

**CONSTRUCCIÓN DE MODELOS PREDICTIVOS DE LA COMPOSICIÓN  
ELEMENTAL DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS A PARTIR  
DE LA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA EN ESTADO  
ESTACIONARIO Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

**CÉSAR AUGUSTO FLÓREZ RODRÍGUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2011**

**CONSTRUCCIÓN DE MODELOS PREDICTIVOS DE LA COMPOSICIÓN  
ELEMENTAL DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS A PARTIR  
DE LA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA EN ESTADO  
ESTACIONARIO Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

**CÉSAR AUGUSTO FLÓREZ**

**Trabajo de grado presentado como Requisito parcial para optar al título de  
Magister en Química**

**Director**

**ENRIQUE MEJÍA OSPINO, QUÍMICO, Ph.D**

**Co-Director**

**JORGE ORREGO, QUÍMICO, M.Sc.**

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

**2011**

## **DEDICATORIA**

A Dios infinitas gracias por permitirme culminar esta fase de mi vida profesional.

En memoria de mi padre quien siempre me inculcó la evolución intelectual como parte del crecimiento personal y profesional.

A mi madre y hermanos por su paciencia y comprensión.

A Zulma Patricia por su apoyo en momentos de dificultad y por su estímulo permanente en la continuidad del trabajo desarrollado.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia por su permanente apoyo durante el desarrollo de la maestría.

Al Profesor Enrique Mejía por permitirme trabajar en su grupo de investigación y por su orientación durante el desarrollo del trabajo de investigación.

A César Lamus y Ciro Rozo, por sus permanentes aportes para llevar a feliz término el trabajo realizado.

A Jorge Orrego por sus explicaciones oportunas en la culminación del trabajo.

Al ICP quien suministró gran parte del material requerido para el desarrollo del proyecto.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Página</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	19
2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS .....	21
2.1 EL PETRÓLEO CRUDO .....	21
2.1.1 FUNDAMENTOS DEL PROCESO DE REFINACIÓN.....	21
2.1.2 UNIDAD DE DESTILACIÓN ATMOSFÉRICA O TOPPING .....	22
2.1.3 UNIDAD DE DESTILACIÓN AL VACÍO.....	24
2.1.4 EL FONDO DE VACÍO .....	26
2.2 FLUORESCENCIA.....	27
2.2.1 ASPECTOS GENERALES .....	27
2.2.2 DIAGRAMAS DE NIVELES DE ENERGÍA PARA MOLÉCULAS FOTO LUMINISCENTES .....	28
2.2.3 PROCESOS DE DESACTIVACIÓN .....	29
2.2.4 FACTORES QUE AFECTAN LA FLUORESCENCIA. ....	31
2.2.5 CARACTERÍSTICAS DE LA EMISIÓN EN LA FLUORESCENCIA.....	33
2.2.6 FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO Y RESOLUCIÓN TEMPORAL.....	38
2.3 QUIMIOMETRÍA.....	38
2.3.1 GENERALIDADES.....	38
2.3.2 DESCOMPOSICIÓN EN COMPONENTES PRINCIPALES (PCA).....	39
2.3.3 REGRESIÓN DE MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS) .....	41
2.4 MARCO DE ANTECEDENTES .....	43

2.4.1	FLUORESCENCIA EN LA QUÍMICA DE PETRÓLEO.....	43
2.4.2	LA FLUORESCENCIA COMO METODOLOGÍA ALTERNA EN LA PREDICCIÓN DE PROPIEDADES .....	45
3.	METODOLOGÍA Y RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	47
3.1	SELECCIÓN DE MUESTRAS.....	47
3.2	CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS .....	48
3.3	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	50
3.4	CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO.....	51
3.4.1	INSTRUMENTO.....	51
3.4.2	VERIFICACIÓN DEL ESPECTROFLUORÓMETRO.....	52
3.5	ADQUISICIÓN DE ESPECTROS.....	54
3.6	ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO DE DATOS .....	55
3.6.1	ANÁLISIS EXPLORATORIO DE ESPECTROS DE FLUORESCENCIA.....	55
3.6.2	DESARROLLO DEL MODELO PLS.....	59
4	RESULTADOS DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN.....	67
4.1	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE HIDRÓGENO EN CONDENSADOS .....	67
4.2	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE CARBONO EN FONDOS DE VACÍO Y RESIDUOS .....	69
4.3	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE CARBONO EN CONDENSADOS .....	71
4.4	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO EN FONDOS DE VACÍO Y RESIDUOS .....	73
4.5	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO EN CONDENSADOS .....	75

4.6	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN FONDOS DE VACÍO Y RESIDUOS .....	77
4.7	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN CONDENSADOS .....	79
4.8	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE NÍQUEL EN FONDOS DE VACÍO Y RESIDUOS .....	81
4.9	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE NÍQUEL EN CONDENSADOS .....	83
4.10	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE VANADIO EN FONDOS DE VACÍO Y RESIDUOS .....	85
4.11	MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE VANADIO EN CONDENSADOS .....	88
5.	CONCLUSIONES.....	90
6.	RECOMENDACIONES .....	91
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	92
8.	ANEXOS .....	97

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
Figura 1. Unidad de destilación atmosférica – topping .....	23
Figura 2. Unidad de destilación al vacío .....	25
Figura 3. Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente .....	29
Figura 4. Regla de imagen especular y factores de Franck-Condon. La absorción y los espectros de emisión del antraceno. Los números 0, 1, y 2 se refieren a los niveles de energía vibracional.....	35
Figura 5. Espectros de absorción (pH 1, 7.64, y 13) y de emisión (pH 7) de 1-hidroxipireno-3,6,8-trisulfonato en agua. ....	36
Figura 6. Espectro de emisión del antraceno en tolueno contenido en dietilanilina 0,2 M. Las líneas punteadas muestran los espectros de emisión del antraceno o sus excímeros con dietilanilina. ....	37
Figura 7. Representación gráfica de la descomposición en componentes principales de un conjunto de muestras definidas por dos únicas variables...40	40
Figura 8. Notación matricial de la descomposición en componentes principales ..40	40
Figura 9. Notación matricial extendida de la descomposición en componentes principales.....	41
Figura 10. Esquema general de la unidad de destilación molecular .....	47
Figura 11. Composición elemental promedio de las muestras de calibración a) composición de hidrógeno, azufre y nitrógeno y b) composición de níquel, vanadio y carbono .....	49
Figura 12. Fracción residuo 6 del fondo de vacío en función de la concentración.51	51
Figura 13. Espectrofluorómetro de estado estacionario QuantaMaster™ 40 .....	52
Figura 14. Espectros de fluoresceína para verificación del Espectrofluorómetro ..53	53
Figura 15. Espectros de fluorescencia de fondo de vacío y fracciones de la UDM55	55
Figura 16. Espectros de fluorescencia de las 22 muestras sin tratamiento .....	56

Figura 17. Espectros de fluorescencia de las 22 muestras aplicando pretratamiento SNV. ....	57
Figura 18. Descomposición por componentes principales de la información espectral. ....	58
Figura 19. Varianza explicada en el modelo PLS-RT del % de hidrógeno.....	60
Figura 20. Error calculado en función del número de componentes para el modelo PLS-RT para predecir el contenido de hidrógeno en fondos de vacío y residuos .....	61
Figura 21. Coeficiente de regresión para el primer componente principal del modelo de predicción.....	62
Figura 22. Curva de valores observados contra valores predichos del modelo de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM. ....	63
Figura 23. Validación cruzada del modelo PLS-RT para predecir el contenido de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de UDM con seis componentes principales.....	64
Figura 24. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de hidrógeno en condensados, con cinco componentes principales. ....	68
Figura 25. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de carbono en fondos de vacío y residuos, con nueve componentes principales. ....	70
Figura 26. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de carbono en condensados, con seis componentes principales. ....	72
Figura 27. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de nitrógeno en fondos de vacío y residuos, con ocho componentes principales. ....	74
Figura 28. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de nitrógeno en condensados, con cinco componentes principales .....	76
Figura 29. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de azufre en fondos de vacío y residuos, con siete componentes principales.....	78

Figura 30. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de azufre en condensados, con siete componentes principales.....	80
Figura 31. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de níquel en residuos y fondos de vacío de la UDM, con siete componentes principales.....	82
Figura 32. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de níquel en residuos y fondos de vacío de la UDM, con cinco componentes principales.....	84
Figura 33. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de vanadio en residuos y fondos de vacío de la UDM, con siete componentes principales.....	86
Figura 34. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de vanadio en condensados de la UDM, con cinco componentes principales ....	89

## LISTA DE TABLAS

	<b>Página</b>
Tabla 1. Análisis elemental de muestras de calibración .....	48
Tabla 2. Prueba de repetibilidad de lectura del Espectrofluorómetro.....	53
Tabla 3. Prueba de desplazamiento de longitud de onda del Espectrofluorómetro .....	54
Tabla 4. Parámetros estadísticos del modelo PLS-RT de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM. ....	63
Tabla 5. Validación cruzada del modelo PLS-RT de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM con seis componentes principales.....	65
Tabla 6. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT de predicción de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM, con seis componentes principales. .....	66
Tabla 7. Validación cruzada del modelo PLS-RT para determinar la concentración de hidrógeno en condensados de fondo de vacío de la UDM con cinco componentes principales. ....	68
Tabla 8. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT de predicción de contenido de hidrógeno en condensados de fondos de vacío de la UDM, con cinco componentes principales. ....	69
Tabla 9. Validación cruzada del modelo PLS-RT para determinar el contenido de carbono en fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM.....	70
Tabla 10. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT de predicción del contenido de carbono en fondos de vacío y residuos, con nueve componentes principales.....	71
Tabla 11. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de carbono en condensados de fondo de la UDM.....	72

Tabla 12. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir el contenido de carbono en condensados de fondo de vacío de la UDM, con seis componentes principales. ....	73
Tabla 13. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de nitrógeno en fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM. ....	75
Tabla 14. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir el contenido de nitrógeno en fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM.....	75
Tabla 15. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de nitrógeno en condensados de fondo de la UDM.....	77
Tabla 16. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir el contenido de nitrógeno en condensados de fondo de la UDM.....	77
Tabla 17. Validación cruzada del modelo de predicción de contenido de azufre en fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM. ....	78
Tabla 18. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir el contenido de azufre en fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM.....	79
Tabla 19. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de azufre en condensados de fondo de la UDM.....	81
Tabla 20. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir la concentración de azufre en condensados de fondo de la UDM.....	81
Tabla 21. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de níquel en residuos y fondos de vacío de la UDM. ....	83
Tabla 22. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir la concentración de níquel en residuos y fondos de vacío de la UDM. ....	83
Tabla 23. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de Níquel en condensados de fondo de la UDM.....	85
Tabla 24. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir la concentración de níquel en condensados de fondo de la UDM.....	85
Tabla 25. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de vanadio en fondos de vacío y residuos de la UDM. ....	87

Tabla 26. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir la concentración de vanadio en fondos de vacío y residuos de la UDM.....	87
Tabla 27. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de vanadio en condensados de la UDM.....	88
Tabla 28. Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir la concentración de vanadio en condensados de la UDM.....	89

## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

ASTM:	American Society for Testing and Materiales (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)
PCA:	Principal Component Analysis (Análisis de Componentes Principales)
PLS:	Partial Least Squares (Mínimos Cuadrados Parciales)
R <sup>2</sup> :	Coeficiente de determinación
RMSEC:	Root Mean Square Error of Calibration (Raíz Cuadrada Media del Error de Calibración)
RMSEP:	Root Mean Square Error of Prediction (Raíz Cuadrada Media del Error de Predicción)
RMSEV:	Root Mean Square Error of Validation (Raíz Cuadrada Media del Error de Validación)
SEC:	Standard Error of Calibration (Error Estándar de Calibración)
SECV:	Standard Error of Cross Validation (Error Estándar de Validación Cruzada)
SEP:	Standard Error of Prediction (Error Estándar de Predicción)

## RESUMEN

**TITULO:** CONSTRUCCIÓN DE MODELOS PREDICTIVOS DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS A PARTIR DE LA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS<sup>\*</sup>

**AUTOR:** César Augusto Flórez\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Fluorescencia, fondos de vacío, condensados, UDM, PCA, PLS

La composición elemental (C, H, N, S, Ni y V) de las fracciones del crudo es de gran importancia ya que permite evaluar rápidamente la calidad de un corte o la eficacia en un proceso de refinación. Los prolongados tiempos de respuesta de las técnicas estándar limitan la toma de decisiones oportunas en la operación. En este trabajo se desarrolló una metodología alterna para caracterizar fondos de vacío y fracciones de fondo de la Unidad de Destilación Molecular (UDM), a partir de la correlación del espectro de fluorescencia y la composición elemental obtenida por los métodos de referencia, mediante el análisis de componentes principales (PCA) y regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS).

Mediante el PCA de la data espectral y el estadístico de Hopkins, se determinaron dos agrupaciones; fondos de vacío - residuos y condensados. Para cada uno de estos grupos se desarrollaron modelos independientes para establecer la concentración de C, H, N, S, Ni y V en el rango espectral entre 320 y 580 nm. La alta dispersión en la señal espectral como consecuencia de la variación en el tamaño de partícula, se corrigió mediante la transformación SNV (Standard Normal Variety). Las validaciones de estos modelos, mostraron resultados satisfactorios, con errores estándar de predicción (SEP) del mismo orden que los métodos de referencia

La metodología propuesta se lleva a cabo con bajos tiempos de respuesta e instrumentación relativamente sencilla, que permita operar en condiciones menos estrictas que los procedimientos estándar y que, adicionalmente disminuya los costos de análisis.

---

<sup>\*</sup> Trabajo de Investigación

<sup>\*\*</sup> Facultad de Ciencias. Posgrado en Química. Directores: Enrique Mejía Ospino (Universidad Industrial de Santander), Jorge Orrego (Universidad Industrial de Santander)

## SUMMARY

**TITLE:** DETERMINATION OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF CRUDE OIL RESIDUES COLOMBIAN FROM FLUORESCENCE SPECTROSCOPIC IN STEADY-STATE AND CHEMOMETRICS METHODS.\*

**AUTHOR:** César Augusto Flórez \*\*

**KEYWORDS:** Fluorescence, crude oil residues, condensates, UDM, PCA, PLS.

The elemental composition (C, H, N, S, Ni and V) of oil fractions is of great importance since they allow to quick assess the quality of a cut or efficiency in a refining process. The long response times of the standard techniques limit the appropriate decisions in the operation. In this thesis an alternative methodology was developed to characterizes crude oil residues and background fraction of the Molecular Distillation Unit (MDU), from the correlation of the fluorescence spectrum and elemental composition obtained by the reference methods, by analyzing principal component analysis (PCA) and partial least squares regression (PLS).

Through the PCA of spectral data and the Hopkins statistical, identified two groups; crude oil residues - residues and condensates. For each of these groups separate models were developed to establish the concentration of C, H, N, S, Ni and V in the spectral range between 320 and 580 nm. The high dispersion in the spectral signal as a result of the particle size variation was corrected by SNV transformation (Standard Normal Variety). The validation of these models showed satisfactory results, with standard errors of prediction (SEP) of the same order as the reference methods.

The proposed methodology is carried out with low response times and relatively simple instrumentation allowed to operate under less stringent than the standard procedures and, additionally, lower cost of analysis.

---

\* Research work

\*\* Science Faculty. Graduated Chemistry Shool. Directed by: Enrique Mejía Ospino (Industrial University of Santander), Jorge Orrego (Industrial University of Santander)

## 1 INTRODUCCIÓN

La determinación de la composición elemental (C, H, N, S, Ni y V) de las fracciones de un crudo es de primordial importancia ya que permite evaluar rápidamente la calidad de un corte o la eficacia en un proceso de refinación. De hecho, la calidad de un corte aumenta generalmente con la relación H/C y en todos los casos, con una disminución del contenido en heteroátomos como nitrógeno, azufre y algunos metales en general [1,2]. En algunos casos, los tiempos de respuesta por las metodologías actuales son prolongados. Adicionalmente, estas determinaciones se realizan por diferentes técnicas, lo que hace que los resultados dependan de la experiencia del operador en cada una de ellas, o en su defecto, de cada uno de los operadores de la técnica en particular. 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.

En los últimos años las técnicas espectroscópicas en conjunto con métodos matemáticos de tratamiento de datos y señales han creado un nuevo campo de investigación y desarrollo en el área de química analítica, denominado quimiometría, permitiendo la generación de modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas con la misma confiabilidad que los procedimientos estándar de análisis, pero con la ventaja de reducir los tiempos de respuesta en una manera considerable y con la posibilidad de emplear tales sistemas como herramientas de caracterización en línea a nivel industrial. Son usadas técnicas como Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis), Espectroscopia Infrarroja en las regiones media (MIR) y cercana (NIR), espectroscopia RAMAN, y espectroscopia de Fluorescencia [3-4]. Haciéndose

muy atractiva para nuestro estudio, la Espectroscopia de Fluorescencia dadas sus características de su sensibilidad inherente, límites de detección que son más bajos que los encontrados por espectroscopia de absorción hasta tres órdenes de magnitud. La emisión de fluorescencia en los crudos se produce principalmente por el sistema de anillos aromáticos de los compuestos orgánicos no saturados. La excitación de estas moléculas hace que las transiciones y sus energías estén relacionadas. En un sentido general, al aumentar el sistema de anillos aromáticos (mayor tamaño), disminuye la energía de transición [4]. Este principio ha sido utilizado para investigar y caracterizar los crudos y sus fracciones mediante la Fluorescencia. En la mayoría de los casos, los espectros de un crudo se pueden obtener en cuestión de segundos con una alta sensibilidad.

La espectroscopia de fluorescencia se ha utilizado para estudiar los procesos de agregación de los asfaltenos, la concentración de hidrocarburos en aguas contaminadas por derrames de petróleo, la madurez del crudo y su correlación con las rocas de origen en la predicción de las propiedades físicas y químicas del crudo, tales como gravedad API [4].

La configuración del instrumento es muy simple y menos costosa que otros espectrómetros ópticos. En este orden de ideas, este trabajo presenta el uso de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) y la espectroscopia de fluorescencia como una alternativa para la determinación rápida y confiable del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y los metales níquel y vanadio en fondos de vacío y fracciones de la destilación molecular de estos fondos en crudos colombianos.

## **2 CONSIDERACIONES TEÓRICAS**

### **2.1 EL PETRÓLEO CRUDO**

Los crudos tienen características físicas y químicas muy variables de un campo de producción a otro e incluso dentro de un mismo yacimiento. Es una mezcla de hidrocarburos líquidos, gaseosos y sólidos, e incluye 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 es 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 [2].

#### **2.1.1 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 [5]. 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 [5].

### **2.1.2 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:

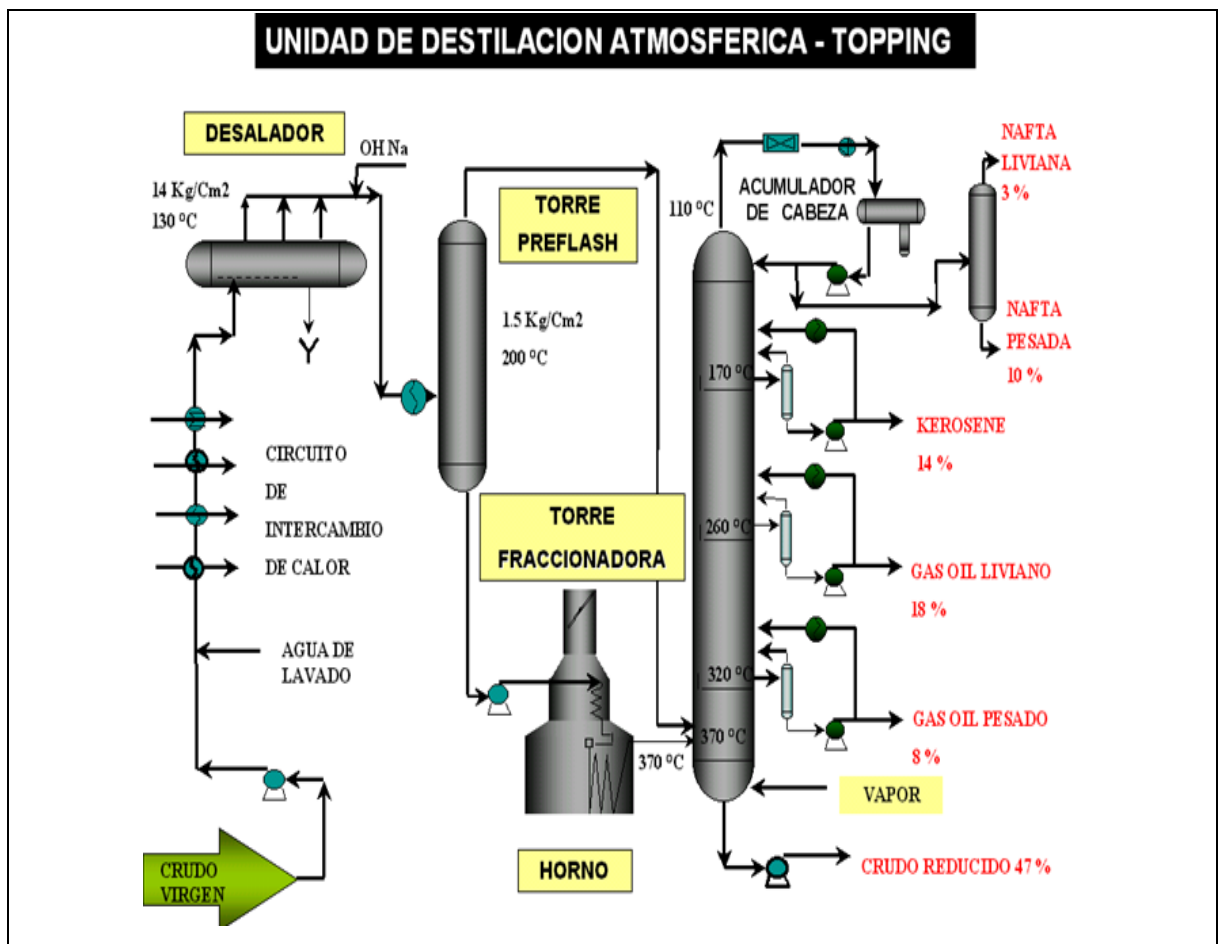
- Decantación en tanques
- Desalado
- Inyección de hidróxido de sodio

Una vez eliminadas las impurezas del crudo, se continúa precalentando y se lo envía a la torre *preflash*, donde las condiciones termodinámicas son tales que el crudo se vaporiza parcialmente [6].

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 requerida, 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 370 °C y 0.800 kg/cm<sup>2</sup> de presión (figura 1). 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 [6].

**Figura 1.** Unidad de destilación atmosférica – topping



Fuente: <http://knol.google.com/k/qu%C3%ADmica-org%C3%A1nica-i#>

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 isomerización o a tanque como carga petroquímica y nafta pesada que es enviada a las unidades de Hidrotratamiento donde se eliminan los contaminantes, de los catalizadores de *Platforming*.

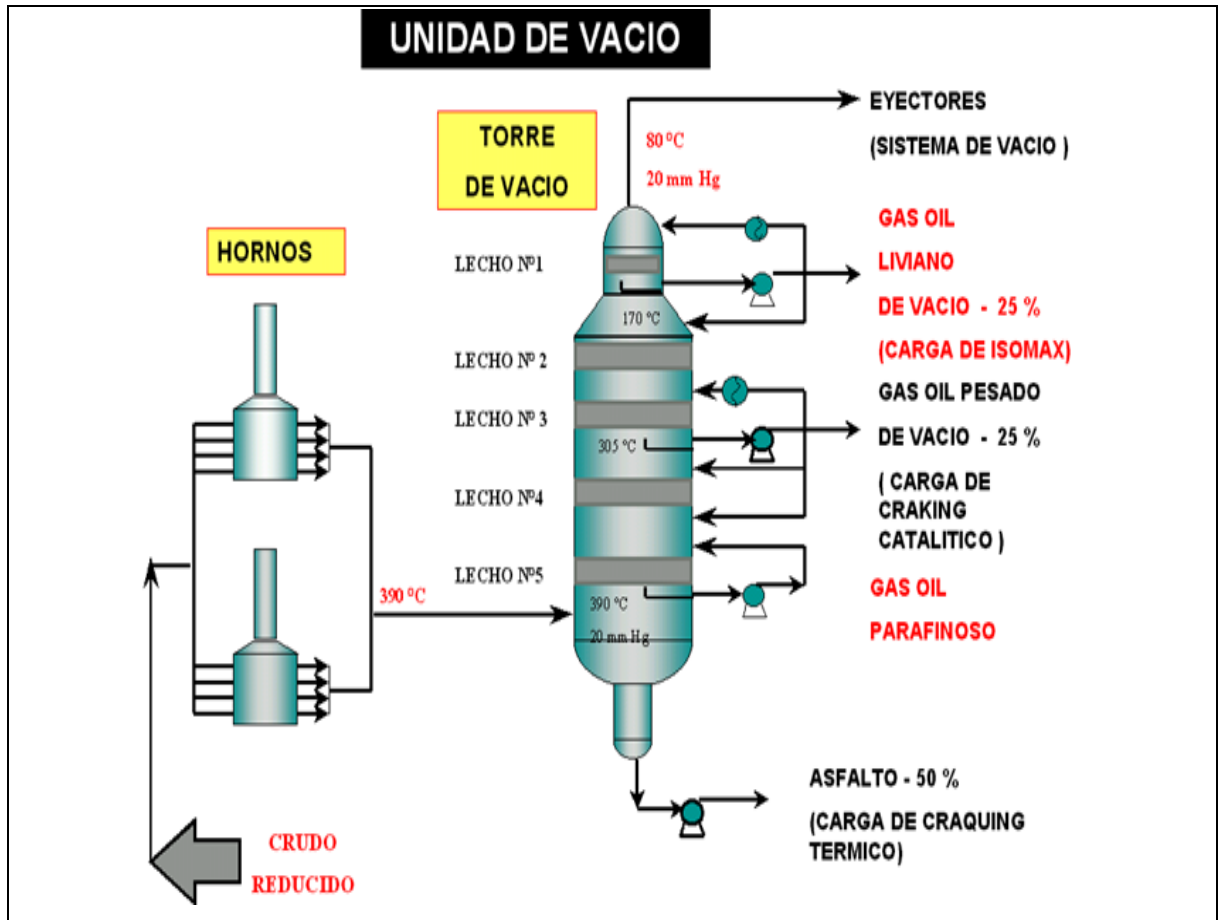
El primer corte lateral es el kerosene, el cual se envía al tanque. El segundo corte lateral es el gas oíl liviano, el cual es tratado en forma semejante al kerosene. El tercer y último corte lateral es el gas oíl pesado de *Topping*, el cual es enviado como carga a las unidades de Fluido catalítico. 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 [4-6]. (Ver figura 2).

### **2.1.3 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. (Ver figura 2).

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 [5,6].

Figura 2. Unidad de destilación al vacío



Fuente: <http://knol.google.com/k/qu%C3%ADmica-org%C3%A1nica-i#>

El primer corte lateral producido es el Gas Oil Liviano de Vacío, el cual es carga de la unidad de FCC. Debido a las características del proceso Isomax (*Hydrocracking*) 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 oil 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. Como parámetro de calidad fundamental, al corte se le controla el contenido de carbón *conradson*, (< 0.5 %). Este parámetro afecta directamente el balance de carbón y por ende el balance de

calor de esas unidades, lo que modifica la eficiencia de las mismas. 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 [1,7].

#### **2.1.4 EL 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 y/o ciclos nafténicos, sobre el cual se incrustan cadenas alifáticas [8].

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 [1,7].

## 2.2 FLUORESCENCIA

### 2.2.1 ASPECTOS GENERALES

El fenómeno de fotoluminiscencia ocurre cuando una especie química es excitada por medio de radiación electromagnética y posterior a ello pierde la energía adquirida remitiéndola en forma parcial o total. Es decir, una parte de la energía adquirida por la especie química se entrega al sistema en forma de choques moleculares y otra en forma de energía luminosa. La fluorescencia y la fosforescencia son dos manifestaciones diferentes del fenómeno fotoluminiscente. Estos dos efectos difieren entre sí, en el tiempo de duración de la fotoluminiscencia una vez que ha cesado de excitarse la muestra con radiación electromagnética y en el mecanismo a través del cual son producidos (naturaleza del estado excitado). Cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel de energía superior, se forma un estado singulete o triplete. En el estado excitado singulete, el espín del electrón promocionado continúa apareado con el electrón del estado fundamental. Por lo tanto, éste permitirá volver al estado fundamental rápidamente por la emisión de un fotón. Las tasas de emisión de fluorescencia son normalmente  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , por lo que el tiempo de vida típico en fluorescencia es del orden de 10 ns ( $10 \times 10^{-9} \text{ s}$ ). La fluorescencia cesa casi inmediatamente después de que a la muestra se le suspende la radiación.

La fosforescencia es la emisión de luz desde el estado excitado triplete. En el estado triplete los espines de los dos electrones se han desapareado y las transiciones no tienen lugar de manera significativa, ya que este proceso implica un cambio de multiplicidad, suceso que tiene una baja probabilidad de suceder. Sin embargo, se dan con tasas lentas de emisión del orden de ( $10^3 \text{ a } 10^0 \text{ s}^{-1}$ ) [9].

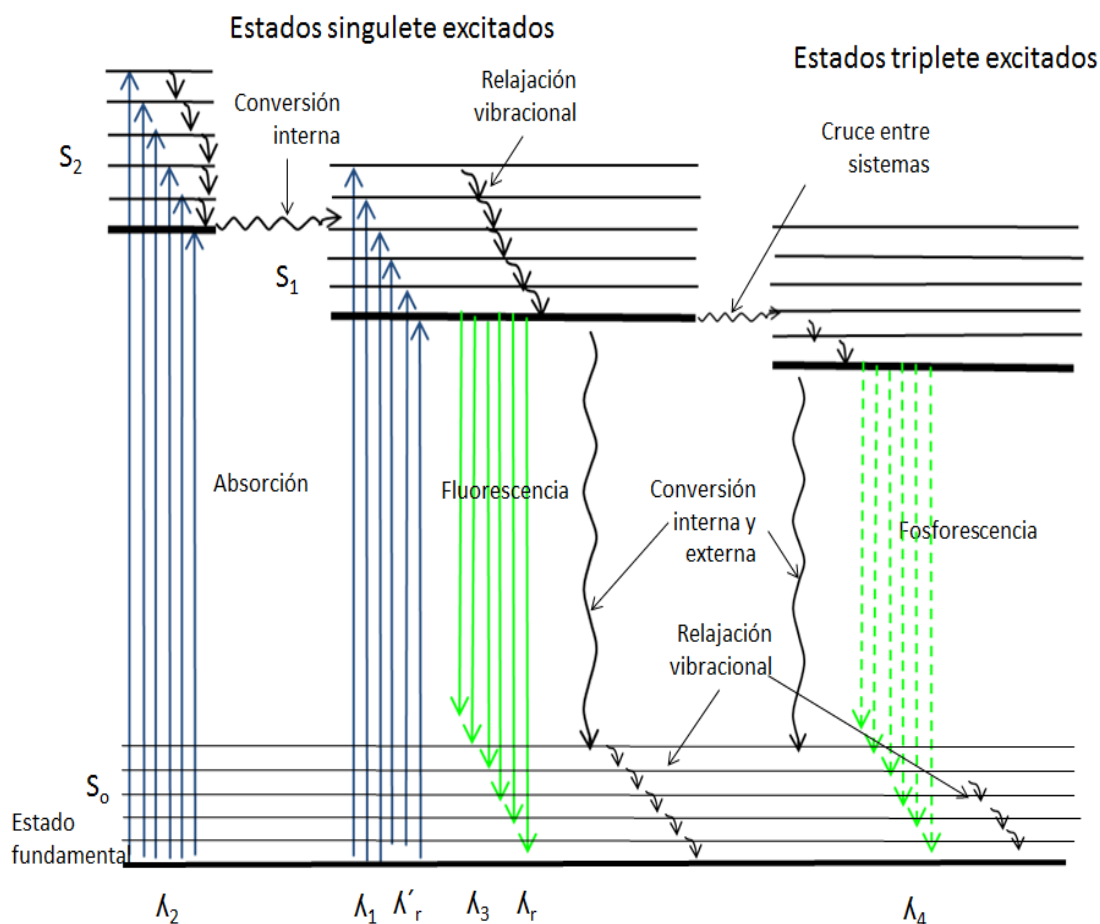
Uno de los aspectos más atractivos de la luminiscencia es su sensibilidad inherente, con límites de detección que son a menudo tres órdenes de magnitud más pequeños que los encontrados en espectroscopia de absorción.

### **2.2.2 DIAGRAMAS DE NIVELES DE ENERGÍA PARA MOLÉCULAS FOTOLUMINISCENTES**

La Figura 3 representa un diagrama parcial de niveles de energía para una molécula fotoluminiscente hipotética. La línea horizontal  $S_0$  representa la energía del estado fundamental de la molécula, que normalmente es un estado singulete. En este nivel electrónico al igual que en los otros estados excitados se encuentran asociados varios niveles vibracionales de la molécula. A temperatura ambiente la energía electrónica de prácticamente todas las moléculas es  $S_0$ . Las dos líneas de la izquierda representadas como  $S_1$  y  $S_2$  corresponden respectivamente al primero y segundo estado singulete excitado. La línea de la derecha,  $T_1$ , corresponde al primer estado triplete excitado el cual es menos energético que el correspondiente estado excitado singulete [10].

La excitación de esta molécula puede tener lugar por absorción de dos bandas de radiación, una centrada alrededor de la longitud de onda  $\lambda_1$  ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) y la segunda alrededor de la longitud de onda más corta  $\lambda_2$  ( $S_0 \rightarrow S_2$ ). El paso directo de la molécula de un estado singulete basal  $S_0$  a un estado triplete excitado  $T_1$ , tiene una baja probabilidad de ocurrencia debido al cambio de multiplicidad pero es posible tener la molécula en un estado triplete excitado a través de una transición indirecta como se explicará posteriormente [10-11].

**Figura 3.** Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente



### 2.2.3 PROCESOS DE DESACTIVACIÓN

Una vez que la molécula ha sido excitada a niveles energéticos superiores, la desactivación o pérdida de la energía en exceso para volver a su estado fundamental, se puede efectuar mediante una combinación de varias etapas mecánicas. El camino más factible hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida del estado excitado. Por lo tanto, si la desactivación por fluorescencia es rápida con respecto a los procesos sin radiación, se observa tal emisión. En la mayor parte de las especies químicas, la desactivación por

relajaciones no radiantes (choques moleculares de la especie excitada con el solvente) es la ruta cinéticamente favorecida, ya que el número de especies fluorescentes es muy pequeño en comparación con las especies no fluorescentes. El fenómeno de fluorescencia está restringido a un número relativamente pequeño de sistemas que poseen características estructurales y de entorno que hacen que la velocidad de los procesos de relajación o desactivación sin radiación se reduzcan hasta el punto que la emisión puede competir cinéticamente. Los procesos que son posibles de ocurrir en una molécula que tiene niveles de energía similares a los mostrados en la Figura 3 son los siguientes:

- Conversión externa. Este es el proceso que ocurre con más frecuencia en las especies atómicas y moleculares. Durante este proceso, el exceso de energía que tiene la especie excitada se disipa mediante las colisiones moleculares entre la especie excitada y el solvente. El resultado neto es una transferencia de energía de la especie excitada a las moléculas vecinas y un incremento mínimo en la temperatura del solvente.
- Conversión interna. En este proceso una molécula excitada pasa del estado electrónico más alto, al estado electrónico más bajo ocasionando una serie de relajaciones vibracionales sin emisión de radiación. Este efecto, se ve favorecido cuando dos niveles electrónicos se encuentran lo suficientemente próximos como para que ocurra un solapamiento de los niveles de energía vibracionales. En estas circunstancias la fluorescencia tiene lugar sólo a  $\lambda_3$ . A pesar de que la radiación de  $\lambda_1$  o  $\lambda_2$  fueran las responsables de la excitación. La desactivación por transferencia de energía a través de los niveles de energía vibracionales solapados tiene lugar tan rápido que no hay tiempo para que tenga lugar la fluorescencia. La conversión Interna puede también dar lugar al fenómeno de pre-disociación. En este caso el electrón se mueve desde un estado electrónico más alto hacia un nivel vibracional superior de un

estado electrónico más bajo en el que la energía vibracional es lo suficientemente grande como para provocar la ruptura de un enlace.

- Cruce entre sistemas. Es un proceso en el cual, el espín de un electrón excitado se invierte y da lugar a un cambio en la multiplicidad de la molécula. Como se observa en la figura 3, la transición directa de un singulete a un triplete es altamente improbable debido a las restricciones cuánticas. La presencia de especies paramagnéticas como el oxígeno molecular en disolución también favorece el cruce entre sistemas y consecuentemente disminuye la fluorescencia.
- Fosforescencia. Después del cruce entre sistemas a un estado triplete excitado, la desactivación posterior puede tener lugar por conversión interna, externa o por fosforescencia. Una transición triplete/singulete es mucho menos probable que una conversión singulete/singulete, el tiempo de vida medio de un estado triplete excitado respecto a la emisión oscila entre  $10^{-4}$  y 10 s o más. Por lo tanto, la emisión causada por una transición de este tipo puede persistir durante algún tiempo después de que la irradiación se haya interrumpido.

Las conversiones externas e internas compiten con tanto éxito con la fosforescencia que este tipo de emisión se observa normalmente sólo a bajas temperaturas, en medios altamente viscosos o por moléculas que están adsorbidas sobre superficies sólidas [10-11].

#### **2.2.4 FACTORES QUE AFECTAN LA FLUORESCENCIA.**

La intensidad de fluorescencia es afectada por los siguientes factores:

- Estructura: La fluorescencia se presenta más comúnmente y de manera más intensa en compuestos que tienen grupos funcionales aromáticos con bajas

energías de transición ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ). Compuestos que tienen estructuras de carbonilos alifáticos y alicíclicos o de dobles enlaces conjugados con un alto grado de estabilidad de resonancia, también pueden presentar fluorescencia, pero el número de éstos es relativamente pequeño comparado con el número de sistemas aromáticos fluorescentes. La mayoría de hidrocarburos aromáticos no sustituidos son fluorescentes en disolución. La eficiencia cuántica aumenta con el número de anillos y con su grado de concentración. En los heterociclos con nitrógeno, se cree que la transición electrónica de más baja energía implica a un sistema ( $n \rightarrow \pi^*$ ) que rápidamente se transforma en un estado triplete e impide su fluorescencia. La sustitución de un grupo funcional al anillo del benceno, cambia la longitud de onda de máxima absorción y los correspondientes cambios en los picos de fluorescencia. Además la sustitución afecta frecuentemente la eficiencia de la fluorescencia en la posición e intensidad de la línea de emisión de fluorescencia. Se piensa que el descenso en la fluorescencia de estructuras que contienen halógenos incrementa al aumentar el número atómico del halógeno, debido a que aumenta la probabilidad para el cruce entre sistemas hacia el estado triplete [10].

- Temperatura y naturaleza del solvente: El efecto causado por el aumento de la temperatura incrementa el número de choques moleculares, por lo que la desactivación tiende a efectuarse a través de procesos no radiantes y por lo tanto se inhibe la fluorescencia. La viscosidad del solvente tiene efectos similares, a mayor viscosidad menor número de choques moleculares y mayor intensidad de fluorescencia. La polaridad del solvente también tiene influencia en la fluorescencia, cuando la longitud de onda de absorción de una sustancia se desplaza hacia longitudes de onda menores o de mayor energía (efecto hipsocrómico o corrimiento hacia el azul) o al contrario, cuando la longitud de onda de absorción de la sustancia se desplaza hacia longitudes de onda más

grandes o de menor energía (efecto batocrómico o corrimiento hacia el rojo) [10-11].

- Eficacia cuántica y tipo de transición: Experimentalmente se ha observado que el comportamiento fluorescente lo presentan con más frecuencia los compuestos en los que la transición de más baja energía es del tipo ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) que en aquellos compuestos en los que la transición de menor energía es de tipo ( $n \rightarrow \pi^*$ ), es decir, la eficacia cuántica es mayor para transiciones ( $\pi^* \rightarrow \pi$ ) [11].
- Efecto del pH: Debido a las diferentes formas químicas que pueden existir a diferentes condiciones de pH, la intensidad de fluorescencia también es afectada por este factor. Ejemplo: el fenol y el ión fenolato tienen diferentes propiedades fluorescentes, por lo que si las condiciones son de pH básico la especie estará en el equilibrio químico en la forma del fenol y/o ión fenolato, afectando así la intensidad de fluorescencia [10-11].
- Efecto del oxígeno disuelto: Debido al paramagnetismo de la molécula de oxígeno, esta tiende a desactivar cualquier estado activado por oxidación fotoquímica de la especie fotoluminiscente, provoca cruzamiento intersistemas y conversiones de las moléculas excitadas al estado triplete, por lo que es deseable que el oxígeno no se encuentre presente en solución o en su defecto que su concentración sea mínima [10-11].

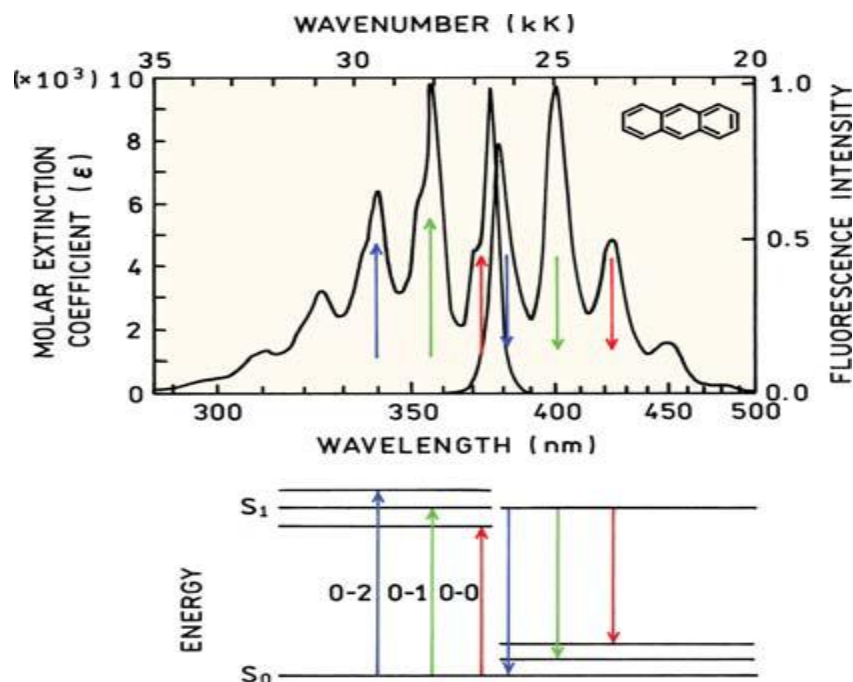
### **2.2.5 CARACTERÍSTICAS DE LA EMISIÓN EN LA FLUORESCENCIA**

El fenómeno de fluorescencia generalmente muestra una serie de características generales. Existiendo sin embargo algunas excepciones a estas características.

- Desplazamiento Stokes. En el diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente mostrado en la figura 1, se observa que la energía de emisión es menor que la de absorción. De aquí que las bandas de fluorescencia se producen normalmente a bajas energías o longitudes de onda más larga respecto a la radiación de excitación. Las causas más comunes del desplazamiento Stokes son: la rápida relajación vibracional del estado excitado a niveles vibracionales más bajos, debido a efectos del solvente, reacciones en el estado excitado, formación de complejos y por transferencia de energía [9].
- Los espectros de emisión son independientes de la longitud de onda de excitación. Tras aumentar la excitación electrónica y los niveles vibracionales, el exceso de energía se disipa rápidamente dejando el fluoróforo en el nivel de vibración más bajo  $S_1$ . Esta relajación se produce en alrededor de  $10^{-12}$  s, y es probablemente el resultado de un fuerte solapamiento entre numerosos estados de casi la misma energía. Debido a esta rápida relajación, los espectros de emisión suelen ser independientes de la longitud de onda de excitación. Existen excepciones, como los fluoróforos que se hallan en dos estados de ionización, cada uno de ellos muestran distintos espectros de absorción y emisión. Además, algunas moléculas son conocidas por emitir desde el nivel de  $S_2$ , pero estas emisiones son raras y generalmente se observan en moléculas biológicas [9].
- Imagen especular. La naturaleza generalmente simétrica de estos espectros es un resultado de las mismas transiciones involucradas tanto en la absorción como en la emisión, y de la similitud de los niveles de energía vibracional  $S_0 \rightarrow S_1$ . En la mayoría de fluoróforos estos niveles de energía no son alterados significativamente por las diferentes distribuciones electrónicas de  $S_0 \rightarrow S_1$ . El espectro del antraceno (figura 4) muestra distintos picos debido a los niveles de energía vibracional. Estos picos se deben a las transiciones desde el nivel

de vibración más bajo del estado  $S_0$  a niveles más altos de vibración del estado  $S_1$ . A su regreso al estado  $S_0$  el fluoróforo puede volver a cualquiera de los niveles del estado fundamental de vibración. Estos niveles de energía vibracional han sido espaciados similarmente a los del estado  $S_1$ . De acuerdo con el principio de Franck-Condon, las transiciones electrónicas son totalmente verticales, es decir, si se produce una absorción de radiación que excite a la molécula a un estado electrónico superior, el sistema irá a un estado vibracional tal que tenga alta probabilidad de encontrarse con su posición de equilibrio. Entonces, si la absorción entre los niveles vibracionales 0 y 2 (figura 4) es la más probable, la transición recíproca es también la más probable en emisión [9].

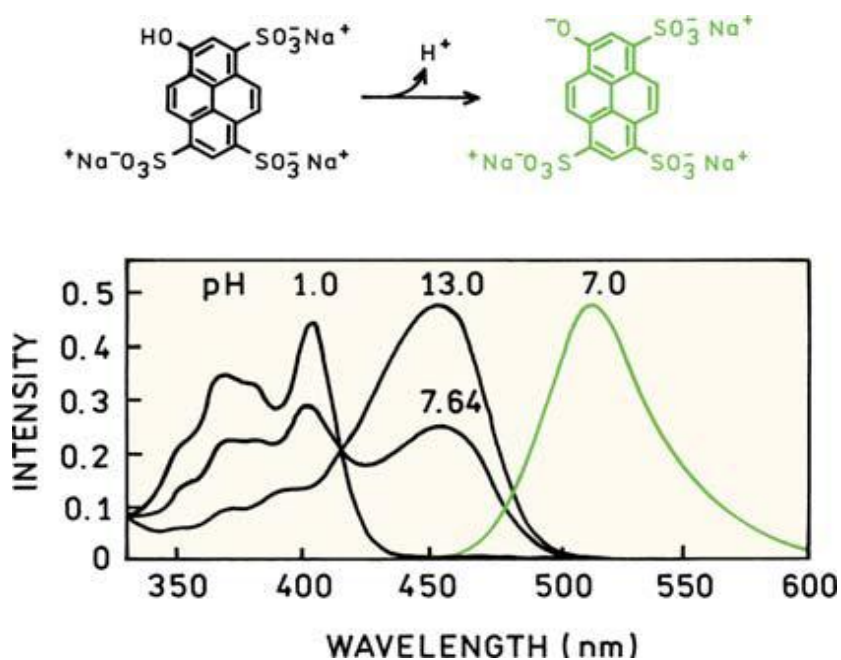
**Figura 4.** Regla de imagen especular y factores de Franck-Condon. La absorción y los espectros de emisión del antraceno. Los números 0, 1, y 2 se refieren a los niveles de energía vibracional.



Fuente: LAKOWICZ, J.R. Principles of fluorescence spectroscopy

- Excepción de la regla de imagen especular. Existen muchas excepciones a la regla de imagen especular. Un ejemplo claro es ilustrado en la figura 5 para un fluoruro sensible al pH, el 1-hidroxipireno-3,6,8-trisulfonato (HPTS). El grupo hidroxilo de este compuesto es protonado. El espectro de absorción de esta muestra a pH bajos muestra una estructura vibracional típica de un hidrocarburo aromático. El espectro de emisión muestra un gran desplazamiento de Stokes y no es observada ninguna estructura vibracional en el espectro de absorción. La diferencia entre el espectro de emisión del de absorción, se debe a la ionización del grupo hidroxilo. La constante de disociación ( $pK_a$ ) del grupo hidroxilo disminuye en el estado excitado, y este grupo se ioniza. La emisión se produce a partir de diferentes especies moleculares, lo que muestra una especie ionizada de amplio espectro

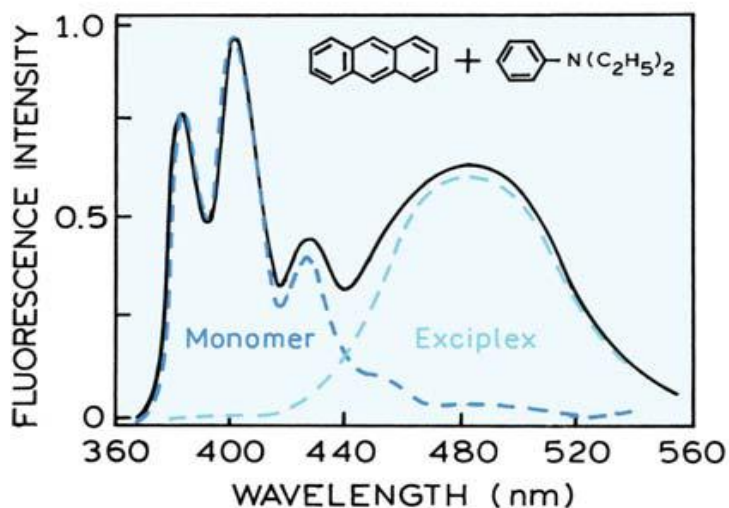
**Figura 5.** Espectros de absorción (pH 1, 7.64, y 13) y de emisión (pH 7) de 1-hidroxipireno-3,6,8-trisulfonato en agua.



Fuente: LAKOWICZ, J.R. Principles of fluorescence spectroscopy

El espectro de emisión es una imagen especular de la absorción a pH alto que forma el HPTS. También puede dar lugar a desviaciones de la regla de simetría especular, los estados excitados que no sean precisamente reacciones de disociación. Un ejemplo de ello se muestra en el espectro emisión de antraceno en la presencia de dietilanilina [9]. (Figura 6)

**Figura 6.** Espectro de emisión del antraceno en tolueno contenido en dietilanilina 0,2 M. Las líneas punteadas muestran los espectros de emisión del antraceno o sus excímeros con dietilanilina.



**Fuente:** LAKOWICZ, J.R. Principles of fluorescence spectroscopy

Reacciones en estado excitado que no sean disociación con protones también pueden dar lugar a la desviación de la regla de imagen especular. En la figura 6 se muestra el espectro de emisión de antraceno en presencia de dietilanilina. Las emisiones estructuradas en longitudes de onda más corta son una imagen especular del espectro de absorción del antraceno. En cambio las emisiones no estructuradas en longitudes de onda más largas se deben a la formación de un complejo de transferencia de carga entre los

estados excitados de antraceno y dietilnilina. Muchos hidrocarburos aromáticos polinucleares, tales como el pireno y perileno, también forman complejos de transferencia de carga con aminas. Estos complejos en estado excitado se les conocen como exciplexes [9].

## **2.2.6 FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO Y RESOLUCIÓN TEMPORAL**

Medidas de fluorescencia se pueden clasificar en dos tipos de medidas: en estado estacionario (del inglés, steady-state) y con resolución temporal (del inglés, time-resolved). La medición en estado estacionario, es la más común, y son las realizadas con iluminación constante. La intensidad del espectro de emisión se registra al irradiar la muestra con un haz continuo de luz. Debido a que la escala de tiempo de la fluorescencia es en ns, la mayoría de las medidas se realizan en estado estacionario [9].

El segundo tipo de medida es en resolución temporal, que se utiliza para medir la pérdida de intensidad o la pérdida de anisotropía. En estas mediciones la muestra se expone a un pulso de luz, donde el ancho de pulso es típicamente más corto que el tiempo de decaimiento de la muestra. Esta pérdida de intensidad se registra con un sistema de detección de alta velocidad que permite medir la intensidad o la anisotropía en la escala de tiempo de ns [9-11].

## **2.3 QUIMIOMÉTRIA**

### **2.3.1 GENERALIDADES**

El progresivo aumento en la complejidad de la instrumentación analítica ha permitido obtener volúmenes de datos cada vez mayores y con un alto nivel de

complejidad. La transformación de estos datos en información útil requiere el uso de herramientas matemáticas y estadísticas, que se han agrupado en una disciplina denominada quimiometría [12-13].

En este capítulo se encontrarán las bases teóricas de las herramientas quimiométricas tales como la descomposición en componentes principales (o PCA, del inglés Principal Components Analysis) y la regresión de mínimos cuadrados parciales (o PLS, del inglés Partial Least Squares), igualmente se describen las etapas básicas en la construcción de una calibración multivariable.

### **2.3.2 DESCOMPOSICIÓN EN COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)**

Los métodos espectroscópicos generan respuestas de cada muestra para un gran número de variables, en este caso longitudes de onda. La matriz  $R_{I \times J}$  (I filas por J columnas) representa las respuestas de I muestras analizadas a J longitudes de onda diferentes. El gran número de variables J que caracterizan cada muestra impiden un análisis y representación gráfica sencilla de las muestras [14].

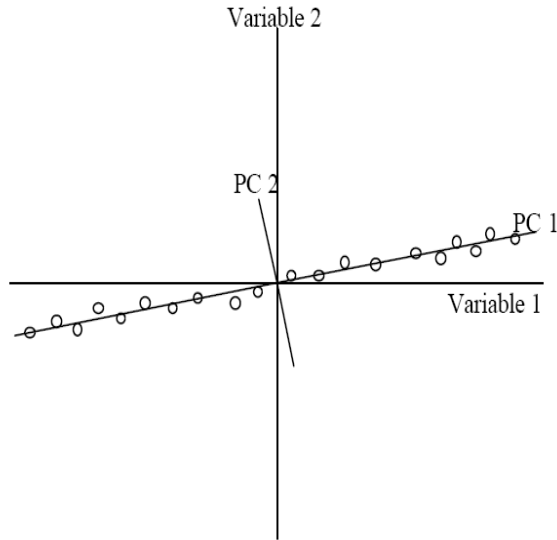
En este caso, el método de descomposición en componentes principales es muy útil, porque permite representar la variabilidad presente en R, en unos pocos factores o componentes principales que son combinaciones lineales de las variables originales.

El análisis en componentes principales proporciona una aproximación a la matriz R como un producto de dos matrices: la matriz scores, T, y la matriz de *loadings*, P, que capturan la estructura de los datos de R. Los scores capturan las relaciones entre las muestras y los *loadings* retienen la relación existente entre las variables (longitudes de onda).

$$R = TP^T + E \quad (1)$$

Donde E es la matriz de residuos de dimensiones I x J.

**Figura 7.** Representación gráfica de la descomposición en componentes principales de un conjunto de muestras definidas por dos únicas variables.



La matriz T contiene información pertinente a las relaciones entre muestras y está constituida por I filas, que corresponde al número de muestras u objetos, y A columnas, que corresponden al número de componentes principales. La matriz P explica la relación existente entre variables originales y está constituida por A filas y J columnas (figura 8).

**Figura 8.** Notación matricial de la descomposición en componentes principales

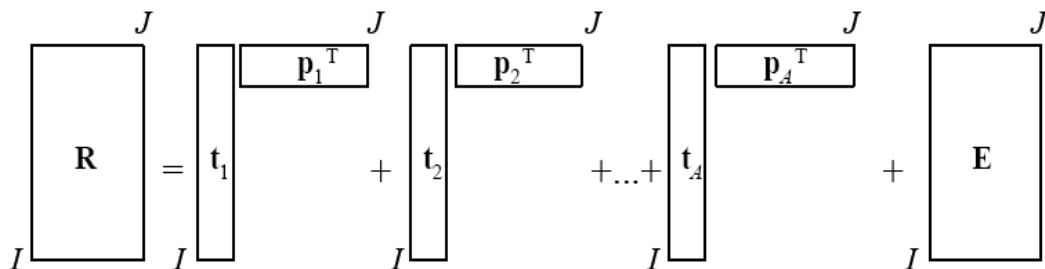
$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{R} \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 J \\
 \hline
 \end{array}
 =
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{T} \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 A \\
 \hline
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{P}^T \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 J \\
 \hline
 \end{array}
 +
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline \mathbf{E} \\ \hline \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 J \\
 \hline
 \end{array}$$

The diagram shows the matrix equation  $R = TP^T + E$ . Matrix R is a vertical rectangle with I rows and J columns. Matrix T is a vertical rectangle with I rows and A columns. Matrix P<sup>T</sup> is a horizontal rectangle with A rows and J columns. Matrix E is a vertical rectangle with I rows and J columns. The dimensions are indicated by I, J, and A around the respective matrices.

El producto  $TP^T$  se puede representar como la suma de A términos de la forma  $t_a p_a^T$ , que corresponde a cada una de las A columnas y filas de las matrices T y P respectivamente (figura 9)

$$R = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_a p_a^T + E \quad (2)$$

**Figura 9.** Notación matricial extendida de la descomposición en componentes principales.



El primer componente principal  $p_1$  es aquel que explica una mayor cantidad de la información contenida en R. El siguiente factor  $p_2$ , explica la máxima información de R no contenida en  $p_1$  y es ortogonal al primer componente principal. Los factores sucesivos explican cada vez menos información y son ortogonales a los anteriores [14].

### 2.3.3 REGRESIÓN DE MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS)

La regresión por mínimos cuadrados parciales de estructuras latentes utiliza tanto la información contenida en la matriz de datos espectroscópicos (matriz R) como la información contenida en la matriz de la propiedad a determinar (matriz Q), obteniéndose unas variables auxiliares llamadas variables latentes, factores o componentes PLS.

Una vez centradas o autoescaladas las matrices R y Y escaladas, cada una de las matrices se descompone en una suma de A factores, calculado simultáneamente:

$$R = TP^t + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a^t + E \quad (3)$$

$$Y = UQ^t + F = \sum_{a=1}^A u_a q_a^t + F \quad (4)$$

Donde:

T y U son las matrices de puntuación (scores) de R y Y respectivamente.

P y Q son las matrices de carga (loadings) de R y Y respectivamente.

E y F son las matrices de residuales.

La descomposición de ambas matrices no es independiente, sino que se realiza de forma simultánea, estableciéndose una relación interna entre los scores de los bloques R y Y de forma que para cada componente a se cumpla:

$$U_a = b_a t_a \quad (5)$$

Donde  $b_a$  indica el coeficiente de regresión para cada uno de los factores PLS a través de la siguiente ecuación:

$$b_a = \frac{u_a^T t_a}{t_a^T t_a} \quad (6)$$

Los coeficientes  $b_a$  Hallados para cada componente son agrupados en una matriz diagonal B, que tiene los coeficientes de regresión de los Scores T y U de las

matrices R y Y respectivamente. De tal manera, la matriz Y puede ser calculada por medio de la ecuación (7).

$$Y = TBQ^T + F \quad (7)$$

## **2.4 MARCO DE ANTECEDENTES**

El interés mostrado por la industria en el desarrollo de métodos de caracterización que puedan ser aplicados como herramientas de control y optimización de procesos ha generado un nuevo campo de investigación, desarrollo y aplicación de la química analítica instrumental. Sistemas de predicción de parámetros fisicoquímicos y estructurales, identificación de productos y cuantificación de especies o compuestos específicos, son algunas de las principales aplicaciones de interés a nivel industrial en las que se han realizado adelantos significativos empleando diversas técnicas analíticas. La siguiente revisión de literatura muestra recientes aplicaciones de la espectroscopia de fluorescencia enfocadas a la comprensión de la química del petróleo, al estudio de las transformaciones que sufre el petróleo crudo durante el proceso de refinación y la fluorescencia como metodología alterna para la determinación de propiedades físicoquímicas y composicionales en crudos y sus fracciones.

### **2.4.1 FLUORESCENCIA EN LA QUÍMICA DE PETRÓLEO**

Autores como Strausz [16] y colaboradores han utilizado la fluorescencia para investigar y debatir publicaciones de varios autores en la última década, con respecto a interpretaciones erróneas a partir de mediciones del apagamiento de la fluorescencia y tiempos de despolarización cinética con los que se determinaron pesos moleculares de estructuras asphalténicas. Estos autores considerando la

complejidad de los asfaltenos en términos de su composición química, de los diferentes e innumerables cromóforos, constantes de absorción y la variabilidad en los rendimientos de los tiempos de apagamientos en la fluorescencia de muestras como estas, recomiendan no utilizar el apagamiento de la fluorescencia ni los tiempos de despolarización cinética para determinar de peso molecular. Así mismo se ha utilizado con éxito esta técnica para evaluar el comportamiento fluorescente entre biocrudo (crudo de semillas de plantas oleaginosas) y crudo de petróleo por autores como Sarma [17]. Ellos encontraron que el biocrudo tiene un perfil de tiempos de vida y longitud de onda similar al encontrado en el crudo de petróleo liviano. Sin embargo, la magnitud de los tiempos de vida en el biocrudo son reducidos drásticamente por la presencia de una alta concentración de compuestos polares, lo que indica que los biocrudos tienen una distribución radicalmente diferente en comparación a los crudos de petróleo.

Otras investigaciones realizadas con fluorescencia fueron desarrolladas por autores como Zhu [18] y colaboradores. Ellos estudiaron el efecto de la temperatura en la fluorescencia del crudo, donde observaron que al aumentar la temperatura, aumenta la intensidad de fluorescencia. Sin embargo, a temperaturas mayores a 200°C observaron un apagamiento de la fluorescencia hasta un 50 %.

La estabilidad del crudo y la tendencia de agregación de asfaltenos en el petróleo han sido también investigadas por Goncalves [19] y colaboradores, utilizando la espectroscopia de fluorescencia. Este grupo de investigadores observó por medio de cambios en la intensidad de fluorescencia que los asfaltenos disueltos en tolueno forman agregados a concentraciones considerablemente bajas, demostrando una vez más el éxito de la técnica en aplicaciones realizadas para comprender la química del petróleo.

## **2.4.2 LA FLUORESCENCIA COMO METODOLOGÍA ALTERNA EN LA PREDICCIÓN DE PROPIEDADES**

El potencial de la espectroscopia de fluorescencia en conjunto con técnicas de análisis multivariado ha sido evaluado para el control de calidad del diesel. Autores como Divya [20] usaron la técnica en la optimización y control del proceso de refinación, determinando el contenido de keroseno en el diesel. Otros autores como Corgozinho [21] enfocaron sus estudios en control y seguimiento del combustible adulterado, determinando la presencia de aceite residual en el diesel. Los estudios antes mencionados muestran resultados satisfactorios, al comparar la precisión obtenida por las metodologías propuestas con las reportadas por los métodos de referencia

La fluorescencia en conjunto con técnicas de análisis multivariado ha sido empleada en el desarrollo de modelos de predicción composicional de crudos y fracciones de crudos enfocados hacia la optimización y el control del proceso de refinación. Autores como Riveros y colaboradores [4] lograron determinar por esta técnica el contenido de asfaltenos y resinas en crudos Venezolanos. Divya [22] determinó la concentración de keroseno en mezclas de crudo y Ballesteros y colaboradores [23] determinaron las fracciones SARA en fondos de vacío de crudos Colombianos. Los autores antes mencionados muestran a la fluorescencia en conjunto con técnicas de análisis multivariable como una metodología alterna eficaz, que permite obtener respuestas cuantitativas sobre parámetros de gran interés en los procesos de refinación del crudo y sus fracciones, reduciendo drásticamente tanto los tiempos de respuesta como la cantidad de muestra requerida en el análisis. La fluorescencia no ha sido utilizada únicamente para el control de procesos de refinación. Autores como Abbas [24], enfocaron sus estudios hacia el campo de producción y exploración mostrando el potencial de la fluorescencia y las técnicas quimiométricas para clasificar los crudos de acuerdo a su procedencia geográfica, rocas de yacimiento y campo de generación

empleando el análisis de componentes principales (PCA). Adicionalmente, lograron determinar edades de formación de las rocas, degradación del medio ambiente y madurez térmica del yacimiento utilizando mínimos cuadrados parciales (PLS). Estas técnicas, además de unir velocidad de respuesta, sensibilidad y selectividad, pueden emplearse como una herramienta de predicción de propiedades con una alta confiabilidad y precisión.

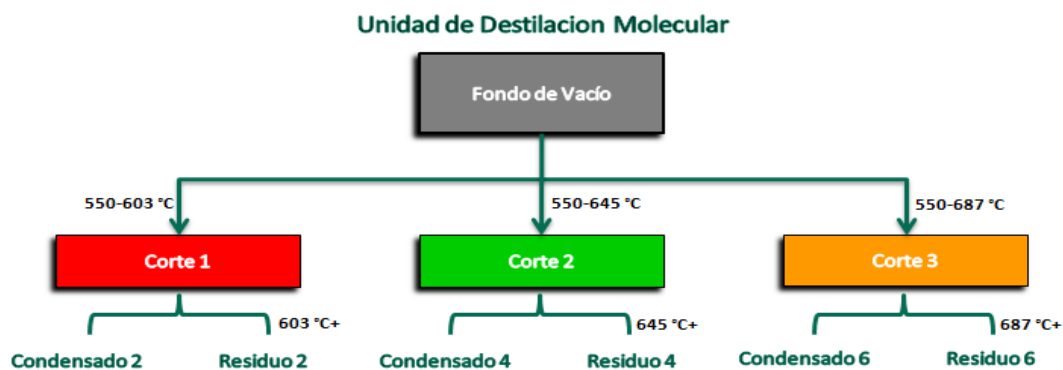
### 3 METODOLOGÍA Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

El presente trabajo se enfocó hacia el estudio de las fracciones de fondo de vacío obtenidas en la Unidad de Destilación Molecular (UDM), por ser estas de gran importancia en el estudio de los asfaltenos.

#### 3.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS

Un conjunto de veintidós muestras de fondos de vacío y fracciones de fondo de vacío de la Unidad de Destilación Molecular (UDM) de seis crudos Colombianos de alta disponibilidad y básicos en los esquemas de refinación de Ecopetrol fueron empleados en el desarrollo de la investigación.

**Figura 10.** Esquema general de la unidad de destilación molecular



En la figura 10 se muestra un esquema general de las fracciones obtenidas del fondo de vacío en la unidad de destilación molecular. El fondo de vacío es sometido a tres intervalos de temperatura 550-603°C, 550-645°C y 550-687°C corte 1, 2 y 3 respectivamente. De cada corte se obtiene una fracción liviana libre

de asfaltenos llamada condensado y una fracción pesada como residuo de la destilación.

Tanto los fondos de vacío y sus fracciones como la caracterización estándar de cada una de ellas, fue suministrada por el Instituto Colombiano del Petróleo mediante los convenios de cooperación tecnológica que sostiene con la Universidad Industrial de Santander.

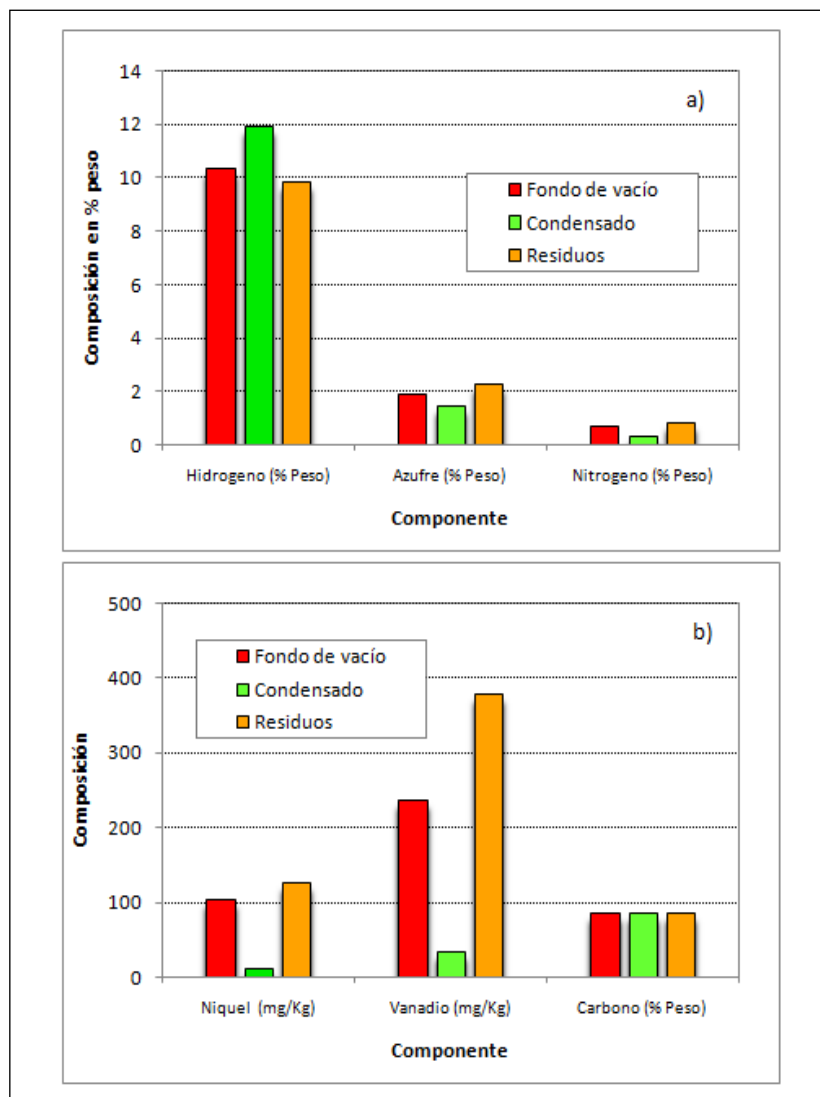
### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

Todas las muestras fueron caracterizadas por las metodologías estándar en función del contenido total de carbono, hidrógeno (ASTM D5291), nitrógeno (ASTM D 5291), azufre (ASTM D5453) y los metales níquel y vanadio (ASTM D 5708), tal como se describe en el anexo A.

**Tabla 1.** Análisis elemental de muestras de calibración

Componente	# Muestras	Propiedad	Máximo	Mínimo	Promedio	Desv. Est.
Fondos de vacío	6 muestras	Carbono (% Peso)	87.45	86.62	87.14	0.368
		Hidrógeno (% Peso)	11.11	9.52	10.35	0.82
		Azufre (% Peso)	2.2	1.43	1.90	0.345
		Nitrógeno (% Peso)	0.908	0.450	0.706	0.191
		Níquel (mg/Kg)	183.3	40.67	104.69	59.61
		Vanadio (mg/Kg)	411.3	91.05	236.9	138.1
Condensados	9 muestras	Carbono (% Peso)	86.96	85.7	86.17	0.464
		Hidrógeno (% Peso)	12.52	11.04	11.93	0.5
		Azufre (% Peso)	1.54	1.39	1.47	0.056
		Nitrógeno (% Peso)	0.908	0.344	0.444	0.206
		Níquel (mg/Kg)	183.3	9.185	37.29	64.47
		Vanadio (mg/Kg)	91.1	16.58	43.4	25.8
Residuos	7 muestras	Carbono (% Peso)	86.98	85.47	86.18	0.654
		Hidrógeno (% Peso)	11.25	8.60	9.85	0.99
		Azufre (% Peso)	2.73	2.00	2.28	0.252
		Nitrógeno (% Peso)	0.932	0.450	0.771	0.167
		Níquel (mg/Kg)	142	40.67	113.28	36.61
		Vanadio (mg/Kg)	502.0	245	361.9	109.2

**Figura 11.** Composición elemental promedio de las muestras de calibración a) composición de hidrógeno, azufre y nitrógeno y b) composición de níquel, vanadio y carbono.



En la tabla 1 y figura 11 se muestran los rangos de variación obtenidos de la caracterización realizada a 6 fondos de vacío y 16 fracciones de fondo de vacío obtenidas en la unidad de destilación molecular entre condensados y residuos. En

el anexo B, se encuentra la caracterización detallada para cada una de las muestras empleadas en el presente estudio.

Como se mencionó en la sección 3.1 la fracción de condensado, está constituida por compuestos livianos libres de asfaltenos. Esto es observado, con la reducción en el contenido de impurezas tales como níquel, vanadio, azufre y por el aumento de la concentración de hidrógeno (mayor número de compuestos saturados), en comparación con las demás fracciones. En los fondos de vacío y la fracción de residuo se observa lo contrario, un aumento en la concentración de impurezas y una disminución en el contenido de hidrógeno, lo cual es atribuido al aumento en concentración de asfaltenos. Así mismo se observa que aunque en general los fondos de vacío y la fracciones residuo, presentan rangos muy similares de variación en composición elemental, la fracción residuo presenta una tendencia ligeramente mayor al ser comparada con el fondo de vacío. (Ver tabla 1, figura 11)

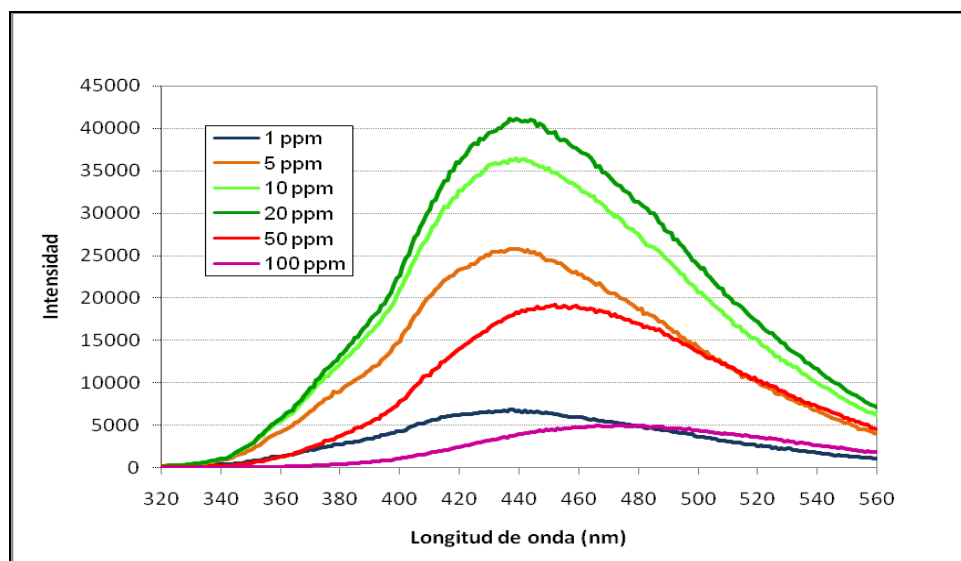
### **3.3 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

La concentración óptima de muestra para la lectura por fluorescencia se determinó tomando como referencia la fracción residuo 6 (Ver figura10) del fondo de vacío de menor densidad API del grupo de muestras a analizar. Esta fracción se disuelve en un volumen determinado de cloroformo<sup>1</sup> para preparar 6 concentraciones diferentes (1, 5, 10, 20, 50 y 100 ppm). En la figura 12 se observan los espectros de fluorescencia de las 6 muestras en función de la concentración.

---

<sup>1</sup> El uso de este solvente no afecta el comportamiento de la señal y permite la fácil manipulación de las muestras

**Figura 12.** Fracción residuo 6 del fondo de vacío en función de la concentración



El aumento inicial (1 a 20 ppm) puede ser atribuido a un aumento en el número de cromóforos en función de la concentración hasta alcanzar un nivel en el cual la transferencia de energía de los procesos de colisión entre las especies comienza a ser significativos (20 ppm). En este punto, los cambios en la solución relacionados con los procesos de agregación de asfaltenos conducen a una disminución de la señal de fluorescencia debida a relajación no radiativa [4]. Por consiguiente, se seleccionó 10 ppm como la concentración de muestra adecuada para evitar la pérdida de precisión.

### **3.4 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO**

#### **3.4.1 INSTRUMENTO**

Se empleó un Espectrofluorómetro QuantaMaster™ 40 como el mostrado en la figura 13. Equipado con una lámpara de arco continuo de alta potencia de xenón

como fuente de luz, con un rango de emisión de 185 nm a 680 nm, un rango de emisión es de 185 nm a 680 nm, sistema de detección por conteo de fotones/análogo, la relación señal / ruido de 10000:1 o más (350 nm de excitación, 5 nm de paso de banda espectral, 1 s de tiempo de integración), la tasa de adquisición de Datos es de 1.000.000 de puntos / seg a 1 puntos / 100 seg, distancia focal de 200 nm, paso de banda de ajuste continuo de 0-24 nm (controlado desde el computador), con una exactitud de longitud de onda de  $\pm 0,5$  nm y resolución de 0,06 nm. El sistema de control del espectrómetro se dirige desde el software FelixGX [25].

**Figura 13.** Espectrofluorómetro de estado estacionario QuantaMaster™ 40



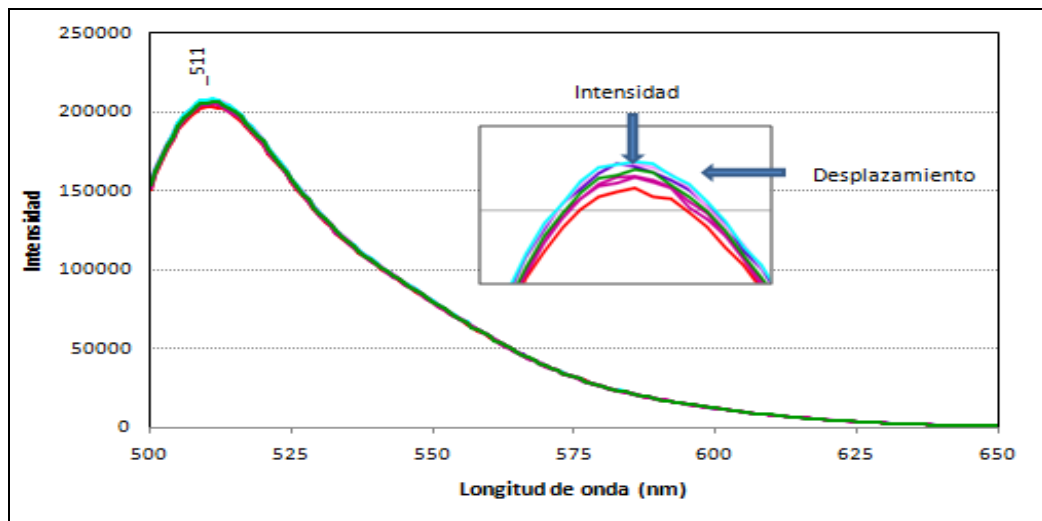
### 3.4.2 VERIFICACIÓN DEL ESPECTROFLUORÓMETRO

El desempeño del espectrofluorómetro se verificó realizando dos pruebas; repetibilidad en la medida de intensidad y desplazamiento en la medida de la longitud de onda en el espectro de la fluoresceína. (Figura 14)

La repetibilidad del espectrofluorómetro se calculó a partir de la desviación estándar determinadas para las intensidades medidas a 511 nm en siete

espectros adquiridos para una muestra de fluoresceína a 25°C. El porcentaje de desviación encontrado para la intensidad del pico de máxima intensidad en el espectro fue inferior al 0.75 %, de esta manera se asegura la repetibilidad de las mediciones en el equipo. (Ver tabla 2)

**Figura 14.** Espectros de fluoresceína para verificación del Espectrofluorómetro



**Tabla 2.** Prueba de repetibilidad de lectura del Espectrofluorómetro

Espectro #	Intensidad a 511 nm	
1	207303	
2	207729	
3	208100	
4	203735	
5	205496	
6	205675	
7	206892	
<b>Media</b>	206892	<b>% Desviación</b>
<b>Desviación estándar</b>	1536	<b>0.74%</b>

<b>% Desviación permitida</b>	1.00%
-------------------------------	-------

El desplazamiento en la medida de longitud de onda del espectrofluorómetro se determinó a partir de la frecuencia de absorción observada para el pico de máxima

longitud de onda 511 nm. La evaluación de siete espectros de la fluoresceína, adquiridos bajo las mismas condiciones experimentales. La desviación del desplazamiento de la longitud de onda para las mediciones no mostró diferencias apreciables (<0.5, exactitud de longitud de onda de fabricante), considerando como satisfactorio el desempeño del Espectrofluorómetro. (Ver tabla 3)

**Tabla 3.** Prueba de desplazamiento de longitud de onda del Espectrofluorómetro

Espectro #	Maxima posición	$\lambda$ en nm
1	207803	510
2	207729	511
3	208100	511
4	203735	511
5	205496	511
6	205675	511
7	206892	511
	Media	511
	Desviación estándar	0.378

Exactitud de longitud de onda	$\pm 0.5$
-------------------------------	-----------

### 3.5 ADQUISICIÓN DE ESPECTROS

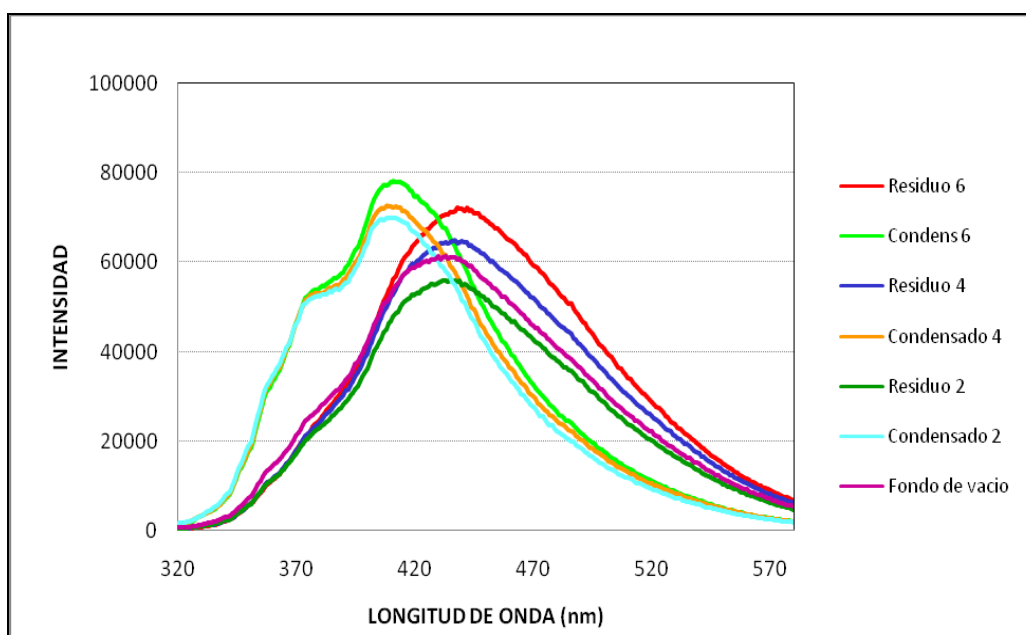
La adquisición de espectros se realizó en el rango de longitudes de onda de 320 nm a 580 nm, al no tener definida la longitud de onda de excitación para la toma del espectro de fluorescencia, se llevaron a cabo diferentes mediciones espectrales, excitando la muestra cada 10 nm en el rango de longitudes de onda de 300 a 400 nm. La longitud de onda de excitación de 310 nm fue considerada como la más adecuada ya que ésta permitió obtener la mayor intensidad del pico más intenso del espectro con respecto a las demás mediciones. El ancho de la rendija fue ajustado para la excitación y emisión a 0.5 y 0.25 nm respectivamente, al igual que la longitud del paso a 1nm y el tiempo de integración a 2 segundos.

## 3.6 ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO DE DATOS

### 3.6.1 Análisis exploratorio de espectros de fluorescencia

En la figura 15 se observan los espectros obtenidos de un fondo de vacío y las fracciones de fondo “condensados y residuos” obtenidas en la unidad de destilación molecular de un crudo pesado (ver esquema figura 10).

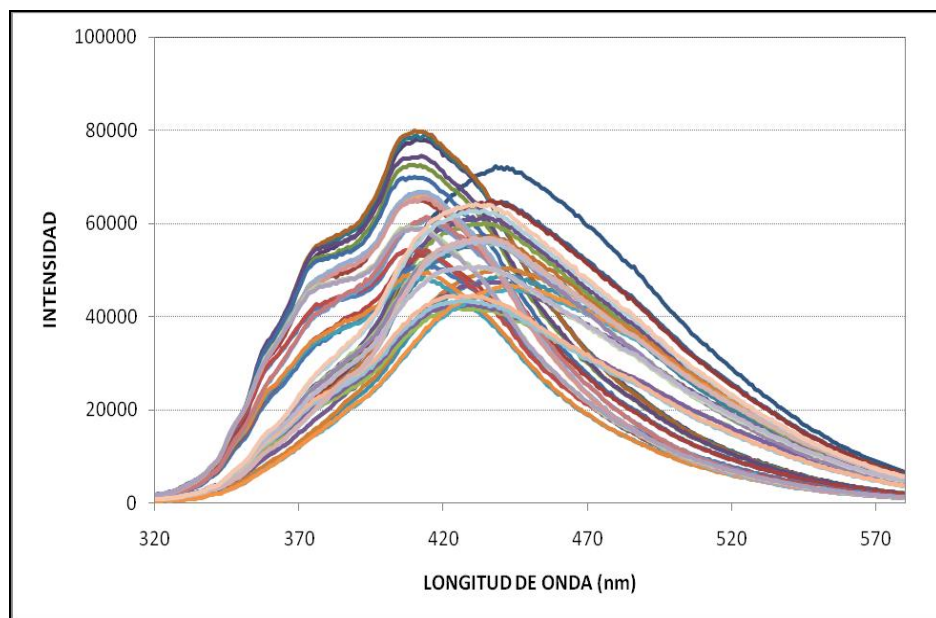
**Figura 15.** Espectros de fluorescencia de fondo de vacío y fracciones de la UDM



Como se mencionó en la sección 3.1 en la unidad de destilación molecular el fondo de vacío es sometido a tres intervalos de temperatura 550-603°C, 550-645°C y 550-687°C obteniéndose el corte 1 (condensado 2 y residuo 2), corte 2 (condensado 4 y residuo 4) y el corte 3 (condensado 6 y residuo 6) respectivamente. Una inspección visual de los espectros de fluorescencia del fondo de vacío y las fracciones de la UDM permitió diferenciar la fracción de condensados de los demás productos analizados, observándose un

desplazamiento significativo hacia el azul del pico más intenso en la fracción de condensados, comparada con el fondo de vacío y la fracción residuo. Lo anterior debido a que en los condensados, aumenta la concentración de hidrocarburos livianos, con la formación progresiva de compuestos con pesos moleculares, polaridad y número de insaturaciones cada vez menores (disminuye la concentración de asfáltenos).

**Figura 16.** Espectros de fluorescencia de las 22 muestras sin tratamiento



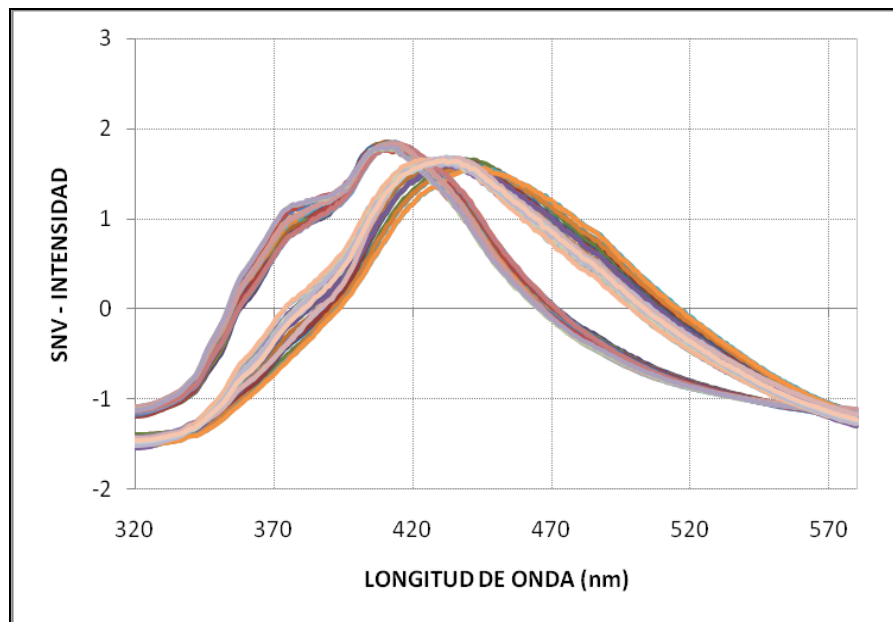
Para evaluar la calidad de la información espectral obtenida, se realizó inicialmente una inspección visual de los espectros de fluorescencia de las 22 muestras en estudio (ver figura 16), con el fin de detectar agrupaciones, muestras discrepantes y posibles errores instrumentales durante la lectura. La alta dispersión en la señal espectral como consecuencia de la variación en el tamaño de partícula, se corrigió mediante la transformación SNV (del inglés, *standard normal variate*). (Ver figura 17)

La transformación SNV está definida como:

$$r_{i,j}^{SNV} = \frac{r_{i,j} - \bar{r}_i}{\sqrt{\sum_j (r_{i,j} - \bar{r}_i)^2}} \sqrt{J-1}$$

Donde  $r_{i,j}$  representa la respuesta (intensidad) de la muestra  $i$  a la longitud de onda  $j$ ,  $\bar{r}_i$ , representa la media de las respuestas de la muestra  $i$ ,  $J$  el número total de longitudes de onda y  $r_{i,j}^{SNV}$  representa el espectro corregido [26].

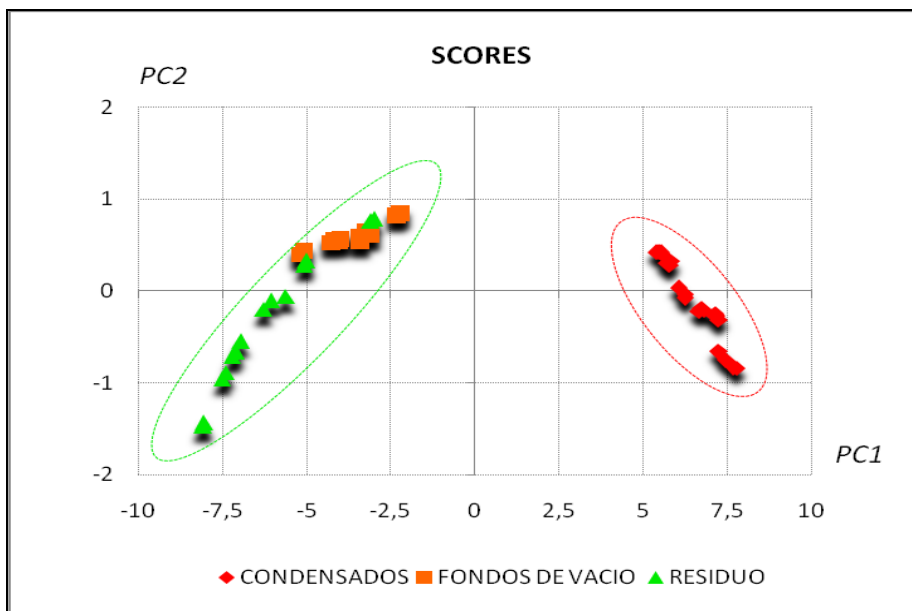
**Figura 17.** Espectros de fluorescencia de las 22 muestras aplicando pretratamiento SNV.



Una descomposición en componentes principales (PCA) del conjunto total de espectros, corregidos por un pretratamiento SNV es realizado en primer lugar, este conjunto comprende espectros por duplicado de 22 muestras, entre las cuales se tienen; 6 muestras de fondo de vacío, 9 muestras de condensados y 7

de residuos de fondo de vacío de la destilación molecular. La representación de los dos primeros componentes principales se muestran en la figura 18.

**Figura 18.** Descomposición por componentes principales de la información espectral.



Debido a la diferente composición química de las muestras, los espectros se agrupan según sus diferencias espectrales relacionadas con la concentración de asfaltenos y metales pesados. Las dos agrupaciones observadas se ven corroboradas por el estadístico de Hopkins, que se aplica a los score de la descomposición PCA y se basa en la comparación de las distancias euclidianas entre un objeto y su vecino más próximo y la distancia entre un objeto artificial, distribuido aleatoriamente en el espacio, y el objeto real más próximo. Por este motivo es recomendable utilizar modelos diferentes para predecir la concentración de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, níquel y vanadio. Por otro lado el PCA permitió descartar la presencia de muestras atípicas, al igual que errores instrumentales o humanos en la etapa de caracterización química y toma de

espectros, validando la calidad de éstas para ser empleadas en las etapas posteriores del trabajo.

### **3.6.2 Desarrollo del modelo PLS**

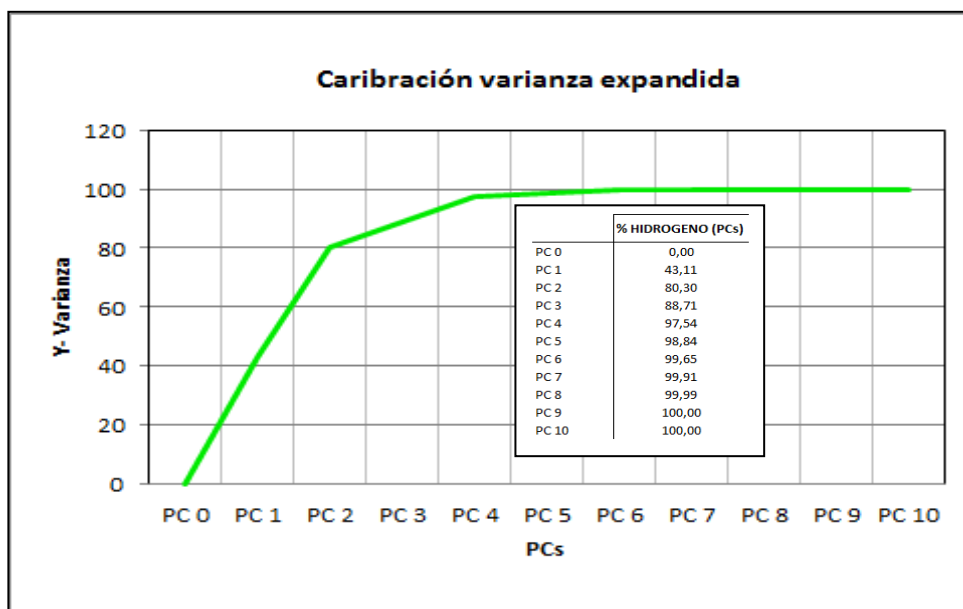
Utilizando el algoritmo matemático de mínimos cuadrados parciales (PLS) y el programa de análisis multivariado THE UNSCRAMBLER® (Software licenciado en el laboratorio de espectroscopia atómica y molecular) se valoró el potencial de la espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario, en la predicción del contenido total de hidrógeno, carbono, nitrógeno, azufre y los metales níquel y vanadio.

El desarrollo de los modelos de predicción abarcó dos grandes etapas: calibración y validación. Sin embargo, debido al número de muestras disponibles (22 muestras), se utilizó el conjunto total de muestras para construir el modelo de calibración, así como la validación cruzada para la selección del número óptimo de factores y la determinación de la habilidad predictiva global de cada uno de los modelos. A continuación se describen los detalles del procedimiento empleado, tomando como ejemplo el desarrollo del modelo para determinar contenido total de hidrógeno en los fondos de vacío y las fracciones residuo de la UDM. Para las demás propiedades se siguió la misma metodología, por lo tanto solo serán mostrados sus resultados más relevantes en la sección 4.

### 3.6.2.1 Calibración del modelo PLS para predecir contenido de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM

Se desarrolla un modelo PLS en el rango del espectro de fluorescencia de 320 a 580 nm (modelo PLS-RT) para predecir la concentración de hidrógeno. En este caso particular, con seis componentes principales es posible explicar más del 99.65% de varianza en los datos de contenido de hidrógeno (variable Y) mediante el espectro de fluorescencia (figura 19).

**Figura 19.** Varianza explicada en el modelo PLS-RT del % de hidrógeno

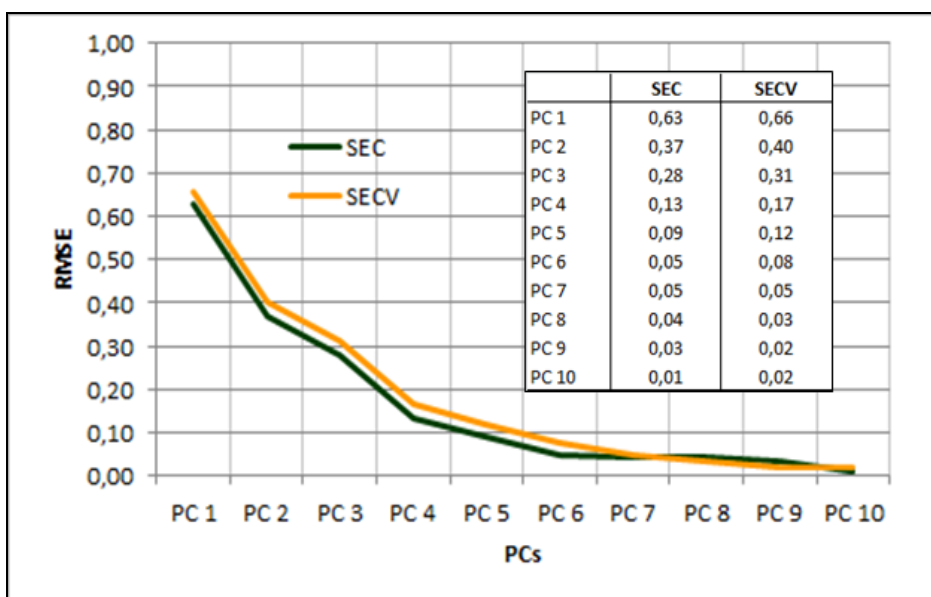


Sin embargo, la selección del número óptimo de componentes principales depende además del comportamiento del error estándar de calibración (SEC), definido como una medida de la desviación estándar de los residuales obtenidos por la diferencia entre los valores observados y los predichos por el modelo para las muestras de calibración, y por el error estándar de validación cruzada (SECV), determinado como el algoritmo iterativo que relaciona las muestras dentro de un

grupo de calibración para desarrollar el modelo de predicción y posteriormente evaluarlo sobre las muestras restantes.

En la figura 20, se observa como disminuye el SEC y SECV a medida que aumenta el número de componentes, permaneciendo casi constante a partir del sexto componente en un valor de 0,05%. Concluyendo que seis, es el número de componentes óptimo para el modelo PLS-RT para predecir la concentración de hidrógeno en fondos de vacío y residuos.

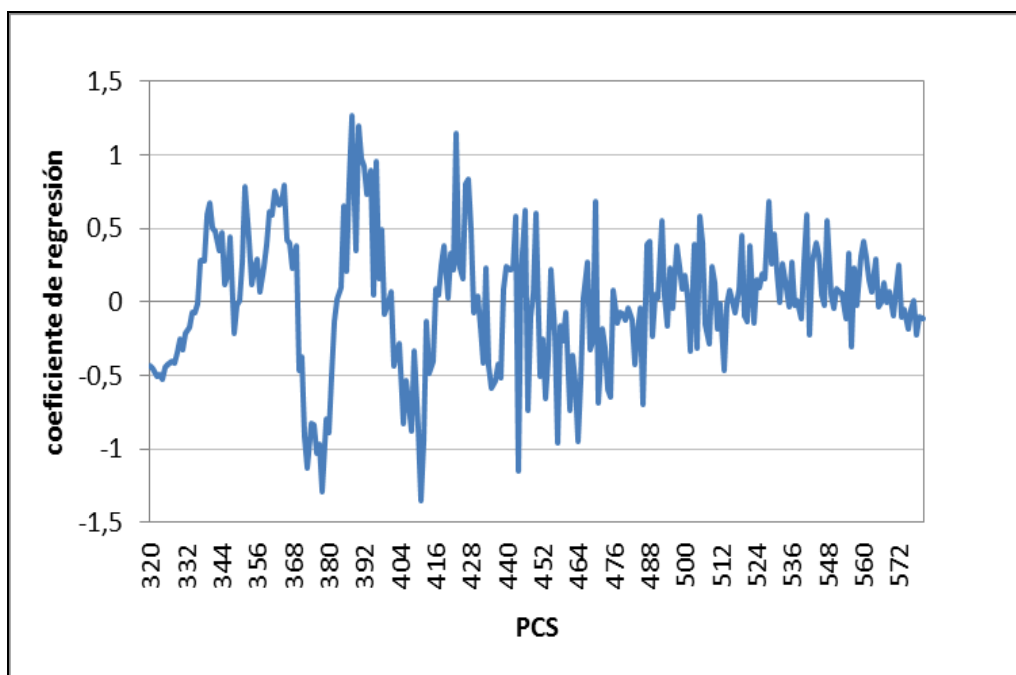
**Figura 20.** Error calculado en función del número de componentes para el modelo PLS-RT para predecir el contenido de hidrógeno en fondos de vacío y residuos



Los componentes principales permiten representar la variabilidad presente en el rango espectral mediante la combinación lineal de las intensidades medidas en las diferentes frecuencias, multiplicadas por un coeficiente de regresión que determina el peso de la frecuencia sobre el componente principal (PC). La figura 21 muestra los coeficientes de regresión hallados para la primera componente principal la cual

explica la mayor variabilidad en los datos. Allí se observa claramente, que no hay regiones parcializadas en el rango del espectro, y que por el contrario en todo el rango espectral existen frecuencias con intensidades que contribuyen tanto positivos como negativamente a la componente principal. Es decir la concentración de hidrógeno, en este caso particular.

**Figura 21.** Coeficiente de regresión para los primeros 6 componentes principales del modelo de predicción.



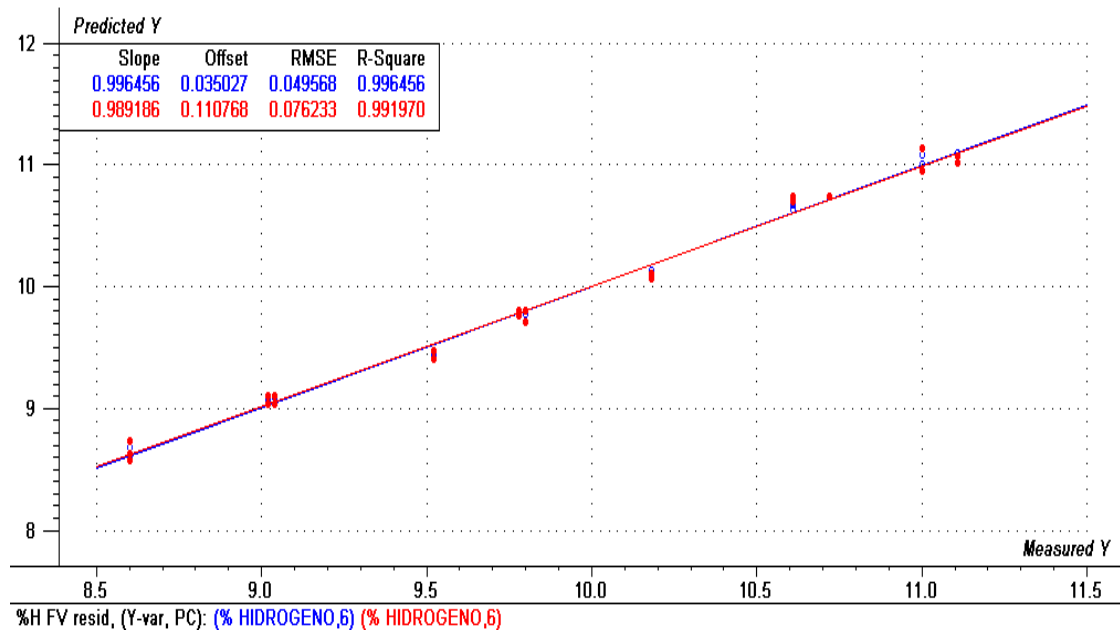
En la figura 22, se observa la curva de valores observados contra valores predichos, con sus parámetros estadísticos tanto para las etapas de calibración (azul) como validación cruzada (rojo).

Los parámetros estadísticos evaluados en el modelo PLS-RT para predecir el contenido de hidrógeno con seis componentes principales en los fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM se encuentran simplificados en la tabla 4.

**Tabla 4.** Parámetros estadísticos del modelo PLS-RT de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM.

Modelo	Región Espectral	PCs	R <sup>2</sup>	RMSEC	Muestras excluidas
PLS-RT	320-580	6	0,996456	0,049568	0

**Figura 22.** Curva de valores observados contra valores predichos del modelo de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM.

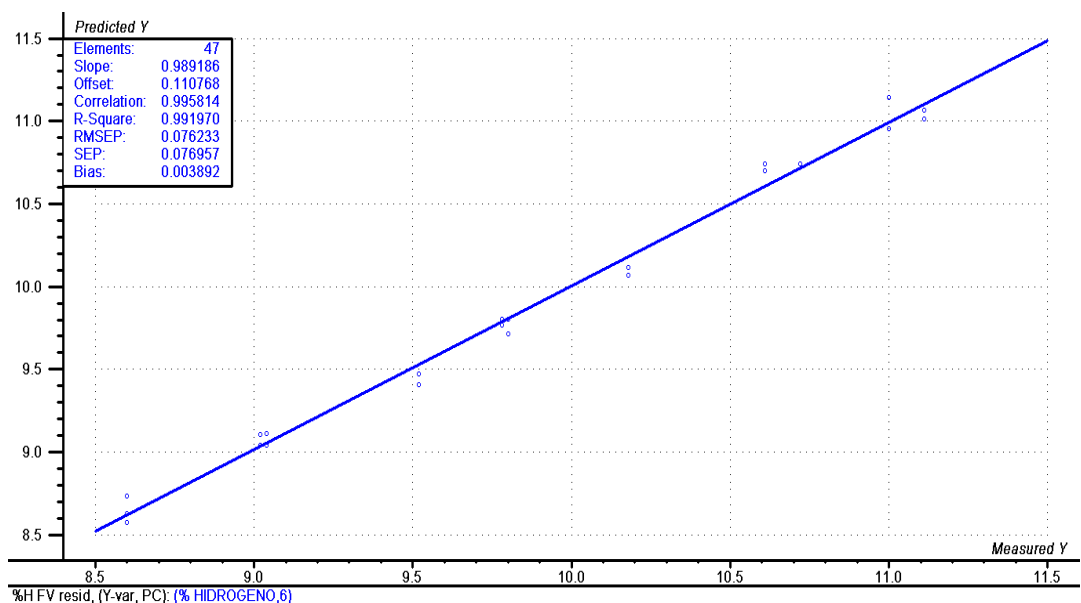


### 3.6.2.2 Validación de modelo PLS-RT para predecir contenido de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM

Dado que no se dispone de un conjunto de muestras independientes para realizar la validación, se utiliza el método de validación cruzada o *cross-validation* con el fin de obtener predicciones independientes utilizando toda la información

(espectros) disponibles en el conjunto de calibración [28, 29]. Este método consiste en que sucesivamente se va dejando una parte de las muestras fuera del conjunto de calibración, se realiza el modelo con las muestras restantes y se predicen las muestras descartadas. En este caso, se obtiene un error de predicción similar al RMSEP, que se denomina raíz cuadrada del error medio de validación cruzada (o *Root-Mean-Square Error of Cross-validation* RMSECV). La Figura 23 muestra el desempeño del modelo de predicción de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de fondo. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,99. El error estándar de predicción hallado para el conjunto de muestras de validación (RMSECV) fue de 0,076.

**Figura 23.** Validación cruzada del modelo PLS-RT para predecir el contenido de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de UDM con seis componentes principales.



En la tabla 5, se muestran los residuales y el porcentaje de error relativo entre los valores calculados y el de referencia para el modelo propuesto.

**Tabla 5.** Validación cruzada del modelo PLS-RT de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM con seis componentes principales.

Referencia	Predicho	Residual	% Error relativo
8,69	8,73	0,05	0,54
9,04	9,04	0,00	0,02
9,04	9,04	0,00	0,02
9,44	9,41	-0,03	0,33
10,10	10,07	-0,03	0,33
10,74	10,74	0,00	0,04
11,00	10,95	-0,05	0,45
11,08	11,01	-0,06	0,56
9,80	9,81	0,00	0,02
10,64	10,70	0,06	0,60
9,78	9,81	0,03	0,31
11,00	10,95	-0,05	0,45

Los resultados encontrados en esta etapa dan como satisfactorio el desempeño del modelo de predicción de hidrógeno en los fondos de vacío y residuos de la UDM. Tales resultados son comparables con las metodologías de referencia utilizadas actualmente en el ICP para la determinación de hidrógeno en hidrocarburos.

La repetibilidad de la metodología propuesta en la predicción de hidrógeno en los fondos de vacío y residuos de la UDM, se determinó seleccionando al azar una muestra de fondo de vacío y una de residuo del grupo total de muestras. Cada muestra fue inyectada tres veces bajo las mismas condiciones instrumentales empleadas en la etapa de calibración del modelo, sobre el espectro de

fluorescencia obtenido para cada inyección se aplicó el modelo PLS-RT con seis componentes principales para predecir el contenido de hidrógeno.

**Tabla 6.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT de predicción de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM, con seis componentes principales.

Inyección	Residuo	FV
1	8,73	9,81
2	8,63	9,77
3	8,58	9,80
Promedio	8,65	9,79
Desviación estándar	0,0794	0,0183

La desviación estándar del modelo fue inferior a 0,079 (tabla 6). Este resultado asegura la repetibilidad en la predicción del contenido de hidrógeno en fondos de vacío y residuos de la UDM.

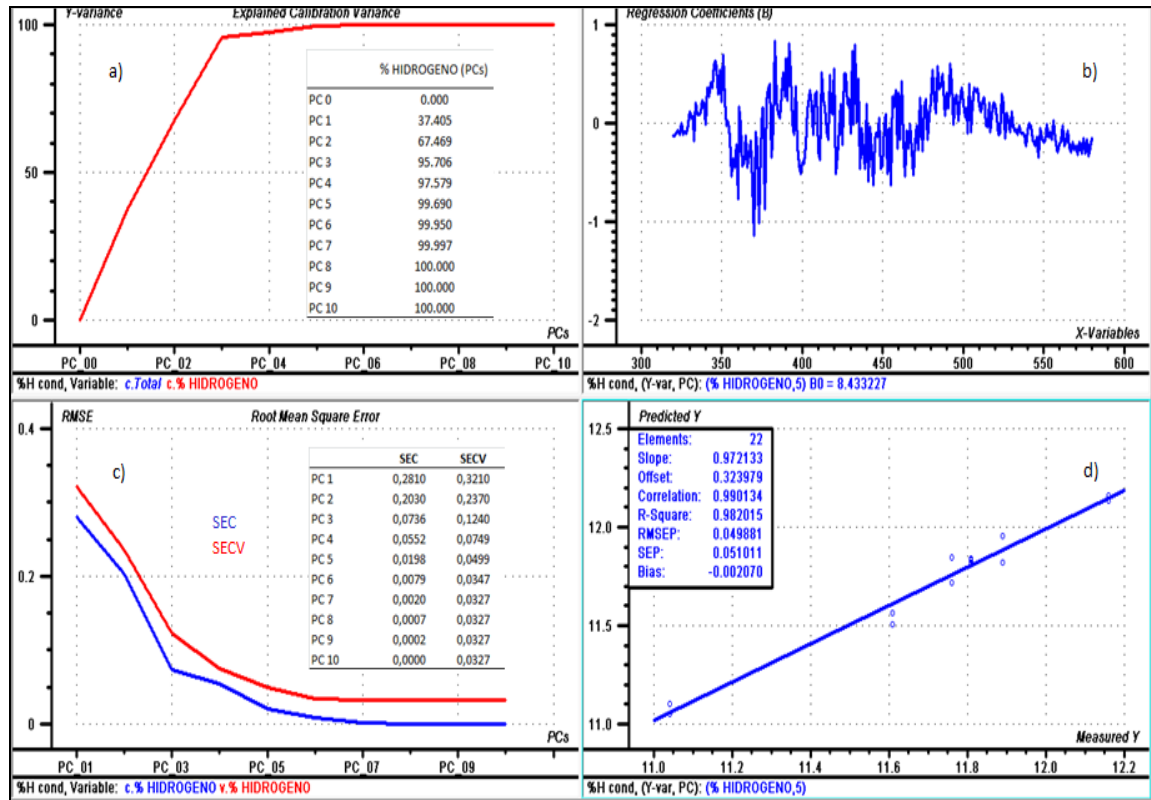
## **4 RESULTADOS DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN**

A continuación se presentarán los principales resultados obtenidos durante las etapas de calibración y validación de los modelos PLS de las diferentes propiedades de interés, siguiendo la misma metodología descrita en la sección 3.6.2.

### **4.1 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE HIDRÓGENO EN CONDENSADOS**

El modelo desarrollado en la región espectral entre 320 y 580 nm, con cinco componentes principales explica más del 99.69 % de la varianza de los datos con respecto al contenido de hidrógeno en muestras de condensados (figura 24a). De los coeficientes de regresión calculados para la principal componente que explica la variabilidad de los datos se observa en todo el espectro, frecuencias con intensidades que contribuyen tanto positiva como negativamente a la componente principal (figura 24b). Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) permanecen casi constantes a partir del quinto componente en 0,0198 y 0,0499 respectivamente (figura 24c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes de error relativo por debajo de 0.70 en las muestras de condensados evaluadas (tabla 7). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,98. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSECV) fue de 0,051 (figura 24d). El modelo propuesto para determinar la concentración de hidrógeno en condensados, mostró un buen desempeño evaluando los resultados de validación junto con resultados de repetibilidad (tabla 8) obtenidos para esta matriz.

**Figura 24.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de hidrógeno en condensados, con cinco componentes principales.



**Tabla 7.** Validación cruzada del modelo PLS-RT para determinar la concentración de hidrógeno en condensados de fondo de vacío de la UDM con cinco componentes principales.

Referencia	Predicho	Residual	% Erro relativo
11,81	11,84	0,03	0,23
11,61	11,57	-0,04	0,39
11,04	11,05	0,01	0,08
12,16	12,16	0,00	0,01
11,81	11,84	0,03	0,23
11,61	11,57	-0,04	0,39
11,04	11,05	0,01	0,08
12,16	12,16	0,00	0,01
11,89	11,82	-0,07	0,58
11,76	11,84	0,08	0,70

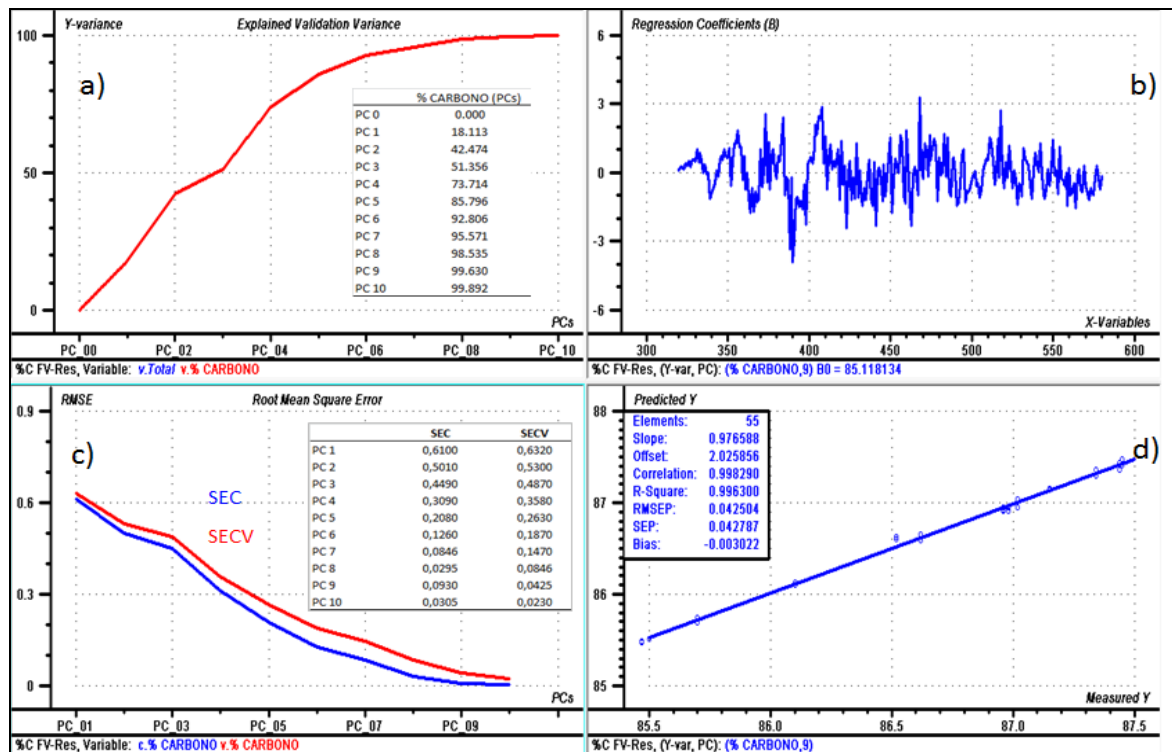
**Tabla 8.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT de predicción de contenido de hidrógeno en condensados de fondos de vacío de la UDM, con cinco componentes principales.

Inyección	Condensado
1	11,84
2	11,82
3	11,83
Promedio	11,83
Desviación estándar	0,0075

#### 4.2 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE CARBONO EN FONDOS DE VACÍO Y RESIDUOS

Para la predicción del contenido de carbono en los fondos de vacío y residuos, se desarrolló un modelo PLS, en la región espectral entre 320 y 580 nm. En la figura 25a se observa que con nueve componentes principales se explica más del 99.63 % de la varianza de los datos con respecto a la concentración de Carbono. Los coeficientes de regresión calculados para la principal componente muestran longitudes de onda que presentan efectos tanto positivos como negativos durante todo el rango espectral (figura 25b). Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) presentan un comportamiento similar asegurando un buen desempeño del modelo a futuro (figura 25c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes de error relativo por debajo de 0.03 en las muestras evaluadas (tabla 9). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,99. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de 0,042 (figura 25d). Evaluando los resultados de validación junto con resultados de repetibilidad (tabla 10) obtenidos, se muestra el buen desempeño del modelo propuesto para la predicción del contenido de carbono en la matriz evaluada.

**Figura 25.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de carbono en fondos de vacío y residuos, con nueve componentes principales.



**Tabla 9.** Validación cruzada del modelo PLS-RT para determinar el contenido de carbono en fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM.

Referencia	Predicho	Residual	% Error relativo
86,96	86,95	-0,01	0,01
86,98	86,98	0,00	0,00
86,52	86,52	0,00	0,00
87,34	87,36	0,02	0,02
85,70	85,70	0,00	0,00
85,50	85,51	0,01	0,01
87,15	87,15	0,00	0,00
85,47	85,47	0,00	0,00
86,10	86,09	-0,01	0,01
86,62	86,64	0,02	0,03
87,45	87,46	0,01	0,01
87,02	87,03	0,01	0,01
87,44	87,44	0,00	0,00

**Tabla 10.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT de predicción del contenido de carbono en fondos de vacío y residuos, con nueve componentes principales.

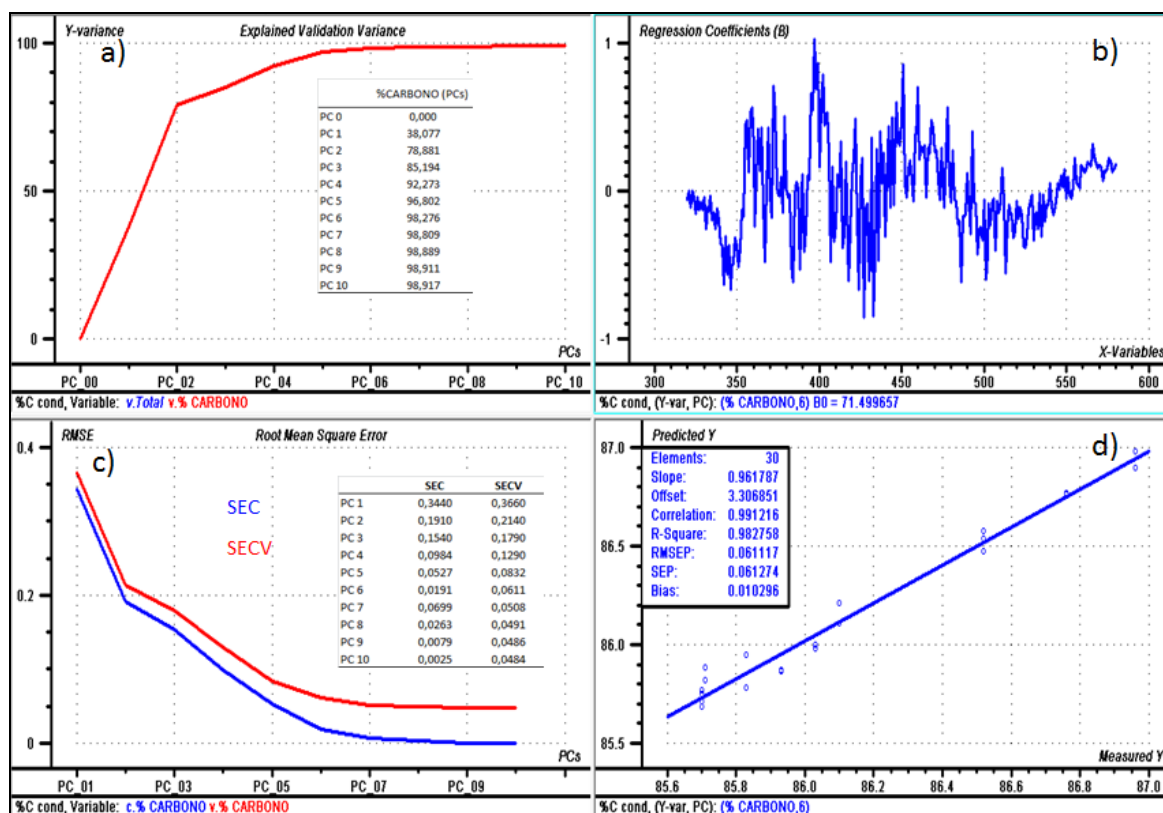
Inyección	Residuo	FV
1	86,95	87,46
2	86,97	87,44
3	86,98	87,44
Promedio	86,97	87,45
Desviación estándar	0,0146	0,0110

### 4.3 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE CARBONO EN CONDENSADOS

El modelo PLS de predicción del contenido de carbono en condensados se desarrolló en la región espectral comprendida entre 320 y 580 nm. La figura 26a muestra la varianza explicada por el modelo propuesto, los primeros seis componentes explican el 98,27% de la varianza observada en la variable de respuesta que para este caso corresponde al contenido de carbono. Los coeficientes de regresión calculados para la principal componente, que explican la mayor variación de los datos muestran una tendencia general durante todo el rango espectral, observándose efectos tanto positivos como negativos de algunas frecuencias sobre el modelo (figura 26b). Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) disminuyen al aumentar el número de componentes, permaneciendo casi constantes en 0,0191 y 0,0611 respectivamente (figura 26c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes de error relativo por debajo de 0,2 (tabla 11). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,98. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de 0,061 (figura 26d). Evaluando los resultados de validación junto con resultados de repetibilidad (tabla 12) obtenidos, se observa un buen

desempeño del modelo propuesto para la predicción del contenido de carbono en la matriz evaluada.

**Figura 26.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de carbono en condensados, con seis componentes principales.



**Tabla 11.** Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de carbono en condensados de fondo de la UDM.

Referencia	Predicho	Residual	% Erro relativo
86,52	86,57	0,05	0,06
86,76	86,77	0,01	0,01
86,96	86,90	-0,06	0,07
86,03	86,00	-0,03	0,03

Referencia	Predicho	Residual	% Erro relativo
85,83	85,95	0,12	0,14
85,83	85,78	-0,05	0,06
85,71	85,89	0,18	0,20
86,10	86,11	0,01	0,01
85,70	85,75	0,05	0,06
85,70	85,69	-0,01	0,01
85,93	85,87	-0,06	0,07

**Tabla 12.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir el contenido de carbono en condensados de fondo de vacío de la UDM, con seis componentes principales.

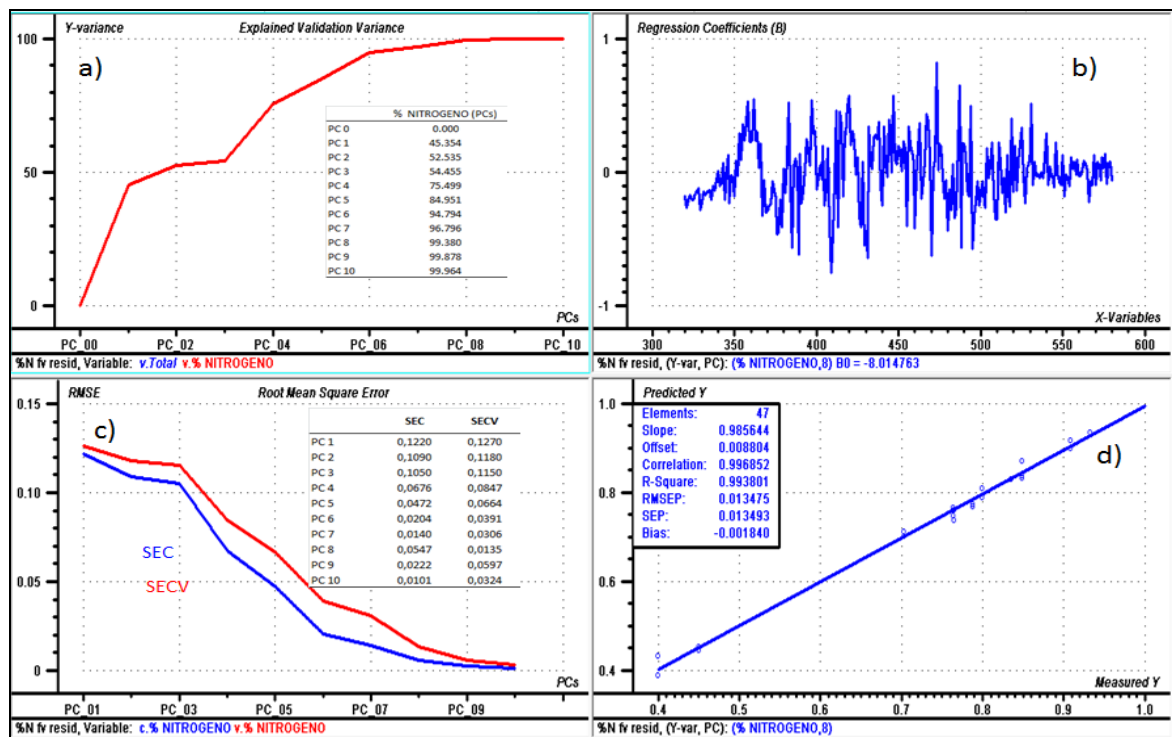
Inyección	condensado 1	condensado 2
1	86,57	85,75
2	86,47	85,71
3	86,54	85,69
Promedio	86,53	85,72
Desviación estándar	0,0520	0,0311

#### 4.4 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO EN FONDOS DE VACÍO Y RESIDUOS

Para predecir la concentración de nitrógeno en los fondos de vacío y residuos, se desarrolló un modelo PLS, en la región espectral entre 320 y 580 nm. En la figura 27a se observa que con ocho componentes principales se explica más del 99.38% de la varianza de los datos con respecto al contenido de nitrógeno. Los coeficientes de regresión calculados para la principal componente muestran durante todo el rango del espectro (casi que para cada frecuencia) una gran variedad de efectos tanto positivos como negativos para el modelo (figura 27b). Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) presentan un comportamiento similar, permaneciendo casi constantes en el octavo

componente en un valor de 0,0547 y 0,0135 respectivamente (figura 27c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes de error relativo por debajo 3,66 en las muestras evaluadas (tabla 13). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,99. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de 0,0134 (figura 27d).

**Figura 27.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de nitrógeno en fondos de vacío y residuos, con ocho componentes principales.



Evaluando los resultados de validación junto con resultados de repetibilidad (tabla 14) obtenidos, se muestra el buen desempeño del modelo propuesto para la predicción del contenido de nitrógeno en la matriz evaluada.

**Tabla 13.** Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de nitrógeno en fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM.

Referencia	Predicho	Residual	% Error relativo
0,85	0,84	-0,01	1,19
0,80	0,79	-0,01	1,27
0,76	0,77	0,00	0,39
0,76	0,74	-0,03	3,66
0,93	0,94	0,00	0,43
0,83	0,83	0,00	0,48
0,70	0,71	0,01	1,40
0,45	0,45	-0,01	1,12
0,91	0,90	-0,01	1,00
0,79	0,77	-0,01	1,81
0,40	0,43	0,04	2,31

**Tabla 14.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir el contenido de nitrógeno en fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM.

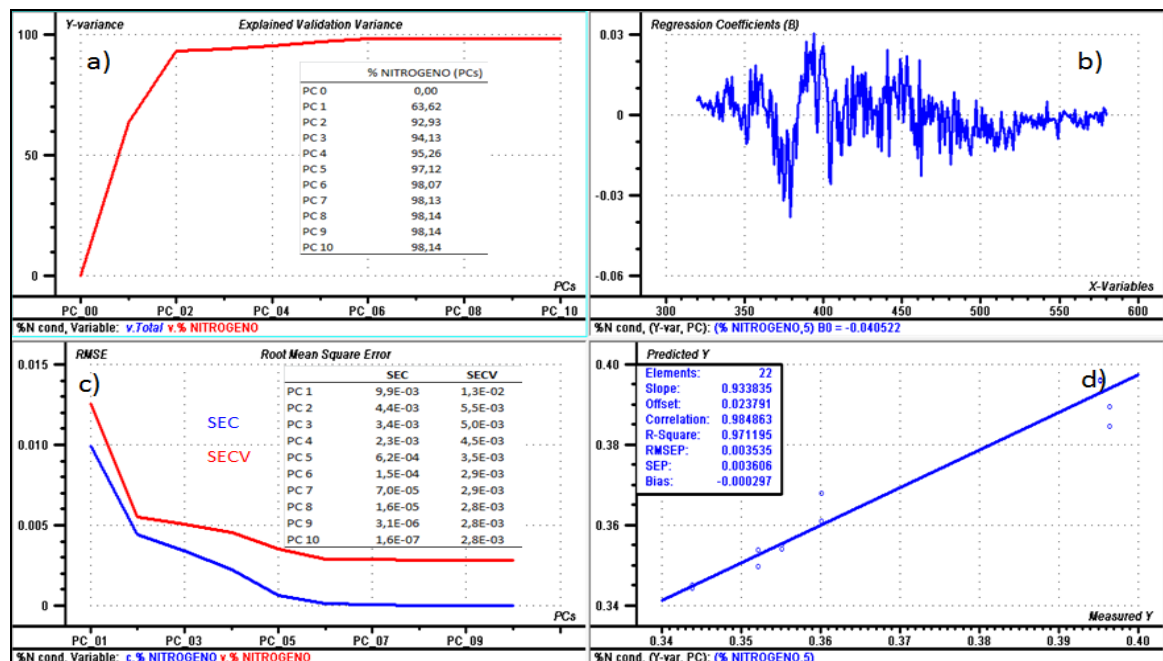
Inyección	Residuo	FV
1	0,84	0,77
2	0,83	0,75
3	0,87	0,74
Promedio	0,85	0,75
Desviación estándar	0,0206	0,0146

#### 4.5 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO EN CONDENSADOS

El modelo de predicción para determinar el contenido de nitrógeno en condensados de fondo de la UDM, se desarrolló en la región espectral entre 320 y 580 nm. En la figura 28a se muestra la varianza de los datos con respecto a la concentración de nitrógeno, se observa que con cinco componentes principales se explica más del 97.12 % de la varianza de los datos. De los coeficientes de

regresión calculados para la principal componente que explica la variabilidad de los datos se observa en todo el espectro frecuencias con intensidades que contribuyen tanto positivos como negativamente a la componente principal (figura 28b). Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) disminuyen al aumentar el número de componentes principales permaneciendo casi constantes a partir del quinto componente (figura 28c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes de error relativo por debajo de 2.86 en las muestras de condensados evaluadas (tabla 15). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,97. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de 0,035 (figura 28d). El modelo propuesto para determinar el contenido de nitrógeno en condensados mostró un buen desempeño evaluando los resultados de validación junto con resultados de repetibilidad (tabla 16) obtenidos para esta matriz.

**Figura 28.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de nitrógeno en condensados, con cinco componentes principales



**Tabla 15.** Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de nitrógeno en condensados de fondo de la UDM.

Referencia	Predicho	Residual	% Erro relativo
0,36	0,35	0,00	0,28
0,34	0,35	0,00	0,29
0,35	0,35	0,00	0,56
0,40	0,40	0,00	0,25
0,40	0,39	-0,01	2,86
0,36	0,36	0,00	0,28

**Tabla 16.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir el contenido de nitrógeno en condensados de fondo de la UDM.

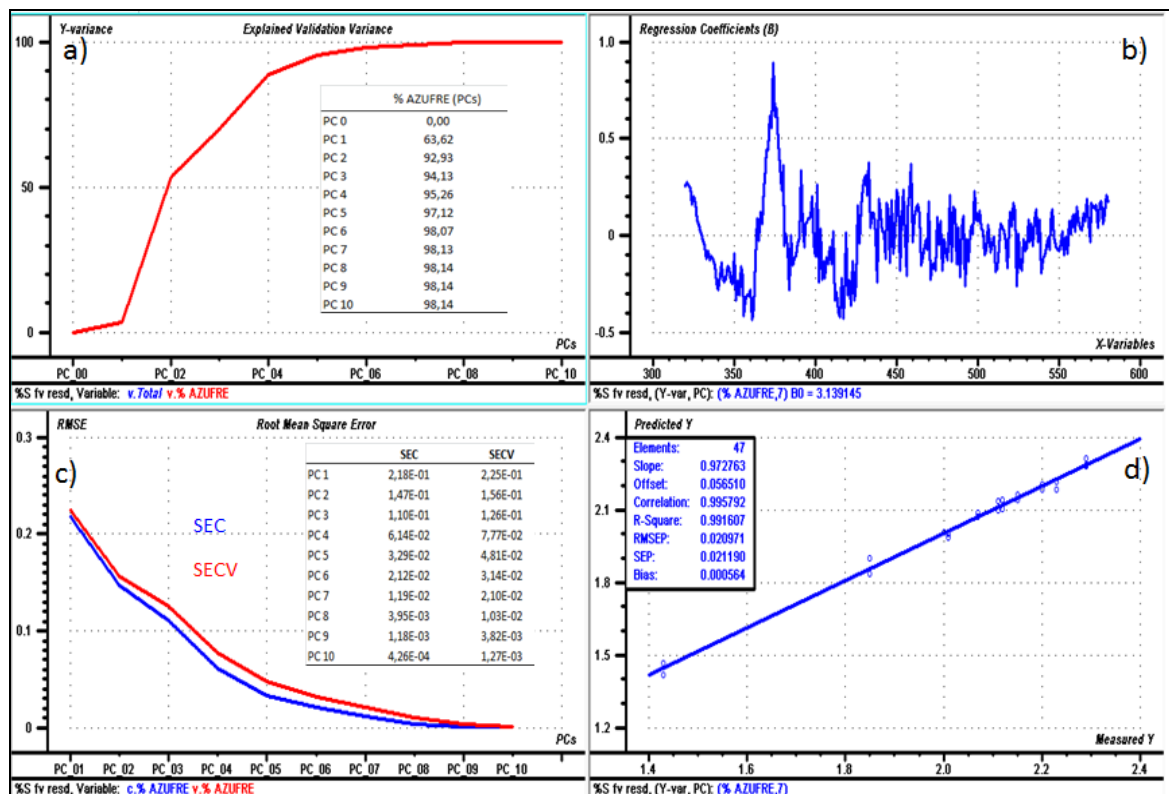
Inyección	condensado 1	condensado 2
1	0,354	0,361
2	0,355	0,368
3	0,355	0,365
Promedio	0,35	0,36
Desviación estándar	0,0006	0,0035

#### 4.6 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN FONDOS DE VACÍO Y RESIDUOS

El modelo PLS para predecir el contenido de Azufre en los fondos de vacío y residuos, se desarrolló en la región espectral entre 320 y 580 nm. Con siete componentes principales se explica más del 98.13 % de la varianza de los datos con respecto a la concentración de azufre (figura 29a). Los coeficientes de regresión calculados para la principal componente muestran una gran variedad de efectos tanto positivos como negativos para el modelo (figura 29b). Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) disminuyen a medida que aumenta el número de componentes, asegurando un buen comportamiento a futuro del modelo (figura 29c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes

de error relativo por debajo 2,68 en las muestras evaluadas (tabla 17). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,99. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de 0,0209 (figura 29d).

**Figura 29.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de azufre en fondos de vacío y residuos, con siete componentes principales



**Tabla 17.** Validación cruzada del modelo de predicción de contenido de azufre en fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM.

Referencia	Predicho	Residual	% Error relativo
2,29	2,28	-0,01	0,31
2,23	2,18	-0,05	2,20
2,15	2,14	-0,01	0,47

Referencia	Predicho	Residual	% Error relativo
2,11	2,14	0,03	1,31
2,07	2,07	0,00	0,14
2,00	2,01	0,01	0,35
1,85	1,90	0,05	2,68
2,20	2,21	0,00	0,23
1,43	1,42	-0,01	0,63
2,01	2,00	-0,01	0,40
2,12	2,14	0,02	1,07

**Tabla 18.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir el contenido de azufre en fondos de vacío y residuos de fondo de la UDM.

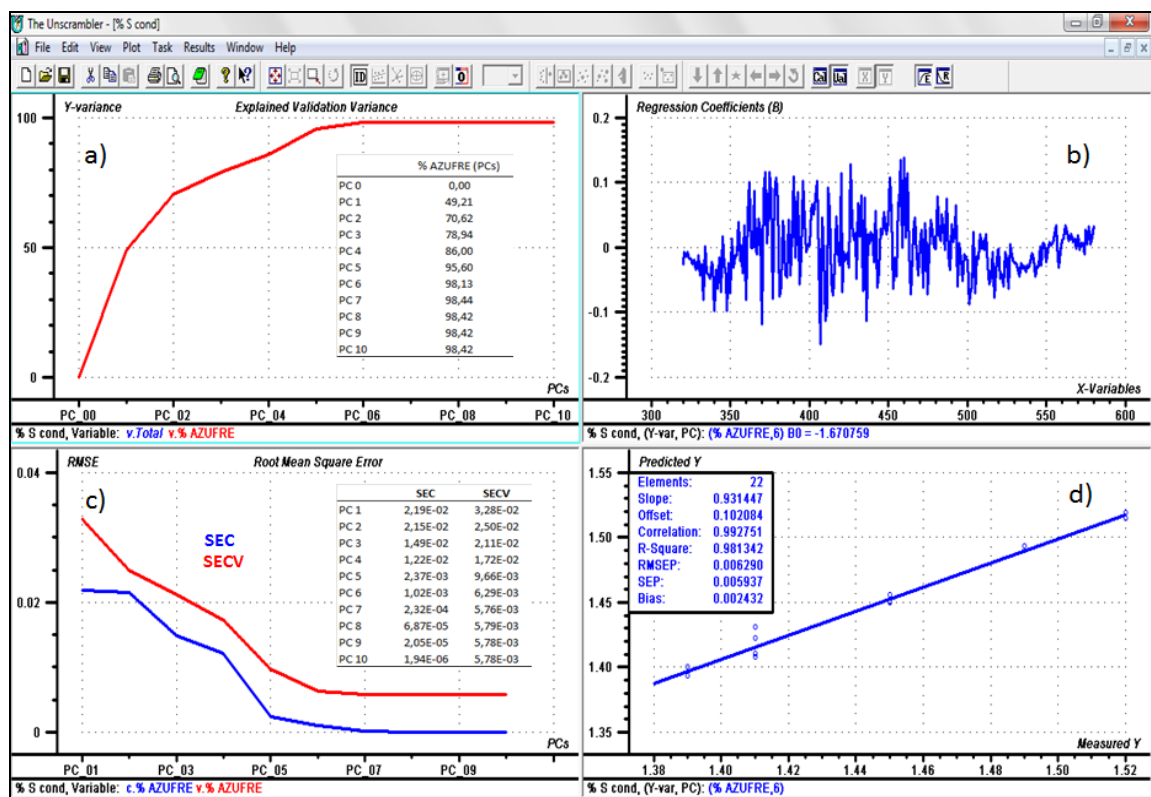
Inyección	Residuo	FV
1	2,28	1,42
2	2,28	1,46
3	2,31	1,43
Promedio	2,29	1,44
Desviación estándar	0,0156	0,0227

#### 4.7 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE AZUFRE EN CONDENSADOS

El modelo PLS de predicción de contenido de azufre en condensados se desarrolló en la región espectral comprendida entre 320 y 580 nm. La figura 30a muestra la varianza explicada por el modelo propuesto, los primeros seis componentes explican el 98,13% de la varianza observada en la variable de respuesta (concentración de azufre). Los coeficientes de regresión calculados para la principal componente, que explican la mayor variación de los datos muestran una tendencia general durante todo el rango espectral, observándose efectos tanto positivos como negativos de algunas frecuencias sobre el modelo (figura 30b). Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) disminuyen al aumentar el número de componentes, permaneciendo casi

constantes en  $1,02E^{-03}$  y  $6,29E^{-03}$  respectivamente (figura 30c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes de error relativo por debajo de 1,47 (tabla 19). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,98. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de 0,006 (figura 30d). Evaluando los resultados de validación junto con resultados de repetibilidad (tablas 19 y 20 respectivamente) obtenidos, muestran el buen desempeño del modelo propuesto para determinar la concentración de azufre en la matriz evaluada.

**Figura 30.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de azufre en condensados, con siete componentes principales



**Tabla 19.** Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de azufre en condensados de fondo de la UDM.

Referencia	Predicho	Residual	% Error relativo
1,45	1,45	1E-03	0,07
1,52	1,52	-1E-03	0,07
1,49	1,49	0E+00	0,00
1,41	1,41	1E-03	0,07
1,41	1,41	1E-03	0,07
1,39	1,39	4E-03	0,29
1,41	1,43	2E-02	1,47

**Tabla 20.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir la concentración de azufre en condensados de fondo de la UDM.

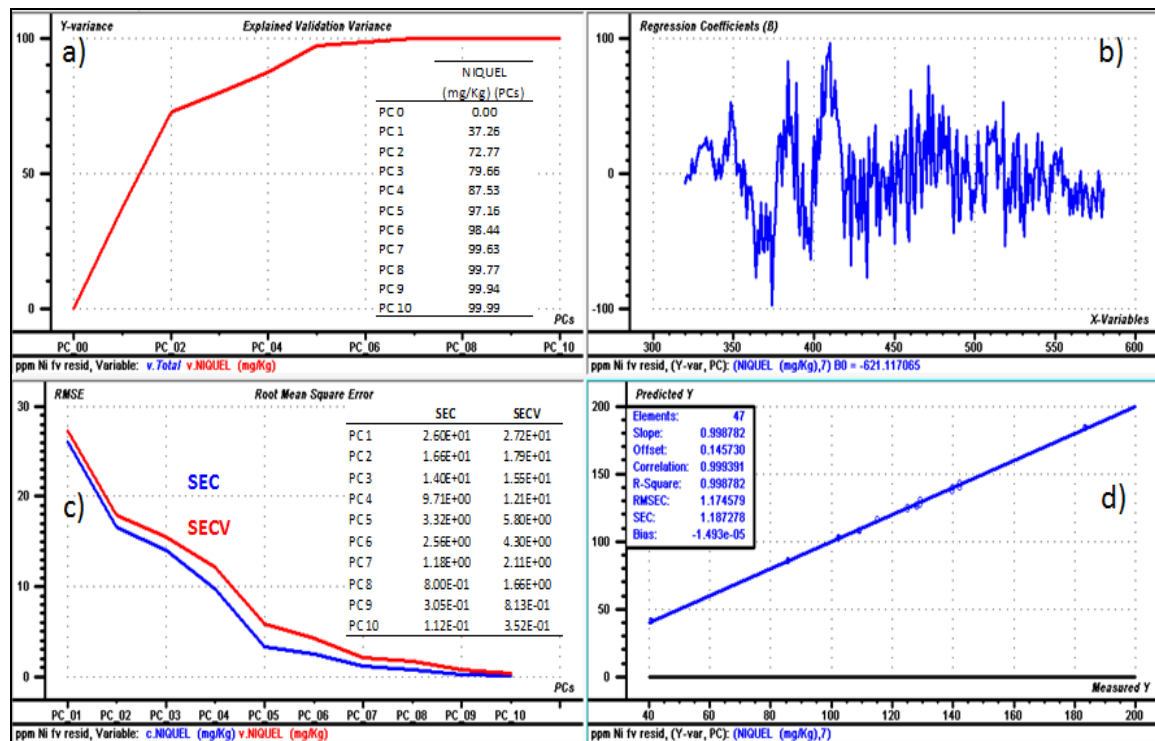
Inyección	Condensado 1	Condensado 2
1	1,45	1,41
2	1,45	1,41
3	1,46	1,39
Promedio	1,45	1,40
Desviación estándar	0,0032	0,0091

#### 4.8 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE NÍQUEL EN FONDOS DE VACÍO Y REISUDOS

El modelo PLS de predicción de contenido de Níquel en fondos de vacío y residuos fue desarrollado en la región espectral comprendida entre 320 y 580 nm. La figura 31a muestra la varianza explicada por el modelo propuesto, con solo siete componentes se logra explicar más del 99,63% de la varianza observada en la variable de respuesta (concentración de níquel). Los coeficientes de regresión calculados para la principal componente, que explican la mayor variación de los datos muestran una tendencia general durante todo el rango espectral, observándose efectos tanto positivos como negativos de un gran número de

frecuencias sobre el modelo (figura 31b). Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) disminuyen al aumentar el número de componentes, permaneciendo casi constantes en 1.18 y 2.11 respectivamente (figura 31c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes de error relativo por debajo de 2.31 (tabla 21). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,998. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de 2.1 (figura 31d). Evaluando los resultados de validación junto con resultados de repetibilidad obtenidos (tablas 21 y 22), se muestra el buen desempeño del modelo propuesto para la predicción de la concentración de níquel en la matriz evaluada.

**Figura 31.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de níquel en residuos y fondos de vacío de la UDM, con siete componentes principales



**Tabla 21.** Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de níquel en residuos y fondos de vacío de la UDM.

Referencia	Predicho	Residual	% Erro relativo
142.00	143.27	1E+00	0.89
129.00	130.59	2E+00	1.22
125.00	124.23	-8E-01	0.62
109.10	108.62	-5E-01	0.44
128.00	127.19	-8E-01	0.64
115.00	116.41	1E+00	1.21
85.69	86.31	6E-01	0.72
40.67	41.63	1E+00	2.31
183.30	184.47	1E+00	0.64
102.40	103.23	8E-01	0.80
139.60	137.27	-2E+00	1.70
85.69	86.31	6E-01	0.72

**Tabla 22.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir la concentración de níquel en residuos y fondos de vacío de la UDM.

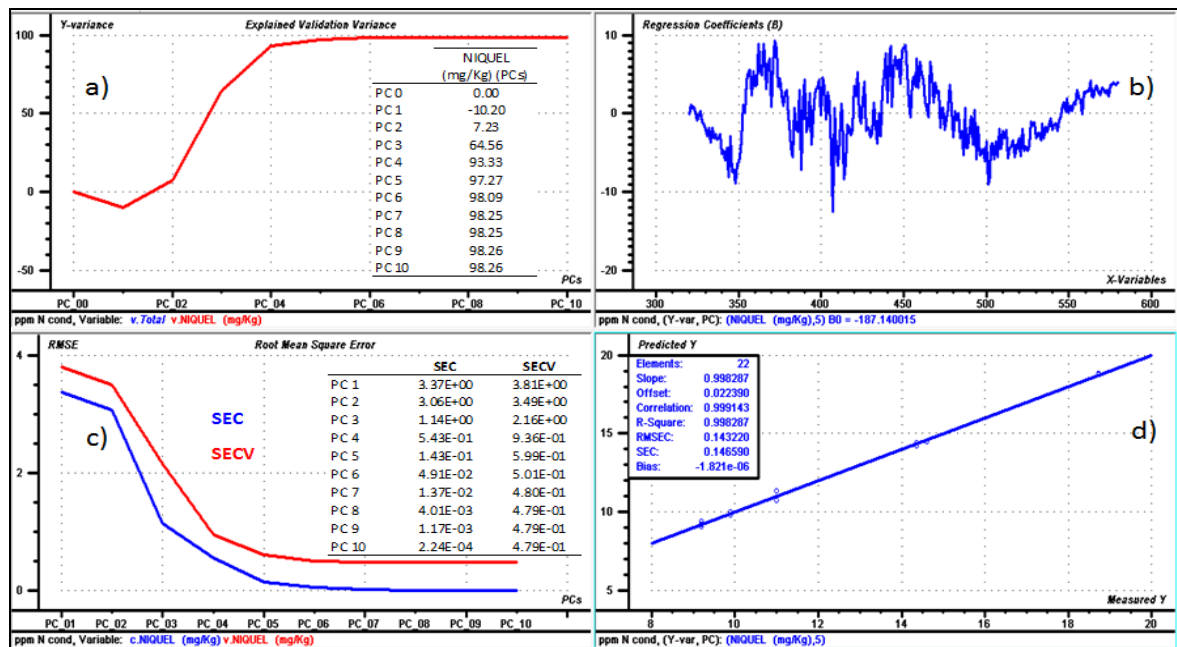
Inyección	Residuo	FV
1	143.27	137.27
2	143.89	139.57
3	140.30	139.57
Promedio	142.49	138.80
Desviación estándar	1.9163	1.3273

#### 4.9 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE NÍQUEL EN CONDENSADOS

El modelo desarrollado en la región espectral entre 320 y 580 nm, con cinco componentes principales explica más del 97.27 % de la varianza de los datos con respecto al contenido de níquel en muestras de condensados (figura 32a). De los coeficientes de regresión calculados para la principal componente que explica la

variabilidad de los datos se observa en todo el espectro, frecuencias con intensidades que contribuyen tanto positivos como negativamente a la componente principal (figura 32b). Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) permanecen casi constantes a partir del quinto componente en  $1.43E^{-01}$  y  $5.01E^{-01}$  respectivamente (figura 32c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes de error relativo por debajo de 3.08 en las muestras de condensados evaluadas (tabla 23). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,998. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de 0,14 (figura 32d). El modelo propuesto para determinar la concentración de níquel en condensados, mostró un buen desempeño evaluando los resultados de validación junto con resultados de repetibilidad (tablas 23 y 24) obtenidos para esta matriz.

**Figura 32.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de níquel en residuos y fondos de vacío de la UDM, con cinco componentes principales



**Tabla 23.** Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de Níquel en condensados de fondo de la UDM.

Referencia	Predicho	Residual	% Error relativo
9.19	9.21	2E-02	0.22
18.73	18.77	4E-02	0.20
14.35	14.44	9E-02	0.59
14.60	14.51	-9E-02	0.61
18.73	18.82	9E-02	0.47
11.00	11.35	3E-01	3.08
9.89	9.99	1E-01	0.99

**Tabla 24.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir la concentración de níquel en condensados de fondo de la UDM.

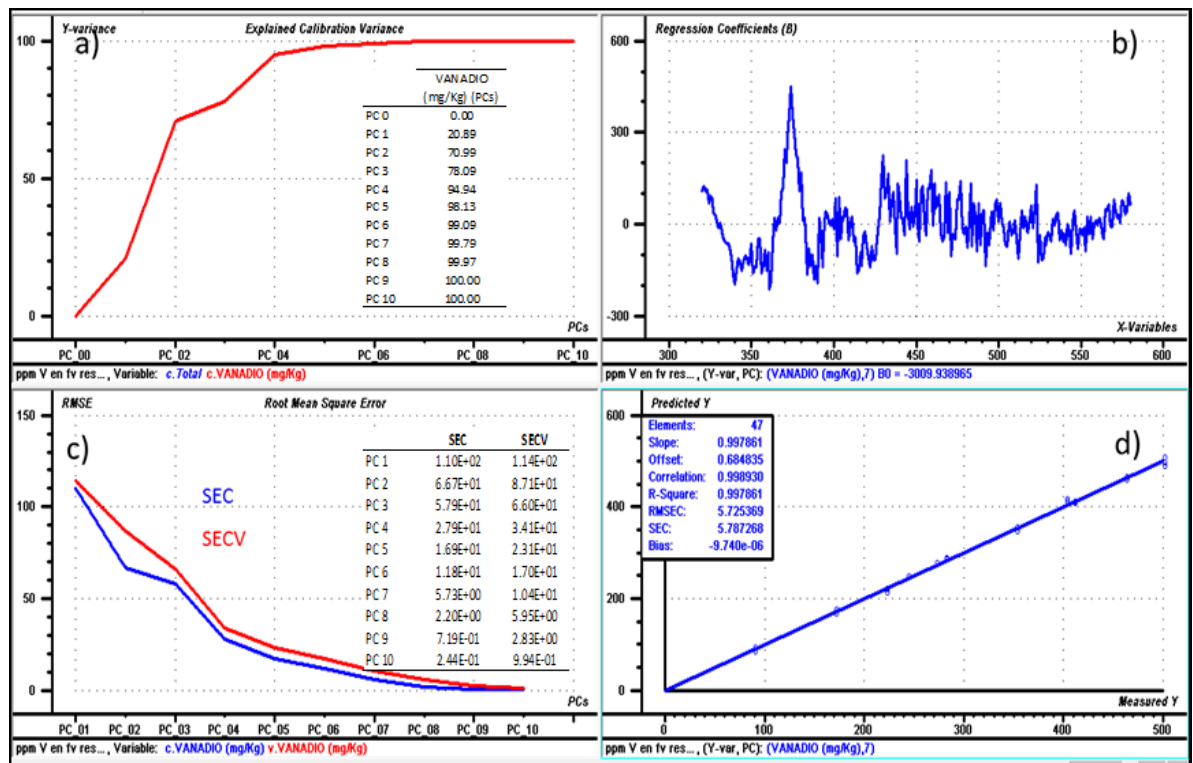
Inyección	Condensados 1	Condensados 2
1	9.21	14.44
2	9.05	14.21
3	9.40	14.46
Promedio	9.22	14.37
Desviación estándar	0.1734	0.1377

#### 4.10 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE VANADIO EN FONDOS DE VACÍO Y RESIDUOS

La determinación del contenido de vanadio en fondos de vacío y residuos se desarrolló mediante un modelo PLS de predicción en la región espectral comprendida entre 320 y 580 nm. La figura 33a muestra la varianza explicada por el modelo propuesto, los primeros seis componentes explican el 99,09% de la varianza observada en la variable de respuesta, que para este caso particular es la concentración de vanadio. Los coeficientes de regresión calculados para la principal componente, que explican la mayor variación de los datos muestran una tendencia general durante todo el rango espectral, observándose efectos tanto positivos como negativos de algunas frecuencias sobre el modelo (figura 33b).

Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) permanecen casi constantes en 5.72 y 1.04 respectivamente (figura 33c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes de error relativo por debajo de 6.76 (tabla 25). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,997. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de 5,72 (figura 33d). Evaluando los resultados de validación junto con resultados de repetibilidad (tablas 25 y 26 respectivamente) obtenidos, muestran el buen desempeño del modelo propuesto para determinar la concentración de azufre en la matriz evaluada.

**Figura 33.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de vanadio en residuos y fondos de vacío de la UDM, con siete componentes principales



**Tabla 25.** Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de vanadio en fondos de vacío y residuos de la UDM.

Referencia	Predicho	Residual	% Error relativo
502.00	489.51	-12	2.55
502.00	496.59	-5	1.09
502.00	506.89	5	0.96
464.00	459.28	-5	1.03
464.00	465.87	2	0.40
404.00	412.15	8	1.98
404.00	416.49	12	3.00
411.30	411.86	1	0.14
411.30	407.97	-3	0.82
283.00	287.90	5	1.70
283.00	286.24	3	1.13
245.00	247.65	3	1.07
245.00	247.65	3	1.07
172.00	175.44	3	1.96
172.00	169.28	-3	1.61
273.10	276.87	4	1.36
273.10	276.79	4	1.33
91.05	85.29	-6	6.76
91.05	93.20	2	2.31
223.50	220.50	-3	1.36
223.50	214.73	-9	4.08
354.10	356.57	2	0.69
354.10	346.96	-7	2.06

**Tabla 26.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir la concentración de vanadio en fondos de vacío y residuos de la UDM.

Inyección	Residuo	FV
1	489.51	356.57
2	496.59	346.96
3	506.89	354.96
Promedio	497.66	352.83
Desviación estándar	8.7378	5.1465

#### 4.11 MODELO DE PREDICCIÓN DEL CONTENIDO DE VANADIO EN CONDENSADOS

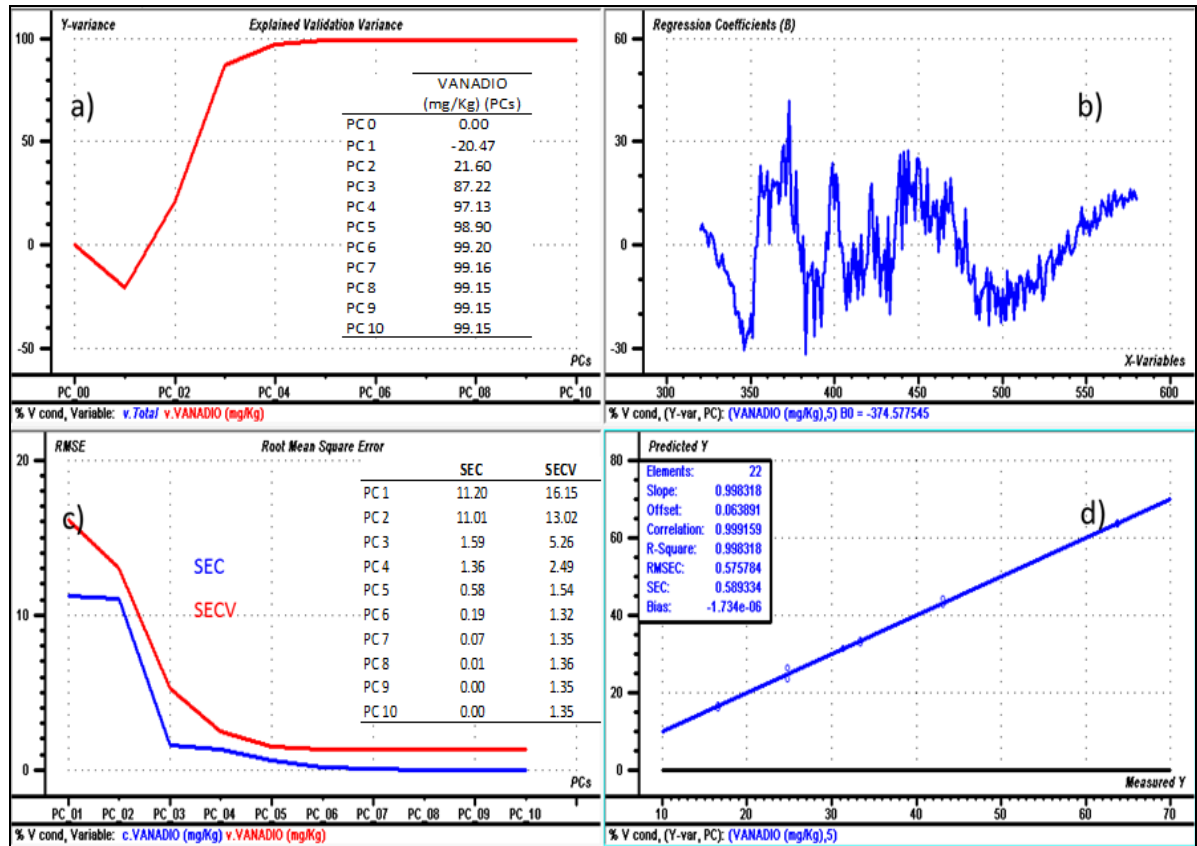
Para predecir la concentración de vanadio en los condensados de la UDM, se desarrolló un modelo PLS, en la región espectral entre 320 y 580 nm. En la figura 34a se observa que con cinco componentes principales se explica más del 98.90% de la varianza de los datos con respecto al contenido de vanadio. Los coeficientes de regresión calculados para la principal componente muestran durante todo el rango del espectro (casi que para cada frecuencia) una gran variedad de efectos tanto positivos como negativos para el modelo (figura 34b). Los errores estándar de calibración (SEC) y validación cruzada (SECV) presentan un comportamiento similar, permaneciendo casi constantes en el octavo componente en un valor de 0,58 y 1,54 respectivamente (figura 34c). En la etapa de validación se obtienen porcentajes de error relativo por debajo 5,8 en las muestras evaluadas (tabla 27). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) entre los valores de referencia y predichos fue calculado mayor a 0,99. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de 0,57 (figura 34d).

**Tabla 27.** Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de vanadio en condensados de la UDM.

Referencia	Predicho	Residual	% Error relativo
33.35	33.34	-0.01	0.03
33.35	32.92	-0.43	1.31
33.35	33.38	0.03	0.08
43.14	42.83	-0.31	0.73
43.14	44.29	1.15	2.59
63.78	63.69	-0.09	0.14
63.78	63.42	-0.36	0.57
31.35	31.44	0.09	0.29
31.35	31.31	-0.04	0.14
24.79	26.32	1.53	5.80
24.79	23.65	-1.14	4.80
16.58	16.56	-0.02	0.11

Referencia	Predicho	Residual	% Error relativo
16.58	16.17	-0.41	2.56

**Figura 34.** Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de vanadio en condensados de la UDM, con cinco componentes principales



**Tabla 28.** Pruebas de repetibilidad del modelo PLS-RT para predecir la concentración de vanadio en condensados de la UDM.

Inyección	Condensados 1	Condensados 2
1	16.56	33.34
2	16.17	32.92
3	16.58	33.38
Promedio	16.44	33.21
Desviación estándar	0.2340	0.25

## 5 CONCLUSIONES

La espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario en combinación con técnicas de análisis multivariado como PLS se ha mostrado como una técnica alternativa, a las metodologías estándar para la determinación del contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, níquel y vanadio en fondos de vacío y fracciones de fondos de la unidad de destilación molecular (UDM). Su rapidez de análisis así como la reducción de reactivos contaminantes hacen que esta técnica sea muy atractiva en la industria petroquímica.

El estudio de agrupaciones realizado mediante el PCA y por el estadístico de Hopkins, demostró la existencia de dos grupos, dada las diferencias químicas encontradas en las dos matrices. En un grupo de fracciones de condensados y otro de fondos de vacío y fracciones de residuo de la UDM. Por lo que fue necesario desarrollar modelos para cada matriz.

Los modelos desarrollados para la determinación del contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, níquel y vanadio en fondos de vacío y fracciones de fondos de la unidad de destilación molecular (UDM) están por debajo del rango de incertidumbres calculadas por las metodologías estándar de referencia.

Los modelos desarrollados deben ser aplicados a muestras con propiedades similares a las de las muestras de calibración. Así mismo, los espectros de fluorescencia en estado estacionario deben ser adquiridos bajo las mismas condiciones y parámetros experimentales mencionados en el presente documento. La aplicación de los modelos predictivos a muestras de naturaleza diferente puede llevar a resultados erróneos.

## 6 RECOMENDACIONES

Aunque los resultados de la validación cruzada de los modelos de predicción muestran un buen desempeño, se recomienda recopilar un grupo de muestras diferentes a las utilizadas en la calibración del modelo para realizar validación externa. Adicionalmente, se recomienda que estos modelos sean evaluados constantemente y actualizados con nueva muestras, o mezclas del proceso.

Los modelos de predicción desarrollados deben ser aplicados a muestras leídas en el equipo de fluorescencia en el cual fue desarrollada la calibración, con el fin de mantener condiciones instrumentales, ambientales y propiedades intrínsecas del espectrómetro. Sin embargo, se podría pensar la posibilidad de realizar fusión de transferencia de ser necesario. Esto conllevaría a una serie de pasos adicionales en las que se incluye la lectura de muestras por ambos equipos y encontrando ecuaciones de relación entre los mismos.

## 7 BIBLIOGRAFIA

1. E.R. CABRERA, J.F. FRANCO, F. MONDRAGÓN, J. FERNÁNDEZ. Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. Química de Recursos Energéticos y Medio Ambiente. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia, 2008.
2. WAUQUIER, J P. El refino del petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. Ediciones Díaz de Santos, 2004. p. 1-6, 316-325.
3. ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJO"BLOM J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. Norway. Energy & Fuels. Vol. 15, 2001. p. 1304-1312.
4. 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. Vol. 20, 2006. p. 227-230.
5. GARY, J.H and HANDWERK, G.E. Refino de petróleo. Barcelona. Editorial Reverté, 2003. p. 21, 49.
6. LLUCH, J. Tecnología y margen del refino del petróleo. España. Editorial Díaz de Santos, 2008. p. 208-295.

7. SÁNCHEZ, M.R., MOLINA, D., CABANZO, R., MEJÍA, E. Determinación de la composición elemental de fondos de vacío de crudos Colombianos por espectroscopia de plasma inducido por laser., Escuela de química., Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia., 2008.
8. VERSTRAETE, J.J; SCHNONGS, Ph.; DULOT, H.; HUDEBINE,D. Molecular reconstruction of heavy petroleum residue fractions. Chemical Engineering Science. Vol. 65, 2010. p. 304—312.
9. LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. Editorial Springer. Terceira edition. New York, 2006. p.1-25.
10. SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. y NIEMAN T. A. Principios de Análisis Instrumental. Editorial McGraw Hill. Quinta edición. Madrid, 2001. p. 381-403.
11. RUBINSON, K. A., RUBINSON, J. F. Analisis Instrumental. Editorial Prentine Hall. Madrid 2001. p.308-311.
12. MARTENS, H. and NAES, T. Multivariate Calibration, John Wiley & Sons. Chichester, 1989.
13. ESBENSEN, K., SCHÔNKOPF, S. and MIDTGAARD, T., Multivariate Analysis in Practice, Camo. Trondheim, 1996
14. STANDARD TERMINOLOGY RELATING TO MOLECULAR SPECTROSCOPY. Philadelphia: ASTM, 2005. 10 h. (ASTM E 131)

15. MACHO, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariable. Aplicación a la industria petroquímica. Tarragona, 2002, p\_. Tesis (Doctorado en química), Universitat Roviera I Virgili. Departamento de química Analítica y química Orgánica.
16. STRAUSZ, O. P., SAFARIK, I., LOWN, E. M. AND IZQUIERDO. A. M. - A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Depolarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture. Energy & Fuels. Vol. xx, XXXX, p.000–000
17. SARMA, A. K. and RYDER A. G. Comparison of the Fluorescence Behavior of a Biocrude Oil and Crude Petroleum Oils. Energy & Fuels. Vol. 20, 2006. p. 783-785.
18. ZHU, Y and MULLINS, O. Temperature Dependence of Fluorescence of Crude Oils and Related Compounds. Energy & Fuels. Vol. 6, 1992. p. 545-552.
19. GONCALVES, S., CASTILLO, J., FERNANDEZ, A., HUNG, J. Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene–toluene solutions. Fuel. Vol.83, 2004. p.1823–1828.
20. DIVYA, O., MISHRA A. K. Multivariate methods on the excitation emission matrix fluorescence spectroscopic data of diesel–kerosene mixtures: A comparative study. Analytical Chemical. Vol. 592, 2007. p. 82–90.
21. CORGOZINHO, C. N., PASA, V. M.; BARBEIRA, P. P. Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis. Talanta. Vol. 76, 2008. p. 479–484.

22. DIVYA, O., MISHRA A. K.. Combining synchronous fluorescence spectroscopy with multivariate methods for the analysis of petrol–kerosene mixtures. *Talanta*. Vol. 72, 2007. p. 43–48.
23. BALLESTEROS, S. Predicción de las fracciones SARA de fondos de vacío de crudos Colombianos, por métodos quimiométricos utilizando espectroscopia de fluorescencia inducida por laser LIF. Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, 2010.
24. ABBAS, O., REBUFA, C., DUPUY, N., PERMANYER, A., KISTER, J., AZEVEDO, D.A. Application Of Chemometric Methods to Synchronous UV Fluorescence Spectra of Petroleum Oils. *Fuel*. Vol. 85, 2006. p. 2653–2661.
25. PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL. Especificaciones técnicas del equipo de fluorescencia QM-40. <http://www.pti-nj.com/brochures/QuantaMaster.pdf> [Citado el 12 de Enero de 2011].
26. MACHO, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariable. Aplicación a la industria petroquímica. Tarragona, 2002, p\_. Tesis (Doctorado en química), Universitat Roviera I Virgili. Departamento de química Analítica y química Orgánica.
27. BRERETON, R. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, John Wiley & Sons: England, 2003.
28. STONE, M. J. Cross-validatory choice and assessment of statistical predictions. *Journal of the Royal Statistical Society*, Vol. B 36, 1974. p.111-147

29. WOLD, S. Cross-validatory estimation of the number of components in factor and principal component models, *Technometrics*, Vol. 20, 1978. p. 397.
30. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. Philadelphia: ASTM, 2007. 8 h. (ASTM D5291-10).
31. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Total Nitrogen in Lubricating Oils and Fuel Oils by Modified Kjeldahl. Philadelphia: ASTM, 2007. 5 h. (ASTM D3228-08).
32. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Total Sulphur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine oil by Ultraviolet Fluorescence. Philadelphia: ASTM, 2008. 10 h. (ASTM D5453-09).
33. UOP A Honeywell Company. Trace Metals in Organics by ICP-OES. UOP, 2010. 12 h. (UOP 389-10).
34. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry. Philadelphia: ASTM, 2004. 8 h. (ASTM D5708-5).

## 8 ANEXOS

### ANEXO A. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO Y SUS FRACCIONES

Para caracterizar los fondos de vacío y las fracciones obtenidas en la destilación molecular se utilizaron los siguientes métodos:

- a) Determinación de carbono e hidrógeno. Se realiza basado en la norma ASTM D 5291. En este método de ensayo, el carbono y el hidrógeno se valoran conjuntamente en un procedimiento instrumental sencillo. En este método las muestras a analizar (en una cantidad del orden de mg) se introducen en un horno calentado a 1.050°C, por el que se pasa una mezcla de helio y oxígeno. Los productos de la combustión pasan a través de un agente oxidante ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ...) que los transforma en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , arrastrados por el gas inerte. Los gases se separan en una columna cromatografía equipada con un sensor catarométrico [9].
- b) Determinación de nitrógeno. La determinación del nitrógeno total se realiza con base en la norma ASTM D3228-08. La muestra es digerida en una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, sulfato de potasio, óxido de mercurio y sulfato de cobre. Posterior a la digestión se precipita el exceso de mercurio de la reacción con sulfuro de sodio y se alcaliniza la solución con hidróxido de sodio. El Nitrógeno, ahora en forma amoniacal, es destilado en una solución de ácido bórico y titulado con una solución estándar de ácido sulfúrico usando metil-púrpura como indicador [10].
- c) Determinación de Azufre. La concentración de azufre de los fondos de vacío se determina por fluorescencia ultravioleta con base en la norma

ASTM D5453. La muestra se inserta en un tubo de combustión a alta temperatura donde el azufre es oxidado a dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) en una atmósfera rica en oxígeno. El agua producida durante la combustión de la muestra se retira y los gases de combustión de la muestra se exponen a los rayos ultravioleta (UV). El  $\text{SO}_2$  absorbe la energía de la luz UV y se convierte en dióxido de azufre excitado ( $\text{SO}_2^*$ ). La fluorescencia emitida por el  $\text{SO}_2^*$  excitado, cuando éste retorna a su estado fundamental  $\text{SO}_2$ , es detectada por un tubo fotomultiplicador y el resultado de la señal es una medida del contenido de azufre en la muestra. [11].

- d) Determinación de níquel y vanadio. El contenido de níquel y vanadio se determina por la norma con base a la norma ASTM D 5708 por ICP-MS. Se pesa una determinada cantidad de muestra y se descompone por calentamiento hasta sequedad con ácido sulfúrico concentrado. El residuo de carbono se quema en una mufla a  $525^\circ\text{C}$ . Los residuos inorgánicos son digeridos hasta sequedad con ácido nítrico y posteriormente disueltos en ácido nítrico diluido hasta completar el volumen de aforo. Para la cuantificación, la solución es nebulizada en el plasma de un espectrómetro de emisión atómica. La intensidad de la luz emitida en longitudes de onda características de los metales se mide de forma secuencial o simultánea. Estas intensidades están relacionadas con las concentraciones usando una adecuada una curva de calibración previa [12-13].

**ANEXO B. COMPOSICION ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS FONDOS DE  
VACÍO Y SUS FRACCIONES**

<b>MUESTRA</b>	<b>MATRIZ</b>	<b>AZUFRE (% p)</b>	<b>CARBONO (% p)</b>	<b>HIDRÓGENO (% p)</b>	<b>NITRÓGENO (% p)</b>	<b>VANADIO (mg/Kg)</b>	<b>NÍQUEL (mg/Kg)</b>
1	Condensado	1.45	86.52	11.81	0.36	33.35	9.19
2	Condensado	1.52	86.76	11.61	0.34	43.14	14.60
3	Condensado	1.49	86.96	11.04	0.35	63.78	18.73
4	Condensado	1.41	86.03	12.16	0.40	31.35	14.35
5	Condensado	1.39	85.83	11.89	0.40	24.79	11.00
6	Condensado	1.41	85.71	11.76	0.36	16.58	9.89
7	Condensado	1.53	86.10	12.52			
8	Condensado	1.54	85.70	12.16			
9	Condensado	1.47	85.93	12.43			
10	Residuo	2.29	86.96	8.60	0.85	502.00	142.00
11	Residuo	2.23	86.98	9.04	0.80	464.00	129.00
12	Residuo	2.15	86.52	9.02	0.76	404.00	125.00
13	Residuo	2.07	85.70	10.18	0.93	283.00	128.00
14	Residuo	2.00	85.50	10.72	0.83	245.00	115.00
15	Residuo	2.73	85.47	10.15			
16	Residuo	2.47	86.10	11.25			
17	FV	2.11	87.34	9.52	0.76	411.30	109.10
18	FV	1.85	87.15	11.00	0.70	172.00	85.69
19	FV	2.20	86.62	11.11	0.45	273.10	40.67
20	FV	1.43	87.45	9.78	0.91	91.05	183.30
21	FV	2.01	87.02	10.61	0.79	223.50	102.40
22	FV	2.12	87.44	9.80	0.40	354.10	139.60