores de los dos primeros componentes principales obtenidos mediante PCA de los espectros FTIR-ATR. Muestras 1-26 son crudos pesados (●) y muestras 27-73 son fondos de vacío (●).

Tabla 6. Varianza total representada por los componentes principales para las intensidades de los espectros FTIR-ATR de 73 muestras (26 crudos pesados y 47 fondos de vacío).

Componente principal	Individual (%)	% de varianza acumulada
PC-1	95.78	95.78
PC-2	3.04	98.82
PC-3	0.64	99.46
PC-4	0.19	99.66
PC-5	0.11	99.76
PC-6	0.05	99.81
PC-7	0.05	99.86
PC-8	0.03	99.89
PC-9	0.02	99.91

4.2.3. Mínimos cuadrados parciales (PLS) a partir de espectros FTIR-ATR. A partir de los datos espectrales FTIR-ATR de las muestras de crudos pesados y fondos de vacío, se desarrollaron modelos PLS para predecir la gravedad API y el residuo de carbón. En esta sección se presentan: (i) las muestras seleccionadas para los conjuntos calibración y validación, (ii) la selección del número de variables latentes y (iii) los resultados de los modelos PLS.

i) Selección de muestras de calibración y validación utilizando el algoritmo de Kennard y Stone. En la gráfica de scores del PCA de los espectros FTIR-ATR se presentan las muestras seleccionadas para los conjuntos de calibración y validación mediante el algoritmo de Kennard y Stone (Figura 19).

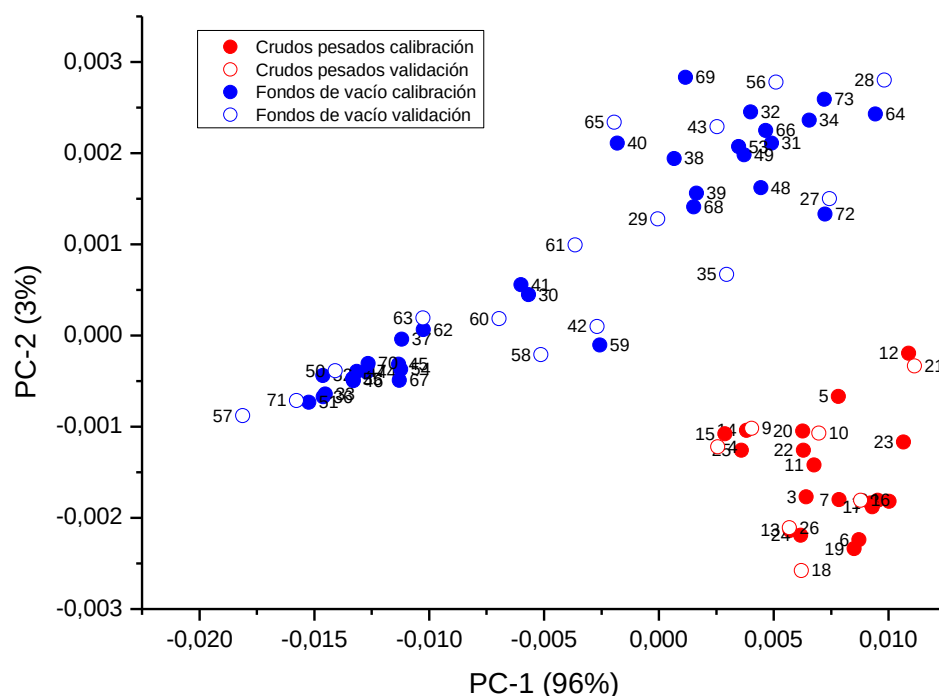


Figura 19. Selección de muestras de calibración y validación a partir de la gráfica de scores PCA de los espectros FTIR-ATR utilizando el algoritmo de Kennard y Stone.

El conjunto de calibración lo conformaron 51 muestras (19 crudos pesados y 32 fondos de vacío) y el conjunto de predicción 22 muestras (7 crudos pesados y 15 fondos de vacío).

ii) Selección del número de variables latentes del modelo PLS para gravedad API. La Figura 20 muestra la gráfica de RMSECV versus número de variables latentes (LVs) de los modelos PLS para gravedad API contruidos a partir de los espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío. Se observó el valor mínimo de RMSECV para 6 LVs, y por lo tanto, este número de variables fue el que se utilizó para construir el modelo PLS óptimo de calibración para gravedad API.

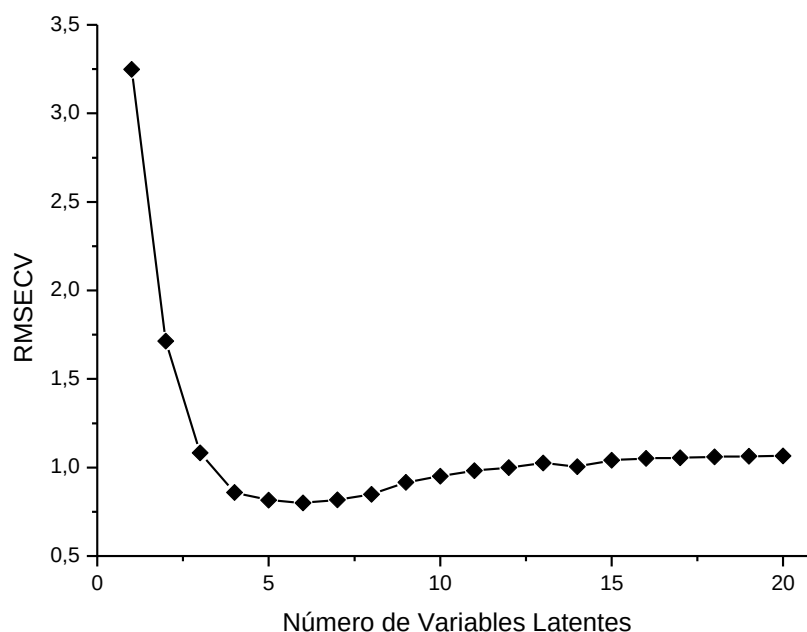


Figura 20. Selección de variables latentes (LVs) para los modelos de calibración PLS para gravedad API usando los espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío.

iii) Modelo PLS para gravedad API a partir de espectros FTIR-ATR. La correlación de los datos espectrales FTIR-ATR de las muestras de crudos pesados y fondos de vacío con los valores de referencia de la gravedad API (ASTM D70) se realizó mediante regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). En la Figura 21 se muestran las correlaciones entre los valores de gravedad API obtenidos por el método de referencia y los valores predichos por el modelo PLS usando 6 variables latentes para los conjuntos de muestras de calibración y validación. Se obtuvo un coeficiente de correlación (R^2) igual a 0.991 para el conjunto de calibración y de 0.984 para el conjunto de validación externa (Tabla 7). Estos resultados demuestran un buen nivel de confianza en los valores arrojados por el modelo PLS para la determinación de esta propiedad a partir de los espectros FTIR-ATR.

La exactitud global del modelo PLS ajustado para gravedad API, se evaluó por medio de los valores de RMSEP y el % RMSEP. Se obtuvo un bajo error de predicción (RMSEP=0.6) y un bajo porcentaje de error en la predicción

(%RMSEP = 7.3 %, Tabla 7). Estos valores pequeños demuestran que este modelo es confiable para predecir la gravedad API.

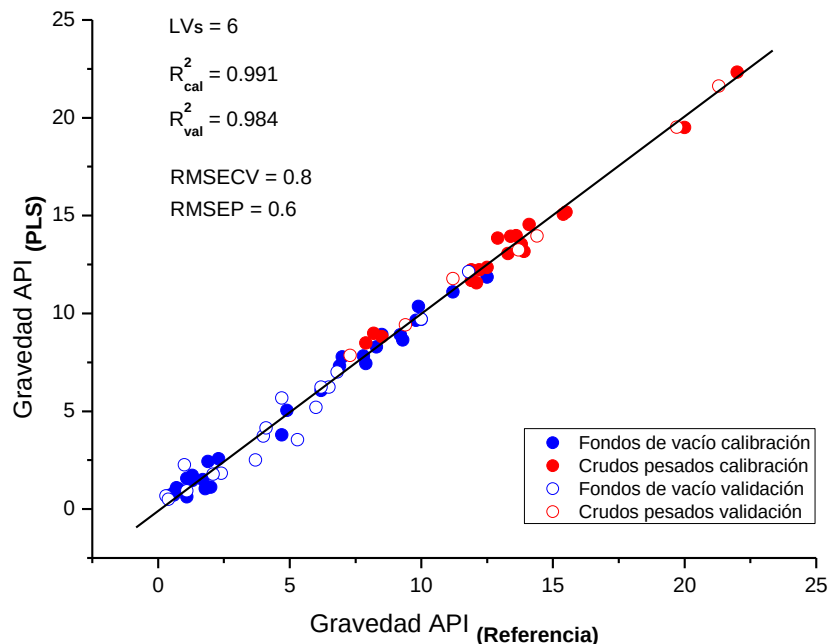


Figura 21. Gráfica de calibración obtenida por el modelo PLS para gravedad API con 6 variables latentes. Modelo construido con base en los espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío.

Modelo PLS para el residuo de carbón a partir de espectros FTIR-ATR. Para la construcción de este modelo, se siguió el procedimiento utilizado para gravedad API. La selección del número de variables latentes (LVs) se realizó mediante el mínimo de la curva de RMSECV vs LVs (anexo D). El número de LVs seleccionadas para construir el modelo de calibración fue de 7 Lvs, y el valor de RMSECV fue de 1.4%p/p (Tabla 7). El modelo PLS para el residuo de carbón y la gráfica de selección del número variables latentes se adjuntan en el anexo D.

Tabla 7. Resultados de calibración y validación PLS para gravedad API y Residuo de Carbón de crudos pesados y fondos de vacío basados en espectroscopia FTIR-ATR.

	API	Residuo de carbón (%p/p)
Rango	0.3-22.0	2.38-39.6
$\bar{y}_{pred}$	7.9	21.5
LVs	6	7
R^2_{cal}	0.991	0.989
R^2_{pred}	0.984	0.986
RMSECV	0.8	1.4
RMSEP	0.6	1.0
%RMSEP	8.1	4.7

Validación externa. Para evaluar la capacidad predictiva de los modelos PLS se utilizó el conjunto de espectros de validación. Los resultados que se obtuvieron con este conjunto se presentan en las gráficas de correlación entre los valores de referencia y los valores predichos por los modelos PLS (anexo D). Se obtuvieron valores de R^2_{pred} de 0.984 y 0.986 para la gravedad API y el residuo de carbón, respectivamente. La exactitud global de los modelos ajustados se evaluó a través de los valores absolutos de RMSEP que fueron de 0.6 °API y 1.0% p/p y, los % RMSEPs fueron de 8.1% y 4.7% consiguiendo buenos ajustes de los modelos, buena exactitud y porcentajes de error menores del 9%. Todos estos parámetros para la etapa de validación corresponden a la gravedad API y al residuo de carbón y se resumen en la Tabla 7.

Gráficas de los coeficientes de regresión de los modelos PLS para gravedad API y residuo de carbón. La gráfica de los coeficientes de regresión resume la relación entre el espectro y las propiedades. En las figuras 22 y 23 se presentan las

gráficas de los coeficientes de regresión de los modelos PLS para gravedad API y residuo de carbón contruidos a partir de los espectros de masas FTIR-ATR.

En el caso del modelo PLS para gravedad API construido con 6 variables latentes (Figura 23), hay una alta correlación positiva entre la región espectral cerca de 2952 cm^{-1} y 2918 cm^{-1} y una correlación negativa entre el espectro y la región cerca de 2868 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} . Correlaciones negativas se encuentran también en las regiones del espectro cerca de 1600 cm^{-1} a 11456 cm^{-1} 1376 cm^{-1} y en la región entre 900 cm^{-1} y 700 cm^{-1} .

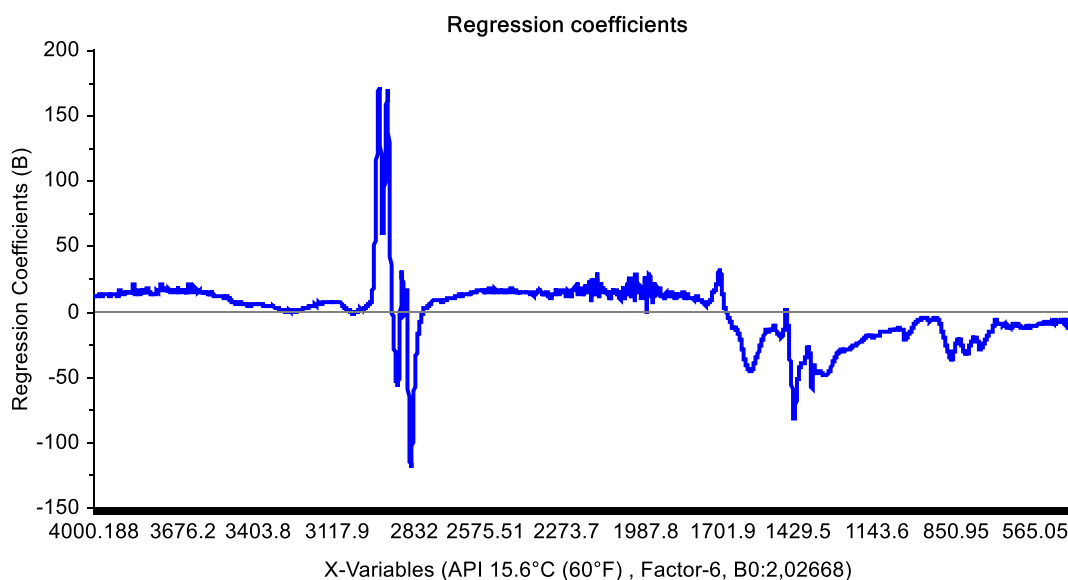


Figura 22. Coeficientes de regresión del modelo PLS para gravedad API construido a partir de los espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío.

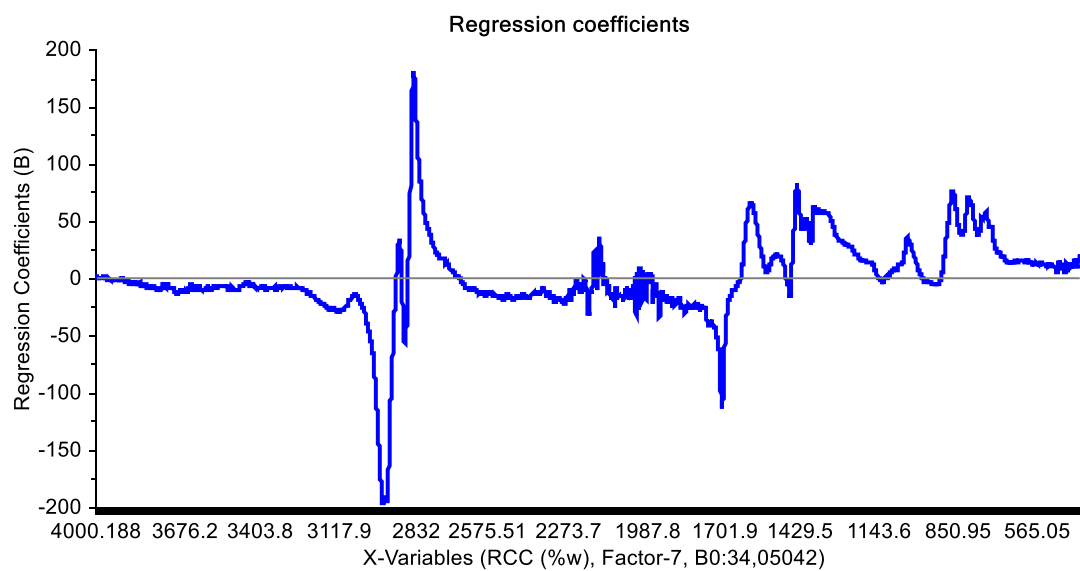


Figura 23. Coeficientes de regresión del modelo PLS para residuo de carbón construido a partir de los espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío.

4.3. MODELOS QUIMIOMÉTRICOS CON BASE EN LOS ESPECTROS RAMAN DE CRUDOS PESADOS Y FONDOS DE VACÍO

4.3.1. Análisis de espectros Raman. Los espectros Raman de una muestra de crudo pesado y una muestra de fondo de vacío se presentan en la Figura 24. Estos espectros mostraron las mismas señales pero con intensidades diferentes. Se observan numerosas señales en todo el rango espectral ($4000\text{ cm}^{-1} - 500\text{ cm}^{-1}$). Las vibraciones simétricas y asimétricas relacionadas con los estiramientos C-H presentes en cadenas alifáticas saturadas ocurren en el multiplegue de la región de frecuencia de 2825 cm^{-1} a 3095 cm^{-1} centrado en 2919 cm^{-1} . La señal en 3062 cm^{-1} se puede asignar a vibraciones de estiramiento C-H de alquenos o compuestos aromáticos. Vibraciones de estiramiento del C-C ocurren en el rango de $850\text{ cm}^{-1} - 900\text{ cm}^{-1}$, en el espectro de ambas muestras se observa un multiplegue en esta región. La asignación de señales de los espectros se puede observar en la tabla 8.

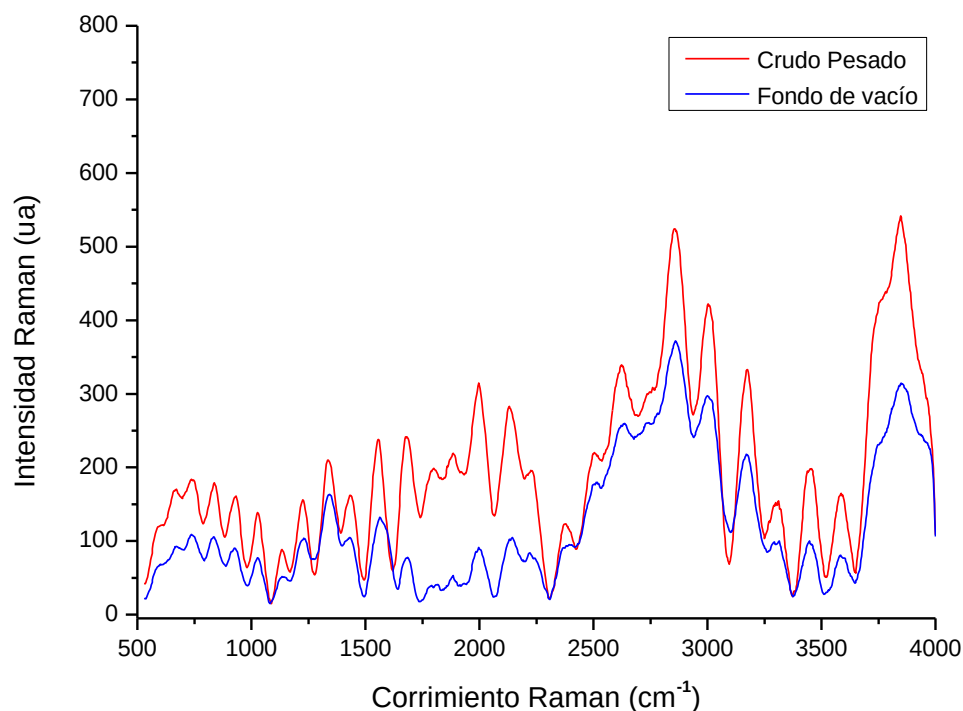


Figura 24. Espectros Raman de un crudo pesado (línea roja) y de un fondo de vacío (línea azul).

Tabla 8. Asignación de señales Raman para crudos pesados y fondos de vacío.^[46]

Corrimiento Raman (cm ⁻¹)	Asignación
3100-3700	Heteroátomos (N, O, S)
2932	Estiramiento anti simétrico C-H
2848	Estiramiento simétrico C-H
2500	Estiramiento S-H
1850	Vibraciones C=O
1604	Vibraciones de estiramiento de hidrocarburos aromáticos relativamente fuertes Estiramientos C=C en hidrocarburos aromáticos
1470	Vibraciones de estiramiento C-C
1550	Enlaces C-N, estiramiento C=C o vibraciones del doble enlace C=O
1175-1310	Flexiones CH ₂
1010	Hidrocarburos aromáticos; Flexión C-H
900-850	Vibraciones C-C
950-670	Hidrocarburos alifáticos cíclicos

4.3.2. Análisis de componentes principales (PCA) de los espectros Raman. En la Figura 25 se presentan los scores del PCA obtenido a partir de los espectros Raman. En este PCA, no se observó una separación clara de los crudos pesados y fondos de vacío con los primeros componentes principales. Los dos conjuntos de muestras presentaron scores que se superpusieron y por lo tanto, las muestras no se pudieron diferenciar claramente. Las varianzas atribuidas a cada uno de los primeros 9 componentes principales se resumen en la Tabla 9.

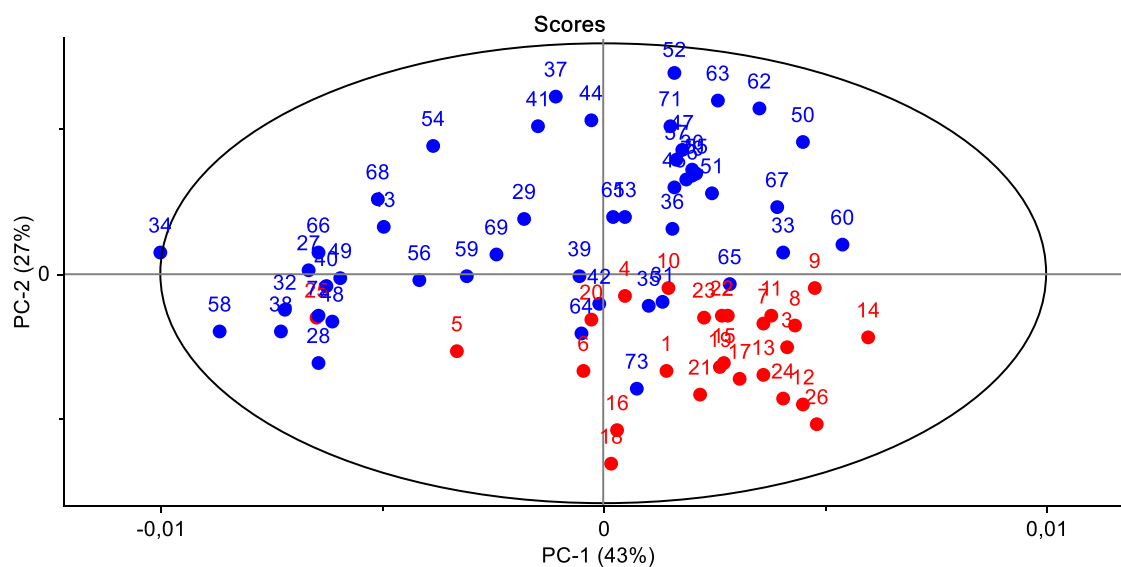


Figura 25. Clasificación de muestras usando los scores de los dos primeros componentes principales obtenidos mediante PCA de los espectros Raman. Muestras 1-26 son crudos pesados (●) y muestras 27-73 son fondos de vacío (●).

Tabla 9. Varianza total representada por los componentes principales para las intensidades de los espectros Raman de 73 muestras (26 crudos pesados y 47 fondos de vacío).

Componente principal	Componente individual (%)	% de varianza acumulada
PC-1	42.51	42.51
PC-2	26.57	69.09
PC-3	10.15	79.24
PC-4	7.14	86.37
PC-5	5.07	91.44
PC-6	4.21	95.65
PC-7	1.50	97.15
PC-8	0.57	97.72
PC-9	0.51	98.23

4.3.3. Mínimos cuadrados parciales (PLS) a partir de espectros Raman. A partir de datos espectrales Raman de las muestras de crudos pesados y fondos de vacío, se desarrollaron modelos PLS de calibración y validación para predecir gravedad API y residuo de carbón. En esta sección se presentan: i) los espectros seleccionados para los conjuntos de calibración y validación, ii) la selección del número de variables latentes y iii) los resultados de los modelos PLS obtenidos.

i) Espectros Raman de crudos pesados y fondos de vacío seleccionados para los conjuntos de calibración y validación. En la gráfica PCA de los scores de los espectros Raman de fondos de vacío y crudos pesados se presentan las muestras seleccionadas mediante el algoritmo de Kennard y Stone para los conjuntos de calibración y validación (Figura 26). El conjunto de calibración lo conformaron 51 muestras (33 fondos de vacío y 18 crudos pesados) y el conjunto de predicción 22 muestras (14 fondos de vacío y 8 crudos pesados).

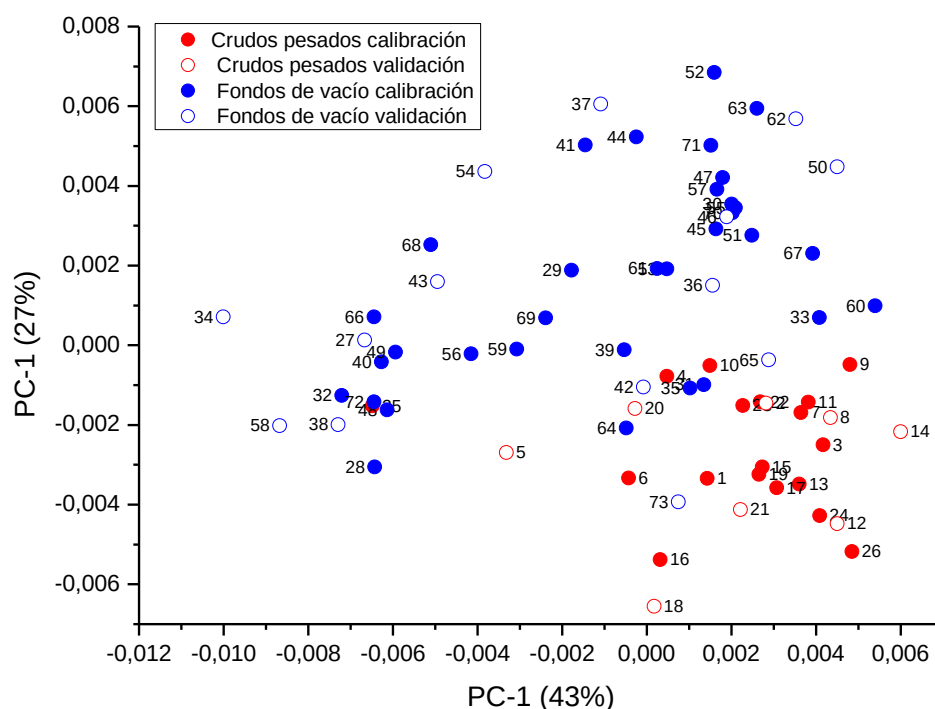


Figura 26. Distribución de muestras de calibración y validación en la gráfica de escores PCA de los datos espectrales Raman de 26 muestras de crudos pesados y 47 muestras de fondos de vacío.

ii) Selección del número de variables latentes del modelo PLS para gravedad API construido a partir de espectros Raman. La Figura 27 muestra la gráfica de RMSECV versus número de variables latentes (LVs) de los modelos PLS para gravedad API construidos a partir de los espectros Raman de crudos pesados y fondos de vacío. Se observa el valor mínimo de RMSECV para 9 LVs, que se tomaron como referencia para construir el modelo PLS óptimo de calibración.

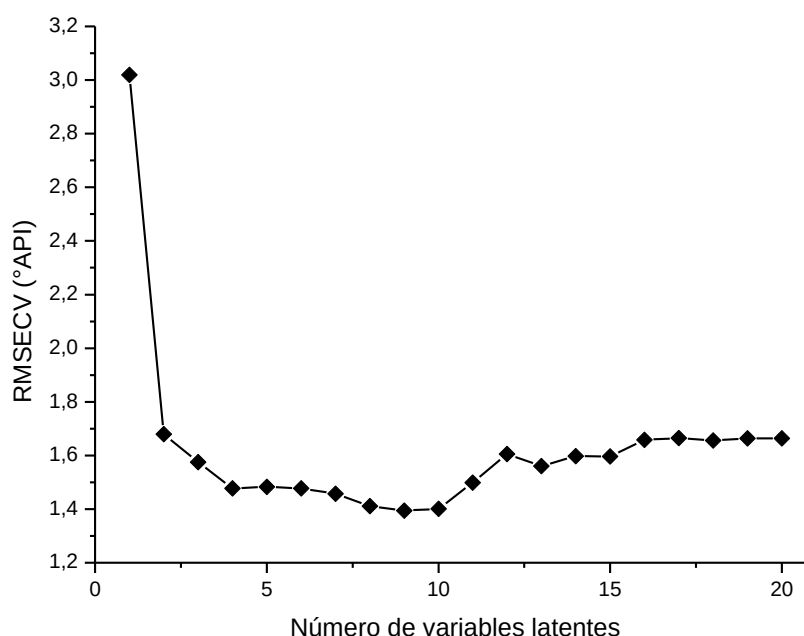


Figura 27. Selección de variables latentes (LVs) para los modelos de calibración PLS para gravedad API usando espectros Raman de crudos pesados y fondos de vacío.

iii) Modelo PLS para gravedad API a partir de espectros Raman. La Figura 28 muestra los modelos PLS de calibración y validación para gravedad API construidos con 9 LVs a partir de los espectros Raman de 47 muestras de fondos de vacío y 26 muestras de crudos pesados. Las muestras del conjunto de calibración están representadas por círculos llenos y las muestras del conjunto de validación por círculos vacíos. Se observa mayor dispersión en las muestras de validación ($R^2_{\text{pred}} = 0.967$) que en las muestras de calibración ($R^2_{\text{cal}} = 0.979$). Con las muestras de validación se obtuvo un RMSEP de 1.1 °API y con las muestras de calibración

un RMSECV de 1.4 °API. Estos resultados demuestran que el modelo de calibración presenta mejor ajuste que el modelo de validación para gravedad API (Tabla 10).

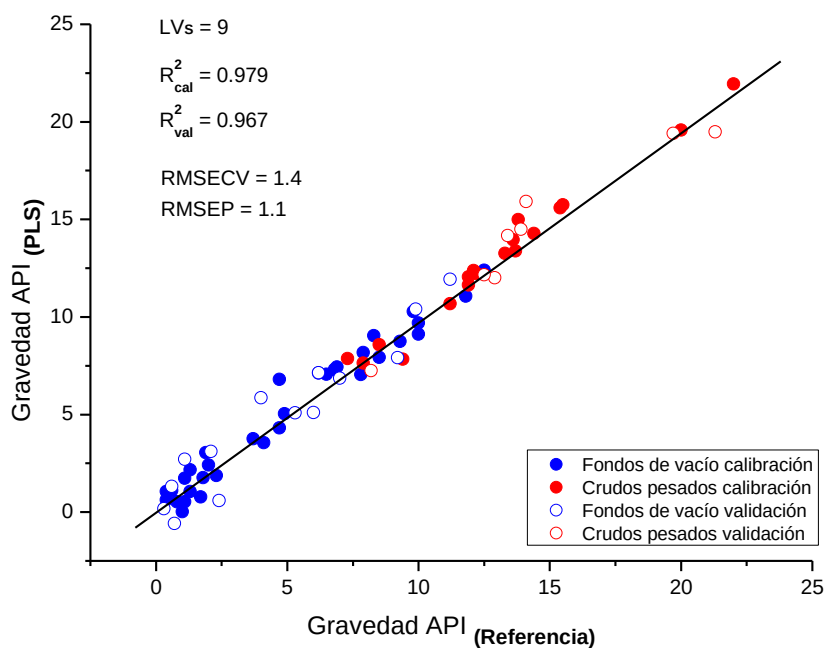


Figura 28. Gráfica de calibración obtenida por el modelo PLS para gravedad API con 9 variables latentes. Modelos construidos con base en los espectros Raman de crudos pesados y fondos de vacío.

Modelo PLS para el residuo de carbón a partir de espectros Raman. Para la construcción de este modelo PLS se siguió el procedimiento utilizado para gravedad API. La selección del número de variables latentes (LVs) se realizó mediante el mínimo de la curva de RMSECV vs LVs. El número de LVs seleccionadas para construir el modelo de calibración fue de 9 y el valor de RMSECV fue de 2.2%p/p (Tabla 10). Tanto el modelo PLS construido como la gráfica para la selección del número de variables latentes se presentan en anexo E.

Validación externa. El conjunto de espectros de validación se utilizó para evaluar la capacidad predictiva de los modelos PLS. Los resultados que se obtuvieron con este conjunto se presentan en las gráficas de correlación entre los valores de

referencia y los valores predichos por los modelos PLS (anexo E). Se obtuvieron valores de R^2_{pred} de 0.967 y 0.971 para gravedad API y residuo de carbón, respectivamente. La exactitud global de los modelos ajustados se evaluó a través de los valores absolutos de RMSEP que fueron de 1,1 °API y 1.8% p/p. Los % RMSEPs fueron de 13,5% y 8.2%, consiguiendo buenos ajustes de los modelos, buena exactitud y porcentajes de error menores del 14%. Todos estos parámetros para la etapa de validación corresponden a gravedad API y residuo de carbón y se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10. Resultados de calibración y validación PLS para gravedad API y residuo de carbón de crudos pesados y fondos de vacío basados en espectroscopia Raman.

	API	Residuo de carbón (%p/p)
Rango	0.3-22.0	2.38-39.6
$\bar{y}_{pred}$	8.1	21.9
LVs	9	9
R^2_{cal}	0.979	0.981
R^2_{pred}	0.967	0.971
RMSECV	1.4	2.2
RMSEP	1.1	1.8
%RMSEP	13.5	8.2

Gráficas de los coeficientes de regresión de los modelos PLS para gravedad API y residuo de carbón. La gráfica de los coeficientes de regresión resume la relación entre el espectro y las propiedades. En las figuras 29 y 30 se presentan las gráficas de los coeficientes de regresión y las señales que más aportan (las que

tienen los valores más altos de los coeficientes) de los modelos PLS para gravedad API y residuo de carbón contruidos a partir de los espectros Raman.

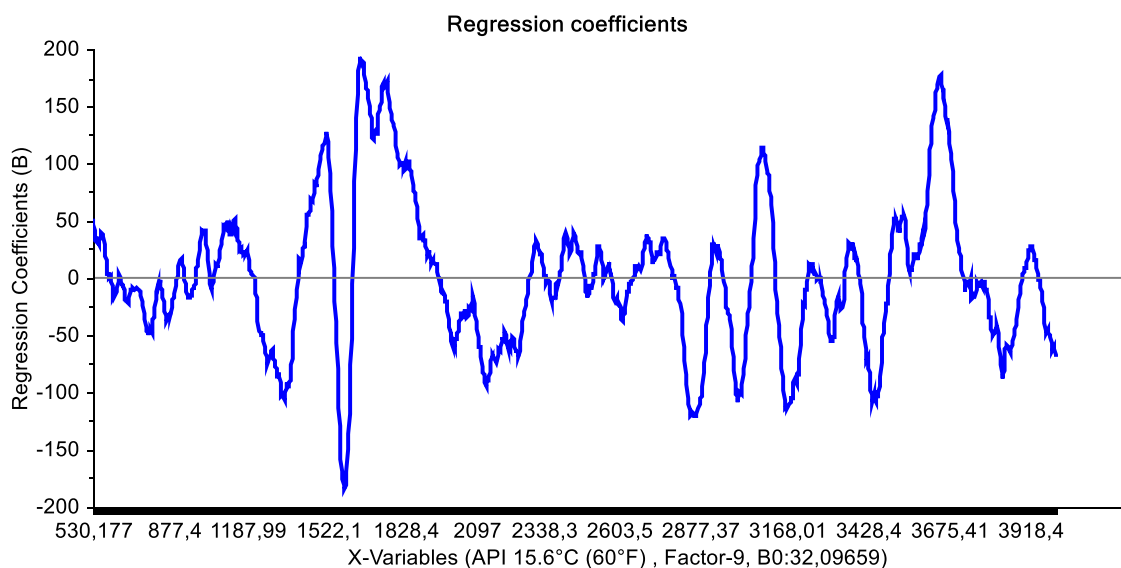


Figura 29. Coeficientes de regresión del modelo PLS para gravedad API construido a partir de los espectros de Raman de crudos pesados y fondos de vacío.

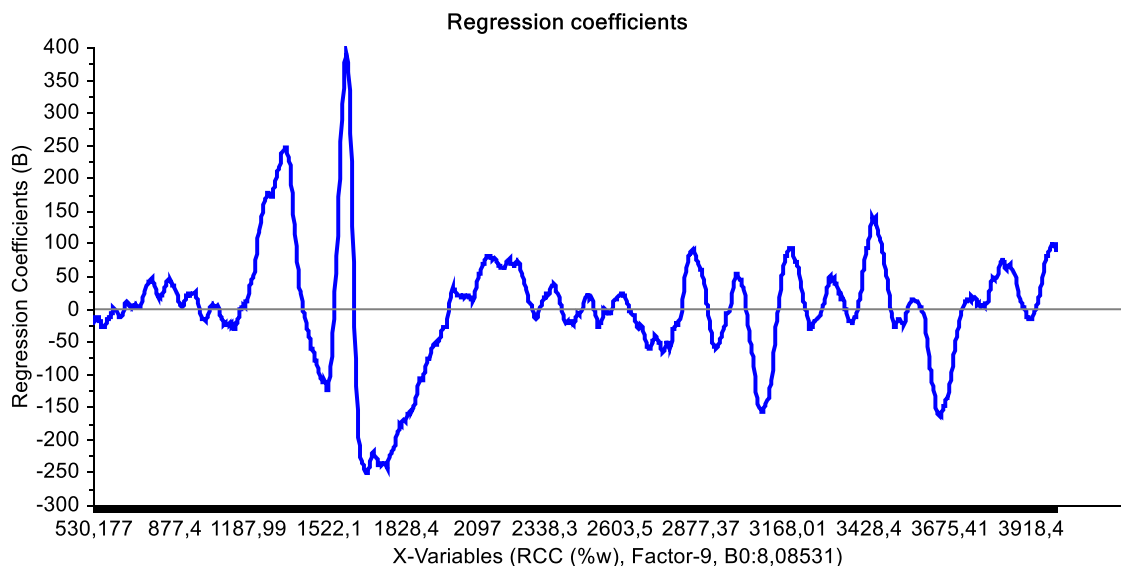


Figura 30. Coeficientes de regresión del modelo PLS para residuo de carbón construido a partir de los espectros Raman de crudos pesados y fondos de vacío.

Comparación de modelos PLS MALDI-TOF, FTIR-ATR y Raman. Los modelos PLS obtenidos a partir de espectros Raman, se construyeron con un mayor número de variables latentes (Tabla 11) y presentaron %RMSEPs más altos que los modelos construidos a partir de los espectros FTIR-ATR y MALDI-TOF para las dos propiedades (Tabla 12). Los modelos PLS con mejor exactitud se dedujeron de acuerdo con los valores del %RMSEP, de esta forma se puede ver que los modelos que presentaron mejor exactitud (valores menores de %RMSEP) se obtuvieron para FTIR-ATR (Tabla 12).

Tabla 11. Número de variables latentes de los modelos PLS para predecir gravedad API y Residuo de Carbón a partir de espectros de masas MALDI-TOF, FTIR-ATR y Raman.

	API	Residuo de carbón
MALDI-TOF	7	8
FTIR-ATR	6	7
Raman	9	9

Tabla 12. Valores de %RMSEP de los modelos PLS para predecir gravedad API y Residuo de Carbón a partir de espectros de masas MALDI-TOF, FTIR-ATR y Raman.

	API (°API)	Residuo de carbón (%p/p)
MALDI-TOF	10.4	7.8
FTIR-ATR	8.1	4.7
Raman	13.5	8.2

La alta confiabilidad en las predicciones realizadas para las propiedades estudiadas en este trabajo se refleja en los valores altos de R^2 y en los valores pequeños de RMSEP obtenidos, particularmente, considerando el pequeño número de variables latentes que se usaron para construir los modelos.

5. CONCLUSIONES

- En este trabajo se demostró que la combinación de espectroscopias FTIR-ATR, Raman y espectrometría de masas MALDI-TOF con el modelamiento de mínimos cuadrados parciales (PLS), permitió predecir de manera rápida y confiable gravedad API y residuo de carbón en crudos pesados y fondos de vacío colombianos.
- Las ventajas que presentaron las metodologías desarrolladas fueron: simplicidad en la preparación de las muestras, cortos tiempos de análisis y capacidad de determinar simultáneamente diferentes propiedades fisicoquímicas.
- Como se demostró, a partir de las gráficas de predicción y los valores RMSEP obtenidos a partir del conjunto de 22 espectros de validación, la predicción de las propiedades fisicoquímicas fue bastante eficiente.
- Los análisis por componentes principales (PCA) realizados sobre los espectros FTIR-ATR y masas MALDI-TOF permitieron clasificar correctamente las muestras de crudos pesados y fondos de vacío, mientras que la clasificación de estas muestras no fue suficientemente clara mediante el análisis PCA de los espectros Raman.

6. RECOMENDACIONES

- ✓ Se podrían obtener modelos PLS más eficientes para predecir la gravedad API, a partir de los espectros de masas MALDI-TOF, FTIR-ATR y Raman de los crudos pesados y fondos de vacío, aumentando el número de muestras y mejorando la distribución de estas en todo el rango de calibración.
- ✓ Ensayar los modelos PLS incorporando otro tipo de muestras, como por ejemplo, crudos livianos o residuos atmosféricos de petróleo, que permitan ampliar el tipo de muestras a las que se les pueda predecir una propiedad fisicoquímica en un mismo modelo PLS.
- ✓ Evaluar constantemente los modelos PLS construidos introduciendo nuevas muestras en los conjuntos de calibración y validación, para asegurar su confiabilidad.

REFERENCIAS

- [1] SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. *CRC Press* (Taylor and Francis Group). Boca Raton, FL. Fourth Edition. 2007.
- [2] SAWARKAR, A.; PANDIT, A.; SAMANT, S. Petroleum Residue Upgrading Via Delayed Coking: A Review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2007; **85**, pp. 1-24.
- [3] DARK, W. A. Crude-Oil Hydrocarbon Group Separation Quantitation. *J. Liq. Chrom.* 1982; **5**, pp. 1645-1652.
- [4] RUDZINSKI, W. E.; AMINABHAVI, T. M.; SASSMAN, S.; WATKINS, L. M. Isolation and Characterization of the Saturate and Aromatic Fractions of a Maya Crude Oil. *Energy & Fuels*. 2000; **14** (4), pp. 839-844.
- [5] GASPAR, A.; ZELLERMANN, E.; LABABIDI, S. ; REECE, J.; SCHRADER, W. Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels*. 2012; **26**, pp. 3481-3487.
- [6] BALDRICH, C.; NOVOA L. Detailed chemical characterization of petroleum middle fractions by chemometrics analysis of their ultraviolet spectrum. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*. 2007; **3** (3), pp. 173-189.
- [7] DUARTE, L.; FILGUEIRAS, P.; SILVA, S.; DIAS, J.; OLIVEIRA, L.; CASTRO, E.; DE OLIVEIRA, M. Determination of some physicochemical properties in Brazilian crude oil by ^1H NMR spectroscopy associated to chemometric approach. *Fuel*. 2016; **181**, pp. 660-669.
- [8] DE PEINDER, P.; VISSER, T.; PETRAUSKAS, D.; SALVATORI, F.; SOULIMANI, F.; WECKHUYSEN, B. Partial least squares modeling of

combined infrared, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra to predict long residue properties of crude oils. *Vibrational Spectroscopy*. 2009; **51**, pp. 205–212.

- [9] MASILI, A.; PULIGHEDDU, S.; SASSU, L.; SCANO, P.; LAI, A. Prediction of physical–chemical properties of crude oils by ^1H NMR analysis of neat samples and chemometrics. *Magn. Reson. Chem.* 2012; pp. 1-12.
- [10] PARLOV J.; NOVAK, P.; PLAVEC, J.; FRIEDRICH, M.; MARINIĆ, L.; HRENARB, T. NMR and Chemometric Characterization of Vacuum Residues and Vacuum Gas Oils from Crude Oils of Different Origin. *Croat. Chem. Acta*. 2015; **88**, pp. 89-96.
- [11] ABBAS, Q.; REBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A.; KISTER, J. PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel*. 2012; **98**, pp. 5-14.
- [12] DE PEINDER P.; PETRAUSKAS D.; SINGELENBERG F.; SALVATORI F.; VISSER T.; SOULIMANI, F.; WECKHUYSEN B. Prediction of long and short residue properties of crude oils from their infrared and near-infrared spectra. *Appl. Spectrosc.* 2008, **62** (4): pp. 414-422.
- [13] FILGUEIRAS, P.; SAD, C.; LOUREIRO, A.; SANTOS, M. Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*. 2014; **116**, pp. 123-130.
- [14] FLÓREZ, M.; GUERRERO, J.; CABANZO, R.; MEJÍA, E. SARA analysis and Conradson carbon residue prediction of Colombian crude oils using PLSR and Raman spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017; **156**, pp. 966-970.
- [15] MULLER, A.; SOGARI, R.; De AZEVEDO, P.; FLORES, M.; DOS SANTOS, M.; GUIMARÃES, R.; IRINEU, E.; MORAES, E. Total sulfur determination in

residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. *Spectrochimica Acta Part A*. 2012; **89**, pp. 82–87.

- [16] MULLER, A.; PICOLOTO, R.; GUIMARAES, R.; GUARNIERI, R.; FERREIRA, B.; DIAZ, J.; SANTOS, M.; FLORES, E.; MULLER, E. Determination of Basic Nitrogen in Residues of Crude Oil Distillation Using ATR-FTIR and Chemometric Methods. *Analytical Letters*. 2013; **46**, pp. 2879–2889.
- [17] BEENS, J.; BLOMBERG, J.; SCHOENMAKERS, P. J. Proper tuning of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCHGC) to optimize the separation of complex oil fractions. *Journal of High Resolution Chromatography*. 2000; **23**, pp. 182-188.
- [18] CYR, N.; MCINTYRE, D.D.; TOTH, G.; STRAUSZ, O.P. Hydrocarbon structural group analysis of Athabasca asphaltene and its G.P.C. fractions by ^{13}C N.M.R. *Fuel*. 1987; **66** (12), pp. 1709-1714.
- [19] DARK, W. A. Crude-Oil Hydrocarbon Group Separation Quantitation. *J. Liq. Chrom.* 1982; **5**, pp. 1645-1652.
- [20] PERAMANU, S.; PRUDEN, B.B.; RAHIMI, P. Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1999; **38** (8), pp. 3121-3130.
- [21] RUDZINSKI, W. E.; AMINABHAVI, T. M.; SASSMAN, S.; WATKINS, L. M. Isolation and Characterization of the Saturate and Aromatic Fractions of a Maya Crude Oil. *Energy & Fuels*. 2000; **14** (4), pp. 839-844.
- [22] WAUQUIER, J. P. El refinado del petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación. *Ediciones Díaz de Santos*, Madrid. 2004; pp. 316-325.

- [23] SPEIGHT, J. G.; ÖZÜM, B. Petroleum Refining Processes. *CRC Press* (Taylor and Francis Group). New York. 2002.
- [24] TREVISAN, O.; LISBOA, A.; FRANÇA, F.; TRINDADE, W. Oil production in offshore fields: An overview of the Brazilian technology development program. *World Heavy Oil Conference*. Pekín, China. 2006; pp. 1-7.
- [25] SILVA, S.; SILVA, A.; RIBEIRO, J.; MARTINS, F.; DA SILVA, F.; SILVA, C. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2011; **707**, pp. 18– 37.
- [26] ANP. Agência Nacional do Petróleo. Portaria Nº 009 de 21 de Janeiro de 2000. Rio de Janeiro. 2000.
- [27] GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. Refino de petróleo. *Editorial Reverté*. Barcelona, España. 2003; pp. 21-49.
- [28] LLUCH, J. Tecnología y margen del refino del petróleo. Editorial Díaz de Santos. España. 2008; pp. 208-295.
- [29] RIVEROS, L.; JAIMES, B.; RANAUNDO, M.; CASTILLO, J. AND CHIRINOS, J. Determination of Asphaltene and Resin Content in Venezuelan Crude Oils by Using Fluorescence Spectroscopy and Partial Least Squares Regression. *Energy & Fuels*. 2006; **20**, pp. 227-230.
- [30] CABRERA, E.; FRANCO, J.; MONDRAGÓN, F.; FERNÁNDEZ, J. Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. *Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente*. Universidad de Antioquia, Medellín. 2008.
- [31] SÁNCHEZ, M.; MOLINA, D.; CABANZO, R.; MEJÍA, E. Determinación de la composición elemental de fondos de vacío de crudos Colombianos por

espectroscopia de plasma inducido por láser. *Universidad Industrial de Santander*, Escuela de química, Bucaramanga. 2008.

- [32] VERSTRAETE, J.; SCHNONGS, PH.; DULOT, H.; HUDEBINE, D. Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions. *Chemical Engineering Science*. 2010; **65**, pp. 304-312.
- [33] BARTHOLDY, J.; ANDERSEN, S. I. Changes in Asphaltene Stability during Hydrotreating. *Energy & Fuels*. 2000; **14** (1), pp. 52-55.
- [34] CARRILLO, J.; CORREDOR, L. Deep thermal conversion of a demetalized oil: Study of the deasphalting process using n-hexane. *Ingeniería Química*. 2008; **40**, pp. 92-104.
- [35] Hoffmann, E.; Stroobant, V. Mass Spectrometry: Principles and Applications. *John Wiley & Sons, Ltd*. Chichester. Third Edition. 2007.
- [36] HOCART, C. Mass Spectrometry: An Essential Tool for Trace Identification and Quantification. *Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology*. 2010; **9**, pp. 327-388.
- [37] STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. *John Wiley & Sons, Ltd*. London. 2004.
- [38] PERKIN ELMER. FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR). *Perkin Elmer*, Shelton, CT, USA. 2005; pp. 1-5.
- [39] SMITH, E.; DENT, G. Modern Raman Spectroscopy. A Practical Approach. *John Wiley & Sons, Ltd*. Chichester, UK. 2005.
- [40] PELLETIER, M. Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry. *Applied Spectroscopy*. 2003; **57** (1), pp. 20A-42A.

- [41] JOLLIFFE, I. Principal Component Analysis. *Springer*. New York. 2nd Edition. 2002.
- [42] MILLER, J. N.; MILLER, J. C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. *Pearson Educacion S.A.* Madrid: Cuarta edición. 2000.
- [43] GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: A Tutorial. *Anal. Chim. Acta*. 1986; **185**, pp. 1–17.
- [44] ASTM D4530-15. Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (micro method). *ASTM International*, West Conshohocken, PA. 2015.
- [45] ASTM D70-03. Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method). *ASTM International*, West Conshohocken, PA. 2003.
- [46] ORANGE, D; KNITILE, E.; FARBER, D.; WILLIAMS, Q. Raman spectroscopy of crude oils and hydrocarbon fluid inclusions: A feasibility study. *The geochemical society*. Special publication N° 5. 1996; pp. 65-81.

BIBLIOGRAFÍA

ABBAS, Q.; REBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A.; KISTER, J. PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel*. 2012; **98**, pp. 5-14.

ANP. Agência Nacional do Petróleo. Portaria Nº 009 de 21 de Janeiro de 2000. Rio de Janeiro.

ASTM D4530. Standard test method for determination of carbon residue (micro method). 2007.

ASTM D70. Standard Test Method for Density of Semi-Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method). 2009.

BALDRICH, C.; NOVOA, L. Detailed chemical characterization of petroleum middle fractions by chemometrics analysis of their ultraviolet spectrum. *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*. 2007; **3** (3), pp. 173-189.

BARTHOLDY, J.; ANDERSEN, S. I. Changes in Asphaltene Stability during Hydrotreating. *Energy & Fuels*. 2000; **14** (1), pp. 52-55.

BEENS, J.; BLOMBERG, J.; SCHOENMAKERS, P. J. Proper tuning of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCHGC) to optimize the separation of complex oil fractions. *Journal of High Resolution Chromatography*. 2000; **23**, pp. 182-188.

CABRERA, E.; FRANCO, J.; MONDRAGÓN, F.; FERNÁNDEZ, J. Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. *Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente*. Universidad de Antioquia, Medellín, 2008.

CARRILLO, J.; CORREDOR, L. Deep thermal conversion of a demetalized oil: Study of the deasphalting process using n-hexane. *Ingeniería Química*. 2008; **40**, pp. 92-104.

CYR, N.; MCINTYRE, D. D.; TOTH, G.; STRAUSZ, O. P. Hydrocarbon structural group analysis of Athabasca asphaltene and its G.P.C. fractions by ^{13}C N.M.R. *Fuel*. 1987; **66** (12), pp. 1709-1714.

DARK, W. A. Crude-Oil Hydrocarbon Group Separation Quantitation. *J. Liq. Chrom.* 1982; **5**, pp. 1645-1652.

DE PEINDER P.; PETRAUSKAS D.; SINGELENBERG F.; SALVATORI F.; VISSER T.; SOULIMANI, F.; WECKHUYSEN B. Prediction of long and short residue properties of crude oils from their infrared and near-infrared spectra. *Appl. Spectrosc.* 2008; **62** (4): pp. 414-22.

DE PEINDER, P.; VISSER, T.; PETRAUSKAS, D.; SALVATORI, F.; SOULIMANI, F.; WECKHUYSEN, B. Partial least squares modeling of combined infrared, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra to predict long residue properties of crude oils. *Vibrational Spectroscopy*. 2009; **51**, pp. 205–212.

DUARTE, L.; FILGUEIRAS, P.; SILVA, S.; DIAS, J.; OLIVEIRA, L.; CASTRO, E.; DE OLIVEIRA, M. Determination of some physicochemical properties in Brazilian crude

oil by ^1H NMR spectroscopy associated to chemometric approach. *Fuel*. 2016; **181**, pp. 660-669.

FILGUEIRAS, P.; SAD, C.; LOUREIRO, A.; SANTOS, M. Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*. 2014; **116**, pp. 123-130.

FLÓREZ, M.; GUERRERO, J.; CABANZO, R.; MEJÍA, E. SARA analysis and Conradson carbon residue prediction of Colombian crude oils using PLSR and Raman spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2017; **156**, pp. 966-970.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. Refino de petróleo. *Editorial Reverté*. Barcelona, España. 2003; pp. 21-49.

GASPAR, A.; ZELLERMANN, E.; LABABIDI, S.; REECE, J.; SCHRADER W. Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels*. 2012; **26**, pp. 3481-3487.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: A Tutorial. *Anal. Chim. Acta*. 1986; **185**, pp. 1-17.

HOCART, C. Mass Spectrometry: An Essential Tool for Trace Identification and Quantification. *Comprehensive Natural Products II: Chemistry and Biology*. 2010; **9**, pp. 327-388.

HOFFMANN, E.; STROOBANT, V. Mass Spectrometry: Principles and Applications. *John Wiley & Sons*, Ltd. Chichester. Third Edition. 2007.

JOLLIFFE, I. Principal Component Analysis. Springer. New York. 2nd Edition. 2002.

LLUCH, J. Tecnología y margen del refino del petróleo. Editorial Díaz de Santos. España. 2008; pp. 208-295.

MACIEL, R.; BATISTELLA, C. B.; SBAITE, P.; WINTER, A.; VASCONCELOS, C.; MACIEL, W.; GOMES, A. Evaluation of Atmospheric and Vacuum Residues Using Molecular Distillation and Optimization. *Petroleum Science and Technology*. 2006; **24**, pp. 3-4.

MASILI, A.; PULIGHEDDU, S.; SASSU, L.; SCANO, P.; LAI, A. Prediction of physical–chemical properties of crude oils by ^1H NMR analysis of neat samples and chemometrics. *Magn. Reson. Chem.* 2012; pp. 1-12.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. *Pearson Educacion S.A.* Madrid: Cuarta edición. 2000.

MULLER, A.; SOGARI, R.; De AZEVEDO, P.; FLORES, M.; DOS SANTOS, M.; GUIMARÃES, R.; IRINEU, E.; MORAES, E. Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. *Spectrochimica Acta Part A*. 2012; **89**, pp. 82–87.

MULLER, A.; PICOLATO, R.; GUIMARAES, R.; GUARNIERI, R.; FERREIRA, B., DIAZ, J.; SANTOS, M.; FLORES, E.; MULLER, E. Determination of Basic Nitrogen

in Residues of Crude Oil Distillation Using ATR-FTIR and Chemometric Methods. *Analytical Letters*. 2013; **46**, pp. 2879–2889.

PARLOV J.; NOVAK, P.; PLAVEC, J.; FRIEDRICH, M.; MARINIĆ, L.; HRENARB, T. NMR and Chemometric Characterization of Vacuum Residues and Vacuum Gas Oils from Crude Oils of Different Origin. *Croat. Chem. Acta*. 2015; **88**, pp. 89-96.

ORANGE, D; KNITILE, E.; FARBER, D.; WILLIAMS, Q. Raman spectroscopy of crude oils and hydrocarbon fluid inclusions: A feasibility study. *The geochemical society*. Special publication N° 5. 1996; pp. 65-81.

PELLETIER, M. Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry. *Applied Spectroscopy*. 2003; **57** (1), pp. 20A-42A.

PERAMANU, S.; PRUDEN, B.B.; RAHIMI, P. Molecular Weight and Specific Gravity Distributions for Athabasca and Cold Lake Bitumens and Their Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1999; **38** (8), pp. 3121-3130.

PERKIN ELMER. FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR). *Perkin Elmer*, Shelton, CT, USA. pp. 1-5. 2005.

RIVEROS, L.; JAIMES, B.; RANAUNDO, M.; CASTILLO, J. AND CHIRINOS, J. Determination of Asphaltene and Resin Content in Venezuelan Crude Oils by Using Fluorescence Spectroscopy and Partial Least Squares Regression. *Energy & Fuels*. 2006; **20**, pp. 227-230.

RUDZINSKI, W. E.; AMINABHAVI, T. M.; SASSMAN, S.; WATKINS, L. M. Isolation and Characterization of the Saturate and Aromatic Fractions of a Maya Crude Oil. *Energy & Fuels*. 2000; **14** (4), pp. 839-844.

SÁNCHEZ, M.; MOLINA, D.; CABANZO, R.; MEJÍA, E. Determinación de la composición elemental de fondos de vacío de crudos Colombianos por espectroscopia de plasma inducido por láser. *Universidad Industrial de Santander, Escuela de química, Bucaramanga*, 2008.

SAWARKAR, A.; PANDIT, A.; SAMANT, S. Petroleum Residue Upgrading Via Delayed Coking: A Review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2007; **85**, pp. 1-24.

SILVA, S.; SILVA, A.; RIBEIRO, J.; MARTINS, F.; DA SILVA, F.; SILVA, C. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Analytica Chimica Acta*. 2011; **707**, pp. 18– 37.

SMITH, E.; DENT, G. Modern Raman Spectroscopy. A Practical Approach. *John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, UK*. 2005.

SPEIGHT, J. G.; ÖZÜM, B. Petroleum Refining Processes. 2002. *CRC Press (Taylor and Francis Group)*. New York.

SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. *CRC Press (Taylor and Francis Group)*. Boca Raton, FL. Fourth Edition. 2007.

STUART, B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. *John Wiley & Sons*, Ltd. London. 2004.

TREVISAN, O.; LISBOA, A.; FRANÇA, F.; TRINDADE, W. Oil production in offshore fields: An overview of the Brazilian technology development program. *World Heavy Oil Conference*. Pekín, China. 2006; pp. 1-7.

VERSTRAETE, J.; SCHNONGS, PH.; DULOT, H.; HUDEBINE, D. Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions. *Chemical Engineering Science*. 2010; **65**, pp. 304-312.

WAUQUIER, J. P. El refino del petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de Fabricación. *Ediciones Díaz de Santos*, Madrid. 2004; pp. 316-325.

ANEXOS

Anexo A. Valores de referencia para gravedad API y residuo de carbón de crudos pesados.

Muestra	API 15.6°C (60°F)	Residuo de carbón (%p/p)
1	13,6	11,94
2	14,1	11,80
3	13,3	12,94
4	9,4	17,84
5	13,4	11,14
6	22,0	5,93
7	15,4	13,90
8	13,9	2,38
9	7,3	19,40
10	14,4	14,30
11	12,2	16,00
12	12,9	8,85
13	11,9	8,62
14	8,2	17,90
15	7,9	20,30
16	13,7	12,10
17	13,8	11,30
18	19,7	11,40
19	15,5	7,03
20	12,5	16,41
21	21,3	8,83
22	11,9	16,80
23	20,0	9,41
24	12,1	9,67
25	8,5	17,50
26	11,2	8,63

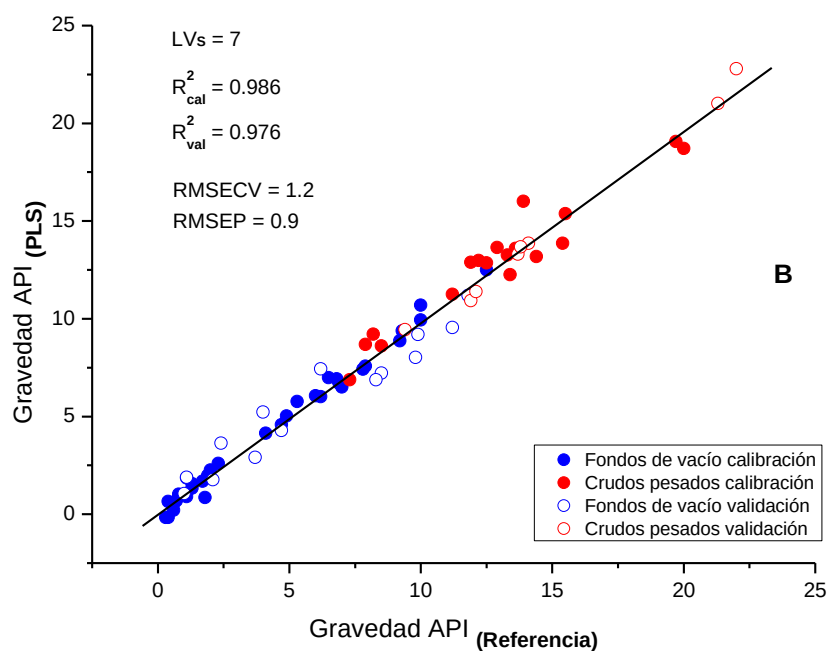
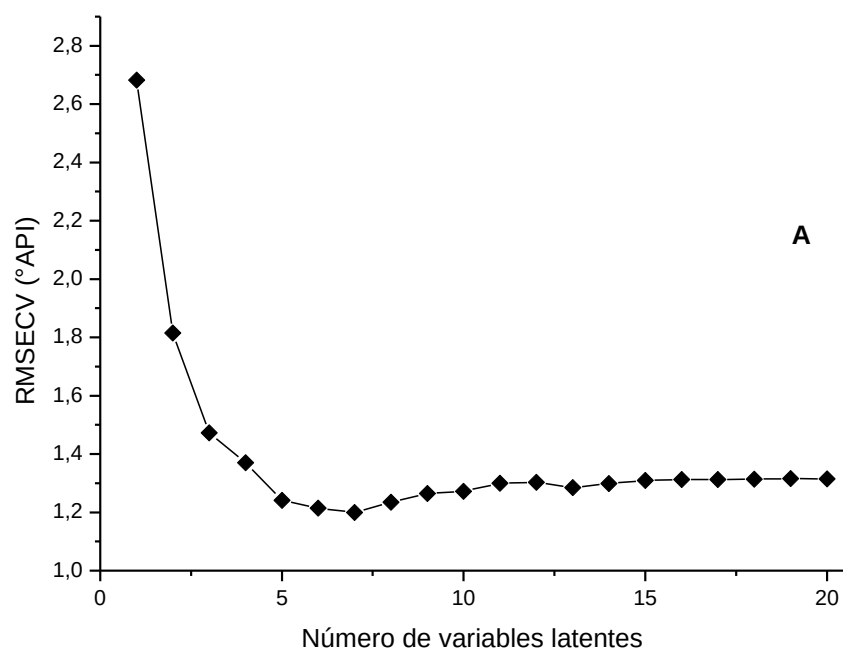
Anexo B. Valores de referencia para gravedad API y residuo de carbón de fondos de vacío.

Muestra	API 15.6°C (60°F)	Residuo de carbón (%p/p)
27	11,2	13,5
28	11,8	18,2
29	4,7	24,2
30	2,3	32,1
31	8,5	20,4
32	7,9	21,8
33	2,1	32,5
34	9,2	19,4
35	6,5	19,6
36	1,1	31,9
37	2,4	39,2
38	6,2	25,7
39	7,8	24,8
40	4,9	26,1
41	1,9	33,5
42	4,0	21,6
43	7,0	20,6
44	1,1	33,4
45	0,8	32,0
46	0,6	35,1
47	1,3	35,3
48	10,0	19,8
49	8,3	21,0
50	0,3	39,6
51	2,0	34,0
52	0,4	39,3
53	6,8	23,9
54	0,7	32,1
55	1,8	32,6
56	10,0	16,3
57	0,4	37,0
58	5,3	20,5
59	4,7	21,5
60	1,0	30,0
61	4,1	20,1

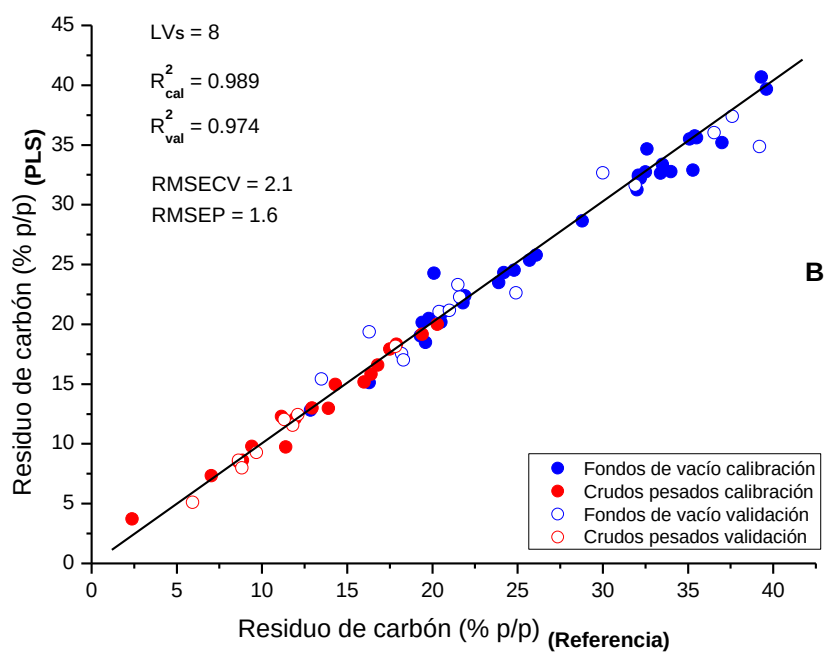
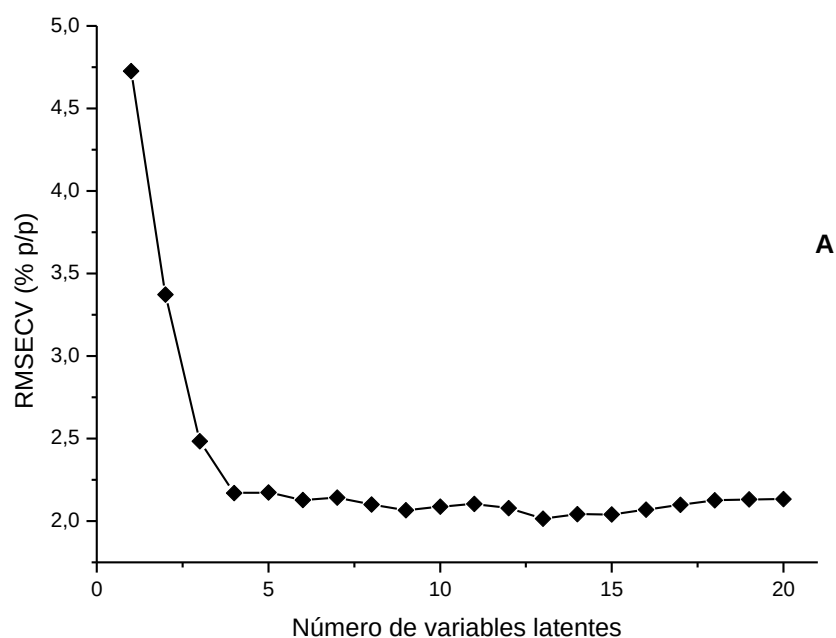
Continuación anexo B.

Muestra	API 15.6°C (60°F)	Residuo de carbón (%p/p)
62	2,1	37,6
63	3,7	36,5
64	12,5	12,9
65	6,0	28,8
66	9,3	19,3
67	0,6	32,2
68	6,9	21,9
69	6,2	24,9
70	1,7	35,5
71	1,1	35,4
72	9,8	16,3
73	9,9	18,3

Anexo C. Selección del número de variables latentes y modelos PLS de calibración y validación contruidos a partir de espectros de masas MALDI-TOF.

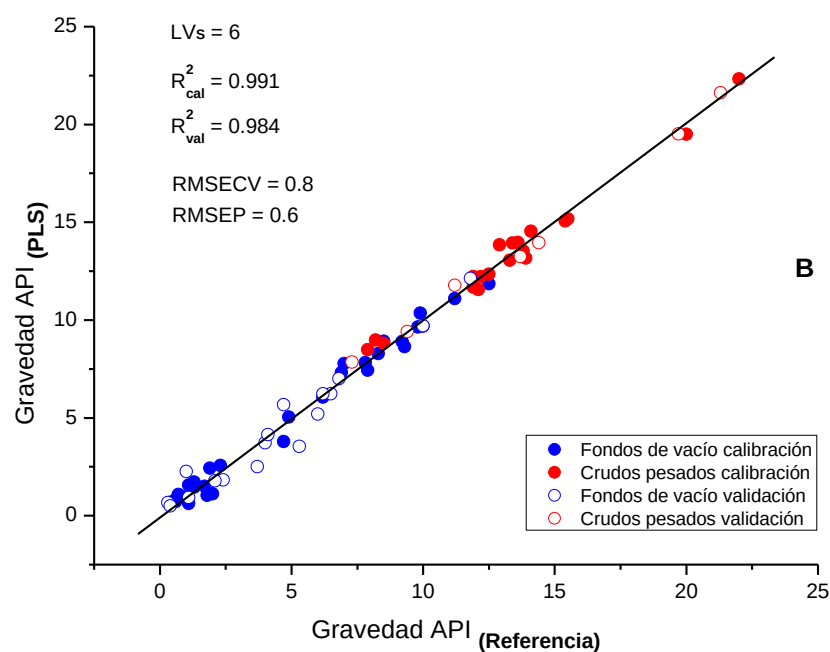
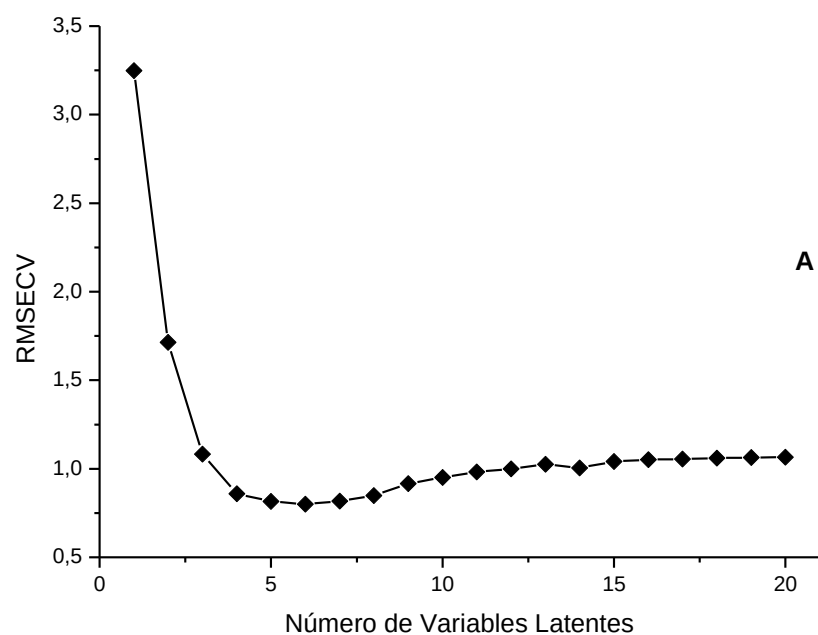


(A) Número de variables latentes (LVs) y **(B)** modelos PLS para gravedad API, obtenidos a partir de espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío.

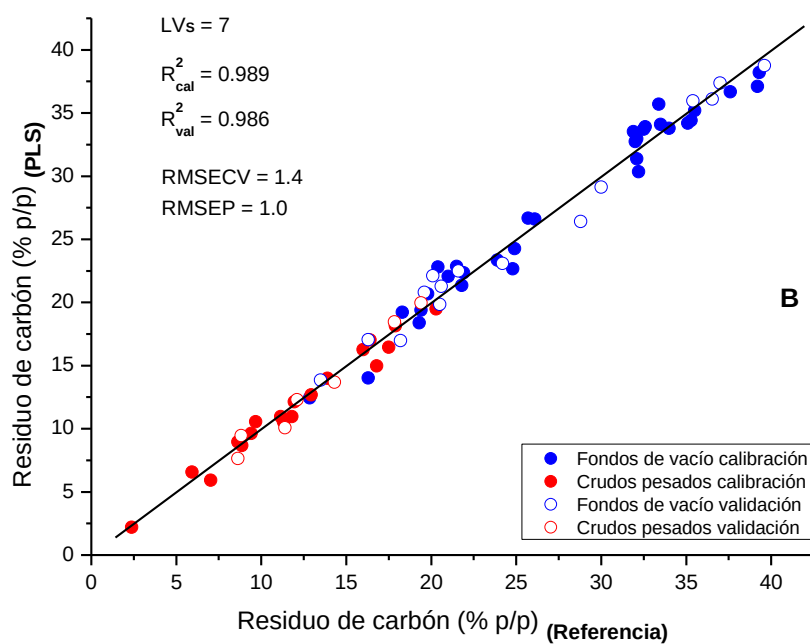
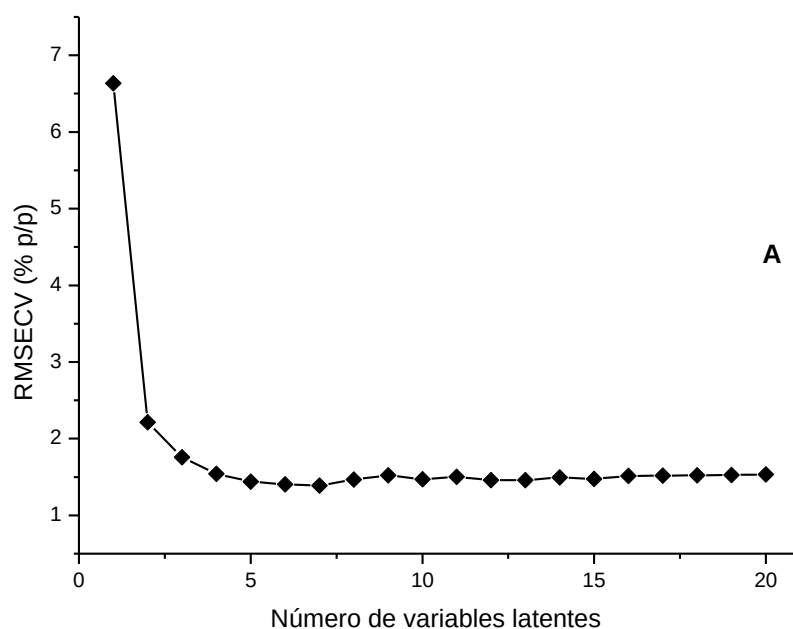


(A) Número de variables latentes (LVs) y **(B)** modelos PLS para residuo de carbón, obtenidos a partir de espectros de masas MALDI-TOF de crudos pesados y fondos de vacío.

Anexo D. Selección del número de variables latentes y modelos PLS de calibración y validación construidos a partir de espectros FTIR-ATR.

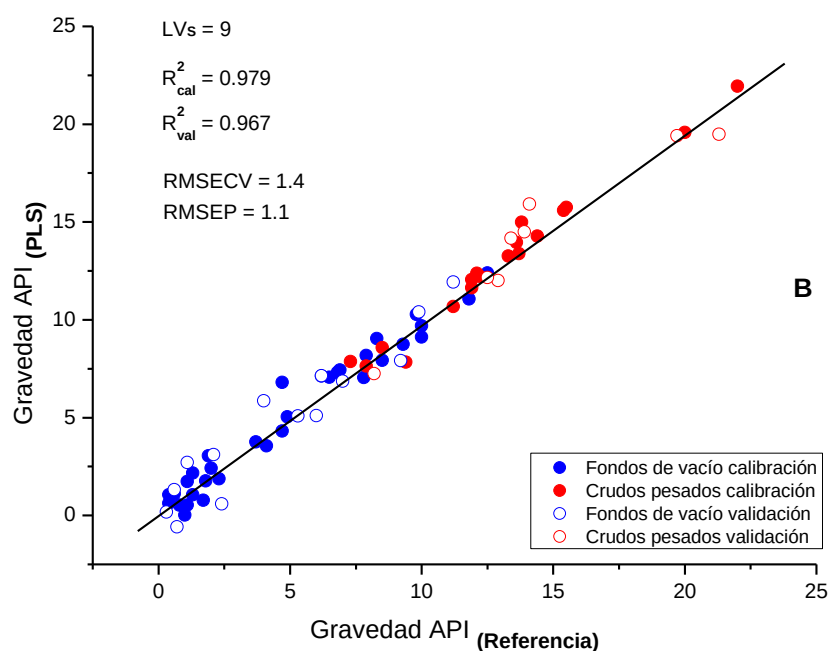
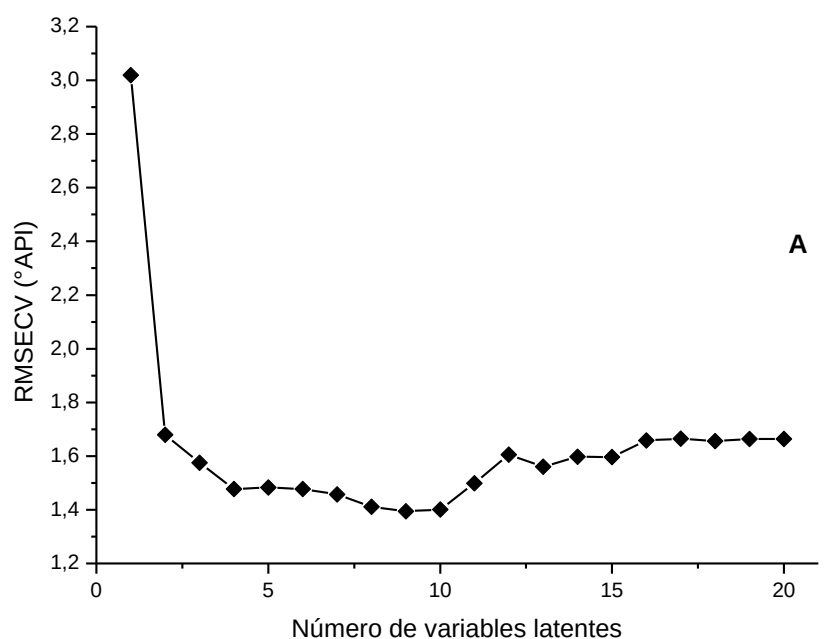


(A) Número de variables latentes (LVs) y **(B)** modelos PLS para gravedad API, obtenidos a partir de espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío.

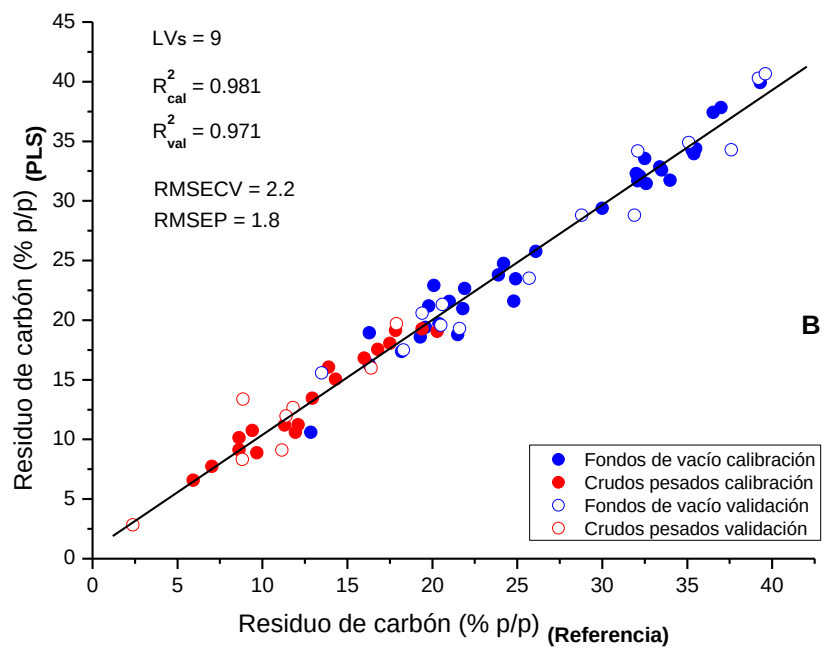
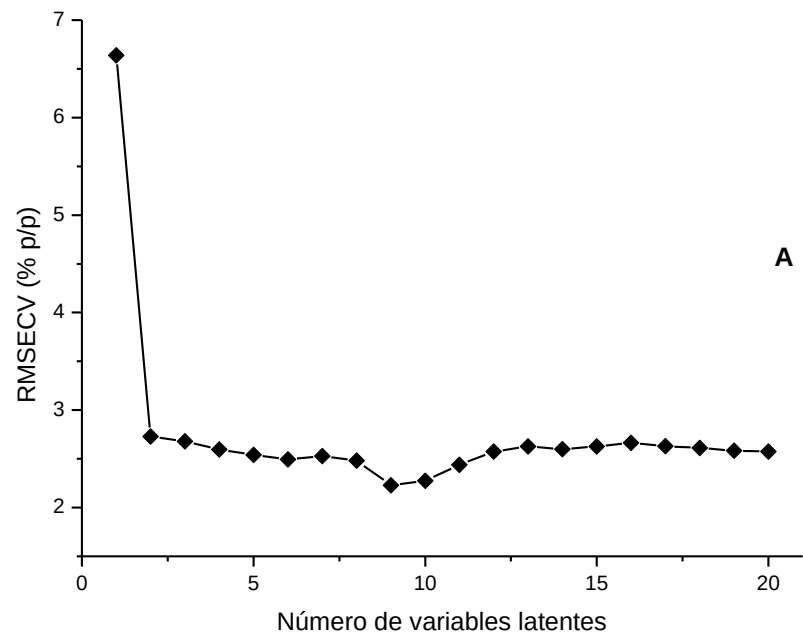


(A) Número de variables latentes (LVs) y **(B)** modelos PLS para residuo de carbón obtenidos a partir de espectros FTIR-ATR de crudos pesados y fondos de vacío.

Anexo E. Selección del número de variables latentes y modelos PLS de calibración y validación construidos a partir de espectros Raman.



(A) Número de variables latentes (LVs) y **(B)** modelos PLS para gravedad API, obtenidos a partir de espectros Raman de crudos pesados y fondos de vacío.



(A) Número de variables latentes (LVs) y **(B)** modelos PLS para residuo de carbón obtenidos a partir de espectros Raman de crudos pesados y fondos de vacío.