

**PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE FRACCIONES DEL PROCESO
DE *DELAYED COKING* DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS
EMPLEANDO ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA Y MÉTODOS
QUIMIOMÉTRICOS.**

SIDNE STEFANY RODRIGUEZ CAMACHO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

**PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE FRACCIONES DEL PROCESO
DE *DELAYED COKING* DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS
EMPLEANDO ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA Y MÉTODOS
QUIMIOMÉTRICOS.**

SIDNE STEFANY RODRIGUEZ CAMACHO

**Trabajo de grado para optar al título de
Química**

**Director
ENRIQUE MEJÍA OSPINO
Químico, Ph.D.**

**Co-Directora:
LESLY VIVIANA MELENDEZ CORREA
Química.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

Con cariño y amor para mi familia que me brindan su apoyo y amor incondicional y en especial a mis abuelos que aun en su reciente ausencia física, sé que deseaban disfrutar de la culminación de esta gran etapa en mi vida.

AGRADECIMIENTO

A Dios primero que todo por brindarme la fortaleza y salud para realizar y culminar con feliz término este trabajo, cuando a punto de claudicar he estado.

A mi Familia por su aliento, confianza y compañía durante la realización de este proyecto, especialmente a mi abuela Eugenia por ayudarme a perseverar a través de sus sabios consejos. A mi padre y madre por enseñarme a no desfallecer y demostrarme la Fe que depositan en mí. A Darwin por su amor, paciencia y aliento en momentos de flaqueo y compartir conmigo alegrías y fracasos en este camino. Gracias a todos por estar siempre a mi lado.

Al Dr. Enrique Mejía Ospino, director de tesis; por su guía y asesoramiento a la realización del mismo, por sus lecciones y experiencias que influyeron en mi persona para dar ejemplo y transmitir el amor hacia nuestra labor científica.

A Lesly Viviana Meléndez Correa, Codirectora de tesis y amiga; por brindarme sus conocimientos para el desarrollo de este proyecto y por su gran ejemplo de persona y profesional integra.

A mis compañeros del LEAM por su cariño y acompañamiento y a mis compañeros de aventuras en esta etapa de mi vida, Aleja, Albita, Kristty, Laura, Annie, Silvia, Paola y Harwin que siempre estuvieron listos para brindarme toda su ayuda y me acompañaron en cada momento, con sinceridad y todo mi cariño esta tesis se la dedico a ustedes.

CONTENIDO

	Página
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEORICO	17
1.1. Petróleo Crudo	17
1.1.1. Caracterización Básica	18
1.1.2. Delayed Coking	22
1.2. Espectroscopia de Fluorescencia	24
1.2.1. Fluorescencia	26
1.2.1.1. Proceso de Fluorescencia	26
1.2.1.2. Características de la emisión de fluorescencia	29
1.2.1.3. Variables que afectan la fluorescencia. ^{29, 30}	32
1.2.2. Componentes del sistema de fluorescencia.	34
1.3. Quimiometría.	36
1.3.1. Calibración Multivariable.	36
1.3.2. Técnicas Quimiométricas: Métodos de calibración multivariable.	37
1.3.3. Construcción de modelos de calibración multivariable. ³⁸	38
1.3.3.1. Análisis Cualitativo: Análisis por Componentes Principales (PCA). ³⁹	40
1.3.3.2. Análisis Cuantitativo: Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLSR).	42
2. ANTECEDENTES	43
2.1. Fluorescencia y análisis multivariable en muestras de petróleo.	43
2.2. Análisis multivariable en muestras de petróleo.	46
3. METODOLOGIA	48
3.1. Selección de muestras.	48
3.2. Caracterización de las muestras.	49

3.3. Equipo de fluorescencia.	49
3.3.1. Selección de parámetros de operación de fluorescencia.	50
3.3.2. Desempeño del espectrofotómetro.	51
3.4. Preparación de las muestras.	51
3.5. Análisis de espectros de fluorescencia.	52
3.6. Análisis de componentes principales (PCA).	53
3.7. Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR).	54
4. RESULTADOS.	55
4.1. Análisis por componentes principales (PCA).	55
4.2. Desarrollo del modelo de regresión por mínimos cuadrados parciales.	60
4.2.1. Modelo PLS del contenido de nitrógeno en las fracciones de <i>delayed coking</i> .	60
4.2.1.1. Calibración del modelo PLS para predecir el contenido de nitrógeno en las fracciones de <i>delayed coking</i> .	60
4.2.1.2. Validación Cruzada completa del modelo PLS para el contenido de nitrógeno.	63
4.2.2. Modelo PLS del contenido de azufre en las fracciones de <i>delayed coking</i> .	64
4.2.3. Modelo de predicción del contenido de residuo de carbón micro en las fracciones de <i>delayed coking</i> .	66
4.2.4. Modelo PLS del contenido de Níquel en las fracciones de <i>delayed coking</i> .	68
CONCLUSIONES	69
RECOMENDACIONES	72
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	73
BIBLIOGRAFÍA	79

LISTA DE TABLAS

Página

Tabla 1. Composición elemental del crudo. ⁷	18
Tabla 2. Estructuras bases de los compuestos de la mezcla de hidrocarburos. ⁸	20
Tabla 3. Composición análisis elemental de las fracciones de calibración mediante metodologías estándar.....	49
Tabla 4. Desviación estándar de la banda más intensa a 366 nm.....	51
Tabla 5. Desviaciones estándar relativas obtenidas para los diferentes pretratamientos realizados a los datos espectrales de las fracciones.....	53
Tabla 6. Varianza explicada por los componentes principales de los datos espectroscópicos.....	55
Tabla 7. Varianza explicada en el modelo PLS del contenido de nitrógeno.	61
Tabla 8. Parámetros estadísticos del modelo seleccionado para la predicción del contenido de nitrógeno en las fracciones de delayed coking.	61
Tabla 9. Validación del modelo de predicción del contenido de nitrógeno.	64
Tabla 10. Parámetros estadísticos del modelo seleccionado para la predicción del contenido de azufre en las fracciones de delayed coking.	64
Tabla 11. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de azufre en fracciones del proceso de delayed coking.....	66
Tabla 12. Varianza explicada en el modelo PLS del contenido de carbón micro.	66
Tabla 13. Parámetros estadísticos del modelo seleccionado para la predicción del contenido de Residuo de carbón micro en las fracciones de delayed coking.	68
Tabla 14. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de residuo de carbón micro en fracciones del proceso de delayed coking.	68
Tabla 15. Varianza explicada en el modelo PLS del contenido de níquel.	69
Tabla 16. Parámetros estadísticos del modelo seleccionado para la predicción del contenido de níquel en las fracciones de delayed coking.....	70
Tabla 17. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de níquel en fracciones del proceso de delayed coking.....	70

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Diagrama de refinería.	24
Figura 2. Diagrama de Jablonski (Transiciones electrónicas).	29
Figura 3. Espectros de excitación y emisión de fluorescencia. (Desplazamiento Stokes).30	30
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 representan los niveles de energía vibracional.	31
Figura 5. Componentes esenciales de un espectrómetro fluorescente.....	35
Figura 6. (a) Diagrama que ilustra las dos componentes principales, PC1 y PC2, para las dos variables, X_1 y X_2 . (b) Puntos referidos a los ejes de las componentes principales • indica puntos de datos, ° su proyección sobre los ejes.	41
Figura 7. Esquema del desarrollo de la metodología.	48
Figura 8. Descripción externa del espectrofluorómetro de estado estacionario QuantaMaster™ 40.....	50
Figura 9. Espectros de emisión de fluorescencia de la fracción C734 en función de la concentración.....	52
Figura 10. Espectros de fluorescencia de las fracciones del proceso de delayed coking sin tratamiento.....	53
Figura 11. Agrupaciones de los espectros de emisión de fluorescencia de las fracciones del proceso de delayed coking sin tratamiento.	54
Figura 12. Gráfico de puntuaciones para las 16 muestras: descomposición por componentes principales de la información espectral en el PC2 vs PC1.	56
Figura 13. Gráfico de puntuaciones bajo análisis de T^2 Hotelling.....	57
Figura 14. Gráfico de Influencia para PC3 para las 16 muestras.....	58
Figura 15. Gráfica de leverage para PC3 para el modelo PCA.....	58
Figura 16. Grafica de pesos de PC1 y PC2 obtenido con PCA.....	59
Figura 17. Varianza explicada y longitudes de onda útiles en los espectros de fluorescencia.....	59
Figura 18. Errores RMSEC y RMSECV calculados en función de los FCs usados para el modelo PLS para predecir el contenido de nitrógeno en fracciones de delayed coking.	62
Figura 19. Coeficiente de regresión para el sexto factor principal del modelo PLS de nitrógeno.....	62
Figura 20. Curvas de calibración y validación del modelo de predicción del contenido de nitrógeno.....	63
Figura 21. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de azufre en las fracciones del proceso de delayed coking, con tres factores principales.....	64

Figura 22. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de Residuo de carbón micro en las fracciones del proceso de delayed coking, con siete factores principales.	67
Figura 23. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de níquel en las fracciones del proceso de delayed coking, con cinco factores principales.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS Y SÍMBOLOS

ANH	<i>Agencia Nacional de Hidrocarburos.</i>
API	<i>American Petroleum Institute.</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials. (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)</i>
BPDC	<i>Barriles por día calendario.</i>
ICP	<i>Instituto Colombiano de Petróleo.</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Optical Emission Spectrometry.</i>
LEAM	<i>Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular.</i>
MLR	<i>Multiple Linear Regression. (Regresión lineal múltiple)</i>
PCA	<i>Principal Component Analysis. (Análisis por componentes principales)</i>
PCR	<i>Principal Component Regression. (Regresión por componentes principales)</i>
PLSR	<i>Partial Least Squares Regression. (Regresión por mínimos cuadrados) o</i>
o PLS	<i>Projection to Latent Structures (Proyección de estructuras latentes)</i>
PTI	<i>Photon Technology International.</i>
Φ_{fluor}	<i>Rendimiento Cuántico de la Fluorescencia.</i>
R^2	<i>Coeficiente de correlación.</i>
RMSEC	<i>Root Mean Square Error of Calibration.</i>
RMSECV	<i>Root Mean Square Error of Cross Validation.</i>
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction.</i>
SRD	<i>Relative Standard Deviation (Desviación estándar relativa)</i>
UIS	<i>Universidad Industrial de Santander.</i>
UOP	<i>Universal Oil Products.</i>
UV	<i>Ultravioleta.</i>
vs.	<i>Versus (Frente a)</i>

TITULO: Predicción de la composición elemental de fracciones del proceso de *delayed coking* de fondos de vacío de crudos colombianos empleando espectroscopia de fluorescencia y métodos quimiométricos.*

AUTOR: Sidne Stefany Rodríguez Camacho **

PALABRAS CLAVES: Fluorescencia, Coquización retardada, Fracciones de petróleo, análisis de componentes principales (PCA), regresión por mínimos cuadrados (PLS).

DESCRIPCIÓN

En el presente trabajo se desarrollaron cuatro modelos matemático – estadísticos para la predicción de la composición elemental (N, S, Residuo de carbón micro (MCR) y Ni) de las fracciones provenientes del proceso de *delayed coking*, empleando la técnica de espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario. Su señal espectral fue correlacionada con las propiedades de interés, mediante análisis de componentes principales (PCA) y regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS). El beneficio de emplear Fluorescencia radica en su elevada sensibilidad y selectividad en la adquisición de los espectros, ofreciendo información de forma rápida, económica y menos contaminante a diferencia de las técnicas de referencia ASTM usadas comúnmente.

El análisis de componentes principales (PCA) permite la reducción de la dimensionalidad de los datos. Los modelos de predicción de dichos elementos se desarrollaron en la región espectral entre 320 y 590 nm. La varianza de los datos con seis factores principales explica más del 99,94 % para el N, con tres factores explica el 96,67 % del S y con siete factores se explica el 99,99 % del MCR y con seis el 99,76% del Ni. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de $2,63 \text{ E}^{-03}$ para el N; $9,43 \text{ E}^{-02}$ para el S; $9,71 \text{ E}^{-02}$ para el MCR y $10,85 \text{ E}^{-02}$ para el níquel. El coeficiente de correlación entre los valores de referencia y predichos fue de 0,99 para el N y el MCR; de 0,967 para el S y de 0,997 para el Ni.

* Proyecto de Grado

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.

Director: Enrique Mejía Ospino; Codirectora: Lesly Viviana Meléndez Correa

TITLE: Prediction of the elemental composition of fractions delayed coking process of vacuum bottoms of Colombian crude using fluorescence spectroscopy and chemometric methods*

AUTHOR: Sidne Stefany Rodríguez Camacho **

KEYWORDS: Fluorescence, Delayed Coking, oil fractions, principal component analysis (PCA), least squares regression (PLS).

ABSTRACT

In the present work was developed four chemometric models for predicting the elemental composition (N, S, Micro Carbon Residue (MCR) and Ni) of fractions from the delayed coking process, using the technique of fluorescence spectroscopy in steady-state, principal component analysis (PCA) and least squares regression (PLS). The benefit of using fluorescence lies in its high sensitivity and selectivity in the spectrum acquisition, providing quickly information, economically and environmentally friendly unlike reference techniques (ASTM) in common use.

The principal components analysis (PCA) allows reduce the data dimensionality. Predictive models were developed for these elements in the spectral region between 320 and 590 nm. The variance of the data of six principal factors explained 99.94 % of the N, with three principal factors explained 96.67% of S and seven principal factors explained 99.99 % of Micro Carbon Residue and six principal factors explained 99,76 % of Ni variance of the data. The standard error of prediction for the set of found validation samples (RMSEP) was $2,63 \text{ E}^{-03}$ for N; $9,43 \text{ E}^{-02}$ for S; $9,71 \text{ E}^{-02}$ for MCR and $10,85 \text{ E}^{-02}$ for Ni. The correlation coefficient between the reference and predicted values was 0,99 for N and MCR; 0,967 for S and 0,997 for Ni.

* Undergraduate Thesis

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.

Thesis Advisor:: Enrique Mejía Ospino; Thesis Co Advisor: Lesly Viviana Meléndez Correa

INTRODUCCIÓN

La caracterización química del petróleo contribuye a determinar y aumentar la eficiencia en un proceso de refinación o la evaluación de la calidad de un corte; brindando a la industria petrolera avances en el proceso de refinación en su orientación hacia los crudos pesados, los cuales representan un 70% de las reservas mundiales.

El contenido de carbono es parcialmente constante, mientras que el contenido de hidrógeno y heteroátomos es responsable de las principales diferencias entre las muestras de petróleo; las cuales afectan las condiciones de producción, transporte, almacenamiento y refinamiento que se aplican a los destilados producidos. La presencia en los crudos de cantidades de trazas de elementos metálicos, tales como vanadio, níquel y otros, causa efectos desfavorables sobre el rendimiento del catalizador durante la refinación por procedimientos catalíticos.¹ Por lo cual es primordial tener conocimiento detallado de la composición química de los fondos de vacío.

La tecnología de refinación denominada coquización retardada o “delayed coking”, es un proceso que consiste en el calentamiento enérgico de fondos de vacío, éste representa un 76% de la capacidad mundial de conversión de residuos pesados, debido a su sencillez operacional, alta flexibilidad para procesar distintas cargas, y buena acogida de los sub-productos al procesar crudos con una mínima cantidad de contaminantes.² Este proceso es cíclico, con un tiempo de permanencia en la zona de reacción de 24 a 30 horas, y con reacciones de craqueo y de coquización más completa, ofreciendo un mayor rendimiento en la conversión de la carga de fondos a naftas y gasóleos.

En el transcurso del tiempo se han realizado estudios de caracterización química para mejorar el rendimiento en la producción de los derivados del petróleo, lo que ha llevado al empleo de nuevas herramientas como modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas. Para el análisis de fracciones de petróleo, actualmente existen diferentes aplicaciones de métodos quimiométricos acoplados con Espectrofotometría UV-Vis, Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia de infrarrojo medio (MIR) y cercano (NIR), Espectroscopia de fluorescencia y electroanálisis.

Entre las técnicas utilizadas, se encuentra la espectroscopia de fluorescencia una técnica analítica multielemental simultánea de 25 o 30 elementos desde el Na hasta el U, con un alto grado de detección del analito, de rápido análisis y no destructiva, empleada notablemente en estudios de crudos para la determinación de su composición elemental, de sus parámetros de calidad, determinación de asfaltenos y contenido de resinas, de su gravedad específica mediante la clasificación y reconocimiento de patrones.

Aunque se presentan diversas dificultades en el análisis de Fluorescencia, debido a diversos fenómenos asociados a la temperatura, naturaleza del solvente, concentración y estructura del compuesto que provocan un comportamiento de inhibición de la fluorescencia, se pueden establecer las condiciones adecuadas para la adquisición de espectros de calidad.

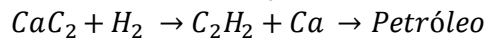
Los datos analíticos en conjunto con la aplicación de métodos estadísticos y matemáticos permiten una agrupación y extracción de información productiva. La exactitud de estos procedimientos alternativos es comparable con la exactitud de los métodos de referencia de ASTM: *American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)*. Además, en éstos procedimientos alternativos se utilizan pequeñas cantidades de muestra y el tiempo invertido en el análisis es corto. Por lo tanto, este trabajo plantea modelos estadísticos de predicción de la composición elemental (S, N, MCR y Ni) en fracciones provenientes del proceso de *delayed coking*, donde se emplea la técnica analítica de fluorescencia.

Las muestras empleadas para este estudio corresponden a productos del proceso de refinación *delayed coking*. Se realizó el análisis de estas muestras debido a la implementación de la planta piloto de *delayed coking* en el proceso de refinación del Instituto Colombiano de Petróleo (ICP) para mejorar la extracción de productos a partir de crudos pesados; de las cuales se obtiene soporte técnico para la toma de decisiones operativas y de proceso, al conocer propiedades tales como el contenido de azufre, nitrógeno, carbón micro y de metales pesados.

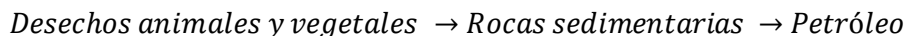
1. MARCO TEORICO

1.1. Petróleo Crudo

La palabra petróleo se deriva de los vocablos griegos “petra”, que significa roca, y “óleum”, aceite. Se conocen dos teorías sobre su formación; una es de origen inorgánico que plantea una reacción del carburo de hierro sobre el agua en el interior de la tierra y bajo altas presiones, y que ubica su origen en terrenos cercanos a las cadenas montañosas con presencia de grandes desviaciones y fallas por las cuales el petróleo puede ascender, pero no ha tenido mucha aceptación.



Por el contrario la teoría orgánica ha prosperado ya que examina la hipótesis de la putrefacción de materias orgánicas. Esta teoría plantea la descomposición de los restos de animales y algas microscópicas aglomeradas en el fondo de las lagunas, en el agua del mar y en el curso inferior de los ríos; los cuales se fueron cubriendo gradualmente con capas de sedimentos. Estas capas sedimentarias bajo condiciones de presión (10-30 Mpa), temperatura (de hasta 200°C), tiempo, sustancias que funcionan como catalizadores de la reacción (arcillas) y con una acción bacteriana anaeróbica, se transformaron en hidrocarburos con mínimas proporciones de azufre, oxígeno, nitrógeno y trazas de metales como hierro, cromo, magnesio, calcio, níquel y vanadio cuya mezcla constituye el petróleo crudo. Esta teoría se argumenta ya que los compuestos formados por elementos enunciados son inherentes de los organismos vivos.^{3, 4}



El petróleo es una mezcla líquida compleja cuya variabilidad en su composición en cuanto al tipo y cantidad de familias químicas hidrocarbonadas, es debida a las condiciones de destilación natural, es decir, por variaciones de temperatura y presión. Su diversidad no radica en las distintas materias primas, vegetales o animales ya que en iguales condiciones las plantas y los animales dan el mismo petróleo.⁵ Estas diferencias en su caracterización afecta el aprovechamiento para obtención de sus productos derivados, así como en su valoración económica.

En general, el crudo pesado se puede describir como soluciones coloidales que consiste en tres fracciones principales: aceites, resinas y asfaltenos. Estos últimos ocupan el núcleo de las micelas, con resinas adsorbidas en su superficie, que actúan como agentes dispersantes.⁶ Es viscoso, denso, oscuro y difícil de transportar, se obtiene a través de la degradación que ocurre durante la migración y entrapamiento. La degradación se produce por diferentes procesos:

- ✓ Mediante un proceso biológico, químico y físico, por bacterias transportadas por el agua superficial que metaboliza a los hidrocarburos en moléculas más pesadas.

- ✓ Por medio de las aguas de formación, que remueven los componentes más livianos por solución, debido a su solubilidad en agua.
- ✓ Debido a la volatilidad del crudo, cuando un sello no es eficiente, permitiendo el paso de las moléculas más livianas, a través de sus poros interconectados.

1.1.1. Caracterización Básica

El crudo está constituido por hidrocarburos, desde el metano hasta especies con cuarenta átomos de carbono y aún más altas, que no pueden destilarse sin descomposición. Los yacimientos contienen hidrocarburos gaseosos (C1-C4) con pequeñas cantidades de otro líquidos (C5-C8) vaporizados. Comúnmente los depósitos son mezclas de líquidos, sólidos y gases, pero existen yacimientos donde el crudo aflora de forma natural a la superficie donde se evaporan sus fracciones más ligeras.

Los crudos son mezclas complejas de hidrocarburos (fundamentalmente líquidos), y que pueden tener en disolución hidrocarburos gaseosos (crudos ligeros), o sólidos (crudos pesados). Estos hidrocarburos van desde sustancias simples altamente volátiles, hasta ceras complejas y compuestos asfálticos que no pueden ser destilados. Además, pueden combinarse con otras sustancias consideradas como impurezas, tales como compuestos sulfurados y nitrogenados de carácter orgánico, compuestos oxigenados, como los ácidos grasos, y otros elementos como oxígeno, nitrógeno, vanadio, níquel, sales minerales (Na, Ca y Mg), etc.

Tabla 1. Composición elemental del crudo.⁷

ELEMENTO	RANGO (%)
Carbono	83-87
Hidrógeno	10-14
Azufre	0,05-6
Oxígeno	0,05-1,5
Nitrógeno	0,1-2
Metales (Ni y V)	< 1000 ppm

La complejidad y enorme número de especies presentes en el petróleo obliga a considerarlo como un conjunto de familias, más que de especies, entendiendo por tales las partes en que prácticamente puede dividirse el petróleo en razón de la distinta volatilidad y estructura de los diferentes hidrocarburos que lo componen. Estas familias están definidas como parafínica lineal “parafinas”, ramificada (isoparafinas), ciclada o naftenos, aromática (benceno, naftaleno, etc.). En la **Tabla 2** se presentan algunas estructuras de los compuestos referentes a esta clasificación de la mezcla compleja de hidrocarburos.

Los compuestos oxigenados del petróleo están representados principalmente por fenoles y ácidos alifáticos y, en particular, por funciones ácidas como los ácidos nafténicos (ácidos de alcoholcicloparafinas).

Los compuestos nitrogenados existen como máximo en proporción de un 0.5%, se tratan de bases orgánicas, como la piridina y sus análogos y derivados. La presencia de este elemento en estos compuestos causa problemas, su basicidad envenena los catalizadores, es difícil de eliminar por hidrogenación, su concentración determina la severidad y el costo del proceso.

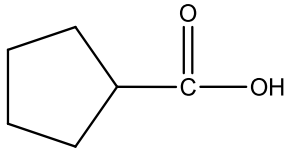
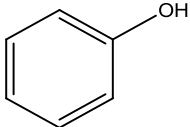
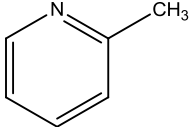
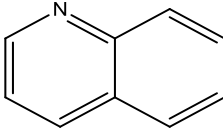
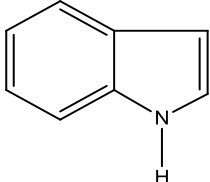
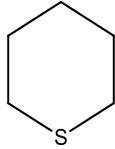
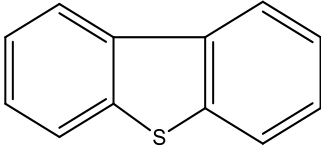
Los compuestos de azufre son de gran relevancia, no sólo por su cantidad (de 0.005 a 5%) sino por la corrosividad, olor y otras propiedades indeseables en las fracciones petrolíferas, que obligan a su depuración. Contienen azufre los gases (SH_2), los líquidos (tiofeno, mercaptanos, disulfuros, sulfuros orgánicos) y hasta las fracciones sólidas como los asfaltos y compuestos resinosos de alto peso molecular disueltos en el aceite. El contenido en S, N y O aumenta al aumentar el punto de ebullición de la fracción.

La presencia de metales en las estructuras orgánicas complejas que se concentran en los residuos de destilación atmosférica o de vacío, es consecuencia del pobre fraccionamiento en la conversión de fracciones pesadas en destilados más ligeros. Dentro de estos metales pesados está el Níquel, Vanadio y Hierro, también presentándose el Sodio. Otros metales como Arsénico y Mercurio se encuentran en fracciones destiladas ligeras. Los compuestos de vanadio pueden causar daño en los tubos y refractarios de los hornos, los compuestos de sodio, así como algunos compuestos organometálicos volátiles pueden contaminar fracciones de destilados y provocar reducción en su estabilidad o mal funcionamiento de los equipos que los utilizan como combustible. Los metales pesados tienen efectos negativos, en primer lugar si se concentran en combustibles residuales tipo fuel oil producirán cenizas corrosivas en su proceso de combustión por lo cual se limita su presencia en los mismos y por otra parte, tanto los metales pesados como los ligeros actúan como venenos para los catalizadores que se utilizan en los diferentes procesos de conversión.

Tabla 2. Estructuras bases de los compuestos de la mezcla de hidrocarburos.⁸

PARAFINICOS LINEALES (ALCANOS)		
Metano		CH_4
n-Hexano	C_6H_{14}	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
n-Triacontano	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$
2-metilpentano	C_6H_{14}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Fitano		$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH} & (\text{CH}_2)_3 & \text{CH} & (\text{CH}_2)_3 & \text{CH} & (\text{CH}_2)_3 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & \\ \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 \end{array}$
Ciclopentano	C_5H_{10}	
Ciclohexano	C_6H_{12}	
Metilciclopentano	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	
Benceno	C_6H_6	
Tolueno	C_7H_8	
Tetralin	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	
Acenafteno	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	

Tabla 2. (Continuación) Estructuras bases de los compuestos de la mezcla de hidrocarburos.

COMPUESTOS OXIGENADOS		
Ácido Estearico	$C_{18}H_{36}O_2$	$CH_3(CH_2)_{15}CH_2-C(=O)OH$
Ácido Ciclopentanoico	$C_6H_{10}O_2$	
Fenol	C_6H_6O	
COMPUESTOS NITROGENADOS		
2-Metilpiridina	C_6H_7N	
Quinolina	C_9H_7N	
Indol	C_8H_7N	
COMPUESTOS SULFURADOS		
Etanotiol	C_2H_6S	CH_3CH_2-SH
Dimetilsulfuro	C_2H_6S	$H_3C-S-CH_3$
Tiociclohexano	$C_5H_{10}S$	
Dibenzotiofeno	$C_{12}H_8S$	

La calidad de un crudo está determinada por propiedades como su densidad, el contenido de azufre, y el conocimiento de estas permite la diferenciación entre los crudos ligero (>30°API), crudos medios (20-30°API), pesado (10-20°API) y extrapesados (<10°API) según el valor de API; y el contenido de azufre (*dulce, poco contenido de azufre; ácido, mayor cantidad de azufre*) permite una valoración de su dificultad de procesamiento.⁹

Los métodos propuestos para el análisis elemental son:¹⁰

- Contenido de hidrógeno: ASTM D1018, ASTM D3178, ASTM D3343, ASTM D3701, y ASTM E777
- Contenido de nitrógeno: ASTM D3179, ASTM D3228, ASTM D3431, ASTM E148, ASTM E258, y ASTM E778
- Contenido de oxígeno: ASTM E385
- Contenido de azufre: ASTM D124, ASTM D1266, ASTM D1552, ASTM D1757, ASTM D2662, ASTM D3177, ASTM D4045 y ASTM D4294

La determinación del residuo de carbón es también un parámetro a caracterizar ya que provee alguna indicación relativa sobre la tendencia de formar coque. Es la cantidad de residuo que queda después de la evaporación y pirolisis. Su determinación se realiza según las normas: ASTM D 189, carbón Conradson, ASTM D 524, carbón Ramsbottom y ASTM D4530, micro método.¹¹

1.1.2. Delayed Coking

En Diciembre de 2012 la producción de crudo nacional llegó alrededor de 984.000 barriles por día calendario (BPDC) discriminados así: 124 mil barriles producidos por la ANH (Agencia Nacional de Hidrocarburos) y 860 mil por Ecopetrol. Debido al agotamiento de yacimientos existentes y la escasez de hallazgos de nuevos pozos productores algunos años atrás, el país se enfrentó a la posibilidad de convertirse nuevamente en importador neto. Por lo cual se buscaron incrementar el ritmo de producción.¹² A Diciembre de 2013 se produjeron 1'007.000 barriles por día, lo que se atribuyó por el Ministerio de Minas a la política de Gobierno Nacional orientada a asegurar un crecimiento sostenible. Colombia se halla en el cuarto lugar a nivel mundial de países con el combustible más costoso, acercándose a Uruguay, Brasil y Chile.¹³

El trabajo de la refinería tiene cuatro objetivos básicos:

- a) *Separar* el crudo en las distintas fracciones de acuerdo con las necesidades del mercado (gasolinas, gasóleo, etc.) mediante la **destilación fraccionada** o **fraccionamiento** del crudo.

- b) *Convertir* las fracciones de menor demanda en el mercado en otras de mayor demanda, fundamentalmente gasolinas, mediante la ruptura térmica o catalítica, **craqueo**.
- c) *Modificar* las estructuras de las cadenas carbonadas de las gasolinas para elevar su calidad carburante mediante el **reformado**.
- d) *Depurar* los productos obtenidos eliminando los compuestos indeseables, tales como, tiocompuestos; mediante una operación que constituye el refino final.

En pro de mejoras en la producción y con total interés en los crudos pesados Ecopetrol¹⁴ ha implementado nuevas plantas de procesamiento en el ICP para simular procesos de coquización en plantas industriales de refinación, ofreciendo soporte técnico para la toma de decisiones operativas y de proceso. La planta *delayed coking* permite estudiar el comportamiento del proceso ante el cambio de diferentes factores, tales como condiciones de operación, calidad de la alimentación o incluso cambios en la configuración de la unidad. También permite evaluar la efectividad de aditivos comerciales para mejorar los rendimientos.

La planta *delayed coking* (coquización retardada) simula el proceso de craqueo por alta temperatura en el cual se procesan cargas compuestas de residuos de alto punto de ebullición provenientes de la destilación atmosférica, de vacío, craqueo catalítico, desasfaltado o desmetalizado para dar productos de bajo punto de ebullición y así dar un mayor valor agregado a las fracciones pesadas. El producto final son gases, destilados y como único residuo, coque.¹⁵ Los productos líquidos de la coquización son muy inestables (alto contenido en dienos), muy olefinicos y muy contaminados de azufre y nitrógeno y deben recibir un tratamiento con hidrógeno antes de mezclarse con las correspondientes fracciones de crudo y seguir los proceso de mejoras de sus características.

En los procesos de coquización al transferir hidrógeno de las moléculas pesadas a las livianas se da la formación de coque. Tres estructuras físicas de coque: tiro, esponja o coque de aguja pueden ser producidos por coquización retardada. Las estructuras físicas y propiedades químicas del coque determinan el uso final del material, puede ser quemado como combustible, calcinado para su uso en la industria del aluminio, químicos, o de acero, o gasifica para producir el vapor, la electricidad y el gas para la industria petroquímica.

En el proceso de coquización retardada, primero se carga el material en un fraccionador para separar los hidrocarburos más ligeros y la alimentación es presurizada con vapor de agua para aumentar la velocidad del fluido en los hornos de coquización, es calentada hasta alcanzar la temperatura de craqueo térmico que alcanzan temperaturas entre 485 y 505 °C y con bajas presiones para evitar la coquización prematura en los tubos del calentador, produciendo así una vaporización parcial y un craqueo suave. La mezcla de líquido y vapor es conducida desde el calentador a uno o más tambores de coque, donde

de menor energía. La absorción de un fotón envía al fluoróforo a un estado excitado singlete S_1 , S_2 , S_3 , ..., allí esta especie electrónicamente excitada es muy inestable respecto a su estado fundamental, lo que la lleva a regresar a su estado fundamental mediante la modificación de su estructura química o liberando su exceso de energía mediante las colisiones con otras moléculas, para que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcance el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado, emitiendo un fotón en el proceso, cabe aclarar que la molécula declina a uno de los varios niveles de vibración del estado electrónico fundamental emitiendo un fotón en el proceso.

Los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, también diferentes frecuencias. La energía de los fotones emitidos es inferior a la energía de los fotones absorbidos. Partiendo de esto, el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.¹⁷ La cantidad y longitud de onda de la energía emitida depende tanto del fluoróforo como del ambiente químico del fluoróforo. El tiempo de vida (τ) de un fluoróforo es de alrededor de 10 ns, la fluorescencia caduca casi instantáneamente después de que se le suspende la radiación a la muestra y no está restringida a cierto estado físico de la materia, puede existir en gases, sólidos y líquidos. El tiempo de este fenómeno de fluorescencia es menor que el tiempo del fenómeno de fosforescencia la otra manifestación de fotoluminiscencia.

En la espectroscopia de fluorescencia el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitidas junto con sus intensidades relativas, permite determinar la estructura de los diferentes niveles vibratorios. Sin embargo, factores como la composición química específica (concentración de fluoróforos) y físicas (viscosidad y la densidad óptica) influyen en las características de emisión tales como la intensidad, longitud de onda de emisión, y el tiempo de vida.

Las aplicaciones de esta técnica versátil y sensible para la identificación y cuantificación de diversos compuestos relevantes en diferentes campos, están en las ciencias analíticas, el medio ambiente, biotecnología y ciencias biomédicas, diagnóstico médico, secuenciación de ADN, análisis genético y demás.¹⁸

Para nuestro estudio, en los crudos pesados (baja gravedad API) la emisión de fluorescencia es generalmente amplia, a causa de la alta concentración de fluoróforos presentes en él; y por consecuente presenta una alta tasa de transferencia de energía de colisión, produciendo un desplazamiento hacia el rojo en el espectro de emisión y cortos tiempos de vida. En los aceites más ligeros sucede todo lo contrario, sus bandas de emisión son más estrechas, más intensas y con mayor vida útil.¹⁹

1.2.1. Fluorescencia

Los inicios de la fluorescencia están asociados con la emisión de los extractos de las plantas. El médico y botánico español Nicolas Monardes fue el primero en describir el fenómeno de fluorescencia durante su estudio de medicamentos procedentes de las plantas en el Nuevo Mundo. No obstante el misionero Bernardino de Sahagun, había reportado en algunos escritos sobre la aparición de un color azul no común en las infusiones preparadas por los aztecas con el extracto de la madera (*Lignum nephriticum*) de un árbol mexicano.²⁰

La mayoría de los principios básicos de la fluorescencia se desarrollaron durante los años 1920-1930, tales como, transferencia de energía por *Jean y Francis Perrin*; *Theodor Förster*; vida media del estado excitado por *Enrique Gaviola*; Rendimiento Cuantico por *Serguei I. Vavilov*; Depolarización de Fluorescencia por *Francis Perrin*; Anisotropía, diagrama de Jablonski por *Alexander Jablonski* y “Quenching” o desactivación de fluorescencia por *Otto Stern y Max Volmer*. Durante este periodo, el uso de la fluorescencia en biología fue puramente cualitativo, el inicio de su estudio cuantitativo se dio con el primer trabajo de Gregorio Weber en 1952 en el cual se sintetizó el cloruro de dansilo para unirlo a proteínas y así poder seguir su comportamiento. Diez años después Shimomura en conjunto con Johnson y Siga descubrieron la proteína fluorescente verde (GFP) en la medusa *Aequorea victoria*, empleada principalmente en microbiología, ingeniería genética y fisiología ya que permite ver el desarrollo de neuronas, el crecimiento de bacterias patógenas, y demás.

1.2.1.1. Proceso de Fluorescencia

La fluorescencia es un proceso de emisión en el cual las moléculas son excitadas por la absorción de radiación electromagnética en el rango de 190 ~ 850 nm; desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado.²¹ La absorción de luz (fotones) por una población de moléculas lleva a un electrón del nivel electrónico fundamental singulete S_0 a excitarlo a un nivel de energía superior S_n ($n > 1$) donde se forma un estado singulete (electrones en el nivel energético superior con espines opuestos) o triplete (electrones en el nivel energético superior con espines paralelos). En el estado excitado singulete, el espín del electrón promocionado continúa apareado con el electrón del estado fundamental, por lo que éste le permitirá volver al estado fundamental rápidamente por la emisión de un fotón.

Ya excitada la molécula, la desactivación al estado fundamental S_0 se da mediante varias etapas, pero la más favorable es aquella que minimiza el tiempo de vida del estado excitado y depende del tipo de molécula:

- *Proceso radiativo*, en el cual implica la emisión de radiación electromagnética desde el estado electrónicamente excitado para regresar al estado electrónico fundamental (Fluorescencia y Fosforescencia).
- *Proceso no radiativo*, en el que la población del estado inicialmente excitado se transfiere a otro estado sin que le acompañe ninguna emisión. La transición ocurre entre estados electrónicos de una molécula individual sin necesidad de perturbaciones externas como colisiones con otras partículas. (Relajación vibracional y rotacional, Conversión interna, Cruce entre sistemas).
- *Proceso de apagamiento*, que implica la transferencia de energía de la molécula inicialmente excitada a otras partículas o moléculas mediante choques inelásticos. (Conversión externa)

El diagrama de Jablonski en la **Figura 2** ofrece una representación adecuada de la estructura del estado excitado y las transiciones relevantes para una molécula luminiscente. Estos diagramas se denominan así en honor al Profesor Alexander Jablonski, considerado como el padre de la espectroscopia de fluorescencia debido a sus numerosos logros, entre ellos descripciones de la despolarización de la concentración y la definición del término "anisotropía" para describir la emisión polarizada de soluciones.^{22,23} Se necesitan fotones con energías en la región azul-verde del espectro ultravioleta para desencadenar una transición de los electrones de las moléculas que ocupan orbitales de mínima energía (estado fundamental S_0) y transcurre en 10^{-15} s. En los *procesos radiativos* después de la absorción de luz, un fluoróforo generalmente es excitado a algún alto nivel vibratorio ya sea S_1 o S_2 . Usualmente en las moléculas orgánicas, la emisión radiativa produce una transición desde el estado excitado singulete de menor energía, S_1 , hasta el estado fundamental S_0 , produciéndose una transición $S_1 \rightarrow S_0$ entre 10^{-8} a 10^{-9} s, transición radiativa denominada *fluorescencia*.

Las moléculas en el estado S_1 también pueden someterse a una conversión para el primer estado triplete de menor energía T_1 , lo cual se denomina cruce entre sistemas, y a continuación se puede observar la transición $T_1 \rightarrow S_0$, es decir la emisión de T_1 y sucede en un estimado de 10^{-6} - 10^2 s, fenómeno que se denomina *fosforescencia*, y generalmente se desplaza a longitudes de onda mayores (menor energía) con respecto a la fluorescencia.

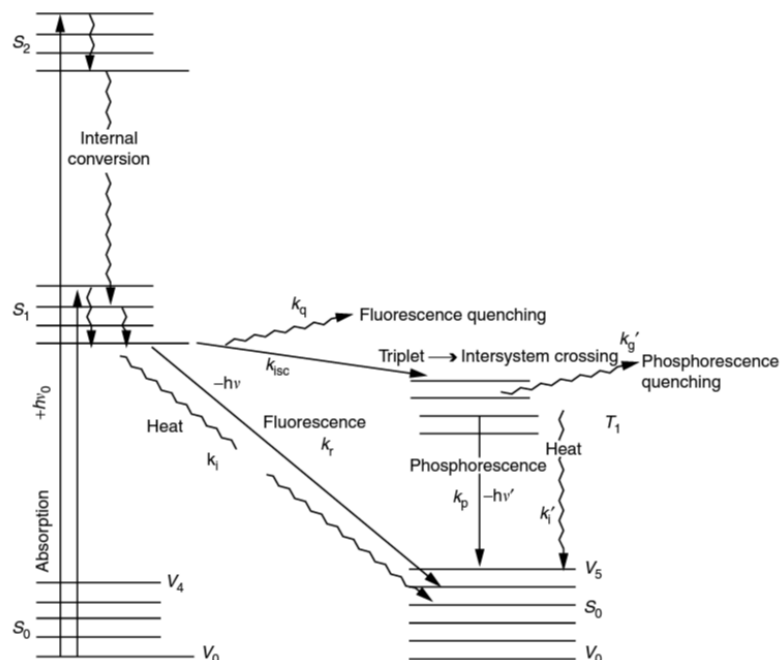
En los *procesos no radiativos*, tales como la conversión interna, en la que una molécula excitada pasa del nivel vibracional inferior de un estado electrónico excitado al nivel vibracional más alto de otro estado electrónico más bajo ocasionando una serie de relajaciones vibracionales sin emisión de radiación en 10^{-12} s, se favorece cuando dos niveles electrónicos son de energía similar y puede ocurrir traslapamiento. Otro proceso no radiativo es el cruzamiento entre sistemas en el que un espín de un electrón excitado

se invierte y da lugar a un cambio en la multiplicidad de la molécula, la transición directa de un singulete a un triplete es altamente improbable debido a las restricciones cuánticas. La presencia de oxígeno molecular favorece este proceso de cruzamiento entre sistemas y consecuentemente disminuye la fluorescencia.²⁴

Para finalizar, en los *procesos de apagamiento* se encuentra la relajación vibracional y la conversión externa. El proceso de relajación vibracional ocurre en una molécula que puede sufrir una transición a un estado cualquiera de los muchos estados vibracionales más bajos dentro del mismo estado electrónico excitado como consecuencia de los choques entre las moléculas excitadas y el disolvente. El tiempo de vida media de una molécula excitada vibracionalmente es de $10^{-14} - 10^{-11}$ s, período más corto que el tiempo de vida media del estado electrónico excitado. Por otro lado el proceso de conversión externa, es la transferencia de energía entre las moléculas excitadas y el disolvente u otros solutos, mediante choques moleculares, dando como resultado neto una transferencia de energía de la especie excitada a las moléculas vecinas y un mínimo incremento en la temperatura del solvente.

En la **Figura 2** la energía del estado fundamental de la molécula S_0 representa como una línea horizontal, este estado normalmente es un estado singulete. A temperatura ambiente la energía electrónica de prácticamente todas las moléculas es S_0 . Las dos líneas de la izquierda representan S_1 y S_2 corresponden respectivamente al primero y segundo estado singulete excitado y el de la derecha T_1 corresponde al primer estado triplete excitado.²⁵ Los estados electrónicos están típicamente separados por energías del orden de $10\ 000\text{ cm}^{-1}$. Por otra parte, cada estado electrónico se divide en varios sub-niveles de energía vibracionales que representan los modos de vibración de la molécula. Las energías de los niveles de vibración están separados por aproximadamente 100 cm^{-1} . Hay que señalar que el estado triplete es menos energético que el correspondiente estado excitado singulete. Las transiciones entre estados se representan como líneas verticales para representar el carácter instantáneo de la absorción de la luz. Las transiciones no radiativas se representan con trazos horizontales, ya que ocurren entre estados electrónicos energéticamente próximos, y por último la relajación vibracional se representa en el diagrama como una línea espiral.²⁶

Figura 2. Diagrama de Jablonski (Transiciones electrónicas).

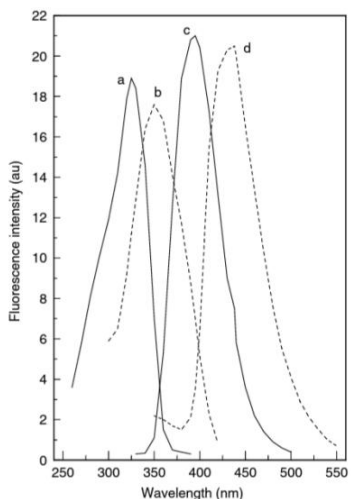


Fuente: Jablonski, A. (1935). *Zeitschrift für Physik*, Vol. **94**, 38-64

1.2.1.2. Características de la emisión de fluorescencia

Se observan tres características de la emisión, aunque se conocen excepciones; la primera es el *desplazamiento Stokes* en el cual se observa en el espectro de emisión que su banda máxima está desplazada hacia longitudes de onda más largas en comparación con la banda máxima del espectro de absorción y por lo tanto, presentan energías menores que la responsable de su excitación. Cuando la absorción o los espectros de emisión de un fluoróforo poseen dos o más bandas, el desplazamiento de Stokes es igual a la diferencia que separa las dos bandas más intensas de los dos espectros. Una causa común del desplazamiento Stokes es el rápido decaimiento del estado excitado al nivel vibracional más bajo del estado electrónico excitado S_1 , debido a pérdidas de energía vibracional en forma de calor por la colisión con el solvente. Además el desplazamiento Stokes se puede deber a efectos del solvente, reacciones en el estado excitado, formación de complejos y por transferencia de energía. En la **Figura 3** se observan los espectros de excitación (a y b) y de emisión (c y d) del complejo de 7-amino-4-metilcumarina DEVD (espectros a y c línea continua) y del 7-amino-4-metil-cumarina, obtenido después de la autodisociación del complejo (espectros b y d línea discontinua) (*DEVD=Asp-Glu-Val-Asp*), evidenciándose así el desplazamiento Stokes.²⁷

Figura 3. Espectros de excitación y emisión de fluorescencia. (Desplazamiento Stokes)



Fuente: Jihad R. Albani (2007). Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy.

La segunda característica es que *el espectro de emisión es independiente de la longitud de onda de excitación*, a pesar de aumentar la excitación electrónica y los niveles vibracionales, el exceso de energía es rápidamente disipado, llevando al fluoróforo al nivel vibracional más bajo de estado electrónico excitado S_1 . El tiempo en el que ocurre esta relajación es del orden de 10^{-12} s, por tal razón los espectros de emisión suelen ser independientes de la longitud de onda de excitación.

Y por último debido a que las diferencias de energía entre los estados vibracionales es prácticamente la misma, tanto para el estado fundamental como para el estado excitado, o en otras palabras la probabilidad de que la transición $S_1 \rightarrow S_0$ es idéntica a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ entonces la absorción, o espectro de excitación de un compuesto generalmente se presenta como una *Imagen especular* del espectro de emisión o fluorescencia observándose una sobreposición que ocurre en la línea de resonancia. Estas semejanzas ocurren porque la excitación electrónica no altera significativamente la geometría nuclear, por tanto el espaciamiento de los niveles de energía vibracional del estado excitado son similares a los del estado fundamental.

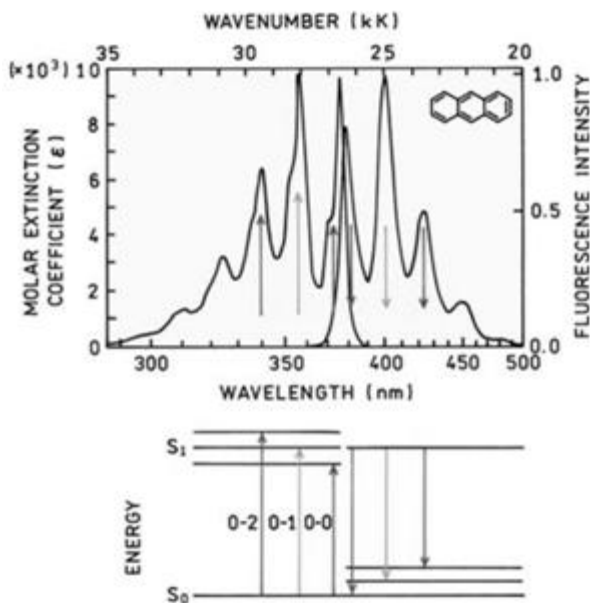
El principio de Franck-Condon se fundamenta en el hecho de que la masa de un núcleo es mucho mayor que la de un electrón, por tanto, una transición electrónica es mucho más rápida que la respuesta de los núcleos. Es decir, cuando se produce una transición electrónica los núcleos tienden a permanecer en su posición durante la transición. El principio de Frank-Condon dice que si en esta situación 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 inicialmente en su

posición de equilibrio; por tal razón, a estas transiciones se conocen como transiciones verticales. Entonces, si la absorción entre los niveles vibracionales 0 y 2 como se observa en la **Figura 4**, es la más probable, la transición recíproca es también la más probable en emisión.²⁸

La regla de *imagen especular* generalmente se cumple pero presenta excepciones; por ejemplo, en algunos casos el espectro de emisión exhibe menos picos que el de absorción, debido a la excitación de niveles electrónicos superiores, donde las partículas rápidamente se relajan y dan lugar a la emisión desde el nivel electrónico excitado más bajo, a pesar de que la absorción ocurrió en niveles más altos.

Otro ejemplo es el caso en que la emisión muestra estructura vibracional, y el espectro de absorción carece de ella. Esto indica una disposición geométrica diferente del núcleo en el estado excitado comparada con el estado fundamental. Los desplazamientos nucleares pueden ocurrir antes de la emisión debido a los largos tiempos de vida del estado S_1 , lo cual da la posibilidad y tiempo para el desplazamiento. Adicional a los rearrreglos geométricos, se pueden presentar otras reacciones en el estado excitado dando lugar a desviaciones en la regla de la *imagen especular*, tales reacciones serían la formación de complejos de transferencia de carga, donde algunos fluoróforos pueden formar complejos con ellos mismos.

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 representan los niveles de energía vibracional.



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

1.2.1.3. Variables que afectan la fluorescencia.^{29, 30}

La emisión fluorescente de una sustancia está condicionada por la estructura molecular de dicha sustancia y por otros factores dependientes del entorno químico en que se trabaje, estos factores también afectan la intensidad de la fluorescencia.

El *rendimiento cuántico* o *eficiencia cuántica* de la fluorescencia es la relación entre el número de moléculas que emite fluorescencia respecto al número total de moléculas excitadas.

$$\Phi_{fluor} = \frac{n^\circ \text{ de fotones Fluor}}{n^\circ \text{ de especies Excitadas}} \quad \Phi_{fluor} = 0,0 \text{ a } 1,0 \quad (\text{Ecuación})$$

Teniendo en cuenta los mecanismos de desactivación de las moléculas, el rendimiento cuántico de la fluorescencia (Φ_{fluor}) para una compuesto se puede calcular a partir de las constantes de velocidad relativas de los procesos por los cuales la molécula se desactiva: fluorescencia (k_{fluor}), cruzamiento entre sistemas (k_i), conversión externa (k_{ec}), conversión interna (k_{ic}), predisiociación (k_{pd}) o procesos de apagamiento (k_q):

$$\Phi_{fluor} = \frac{k_{fluor}}{k_{fluor} + k_i + k_{ec} + k_{ic} + k_{pd} + k_q} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Empíricamente se observa que el comportamiento fluorescente se presenta con más frecuencia los compuestos en los que la transición de más baja energía es del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ y no aquellos compuestos en los que la transición de menor energía es del tipo $n \rightarrow \pi^*$; por lo tanto, la eficiencia cuántica es mayor para transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Esto se debe a que la absorptividad molar de dicha transición predominante es normalmente 100 a 1000 veces superior que para un proceso $n \rightarrow \pi^*$. Entonces, la fluorescencia está más asociada con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, ya que presentan tiempos de vida más cortos y porque es menos probable que tengan lugar los procesos de desactivación que compiten con la fluorescencia; tales como el cruzamiento entre sistemas, que tiene poca probabilidad de que ocurra el solapamiento de los niveles vibracionales del estado triplete con los del estado singulete.

Se ha observado experimentalmente que la fluorescencia se presenta con más frecuencia en compuestos con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, por lo que los compuestos con enlaces dobles conjugados, con alto grado de estabilización por resonancia cumplen con esta característica, aunque los sustituyentes pueden alterar significativamente la fluorescencia, provocando desplazamiento en la longitud de onda de los máximos de absorción y los correspondiente cambios en los picos fluorescentes. Así, por ejemplo la sustitución de grupos funcionales, tales como NH_2 , OH , F , OCH_3 , NHCH_3 y $\text{N}(\text{CH}_3)_3$, que deslocalizan los electrones π , tienden a aumentar la fluorescencia, puesto que aumentan la probabilidad

de transición entre el estado singulete de menor energía vibracional y el estado fundamental; mientras que la sustitución con Cl, Br, I, NHCOCH₃, NO₂ o COOH actúan disminuyendo la fluorescencia y en ocasiones la suprimen; dando así relevancia a la *estructura* en el comportamiento fluorescente de cada compuesto.

Un factor estructural importante es la *rigidez*. Experimentalmente se observa que la fluorescencia está particularmente favorecida en moléculas que poseen estructuras rígidas. Este efecto se debe a que las estructuras más rígidas limitan las vibraciones, lo cual minimiza la desactivación por colisiones y el cruzamiento de sistemas. La formación de quelatos de ciertos compuestos orgánicos con iones metálicos aumenta considerablemente la rigidez molecular, al impedir que la molécula gire alrededor del grupo azo favoreciendo la fluorescencia.

El ambiente en el que se encuentre la especie fluorescente constituye un variable importante para usar en análisis e incrementar la sensibilidad y selectividad de la fluorescencia. Uno de los factores es el *disolvente*, ya que al aumentar la polaridad del disolvente tiene lugar un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda (menor energía), tendiéndose hacia la estabilización del estado excitado. La viscosidad del solvente también afecta la fluorescencia, a mayor viscosidad menor número de choques moleculares y mayor intensidad de fluorescencia.

La *temperatura* es una variable considerable, observándose una disminución de la fluorescencia al aumentarla. Esta disminución se debe a que el aumento de la frecuencia de choques a temperatura elevada incrementa la probabilidad de desactivación en forma de energía no radiante. Por otra parte, el aumento de temperatura hace disminuir la viscosidad del disolvente, lo cual, también aumenta la probabilidad de desactivación mediante colisiones.

El espectro de fluorescencia de muchos compuestos aromáticos conteniendo grupos funcionales ácidos o básicos es sensible al pH. Los *cambios en el pH* del sistema es una variable que afecta la fluorescencia, siempre y cuando dichos cambios influyan en el estado de carga del fluoróforo. Así, por ejemplo, la anilina en medio neutro y alcalino presenta fluorescencia en la región visible, pero dicha fluorescencia desaparece en medio ácido. La razón está en que el ion anilinio (forma ácida) tiene las mismas formas resonantes que el benceno y solo presenta fluorescencia, como él, en la región ultravioleta, mientras que la anilina tiene tres estructuras resonantes adicionales. Estas formas resonantes adicionales proporcionan una mayor estabilidad al primer estado excitado, y la consecuencia es una emisión fluorescente a mayor longitud de onda.

El efecto del *oxígeno disuelto* es uno de los problemas más molestos de la fluorimetría, ya que frecuentemente reduce la intensidad de emisión de una disolución fluorescente. Esto puede ser debido a una oxidación de las especies fluorescentes inducida

fotoquímicamente. Sin embargo, con más frecuencia el apagamiento tiene lugar como consecuencia de las propiedades paramagnéticas del oxígeno molecular, que favorecen el cruce entre sistemas y la conversión de las moléculas excitadas al estado triplete.

1.2.1.4. Medidas experimentales de fluorescencia.³¹

El fenómeno de fluorescencia se puede monitorear ya sea por su intensidad o tiempo de vida mediante dos tipos de mediciones, uno es el estado estacionario, el cual mide la intensidad de la fluorescencia en función de la longitud de onda, esta medición es la más común y es realizada con iluminación continua. La intensidad del espectro de emisión se registra al irradiar la muestra con un haz continuo de luz. Como consecuencia del tiempo en el que transcurre el fenómeno de fluorescencia (ns), gran número de medidas se realizan en estado estacionario, esta medida nos proporciona información del rendimiento cuántico y el espectro de emisión de fluorescencia. El espectro de emisión de fluorescencia nos sirve para reconocer la presencia de un determinado fluoróforo, cuantificar la concentración de fluoróforos (y, por tanto, de moléculas o biomoléculas unidas a estos fluoróforos), para analizar el ambiente (polaridad, viscosidad) en el que se encuentra el fluoróforo y para seguir el proceso de desnaturalización de una proteína.

El otro tipo de medición es en resolución temporal, en la cual se mide la intensidad de fluorescencia en función del tiempo. Se emplea para medir la pérdida de intensidad o la pérdida de anisotropía. En estas mediciones se expone la muestra a un pulso de luz, donde el ancho del pulso es típicamente más corto que el tiempo de desactivación de la muestra. Su medición se realiza mediante un sistema de detección de alta velocidad que permite medir la intensidad o la anisotropía en la escala de tiempo de ns y nos proporciona el tiempo de vida media de la fluorescencia.

1.2.2. Componentes del sistema de fluorescencia.

Todos los instrumentos de fluorescencia contienen cuatro elementos esenciales como se observa en la **Figura 5**; una fuente de luz, dos filtros o monocromadores (sistema selector de longitudes de onda de excitación y de emisión), un soporte de la muestra y un detector.³²

En la actualidad *la fuente de luz* más versátil para un espectrofluorímetro de estado estacionario es una lámpara de arco de xenón de alta presión. Estas lámparas proporcionan una salida de luz relativamente continua entre 250 a 700 nm, con un número de líneas definidas que ocurren cerca de 450 nm y por encima de 800 nm. Su emisión continua de luz es el resultado de la recombinación de electrones con átomos de Xe ionizados. Estos iones son generados por las colisiones de átomos de Xe con los electrones que fluyen a través del arco. Una característica importante es que muchas de las lámparas de Xe con su funcionamiento no generan ozono en el aire circundante. Las lámparas de xenón están contenidas en alojamientos especialmente diseñados; el gas en

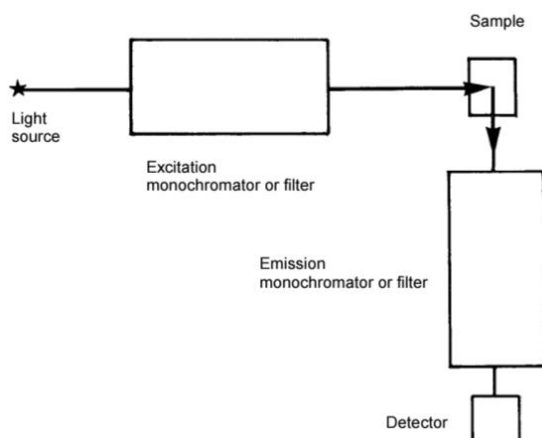
las lámparas de xenón está a alta presión (aprox. 10 atm) y su explosión sería peligrosa, su cubierta protege al usuario de la lámpara y de su intensa salida óptica. El brillo extremo daña la retina y la luz ultravioleta puede dañar la córnea. Está cubierta también dirige el aire sobre la lámpara y elimina el exceso de calor y el ozono.

Otro componente empleado en la medición espectral, son los *monocromadores* o *filtros de paso de banda* para la selección de la longitud de onda. La mayoría de los espectrofluorímetros están equipados con al menos uno y a veces dos monocromadores de red. Estos componentes se instalan en los caminos de excitación y emisión de luz para aislar una determinada banda espectral específica.

El *soporte de la muestra* empleado en el sistema de fluorimetría suele ser de cuarzo, para permitir el paso de la radiación ultravioleta. El espesor es de 1 cm y sus caras son todas transparentes a la radiación, ya que generalmente las medidas de fluorescencia se realizan mediante el método de ángulo recto (90°) respecto a la radiación incidente; a otros ángulos, la dispersión por la disolución y las propias paredes de la cubeta puede originar mayor ruido de fondo. La configuración de ángulo recto es eficiente ya que ninguna de las superficies de la celda iluminada directamente por el haz de excitación queda frente al monocromador de emisión; entonces, ninguna fluorescencia debida a la celda (proveniente de trazas de uranio contenido en algunos vidrios y del cuarzo) ni radiación reflejada de estas superficies entra al monocromador de emisión.

En cuanto a los *detectores*, la mayor parte de los fluorímetros usan tubos fotomultiplicadores como sistemas para detectar la radiación de fluorescencia. La señal de fluorescencia típica es de baja intensidad, por ello para su medida se necesitan ganancias de amplificador elevadas. Estos tubos fotomultiplicadores suelen trabajar en la modalidad de recuento de fotones para mejorar la relación señal/ruido.

Figura 5. Componentes esenciales de un espectrómetro fluorescente.



Fuente: GUILBAULT, G.G. Fluorescence: theory, instrumentation and practice.

1.3. Quimiometría.

La computarización de los laboratorios ha llevado consigo diversas implicaciones, una de ellas es la rápida adquisición de gran cantidad de datos. Obtener datos no es sinónimo de información, se deben interpretar y colocar en el contexto adecuado para convertirlos en información útil para el usuario, por lo cual se ha implementado herramientas quimiométricas que permiten la calibración multidimensional.³³ La quimiometría es el área del conocimiento que se encarga de extraer información relevante a partir de datos producidos en experimentos fisicoquímicos usando métodos matemáticos multivariantes para correlacionarlos con alguna propiedad medida de un grupo de muestras.³⁴

La quimiometría es la aplicación de métodos estadísticos a los problemas químicos con el objetivo de extraer la máxima y más útil información de los mismos. El desarrollo de la instrumentación química ha llevado a la necesidad de utilizar métodos avanzados de diseño de experimentos, calibración y análisis de los datos resultantes. Por esta razón, la quimiometría ha venido despertando interés como herramienta de análisis, clasificación y calibración multivariable, debido a la imposibilidad de describir y modelar sistemas químicos mediante la calibración convencional. La calibración multivariable es un método de calibración efectivo en el cual la información química (absorción, emisión, transmisión, entre otras) de un conjunto de mezclas patrón, registrados con las diferentes variables (longitudes de onda) están relacionados con la concentración de los compuestos químicos presentes en las mezclas.

La aplicación de este enfoque principalmente para la interpretación de los espectros de fluorescencia, hace posible la identificación y el análisis cuantitativo de sustancias activas en las mezclas complejas, en particular en el análisis de productos de destilados de crudos.

1.3.1. Calibración Multivariable.

La calibración multivariable se puede definir como la actividad de encontrar relaciones entre una o más variables de respuesta “y” y una matriz de variables predictoras “x”, de tal forma que se cumpla,

$$y = g(x) \quad \text{(Ecuación 3)}$$

La variable “y” puede ser un parámetro cuantitativo o cualitativo que representa la propiedad de interés en el sistema, y la matriz “x” contiene información relevante de la muestra y es determinada por un método de análisis químico o espectroscópico. La función “g(x)” puede ser difícil de determinar por el número de variables en la matriz “x”. La forma de la función “g(x)” depende del método de regresión empleado, por lo cual puede existir más de una posibilidad de ajuste de los datos diferenciándose principalmente en la complejidad de la función y en sus parámetros estadísticos.³⁵

La base matemática para el desarrollo de métodos de calibración multivariable aplicado a técnicas espectroscópicas de análisis instrumental, tiene su origen en el álgebra matricial. Donde “S” espectros de calibración son medidos a “W” discretas longitudes de ondas, es posible construir una matriz de datos espectrales “X” de dimensiones “W x S” que contiene un espectro en columna. De la misma manera es posible construir un vector “Y” de dimensiones “S x 1” que contiene los valores de referencia de las muestras de calibración. El objetivo de la calibración multivariable es calcular un vector “p” de dimensión “W x 1”, por lo que el objetivo es establecer un modelo de calibración que pueda ser aplicado al espectro de una muestra desconocida para estimar a “y”, lo cual equivale a calcular el vector de predicción “p” que se representa por

$$y = X^t p + e \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde “X^t” es la transpuesta de la matriz “X” y “e” es un vector de dimensión “S x 1”, llamado vector error que corresponde a la diferencia entre los valores de referencia “y” y los valores estimados por el modelo “ŷ”.

$$\hat{y} = X^t p \quad (\text{Ecuación 5})$$

Generalmente el vector “p” se estima minimizando la suma de los cuadrados de los errores mediante la siguiente expresión:

$$e^t e = |e^2| = (y - X^t p) \quad (\text{Ecuación 6})$$

El objetivo principal de los métodos de calibración multivariable es establecer modelos de calibración que sean capaces de predecir el valor de la propiedad estudiada para nuevas muestras, a las que se les ha registrado una señal analítica. La calibración nos permite a partir de estas señales cuantificar y mejorar la velocidad de análisis ya que definen el rango sobre el cual las mediciones son válidas y demuestran si la sensibilidad y linealidad de los análisis son adecuadas para proveer estimaciones de características físicas y químicas para los tipos de materiales para los cuales se desarrolló la calibración.³⁶

1.3.2. Técnicas Quimiométricas: Métodos de calibración multivariable.

La clasificación de los métodos de calibración multivariable más aceptada es la propuesta por Martens & Naes,³⁷ cuyos aspectos esenciales son:

-Según la relación entre las variables dependientes e independientes; esta relación puede ser descrita mediante un *modelo lineal o no lineal*.

-Según la forma de encontrar la relación entre las variables; se pueden describir por *métodos directos*, en el que los parámetros de calibración se calculan directamente a partir de la señal de cada uno de los analitos en forma individual, o *métodos indirectos*, donde tales parámetros se calculan a partir de las señales analíticas de las mezclas de los componentes.

-Según la variable que se defina como dependiente o independiente; si la calibración sigue el criterio directamente relacionado con la ley de Beer donde la señal analítica actúa como variable dependiente y la concentración como variable independiente se tiene un método de calibración directa. En caso se tiene un método de calibración inversa.

La selección y aplicación de un método multivariable depende del objetivo propuesto, de las características de las muestras y de la complejidad del sistema en estudio.

1.3.3. Construcción de modelos de calibración multivariable.³⁸

La construcción de modelos de calibración multivariable a partir de mediciones espectrales sobre el analito de interés, evoca las siguientes etapas:

1. *Definición del conjunto de muestras para calibración:* Las muestras deben ser representativas presentando la máxima variabilidad física y química esperada en las muestras para las cuales será aplicado el modelo.
2. *Caracterización de muestras de calibración:* Se debe realizar por un método de referencia previamente establecido, el cual sea altamente confiable y haya sido evaluado estadísticamente.
3. *Registro de la información analítica:* Se seleccionan las condiciones experimentales óptimas de adquisición espectral y tratamientos previos de acondicionamiento en la muestra.
4. *Calculo del modelo matemático y pretratamiento de los datos:* En esta etapa se realizan pretratamientos a la señal espectral y aplicación de técnicas de regresión sobre los datos espectrales, para minimizar las contribuciones no deseadas en la señal analítica que disminuyen la reproducibilidad y provocar estimaciones erróneas de los parámetros deseados. Los pretratamientos comprenden: el suavizado para reducir el ruido de los datos, la normalización para lograr que los datos estén aproximadamente a la misma escala, la centralización para evitar que ciertos puntos tengan más peso que otros en el modelo y la derivación de diferente orden para extraer información detallada que no puede ser observada en el espectro normal. Las técnicas de correlación más comunes son la regresión lineal múltiple (MLR), la regresión por componentes principales (PCR) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR).
5. *Validación del modelo de calibración:* Se realiza al aplicar el modelo generado sobre un grupo de muestras y estos resultados son comparados estadísticamente

con los valores de referencia. Si se emplean muestras incluidas en la calibración del modelo se tiene el procedimiento de validación cruzada. Si se emplean muestras diferentes a las empleadas en la calibración del modelo se tiene el método de validación externa. Un parámetro estadístico utilizado es el error medio de predicción, se da mediante el cuadrado de las diferencias entre los valores de referencia y los predichos por el modelo de calibración. Otro es el error medio de calibración definido como:

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^c (y_i - \hat{y}_i)^2}{n_c}} \quad (\text{Ecuación 7})$$

Siendo y_i el valor de referencia de la respuesta, \hat{y}_i es el valor de la respuesta predicho por el modelo y n_c es el número total de muestras en el conjunto de calibración.

6. *Validación cruzada*: Emplea los datos del conjunto de calibración para validar el modelo. El conjunto de calibración inicial se divide en diferentes grupos de cancelación. Cada vez que se calcula el modelo se deja un grupo de cancelación fuera y se calcula la ecuación de la regresión con los demás datos. Una vez realizada la calibración se pone a prueba el modelo en los datos del grupo de cancelación excluido. Se repite el proceso de manera sucesiva dejando cada vez un grupo de cancelación fuera del proceso de cálculo. Si el número de grupos de cancelación es igual al número de objetos en el conjunto de calibración, cada vez quedará un objeto fuera del cálculo del modelo y el proceso se denomina validación cruzada total. Cuando se utiliza validación cruzada para validar un modelo se puede definir la raíz cuadrada de la media del error al cuadrado (RMSECV) como:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^c (y_i - \hat{y}_{cv,i})^2}{n_c}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

7. *Implementación del modelo al análisis de muestras desconocidas*: Es la última etapa donde el modelo se instala como herramienta de análisis de rutina y se realizan chequeos periódicos para evaluar su desempeño.

1.3.3.1. Análisis Cualitativo: Análisis por Componentes Principales (PCA).³⁹

El PCA es el primer paso cuando se emplean métodos multivariados de análisis de datos. Ésta es una técnica para reducir la cantidad de datos cuando está presente la correlación. Para esto se parte de una matriz de datos x , donde cada fila es una muestra, y cada columna una variable, que puede ser la absorbancia o la longitud de onda. La dimensionalidad de ésta matriz, si se han registrado m muestras y k variables, será $m \times k$. La idea que se encuentra detrás del PCA es encontrar componentes principales Z_1, Z_2, \dots, Z_n que sean combinaciones lineales de las variables originales X_1, X_2, \dots, X_n , que describen cada muestra, es decir,

$$\begin{aligned} Z_1 &= a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n \\ Z_2 &= a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n \end{aligned}$$

Los coeficientes $a_{11}, a_{12}, \dots, a_{1n}$, se eligen de manera que las nuevas variables, a diferencia de las variables originales, no se encuentren correlacionadas unas con otras. La generación de un nuevo conjunto de variables de esta forma puede parecer un ejercicio con poco sentido puesto que se obtienen n nuevas variables en lugar de las n originales, y en consecuencia no hay ninguna reducción en el conjunto de datos. Sin embargo, las componentes principales también se eligen de manera que la primera componente principal (PC1), Z_1 , recoge la mayor parte de la variación que hay en el conjunto de datos, la segunda (PC2), Z_2 , recoge la siguiente mayor parte de la variación y así sucesivamente. De este modo, unas pocas variables explicarán un porcentaje suficientemente alto como para prescindir de las variables originales y trabajar a partir de este momento con las variables nuevas. Así, se podría reducir considerablemente la dimensión del análisis posterior.

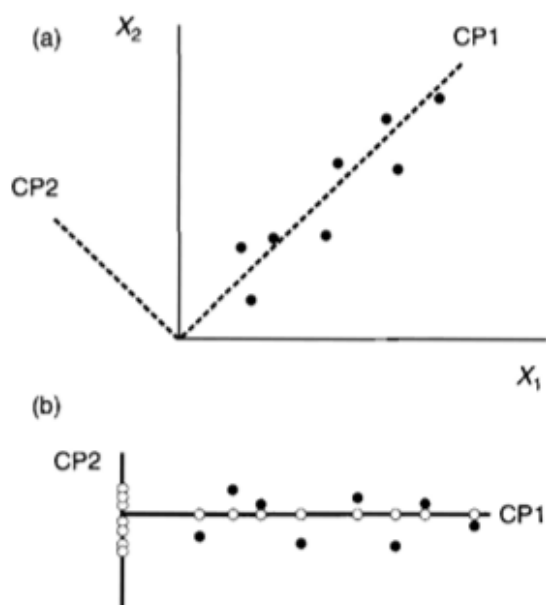
En la **figura 6 (a)** los trazos suspensivos representan las componentes principales, se observa que estas componentes forman ángulos rectos con las otras componentes, propiedad conocida como *ortogonalidad*. El diagrama **(b)** muestra los puntos referidos a estos dos nuevos ejes y también la proyección de los puntos sobre PC1 y PC2. Observándose que Z_1 recoge la mayor parte de la variación y así sería posible reducir la cantidad de datos a manejar trabajando con Z_1 en una dimensión en lugar de trabajar en dos dimensiones con X_1 y X_2 . Este diagrama **(b)** muestra que el PCA es equivalente a la rotación de los ejes originales, de tal manera que PC1 se encuentra en la dirección de la máxima variación, pero manteniendo el ángulo entre los ejes.

Para poder definir los componentes principales se utiliza la gráfica de pesos (loadings) y la gráfica de puntuaciones (scores). La gráfica de pesos contiene los coeficientes de las transformaciones lineales de las variables originales que posteriormente darán lugar a ellos mismos y geoméricamente son los cosenos de los ángulos que forman con los

antiguos ejes, mientras que el gráfico de puntuaciones (scores) revela las coordenadas de las muestras en estos nuevos ejes. La interpretación de los resultados obtenidos con el PCA para una clasificación es subjetiva y se da a partir de la representación de los *scores*, ya que si existe una relación entre las muestras, en el gráfico de los *score*, los puntos aparecerán agrupados; mientras que si las muestras no se asemejan entre sí, los puntos aparecerán dispersos entre sí.

Una decisión que se ha de tomar antes de llevar a cabo un PCA es si se emplean los datos originales o si primero se estandariza cada variable a media cero y varianza unidad. Si no se estandarizan las variables y una variable tiene una varianza mucho más grande, entonces esta variable controlará la primera componente principal, por lo tanto la estandarización hace que todas las variables tengan el mismo peso. Para datos estandarizados cada una de las variables originales tiene una desviación estándar, y por tanto una varianza, de 1. Por lo cual la varianza total del conjunto de datos y la suma de las componentes principales son iguales al número de variables.

Figura 6. (a) Diagrama que ilustra las dos componentes principales, PC1 y PC2, para las dos variables, X_1 y X_2 . **(b)** Puntos referidos a los ejes de las componentes principales ● indica puntos de datos, ◦ su proyección sobre los ejes.



Fuente MILLER N. J. y MILLER J. C., Estadística y Quimiometría para Química analítica. 2002.

1.3.3.2. Análisis Cuantitativo: Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLSR).

Este método pretende que los primeros componentes contengan la mayor información para la predicción de la matriz y . Para ello durante la etapa de calibración, el PLS utiliza información contenida en la matriz de datos espectroscópicos (matriz x) como la información contenida en la matriz de la propiedad a determinar (matriz y), para encontrar un conjunto de variables auxiliares llamadas variables latentes, VL, o factores en x que mejor predicen las variables latentes en y .⁴⁰ De esta forma, se eligen combinaciones lineales de las variables predictoras que estén altamente correlacionadas con las variables de respuesta y también expliquen la variación en las variables predictivas. Una vez centradas o autoescaladas las matrices X y Y escaladas, cada una de las matrices se descompone en una suma de A factores, calculado simultáneamente:⁴¹

$$X = TP^t + E = \sum_{a=1}^A t_a p_a^t + E \quad (\text{Ecuación 9})$$

$$Y = UQ^t + F = \sum_{a=1}^A u_a q_a^t + F \quad (\text{Ecuación 10})$$

La ecuación 9 es la descomposición de la matriz de datos espectroscópicos X , siendo T la matriz de *scores*, P la matriz de *loadings* y E la matriz de residuales. Para la ecuación 10 que representa la descomposición de la matriz de la propiedad a determinar Y , ocurre lo mismo U es la matriz de *scores*, Q la matriz de *loadings* y F la matriz 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 X y Y de forma que para cada componente a se cumpla:

$$U_a = b_a t_a \quad (\text{Ecuación 11})$$

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

$$b_a = \frac{u_a^T t_a}{t_a^T t_a} \quad (\text{Ecuación 12})$$

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 X y Y respectivamente. De tal manera, la matriz Y puede ser calculada por medio de la ecuación 13.

$$Y = TBQ^T + F \quad (\text{Ecuación 13})$$

2. ANTECEDENTES

A nivel industrial existe una gran inclinación en el desarrollo de metodologías analíticas que aporten información de alta calidad, en corto tiempo y que permitan ser aplicadas como herramientas en el control y optimización de los procesos industriales. Estas nuevas metodologías instrumentales proporcionan herramientas de predicción de parámetros fisicoquímicos y estructurales, permiten la identificación de productos y cuantificación de compuestos específicos.

2.1. Fluorescencia y análisis multivariable en muestras de petróleo.

Un gran número de publicaciones referentes a estos intereses de la industria petroquímica se han venido evidenciando, tales como, los estudios realizados por Ryder⁴² y colaboradores en el 2002, donde estudiaron la emisión y el tiempo de vida de la espectroscopia de fluorescencia usando 380 nm de excitación en estado estacionario, obteniendo éxito en la determinación de la gravedad API y la concentración aromática de crudos de petróleo. Ellos analizaron doce crudos del Mar del Norte con gravedades entre el 20 y 50 grados API. La gran correlación entre la gravedad API y la relación de intensidades de fluorescencia registradas a 650 nm y 450 nm dio un modelo de regresión de mínimos cuadrados parciales fiable para la predicción de los parámetros de interés. Los efectos se deben a la interacción entre la transferencia de energía y los procesos de extinción, que se rigen por la composición del aceite. El modelo de regresión PLS utiliza esta relación con una precisión del 64% para la concentración aromática. Esto proporciona una rápida, cuantitativa y no destructiva metodología de caracterización del aceite.

Estas metodologías de análisis químico empleadas para la identificación y caracterización de hidrocarburos se han aplicado a investigaciones medioambientales. Wang y Fingas⁴³ en el 2003 las emplearon para el análisis cualitativo y cuantitativo de derrames de petróleo. Posteriormente en el 2006 Riveros y colaboradores⁴⁴ realizaron la determinación de asfaltenos y el contenido de resina de crudos medios y pesados venezolanos mediante espectroscopia de fluorescencia y regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR). Los resultados confirmaron que la espectroscopia de fluorescencia con PLSR es un método muy prometedor para predecir el contenido de asfaltenos y resinas del petróleo crudo de una manera rápida y confiable, al establecer la relación entre los espectros de fluorescencia no selectivos y el contenido de hidrocarburos. Los resultados de predicción son comparables a los obtenidos por métodos engorrosos tales como el tradicional procedimiento de fraccionamiento SARA.

En ese mismo año Abbas⁴⁵ y colaboradores aplicaron métodos quimiométricos a espectros de fluorescencia ultravioleta sincrónica de aceites de petróleo. La espectroscopia de fluorescencia ofrece la posibilidad de realizar un análisis cualitativo y

cuantitativo de los crudos de exploración y producción. Este estudio realizado por Abbas describe un nuevo enfoque para la identificación y discriminación de los aceites realizando un tratamiento quimiométrico de espectros de fluorescencia ultravioleta sincrónica (SUVF) que suelen ser estudiados por el método de los índices. La evaluación de la composición de los aceites se realiza con el algoritmo de resolución de curvas multivariantes por mínimos cuadrados alternados (MCR-ALS) extrayendo espectros de familias que representan estructuras aromáticas. La calibración PLS, construida con las intensidades de espectros y el origen de los aceites permite identificar los aceites elegidos para la predicción. Los resultados muestran que la exploración matemática de la región espectral, clasifica y predice rápidamente algunas propiedades de aceites según su geoquímica.

La importante implementación de los métodos multivariantes lleva a la obtención de modelos de calibración fiables para la determinación cuantitativa de la fracción de queroseno presente en la gasolina según los estudios realizados por Divya y Mishra⁴⁶ en el 2008, estos autores emplearon datos espectroscópicos de la matriz de excitación – emisión de fluorescencia (EEMF) de productos de petróleo crudo en conjunto con métodos multivariantes, proporcionándole sensibilidad adicional, eficiencia de tiempo y la ventaja en el análisis de mezclas de queroseno – gasolina. En el 2009 Steffens⁴⁷ y colaboradores realizaron un estudio en muestras de petróleo crudo a diferentes diluciones en Nujol, un aceite mineral transparente. Ellos mediante la medición de la fluorescencia de petróleo tras la excitación a longitudes de onda, obtuvieron rápidamente la distribución de la concentración de petróleo crudo. Cuando la concentración de aceite aumenta se produce un desplazamiento en la longitud de onda, es decir, los espectros de emisión son diferentes a causa de que la concentración de aceite es superior. Se emplea este fundamento para determinar la concentración de aceite en la contaminación ambiental, ayudando en las interpretaciones de la investigación LIDAR, técnica que es capaz de detectar derrames de petróleo e incluso potenciales áreas de explotación petrolera. Partiendo del fundamento de que la fluorescencia del petróleo crudo es debida en gran parte a la fracción de hidrocarburo aromático, y esta emisión de fluorescencia está fuertemente influenciada por la composición química y las características físicas (viscosidad y densidad óptica) del petróleo crudo y conociendo la forma de emisión observada en el laboratorio es posible identificar la cantidad de crudo que se presenta en un área determinada.

En la continua implementación de métodos quimiométricos, se desarrollaron en el 2011 a cargo de Flórez⁴⁸ modelos predictivos de la composición elemental de fondos de vacío de crudos colombianos empleando la espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario y así caracterizar fondos de vacío y fracción 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). Demostrándose una

vez más la disminución en los tiempos de respuesta e instrumentación relativamente sencilla y los costos de análisis al aplicar esta metodología alterna.

Otras investigaciones realizadas con fluorescencia en conjunto con métodos multivariados fueron desarrolladas por autores como Owens y Ryder⁴⁹ en el 2011. Ellos estudiaron el efecto de la temperatura en la fluorescencia del crudo y observaron que la disminución de la temperatura hasta el punto de congelación ocasiona un rápido aumento en la intensidad de fluorescencia y el tiempo de vida de los crudos. Se observó que el enfriamiento del crudo aumento significativamente la intensidad de fluorescencia (hasta un 20-25%), acompañado de un aumento dramático en los tiempos de vida media de fluorescencia. El modelado de la dependencia de la temperatura con las propiedades de emisión proporciona una mejor comprensión de la interacción entre la estática y dinámica de la transferencia de energía en estos fluidos complejos de petróleo. Igualmente Zhu⁵⁰ y colaboradores, estudiaron el efecto de la temperatura, donde concluyeron 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%.

El uso de modelos basados en una medición de fluorescencia muestra de nuevo ser una buena alternativa al análisis químico tedioso empleado tradicionalmente y de gran ahorro en tiempo para las refinerías, ofreciendo métodos para la caracterización y clasificación de los crudos. La predicción de la propiedad API y la composición de crudos y sus fracciones SARA empleando espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario y resolución temporal planteado en el 2011 por Pantoja⁵¹ y colaboradores es una muestra de ello. En el 2012 Rodríguez⁵² predijo la propiedad fisicoquímica de la gravedad específica de asfaltenos colombianos utilizando espectroscopia de fluorescencia y métodos multivariados. Los resultados de estas investigaciones demostraron que la espectroscopia de fluorescencia en combinación con PLSR fue adecuada para obtener información útil sobre la estructura química de los asfaltenos, puesto que las reproducibilidades en los métodos de predicción fueron equivalentes a los métodos estándares de referencia.

Y en la misma línea de investigación en el 2013, Prakash y Mishra⁵³ desarrollaron un nuevo método basado en la luz blanca de excitación de fluorescencia (WLEF) para la estimación de la composición de mezclas de combustible de petróleo y biocombustibles. Esta técnica permitió cuantificar varias mezclas de combustibles, tales como, diesel – biodiesel, biodiesel – etanol y gasolina – etanol. Estas mezclas de combustibles multifluoróforos muestran una gran variación en su absorción electrónica y características fluorescentes. La combinación de WLEF con el modelamiento multivariable proporciona un método rápido, sumado a esto la técnica tiene un bajo costo, es fácil de usar y el método es sencillamente estandarizable para la cuantificación de la composición de combustibles.

En ese mismo año 2013 Henriques⁵⁴ y colaboradores, realizaron la caracterización de petróleo en tiempo real para procesos de refinamiento empleando espectroscopia de fluorescencia de rayos X y métodos quimiométricos a través de la curva de punto de ebullición y la gravedad API. Los parámetros de calidad típicamente determinados para caracterizar los crudos son el punto de ebullición, la curva de destilación y la gravedad API, los cuales requieren mucho tiempo para su análisis bajo métodos estándar tradicionales. Se desarrollaron un total de 11 modelos para destilados de diferentes temperaturas de corte para determinar la curva de punto de ebullición y se realizó un modelo para la determinación de la gravedad API mediante el uso del modelo de regresión del vector de apoyo y regresión de mínimos cuadrados.

La determinación simultánea de parámetros de calidad de biodiesel / diesel combinada con el análisis de fluorescencia sincrónica y análisis multivariable se realizó por Insausti⁵⁵ y colaboradores en el 2013, al desarrollar un método de análisis rápido, simple y económico. Los cuatro parámetros de calidad (porcentaje de biodiesel, éteres metílicos, número de cetano, calor de combustión Gross y color) en mezclas de biodiesel/ diésel lo realizaron a través de un simple espectro sincrónico de fluorescencia de las muestras. El modelo se realizó mediante la selección de variables por el algoritmo de proyecciones sucesivas (SPA) para obtener la regresión lineal múltiple (MLR) basado en los modelos de un pequeño subconjunto de longitudes de onda. Estos resultados de SPA-MLR se compararon con el modelo de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS) del espectro completo. Los mejores valores encontrados para el error cuadrático de predicción utilizando validación externa fueron 0,37% (w / w) para el biodiesel en el diésel, para el número de cetano es de 0,5; 0,013 MJ / kg para el calor de la combustión y de 0,1 para el color.

2.2. Análisis multivariable en muestras de petróleo.

La implementación de análisis multivariable a otras técnicas instrumentales tal como se observa en el estudio realizado por Meléndez⁵⁶ donde se predijo el análisis SARA de los crudos colombianos empleando espectroscopia ATR-FTIR y métodos quimiométrico, se obtuvo como resultado una buena predicción del análisis SARA de aceites crudos, ya que los coeficientes de correlación entre los valores de referencia y los predichos por los modelos fueron superiores a 0,95. Demostrando que las espectroscopia IR junto con las técnicas quimiométricas proporcionan una alternativa de predicción cuantitativa del % en peso del grupo SARA con una mínima manipulación en un corto tiempo haciendo de esto una alternativa rápida, económica y no contaminante.

Abbas⁵⁷ y colaboradores empleando la misma técnica de ATR-FTIR predijeron la calidad del crudo mediante regresión PLS en los datos espectroscópicos, al estimar la gravedad API y la relación alifáticas/aromáticas. Esta investigación empleó la quimiometría en conjunto con la información obtenida en los datos espectroscópicos como infrarrojo de

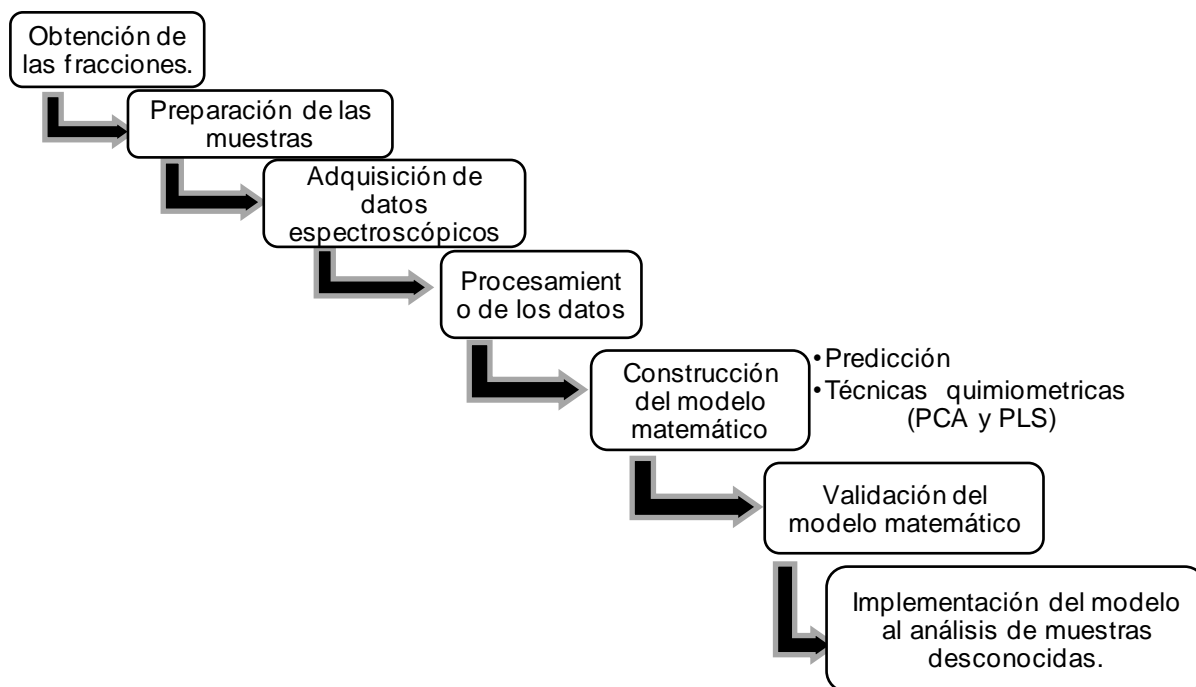
transformada de Fourier-reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y Fluorescencia ultravioleta sincrónica (SUUVF). Esta combinación de espectroscopia con análisis multivariable (PLS) permite estimar propiedades de forma rápida.

La aplicación de la espectroscopia fotoacústica infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-PAS) con el PCA y PLS, permitió la clasificación y análisis de fondos de vacío para la obtención de modelos útiles como una alternativa a las Normas ASTM. Leguizamo⁵⁸ realizó la predicción del análisis elemental por espectroscopia fotoacústica en la región de IR medio y métodos quimiométricos en las fracciones de los fondos de vacío. La espectroscopia fotoacústica en la región IR presenta ciertas ventajas las cuales son la no realización del pretratamiento de la muestra e incrementar la reproducibilidad en menor tiempo, ahorrar el uso de reactivos, trabajar con muestras sólidas y opacas.

3. METODOLOGIA

Por medio de este estudio se determinaron las condiciones experimentales bajo las cuales se obtienen los mejores resultados en el análisis elemental de fracciones del proceso de *delayed coking* suministradas por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP) por medio de la técnica de fluorescencia en estado estacionario. El Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander, ha desarrollado en las últimas décadas modelos matemáticos que permiten determinar parámetros fisicoquímicos y estructurales de crudos colombianos y sus fracciones.

Figura 7. Esquema del desarrollo de la metodología.



3.1. Selección de muestras.

El conjunto de muestras empleadas en el estudio está compuesto por dieciséis fracciones obtenidas en la planta piloto de *delayed coking* del ICP provenientes de fondos de vacío de cuatro crudos diferentes. Las fracciones y la caracterización estándar de cada una de ellas, fue proporcionada por el Instituto Colombiano del Petróleo.

3.2. Caracterización de las muestras.

Las fracciones se sometieron a metodologías estándar, utilizadas por el Instituto Colombiano de Petróleo para determinar las propiedades medibles, tales como, el contenido de azufre horiba (ASTM D 4294), nitrógeno básico en hidrocarburos (Norma Técnica UOP 269), residuo carbón micro y el metal pesado níquel (Análisis cuantitativo de hidrocarburos ICP-OES).

Tabla 3. Composición análisis elemental de las fracciones de calibración mediante metodologías estándar.

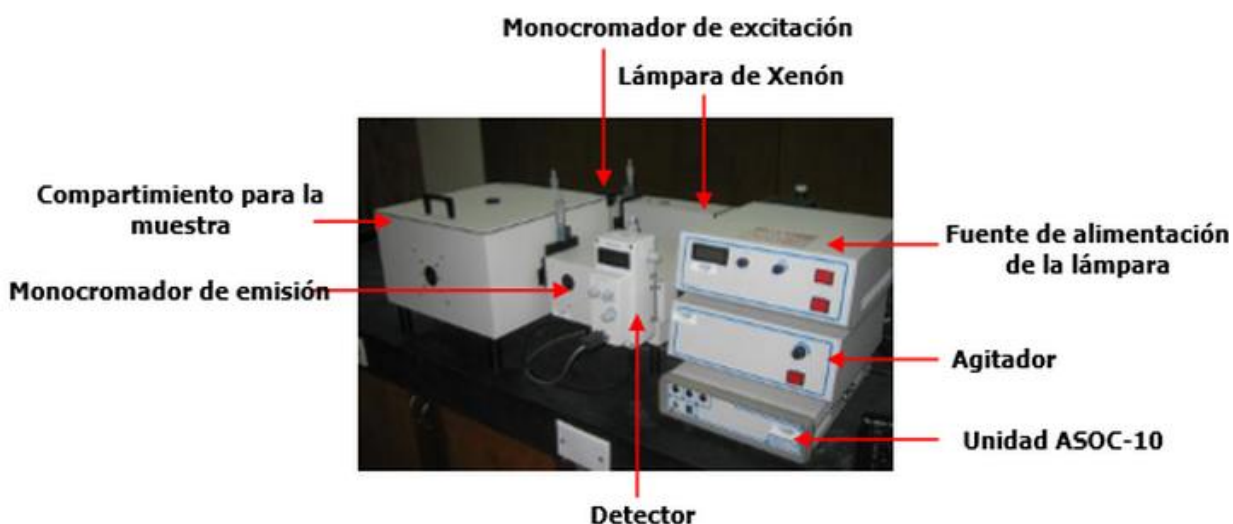
Muestras	Azufre (%Peso)	Nitrógeno (%Peso)	Residuo Carbón micro (%Peso)	Níquel (mg/Kg)
A869	0,945	0,0657	1,18	0,087
A871	0,929	0,0712	1,03	0,132
B278	2,22	0,105	1,59	0,72
B280	2,22	0,11	1,93	0,696
C177	1,07	0,0942	0,37	0,03
C179	1,08	0,0999	0,69	0,323
C180	1,04	0,0958	0,58	0,311
C734	1,47	0,1544	1,24	0,766
D829	2,62	0,1349	3,33	1,595
D939	2,62	0,1139	1,42	0,455
D048	2,36	0,1204	1,51	0,757
D176	2,34	0,1322	2,35	1,411
E650	1,49	0,1521	1,06	0,451
E651	1,61	0,1562	1,31	0,75
E652	1,46	0,1616	2,03	1,156
E653	1,56	0,1501	1,08	0,408
Promedio	1,689	0,119	1,418	0,628
Máx.	2,62	0,1616	3,33	1,595
Mín.	0,929	0,0657	0,37	0,03

3.3. Equipo de fluorescencia.

El equipo empleado es un espectrofluorómetro Photon Technology International (PTI) de la serie QuantaMaster™ 40, sistema versátil para medidas de fluorescencia de estado estacionario. Su fundamento se basa en mediciones de la intensidad de estado estacionario, tales como escaneos de longitud de onda, experimentos basados en el tiempo y escaneos sincrónicos. Cuenta con la más alta sensibilidad, permitiendo que las trazas más minúsculas de material fluorescente sean detectadas e identificadas en las mezclas analíticas, obteniéndose la precisión de las mediciones a bajas concentraciones.

Se encuentra equipado con una lámpara de xenón, con un rango de trabajo de 185 ~ 870 nm (medida efectiva en el rango de 190 ~ 850 nm); detector Photomultiplier 814, que opera en el modo de 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 rata de adquisición de Datos es de 50.000 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.^{59, 60.}

Figura 8. Descripción externa del espectrofluorómetro de estado estacionario QuantaMaster™ 40



Fuente: Laboratorio de Instrumentación Química. Instructivo: Espectrofotómetro de fluorescencia. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander.

3.3.1. Selección de parámetros de operación de fluorescencia.

La selección de parámetros para la adquisición de espectros en el modo de emisión se determinó luego de comparar los parámetros descritos en la revisión bibliográfica y efectuando pruebas preliminares. Se determinó realizar la toma del espectro de fluorescencia en el rango de longitudes de onda de 320 a 590 nm. Al no tener establecida la longitud de onda de excitación y debido a la naturaleza de la fluorescencia, la longitud de onda de excitación se fija a una longitud de onda menor que el rango de longitud de onda de emisión; por cual se excitó la muestra cada 10 nm en el rango de longitudes de onda de 300 a 350 nm.

La longitud de onda de excitación más adecuada fue la de 310 nm, permitiendo obtener la mayor intensidad del pico más intenso del espectro con respecto a las demás mediciones. Se ajustó el ancho de rendija a 2 nm para la excitación y a 1 nm para la emisión, al igual que la longitud del paso a 1 nm y el tiempo de integración a 2 segundos.

3.3.2. Desempeño del espectrofotómetro.

Para verificar el desempeño del espectrofotómetro, se realizó una prueba; repetibilidad en la medida de intensidad en el espectro de la fracción C177. La prueba de repetibilidad se realizó a partir del cálculo de la desviación estándar de las intensidades medidas a 366 nm de cinco adquisiciones. El porcentaje de desviación encontrado para la intensidad del pico de máxima intensidad en el espectro fue inferior al 0,77 %, de esta manera se asegura la repetibilidad de las mediciones en el equipo.

Tabla 4. Desviación estándar de la banda más intensa a 366 nm.

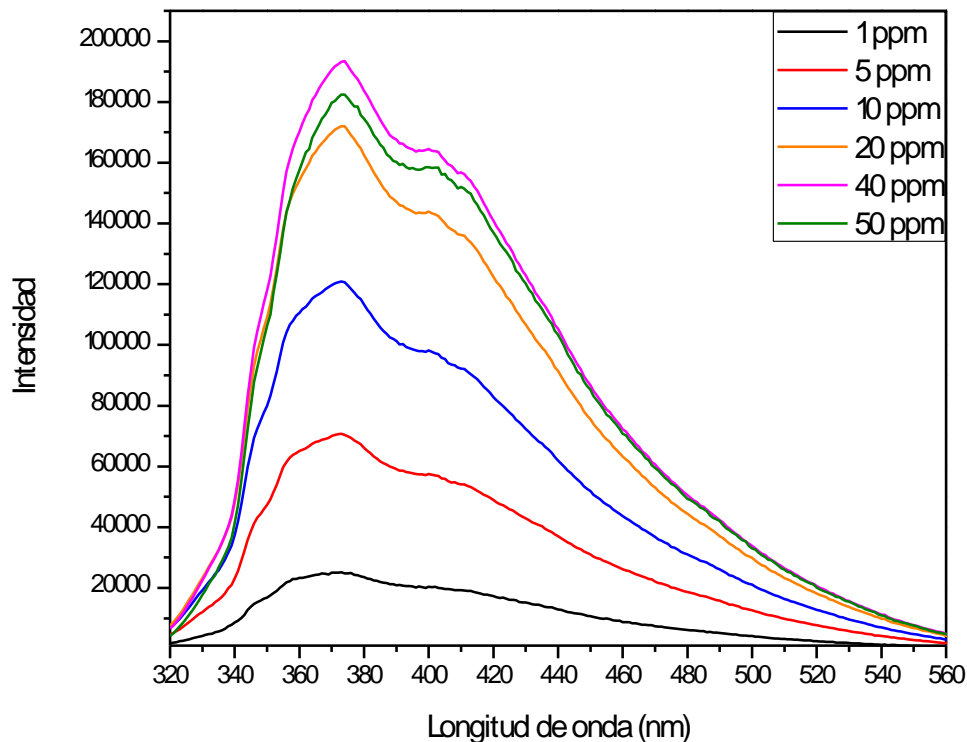
N° de espectro	Intensidad
1	413329,445
2	413431,124
3	413251,575
4	413227,115
5	419639,424
Promedio	414887,3095
Desviación estándar	0,007639139
% Desviación	0,764 %
% Desviación permitida	1%

3.4. Preparación de las muestras.

La determinación de la concentración para la obtención de espectros de fluorescencia se determinó tomando como referencia la fracción C734 del fondo de vacío con menor densidad del grupo de muestras a analizar. Esta fracción se disolvió en un volumen determinado de cloroformo, se prepararon disoluciones de 1, 5, 10, 20, 40 y 50 ppm. Este disolvente es ampliamente empleado debido a que no afecta el comportamiento de la señal de fluorescencia y permite la fácil manipulación de las muestras.

El incremento en el número de cromóforos en función de la concentración se hace evidente en el aumento de intensidad para las concentraciones observadas hasta 40 ppm, concentración en la cual la transferencia de energía empieza a ser significativa debido a los procesos de colisión entre las especies. A partir de dicha concentración, se presenta una disminución de la señal de fluorescencia debida a los cambios en la solución relacionados con los procesos de agregación de asfaltenos conduciendo a una relajación no radiativa.⁴⁴ Debido a esto se seleccionó la concentración de 20 ppm como la adecuada para prevenir la pérdida de precisión. **Figura 9.**

Figura 9. Espectros de emisión de fluorescencia de la fracción C734 en función de la concentración.



3.5. Análisis de espectros de fluorescencia.

Los datos espectroscópicos se analizaron utilizando las herramientas del software The Unscrambler versión X 10.3, suministrado por el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) de la UIS. Para verificar la calidad de la información espectral obtenida se realizó inicialmente una inspección visual de los espectros de fluorescencia para las dieciséis fracciones de obtenidas de la planta piloto de *delayed coking* **Figura 10** y **Figura 11** con el fin de detectar agrupaciones o los posibles errores instrumentales y humanos durante la adquisición de espectros. Las agrupaciones observadas por la forma e intensidades de los espectros obtenidos pueden tener como origen compuestos comunes con características de emisión de fluorescencia o por las concordancias de las condiciones del proceso de coquización. Las fracciones fueron analizadas a una concentración de 20 ppm, excitadas a 310 nm y observadas en el rango de longitudes de onda de 320 a 590 nm.

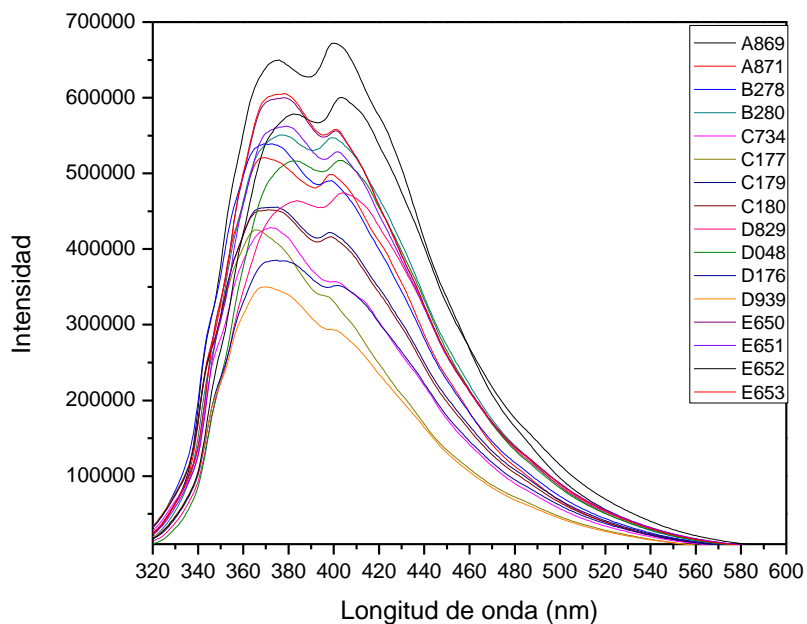
La desviación estándar relativa (RSD) es un ejemplo de error relativo, se emplea para comparar el grado de dispersión de un conjunto de resultados alrededor del valor medio, por lo tanto a mayor valor de desviación estándar relativa mayor dispersión y menor representatividad de la media. En la **Tabla 5** se presentan los valores obtenidos de RSD obtenidos al realizar los pretratamientos de los espectros.

Tabla 5. Desviaciones estándar relativas obtenidas para los diferentes pretratamientos realizados a los datos espectrales de las fracciones.

Longitud de onda	375 nm	400 nm	425 nm
Datos Originales	0,17315697	0,221488651	0,248636913
Normalización por Area (NA)	0,051713345	0,034858426	0,079298509
Normalización por vector Unitario	0,04438865	0,036784449	0,084900207
Normalización por Medias (NM)	0,051713367	0,034858466	0,079298503
Normalización Máxima	0,020648397	0,068976895	0,116531108
(NA) + Corrección de línea base offset	0,05285708	0,035312755	0,079648645
(NA) + Corrección de línea base lineal	0,043873116	0,049605455	0,098548186
(NM)+ Corrección de línea base offset	0,052857043	0,035312722	0,079648647
(NM) + Corrección de línea base lineal	0,043873186	0,049605424	0,098548253

Según los valores de RSD en la **Tabla 5** se puede deducir que los pretratamientos que hacen mejor la corrección de los espectros es el uso de la normalización por área seguida de la corrección de línea base lineal, ya que esta combinación generó los menores valores de RSD para las bandas evaluadas.

Figura 10. Espectros de fluorescencia de las fracciones del proceso de *delayed coking* sin tratamiento.



3.6. Análisis de componentes principales (PCA).

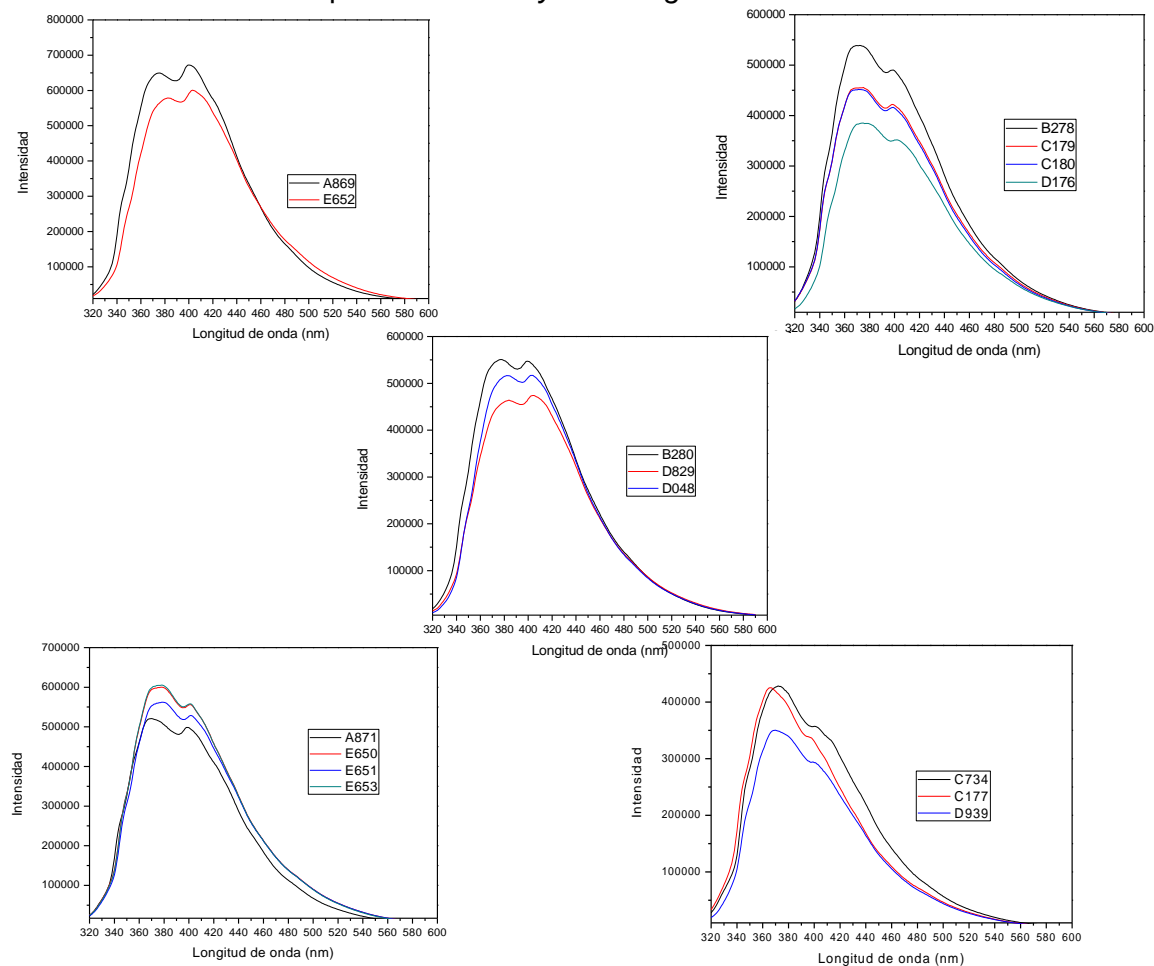
Al conjunto total de intensidades espectrales se le realizó PCA para encontrar las posibles agrupaciones naturales de las muestras en función de los componentes encontrados (gráfico de scores) y las variables influyentes en los espectros de fluorescencia (gráfico de

scores y loadings). También el PCA permitió descartar la presencia de muestras atípicas, errores instrumentales o humanos en la etapa de caracterización química y toma de espectros, corroborando la calidad de éstas medidas para ser empleadas en las etapas posteriores en el estudio.

3.7. Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR).

Mediante la regresión PLS y el programa de análisis multivariable THE UNSCRAMBLER® versión 10.3 se evaluó el potencial de la espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario para predecir el contenido de nitrógeno, azufre residuo de carbón micro y níquel. El desarrollo de los modelos de predicción comprendió dos grandes etapas: calibración y validación. De acuerdo al número de muestras disponibles (dieciséis), se utilizó el conjunto total de muestras para construir los modelos de calibración. La validación cruzada permite medir la habilidad predictiva de los modelos desarrollados, calculando la propiedad modelada para las muestras de calibración.

Figura 11. Agrupaciones de los espectros de emisión de fluorescencia de las fracciones del proceso de *delayed coking* sin tratamiento.



4. RESULTADOS.

4.1. Análisis por componentes principales (PCA).

En primer lugar se realizó una descomposición en componentes principales al conjunto total de espectros corregidos por el pretratamiento seleccionado anteriormente, permitiendo identificar claramente las muestras que están correlacionadas entre si y aquellas que se alejan del grupo de muestras. La matriz de datos está compuesta por 271 variables (columnas) y 16 muestras (filas). El barrido espectral se realizó en el rango de 320 a 590 nm, las cuales corresponde a las variables que componen la matriz. Los valores de varianza explicada están consignados en la **Tabla 6**.

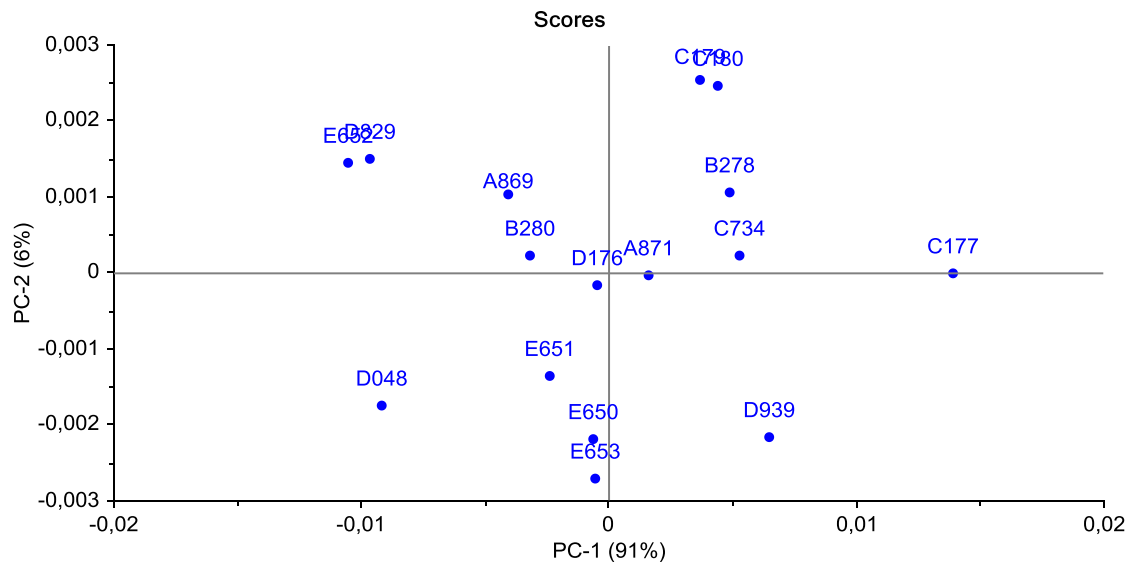
Tabla 6. Varianza explicada por los componentes principales de los datos espectroscópicos.

Componente Principal	Varianza explicada (%)	Varianza explicada acumulada (%)
PC 1	90,76	90,76
PC 2	5,72	96,48
PC 3	2,87	99,35
PC 4	0,40	99,75
PC 5	0,12	99,88
PC 6	0,08	99,95
PC 7	0,02	99,97
PC 8	0,01	99,98
PC 9	0,006	99,98
PC 10	0,004	99,99

Observando el porcentaje de varianza de los datos espectrales que explica los primeros diez componentes principales se determinó que tres es el número máximo de componentes a utilizar en los modelos de predicción ya que a partir del cuarto componente el aumento de la varianza explicada acumulada es menor a 0,40 %. Definiendo así los datos en los que los modelos de predicción se fundamentaron (número de componentes).

La representación de los dos primeros componentes principales PC1 y PC2 se observa en la gráfica de puntuaciones o scores **Figura 12**, la cual acumula un 96,48 % de la varianza total de las intensidades espectrales, con un 90,76 % y un 5,72 % de varianza respectivamente. De igual forma este permite establecer las relaciones entre las muestras según su cercanía en el plano PC1-PC2, ya que cuanto más cerca están las muestras al eje de coordenadas del gráfico, más similares son con respecto a los dos componentes en observación.

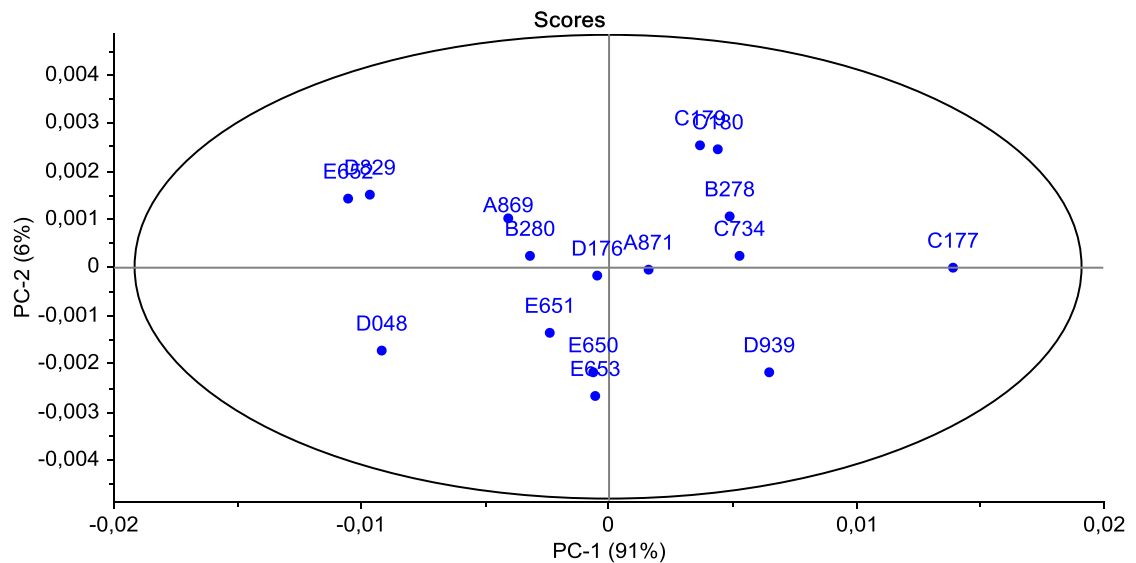
Figura 12. Gráfico de puntuaciones para las 16 muestras: descomposición por componentes principales de la información espectral en el PC2 vs PC1.



Como los componentes principales dan información acerca de las semejanzas o diferencias químicas de las muestras, no se encontraron agrupaciones naturales de las muestras analizadas partiendo de la información disponible de las muestras tales como su composición elemental.

La identificación de las muestras atípicas del conjunto de calibración se realizó mediante la aplicación del método de control T^2 Hotelling a los score de la descomposición PCA, que permite establecer el límite de confianza para identificar las muestras que presentan diferencias extremas en los datos espectroscópicos con respecto a las demás por efecto de propiedades fisicoquímicas diferentes, tal como la composición elemental y por ende son posibles muestras atípicas (outlier) que pueden desviar los modelos de predicción PLS a desarrollar. Al observar el gráfico de puntuaciones bajo el análisis T^2 Hotelling **Figura 13**, no se encontró ninguna muestra atípica dentro del conjunto, verificando que las muestras se pueden emplear con fiabilidad para el desarrollo del modelo PLS. La muestra C177 aunque quedó alejada de las demás, ésta presenta similitud con algunas muestras en la composición de S y N.

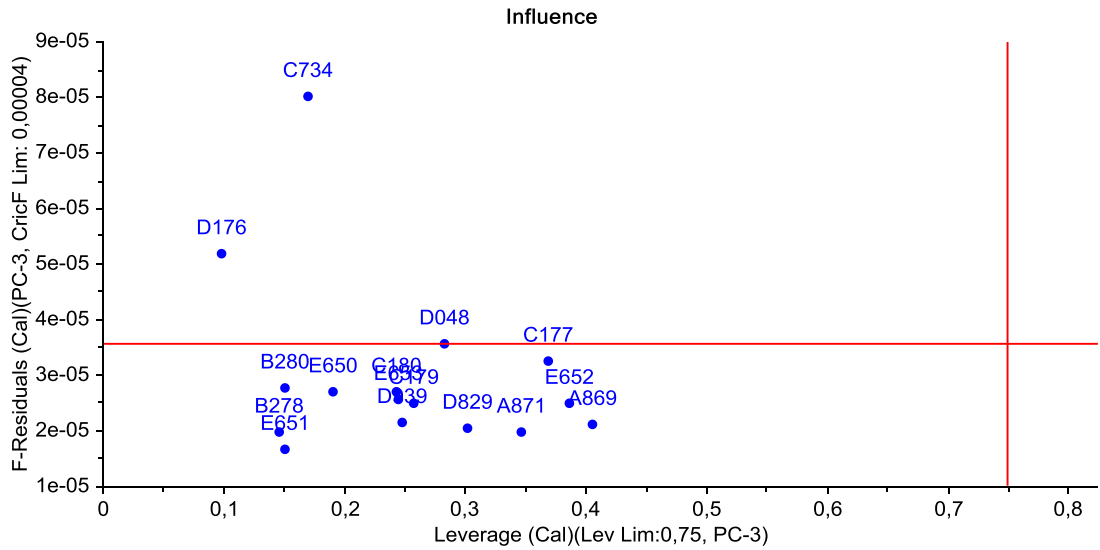
Figura 13. Gráfico de puntuaciones bajo análisis de T^2 Hotelling.



Una clasificación más detallada de los valores atípicos (outliers), influyentes y peligrosos de las muestras analizadas se muestra en el gráfico de influencia **Figura 14**. Las muestras con gran influencia, son muestras que pueden ser bien descritas por los modelos de calibración que se desarrollen y se encuentran desplazadas hacia la derecha del gráfico de influencia, pero atraen el modelo para que las modele mejor. Las muestras con una alta varianza residual, es decir, desplazada a la parte superior de la gráfica, son posibles valores atípicos, ya que puede que algunas de sus variables no estén bien descritas por el modelo para esta muestra, tal como se evidencia para las muestras C734 y D176.

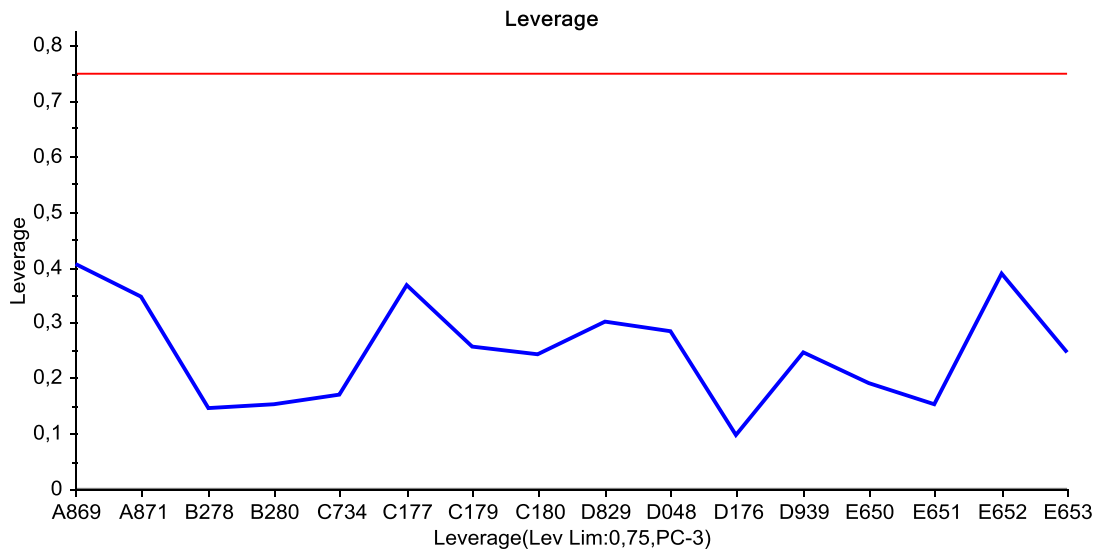
Por ende las muestras atípicas perjudiciales se ubican en la esquina superior derecha de la gráfica, ya que tienen una gran influencia y una alta varianza residual. Estas muestras no serán definidas por el modelo que describe correctamente la mayoría de las muestras, y distorsiona el modelo con el fin de estar bien definidas, lo que significa que el modelo con estas variables atípicas se centra en la diferencia entre esa muestra particular y las otras, en vez de describir las características más generales comunes a todas las muestras. En este caso particular, no vemos ningún valor atípico, pero si hay presencia de muestras con alta varianza residual.

Figura 14. Gráfico de Influencia para PC3 para las 16 muestras.



En la gráfica de leverage **Figura 15**, se evidencia aún más, que no se presentan muestras con carácter negativo, presentando valores relativamente similares de influencia; teniendo en cuenta que las muestras con alto leverage perjudican los futuros modelos y ninguna muestra se acerca ni sobrepasa el límite de influencia.

Figura 15. Gráfica de leverage para PC3 para el modelo PCA



En la gráfica de pesos (loadings) de la **Figura 16** y **17**, para los mismos dos componentes PC1-PC2 porque representan las mayores variaciones en los datos X, se emplearon para determinar las longitudes de onda de mayor importancia. Las longitudes de onda de mayor importancia se encontraron en el rango de 320 – 566 nm en los espectros de fluorescencia ayudando a determinar qué variables son responsables de las diferencias entre las muestras. Las variables x a la derecha del gráfico de pesos por lo general tienen un gran valor para las muestras a la derecha en el diagrama de puntuaciones, y un pequeño valor de las muestras a la izquierda en el diagrama de puntuaciones.

Figura 16. Grafica de pesos de PC1 y PC2 obtenido con PCA

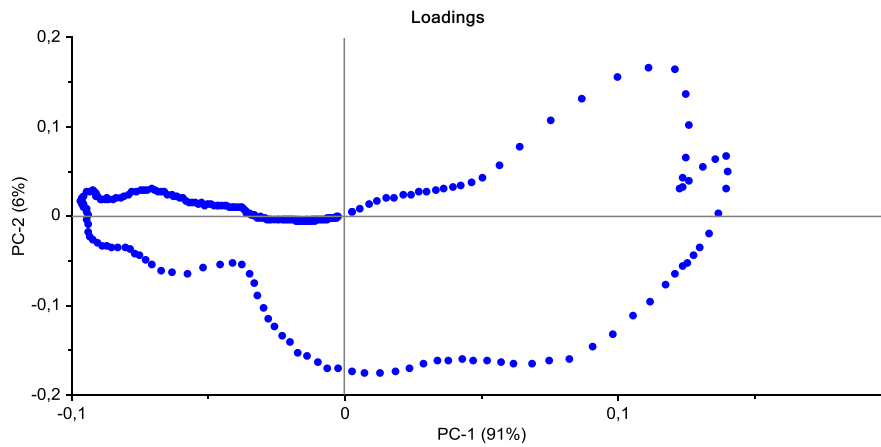
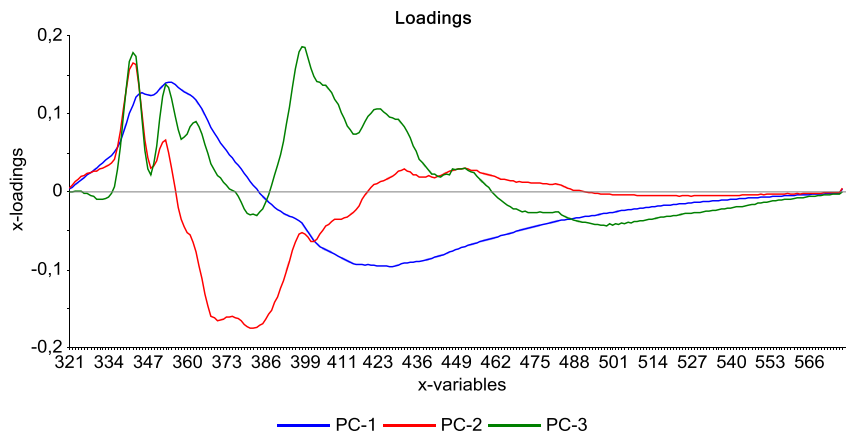


Figura 17. Varianza explicada y longitudes de onda útiles en los espectros de fluorescencia.



En la **Figura 17** se muestra la varianza explicada por los tres primeros PC según la información de los espectros, donde el 90,76 % de las variables contribuye en el primer componente, es decir este componente describe en su mayoría el perfil del espectro inicial; el otro 5,72 % de las variables contribuye en el segundo componente y el 2,87 % restante de las variables contribuye en el tercer componente.

4.2. Desarrollo del modelo de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).

Empleando el algoritmo matemático de regresión PLS y el programa de análisis multivariado THE UNSCRAMBLER® se estudió la capacidad predictiva de la espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario del contenido total de nitrógeno, azufre, carbón micro y níquel de las fracciones del proceso de *delayed coking* de fondos de vació de crudos colombianos.

El desarrollo de los modelos de predicción comprende dos etapas; la calibración y la validación. Sin embargo, debido al número de muestras disponibles (16 muestras), se utilizó el conjunto total de muestras para construir el modelo de calibración, así como la validación cruzada para la determinación de la capacidad predictiva integral de cada uno de los modelos.

La evaluación del modelo se realizó teniendo en cuenta los parámetros estadísticos RMSEC, RMSECV, RMSEP y la varianza explicada para encontrar el número óptimo de variables latentes.

4.2.1. Modelo de predicción del contenido de nitrógeno en las fracciones de *delayed coking*.

A continuación se describen los detalles del procedimiento empleado durante las etapas de calibración y validación de los modelos PLS de las diferentes propiedades de interés, tomando como ejemplo el desarrollo del modelo de predicción del contenido total de nitrógeno (% en peso). Siguiendo la misma metodología para las demás propiedades en interés, por lo cual solo serán expuestos los resultados más relevantes.

4.2.1.1. Calibración del modelo PLS para predecir el contenido de nitrógeno en las fracciones de *delayed coking*.

Se desarrolló un modelo PLS teniendo en cuenta el rango completo de longitudes de onda desde 320 a 590 nm del espectro de fluorescencia para predecir el % en peso de nitrógeno ya que presentaban la mayor varianza en los espectros y el número de factores principales empleado para este modelo fue de seis factores que explican el 99,94 % de la varianza observada en los datos de contenido de nitrógeno (variable Y) mediante el espectro de fluorescencia en la **Tabla 7**. El rango de calibración en el que se desarrollaron los análisis fue de 0,0712-0,1562 % en peso Nitrógeno.

Tabla 7. Varianza explicada en el modelo PLS del contenido de nitrógeno.

Factores	Varianza explicada (%)
F1	25,82
F2	78,17
F3	91,03
F4	99,38
F5	99,85
F6	99,94
F7	99,98
F8	99,99
F9	99,99

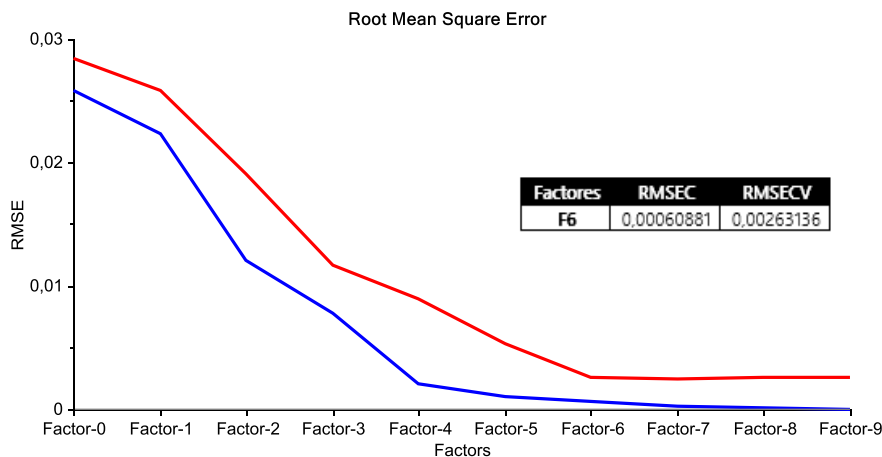
Los modelos se desarrollaron variando el número de muestras de calibración en función de la dispersión del contenido de la propiedad, ya que unas estaban en los extremos del rango de calibración tales como A869 y E652 y las demás se excluyeron debido a que sus valores de la propiedad estaban muy cercanos. La selección del modelo de predicción se realizó evaluando los parámetros estadísticos de la raíz cuadrada de error de calibración (RMSEC) y validación cruzada (RMECV) **Tabla 8**. Esto es debido a que el RMSEC es una medida de la desviación estándar de los residuales obtenidos por la diferencia entre los valores de referencia y predichos por el modelo para las muestras de calibración; y el RMSECV se basa en un algoritmo iterativo que selecciona muestras dentro del grupo de calibración para desarrollar el modelo de predicción y posteriormente evaluarlo sobre las muestras restantes.

Tabla 8. Parámetros estadísticos del modelo seleccionado para la predicción del contenido de nitrógeno en las fracciones de *delayed coking*.

Región Espectral (nm)	FCs	Varianza explicada	RMSEC (%)	RMSECV (%)	R ²	Muestras excluidas
320-590	6	99,94 %	6,08E ⁻⁰⁴	2,631E ⁻⁰³	0,999	A869, B278 C734, C179 E652

En la **Figura 18**, se observa como disminuye el RMSEC y RMSECV a medida que aumenta el número de variables latentes, permaneciendo casi constante a partir del sexto componente. Definiendo éste como el número óptimo de FC para el modelo PLS para predecir la concentración de nitrógeno en las fracciones de *delayed coking*.

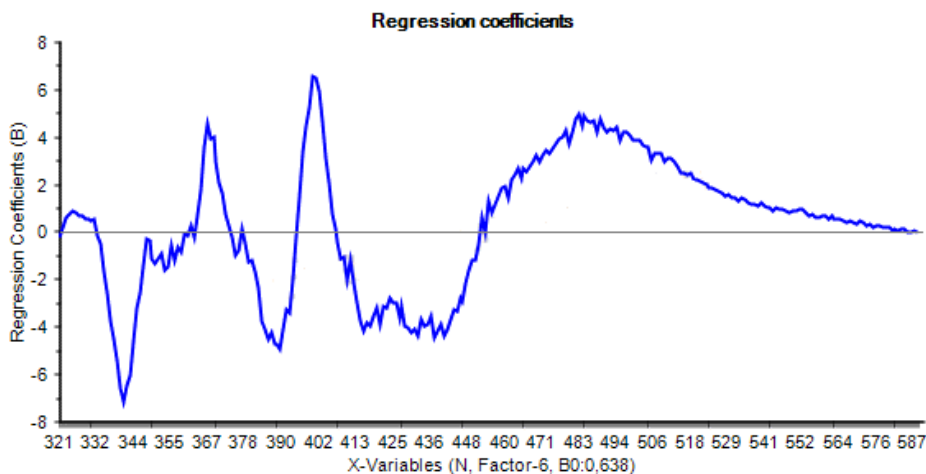
Figura 18. Errores RMSEC y RMSECV calculados en función de los FCs usados para el modelo PLS para predecir el contenido de nitrógeno en fracciones de *delayed coking*.



Conociendo que cada factor principal es una combinación lineal de las intensidades medidas en las diferentes frecuencias en el rango espectral, multiplicadas por un coeficiente de regresión que determina el peso o influencia de tales frecuencias sobre el factor principal (FC); se observaron los coeficientes hallados para cada componente empleando la regresión PLS.

La **Figura 19** representa los coeficientes de regresión hallados para el sexto factor principal ya que este explica la mayor variabilidad en los datos. En esta gráfica se observó una región con mucha influencia sobre los factores que describen la mayor variabilidad de los datos y que concuerda con la región de mayor emisión en los espectros de fluorescencia.

Figura 19. Coeficiente de regresión para el sexto factor principal del modelo PLS de nitrógeno.

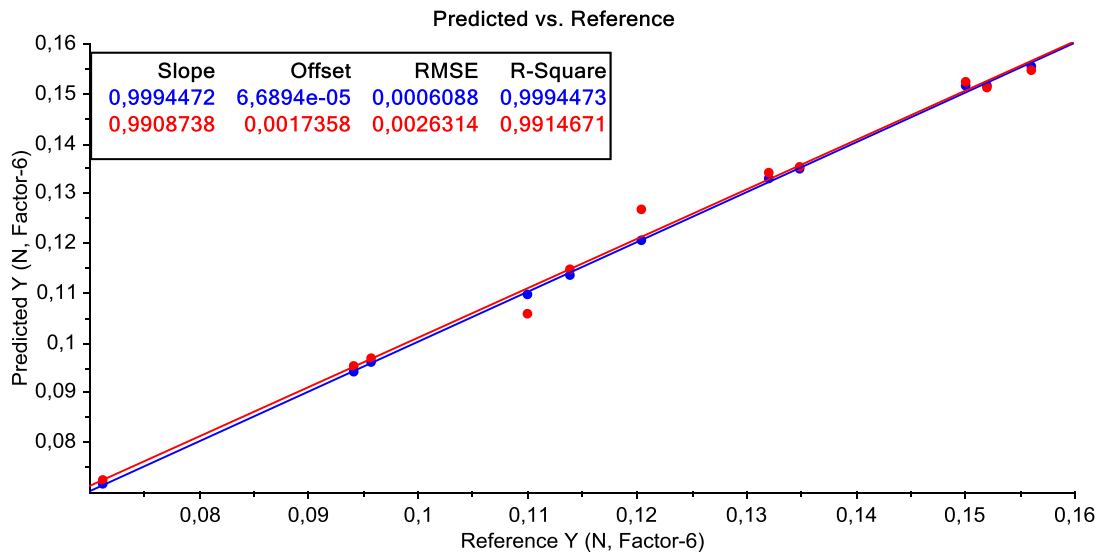


4.2.1.2. Validación Cruzada completa del modelo PLS para el contenido de nitrógeno.

La validación del modelo PLS para el contenido de nitrógeno se realizó empleando el mismo grupo de muestras de fracciones de *delayed coking* con las que se generó el modelo de calibración, proceso conocido como *Validación Cruzada*.

El coeficiente de correlación (R^2) entre los valores de referencia y de predicción hallado fue superior a 0,9994 para la curva de calibración (azul) y superior a 0,9914 para la curva de validación (rojo), como se muestra en la **Figura 20**. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación (RMSEP) fue de $2,6314E^{-03}$.

Figura 20. Curvas de calibración y validación del modelo de predicción del contenido de nitrógeno.



En la **Tabla 9** se muestra la predicción del contenido de nitrógeno para las muestras de calibración mediante el modelo desarrollado. Los resultados encontrados en esta etapa muestran un buen desempeño del modelo de predicción del contenido de nitrógeno de las fracciones de *delayed coking* en un rango de 0,0712-0,1562 % en peso nitrógeno. La muestra E653 presenta el mayor porcentaje de error de 0,99 %.

Tabla 9. Validación del modelo de predicción del contenido de nitrógeno.

Rango de Calibración 0,0712-0,1562% en peso de Nitrógeno				
Muestras	Nitrógeno (% en peso)	Predicho (% en peso)	Residual	Error Relativo (%)
A871	0,0712	0,0714	-2E ⁻⁰⁴	0,28
B280	0,11	0,1095	5E ⁻⁰⁴	0,45
C177	0,0942	0,0941	1E ⁻⁰⁴	0,11
C180	0,0958	0,0961	-3E ⁻⁰⁴	0,31
D829	0,1349	0,1349	0	0
D048	0,1204	0,1204	0	0
D176	0,1322	0,1327	-5E ⁻⁰⁴	0,38
D939	0,1139	0,1134	5E ⁻⁰⁴	0,44
E650	0,1521	0,1516	5E ⁻⁰⁴	0,33
E651	0,1562	0,1553	9E ⁻⁰⁴	0,58
E653	0,1501	0,1516	-1,5E ⁻⁰³	0,99

4.2.2. Modelo de predicción del contenido de azufre en las fracciones de *delayed coking*.

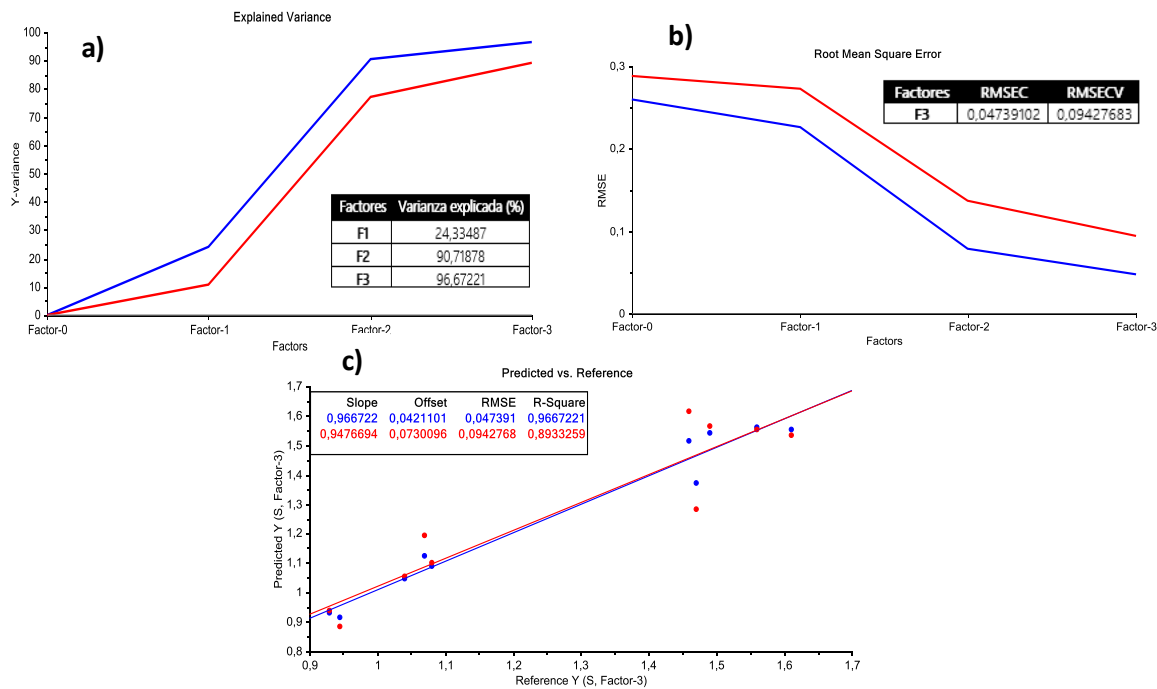
Se desarrolló un modelo PLS en el rango de longitudes de onda de 320 a 590 nm del espectro de fluorescencia para predecir el % en peso de azufre. El rango de calibración en el que se desarrollaron los análisis fue de 0,929 - 1,61 % en peso de azufre.

En la **Figura 21a** se presenta la varianza de los datos con respecto al % en peso de azufre, observándose que con tres factores principales se explica más del 96,67 % de la varianza de los datos. En la **Figura 21b** se observa que los errores estándar de calibración (RMSEC) y validación cruzada (RMSECV) disminuyen al aumentar el número de factores principales permaneciendo constantes a partir del tercer factor con $4,74 \text{ E}^{-02}$ y $9,43 \text{ E}^{-02}$. El coeficiente de correlación (R^2) entre los valores de referencia y los predichos fue calculado mayor a 0,9667. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación RMSEP fue de $9,43 \text{ E}^{-02}$ **Figura 21c**.

Tabla 10. Parámetros estadísticos del modelo seleccionado para la predicción del contenido de azufre en las fracciones de *delayed coking*.

Región Espectral (nm)	FCs	Varianza explicada	RMSEC (%)	RMSECV (%)	R^2	Muestras excluidas
320-590	3	96,67 %	$4,74 \text{ E}^{-02}$	$9,43 \text{ E}^{-02}$	0,9667	B278, B280 D829, D048 D176, D939

Figura 21. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de azufre en las fracciones del proceso de *delayed coking*, con tres factores principales.



El modelo se desarrolló empleando 10 muestras debido a que la distribución del contenido de azufre en el rango de calibración no era proporcional, aun así con este número reducido de muestras se puede decir que el modelo es funcional para la determinación del contenido de azufre en el rango de 0,929 – 1,61 %. Las muestras B278 y B280 presentaban el mismo valor de la propiedad y las demás muestras estaban muy lejanas del promedio de la propiedad, por tales razones fueron excluidas del desarrollo del modelo.

El modelo se utilizó para predecir las mismas muestras de calibración y se encontró que el mayor porcentaje de error relativo fue de 17,99 % en las muestras evaluadas como se consigna en la **Tabla 11**, lo cual indica que el modelo tiene un buen ajuste y puede ser empleado para la determinación del contenido de azufre de las fracciones del proceso de *delayed coking* en el rango de calibración empleado.

Tabla 11. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de azufre en fracciones del proceso de *delayed coking*.

Rango de Calibración 0,929-1,61 % en peso de Azufre				
Muestras	Azufre (% en peso)	Predicho (% en peso)	Residual	Error Relativo (%)
A869	0,945	0,94	5E ⁻⁰³	0,53
A871	0,929	0,9325	-3,5E ⁻⁰³	0,38
C734	1,47	1,4694	6E ⁻⁰⁴	0,04
C177	1,07	1,0593	1,07E ⁻⁰²	1
C179	1,08	1,0767	3,3E ⁻⁰³	0,31
C180	1,04	1,0534	-1,34E ⁻⁰²	1,29
E650	1,49	1,4861	3,9E ⁻⁰³	0,26
E651	1,61	1,6173	-7,3E ⁻⁰³	0,45
E652	1,46	1,4587	1,3E ⁻⁰³	0,09
E653	1,56	1,2793	28,07E ⁻⁰²	17,99

4.2.3. Modelo de predicción del contenido de residuo de carbón micro en las fracciones de *delayed coking*.

El modelo PLS para la determinación del contenido de carbón micro se desarrolló en el rango de longitudes de onda de 330 a 566 nm del espectro de fluorescencia ya que presentaban la mayor varianza en ellos. El rango de calibración en el que se desarrollaron los análisis fue de 0,58 - 2,35 % en peso de carbón micro.

En la **Tabla 12** se presenta la varianza de los datos con respecto al contenido de residuo de carbón micro, estableciendo que con siete factores principales se explica el 99,99 % de la varianza de los datos.

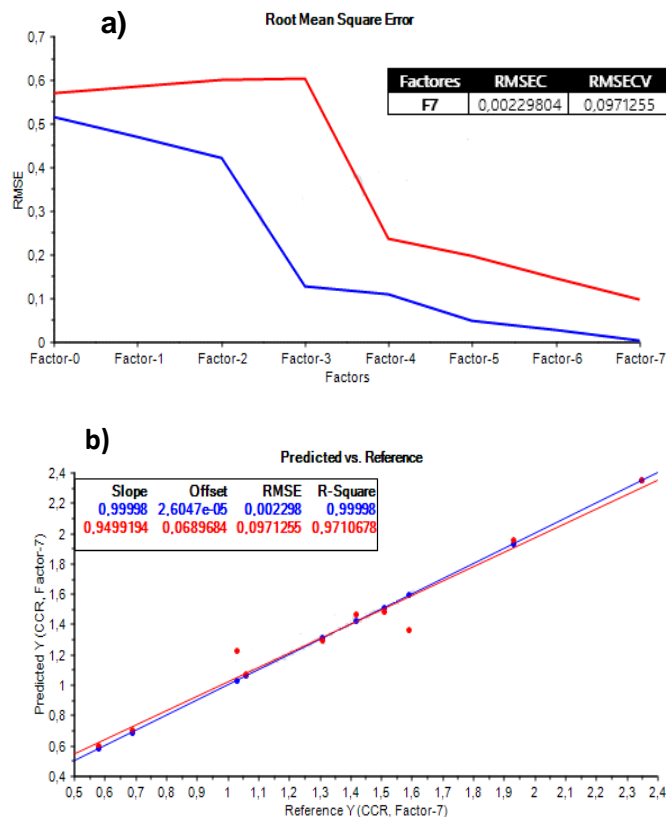
Tabla 12. Varianza explicada en el modelo PLS del contenido de carbón micro.

Factores	Varianza explicada (%)
F1	16,94
F2	32,90
F3	93,80
F4	95,4
F5	99,16
F6	99,69
F7	99,99

En la **Figura 22a** se observa que los errores estándar de calibración (RMSEC) y validación cruzada (RMSECV) disminuyen al aumentar el número de factores, aunque el RMSECV aumenta en el segundo y tercer factor, para el séptimo factor los valores de RMSEC y RMSECV son 2,29 E⁻⁰³ y 9,71 E⁻⁰² respectivamente. El coeficiente de

correlación (R^2) entre los valores de referencia y los predichos fue calculado mayor a 0,9999. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación RMSEP fue de $9,71 \text{ E}^{-02}$ **Figura 22b**.

Figura 22. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de Residuo de carbón micro en las fracciones del proceso de *delayed coking*, con siete factores principales.



El modelo se desarrolló empleando 10 muestras debido a que no había una buena distribución del contenido de carbón micro en el rango de calibración, aun así con este número reducido de muestras se puede decir que el modelo es funcional para la determinación del contenido de carbón micro en el rango de 0,58 – 2,35 % en peso. Las muestras C177, E652 y D829 presentaban valores extremos de la propiedad y las demás muestras presentaban valores muy cercanos de la propiedad a otras muestras, por tales razones fueron excluidas del desarrollo del modelo.

Tabla 13. Parámetros estadísticos del modelo seleccionado para la predicción del contenido de Residuo de carbón micro en las fracciones de *delayed coking*.

Región Espectral (nm)	FCs	Varianza explicada	RMSEC (%)	RMSECV (%)	R ²	Muestras excluidas
330-566	7	99,99 %	2,29 E ⁻⁰³	9,71 E ⁻⁰²	0,9999	A869, C734 C177, D829 E652, E653

El modelo se utilizó para predecir las mismas muestras de calibración y se encontró que el mayor porcentaje de error relativo fue de 0,7414 % en las muestras evaluadas como se consigna en la **Tabla 14**, lo cual indica que el modelo tiene un buen ajuste y puede ser empleado para la determinación del contenido de carbón micro de las fracciones del proceso de *delayed coking* en el rango de calibración empleado.

Tabla 14. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de residuo de carbón micro en fracciones del proceso de *delayed coking*.

Rango de Calibración 0,58-2,35 % en peso de Carbón micro				
Muestras	Carbón micro (% en peso)	Predicho (% en peso)	Residual	Error Relativo (%)
A871	1,03	1,0299	1E ⁻⁰⁴	9,7E ⁻⁰³
B278	1,59	1,5892	8E ⁻⁰⁴	0,05
B280	1,93	1,9303	-3E ⁻⁰⁴	1,55E ⁻⁰²
C179	1,24	0,6861	3,9 E ⁻⁰³	0,56
C180	0,69	0,5843	-4,3 E ⁻⁰³	0,74
D048	0,58	1,5095	5E ⁻⁰⁴	3,31E ⁻⁰²
D176	1,51	2,3515	-1,5E ⁻⁰³	6,38E ⁻⁰²
D939	2,35	1,4189	1,1E ⁻⁰³	7,75E ⁻⁰²
E650	1,42	1,0628	-2,8E ⁻⁰³	0,26
E651	1,06	1,3075	2,5E ⁻⁰³	0,19

4.2.4. Modelo de predicción del contenido de Níquel en las fracciones de *delayed coking*.

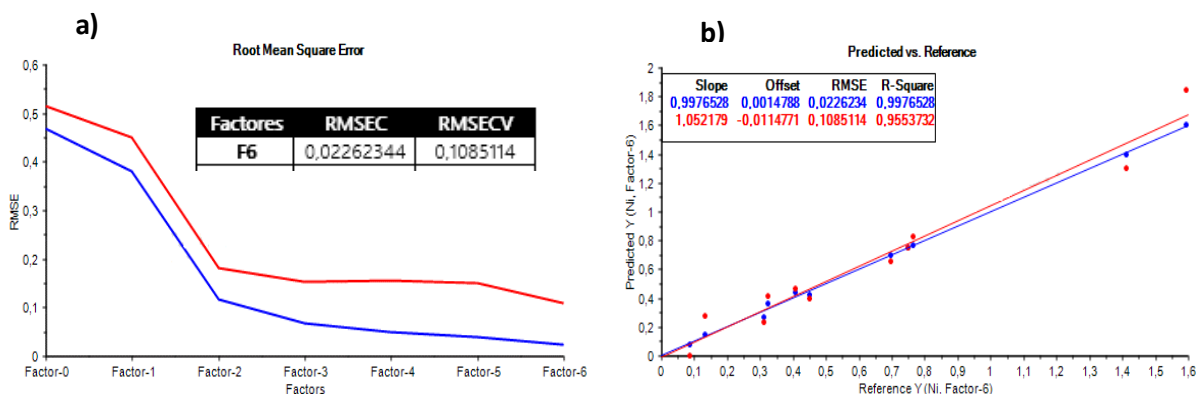
Se desarrolló un modelo PLS en el rango de longitudes de onda de 320 a 590 nm del espectro de fluorescencia excluyendo algunas longitudes para predecir el contenido en mg/Kg de níquel ya que no presentaban la mayor varianza en ellos. El rango de calibración en el que se desarrollaron los análisis fue de 0,087 - 1,595 mg/Kg de níquel. En la **Tabla 15** se presenta la varianza de los datos con respecto a la concentración de níquel, observando que con seis factores principales se explica más del 99,76 % de la varianza de los datos.

Tabla 15. Varianza explicada en el modelo PLS del contenido de níquel.

Factores	Varianza explicada (%)
F1	33,32
F2	93,92
F3	97,92
F4	98,86
F5	99,32
F6	99,76
F7	99,90
F8	99,99
F9	99,99

En la **Figura 23a** se observa que los errores estándar de calibración (RMSEC) y validación cruzada (RMSECV) disminuyen al aumentar el número de factores principales, se presenta un leve aumento pero luego siguen su comportamiento de descenso permaneciendo casi constantes a partir del séptimo factor en $2,263E^{-02}$ y $10,85E^{-02}$ respectivamente. El coeficiente de correlación (R^2) entre los valores de referencia y los predichos fue calculado mayor a 0,9977. El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de validación RMSEP fue de $10,85E^{-02}$ **Figura 23b**.

Figura 23. Descripción gráfica del modelo PLS de predicción del contenido de níquel en las fracciones del proceso de *delayed coking*, con seis factores principales.



El modelo se desarrolló empleando 11 muestras debido a que no había una buena distribución del contenido de níquel en el rango de calibración. Las muestras C177 y E652 presentaban valores del contenido de níquel extremos dentro del rango de calibración de la propiedad y las demás muestras presentaban valores muy cercanos de la propiedad a otras muestras, debido a ello éstas fueron excluidas del desarrollo del modelo.

Tabla 16. Parámetros estadísticos del modelo seleccionado para la predicción del contenido de níquel en las fracciones de *delayed coking*.

Región Espectral (nm)	FCs	Varianza explicada	RMSEC (%)	RMSECV (%)	R ²	Muestras excluidas
320-590	6	99,76 %	2,263E ⁻⁰²	10,85E ⁻⁰²	0,9977	B278, C177 D048, D939 E652

El modelo se utilizó para predecir las mismas muestras de calibración y se encontró que el mayor porcentaje de error relativo fue de 12,97 % en las muestras evaluadas como se consigna en la **Tabla 17**, lo cual indica que el modelo tiene un buen ajuste y puede ser empleado para la determinación del contenido de níquel en las fracciones del proceso de *delayed coking* en el rango de calibración empleado.

Tabla 177. Validación cruzada del modelo de predicción del contenido de níquel en fracciones del proceso de *delayed coking*.

Rango de Calibración 0,087 - 1,595 mg/Kg de níquel				
Muestras	níquel (mg/Kg)	Predicho (mg/Kg)	Residual	Error Relativo (%)
A871	0,087	0,0786	8,4E ⁻⁰³	9,66
B278	0,132	0,143	-1,1E ⁻⁰²	8,33
B280	0,696	0,6984	-2,4E ⁻⁰³	0,34
C179	0,766	0,7696	-3,6E ⁻⁰³	0,47
C180	0,323	0,3649	-4,19E ⁻⁰²	12,97
D048	0,311	0,2708	4,02E ⁻⁰²	12,92
D176	1,595	1,6019	-6,9E ⁻⁰³	0,43
D939	1,411	1,3969	1,41E ⁻⁰²	0,99
E650	0,451	0,42	3,1E ⁻⁰²	6,87
E651	0,75	0,7489	1,1E ⁻⁰³	0,14

CONCLUSIONES

La espectroscopia de Fluorescencia en estado estacionario combinada con técnicas de calibración multivariable con el PCA y PLS, analiza las fracciones de fondos de vacío del proceso de *delayed coking*, para la obtención de modelos que pueden ser una alternativa, a las técnicas empleadas comúnmente (Normas ASTM); con la excelente opción de evitar el pretratamiento de la muestra ya que esta omite el uso de solventes tóxicos tanto para el analista como para el medio ambiente e incrementa la reproducibilidad en los resultados en un menor tiempo de análisis.

El análisis por componentes principales (PCA) permitió reducir la dimensionalidad de los datos con el uso de 3 componentes principales, las cuales explicaron aproximadamente el 100 % de la variabilidad de los datos. Se pudo determinar las regiones espectrales de mayor importancia, ubicadas en la región de 320 – 566 nm en los espectros de fluorescencia ayudando a determinar qué variables son responsables de las diferencias entre las muestras.

El modelo de regresión parcial por mínimos cuadrados (PLS) aplicado a los espectros de fluorescencia en estado estacionario presentó un desempeño eficaz en los modelos de predicción del análisis elemental expresado en % peso de Nitrógeno, Azufre, Residuo de carbón micro y en mg/Kg de Níquel en los rangos de 0,0712 a 0,1562% en peso; 0,0929 a 1,61 % en peso; 0,58 a 2,35 % en peso y de 0,087 a 1,595 mg/Kg respectivamente; evidenciando que el mejor modelo de calibración desarrollado fue el del contenido de nitrógeno con el menor raíz cuadrada del error medio de predicción RMSEP de $2,314E^{-03}$ debido a que la dispersión de la propiedad en el rango de calibración era mejor con respecto a los otros modelos ofreciendo así una mejor predicción de la propiedad.

Para el desarrollo de modelos más robusto es indispensable ampliar el rango de calibración de las muestras, ya que debido al estrecho margen de variabilidad de los valores teóricos de las muestras, conlleva a la eliminación de gran número de muestras en el desarrollo de modelos.

Los modelos desarrollados deben ser únicamente aplicados a muestras propias del esquema de operación de la Unidad de Procesos de *delayed coking*. Adicionalmente, las señales deben ser adquiridas en el espectrómetro empleado bajo las mismas condiciones y parámetros instrumentales. La aplicación de los modelos predictivos a muestras de naturaleza diferente puede proporcionar resultados erróneos.

RECOMENDACIONES

Conservando de manera adecuada (bajas temperaturas, frascos de vidrio ámbar) las muestras empleadas en el presente estudio y aprovechando que se tiene conocimiento de su información espectral, es posible desarrollar modelos de predicción introduciendo nuevas propiedades de interés tales como gravedad API, densidad, entre otras.

Se recomienda alimentar los modelos desarrollados con más muestras de calibración para aumentar su precisión, ampliar el rango de calibración y asegurar que estos modelos se encuentren los más actualizados posible.

Para la posterior aplicación de los modelos de predicción desarrollados, se deben adquirir las señales espectroscópicas en el espectrómetro empleado para desarrollar la calibración, bajo las mismas condiciones ambientales y parámetros instrumentales.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] SPEIGHT J. G., The Chemistry and Technology of Petroleum. Fourth Edition. New York. Chapter 9 Petroleum analysis. Taylor & Francis Group, LLC. 2006.
- [2] OIL & GAS JOURNAL. Worldwide Refining Capacity Growth Rises Again In 2008. Houston, Texas. 2008. Vol. 106.48.
- [3] NEWBERY A. J., SOLANAS F. E., HERRERO F., THIERRY J.C., El Petróleo, Primera Edición. Buenos Aires. Ediciones Colihue. Biblioteca Nacional, 2007. p. 111.
- [4] CHOW PANGTAY SUSANA, Petroquímica y Sociedad, Primera Edición. Capítulo 2 El origen y composición del petróleo. México. Fondo de Cultura Económica. 1998. Disponible en: (http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_8.html) Consultada: 20 de abril de 2013.
- [5] NEWBERY A. J., SOLANAS F. E., HERRERO F., THIERRY J.C., Op. Cit, p. 118.
- [6] RAMÍREZ J., RANA M. S. and ANCHEYTA J., Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. Chapter 6 Characteristics of Heavy Oil. Taylor & Francis Group, LLC, 2007. p. 125.
- [7] SPEIGH, J. Op. Cit, Chapter 7.
- [8] MAXWELL J.B., Data book on hydrocarbons: application to process engineering. First edition. D. Van Nostrand Company, Inc., 1950. p. 2, 3.
- [9] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. (ASTM D4052-11).
- [10] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Disponible en: (<http://www.astm.org/Standard/standards-and-publications.html>) Consultada: 11 de marzo de 2013.
- [11] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method). (ASTM D 4530-07).
- [12] Informe Estadístico Petrolero asociación colombiana del petróleo (IEP-ACP): Ministerio de minas y energía y Ecopetrol (www.acp.com.co) Consultada: 14 de marzo de 2013.
- [13] Reporte de **Fendipetróleo**. (<http://fendipetroleo.com/newweb/>)

[14] Ecopetrol & NNOVA EDICIÓN 03 Diciembre 2009. Nuevas tecnologías. Disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova3ed/nuevastec5.htm>
Consultada: 14 de marzo de 2013.

[15] Portafolio de servicios ICP Planta *Delayed coking*. Disponible en:
(<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Portafolio%20ICP/portafolio/down/delayed2.htm>)
Consultada: 14 de marzo de 2013.

[16] ELLIS P. J., PAUL C.A., *Delayed Coking Fundamentals*. Conference on Refinery Processing. (Tutorial). New Orleans, LA. Great Lakes Carbon Corporation. March 9, 1998. Disponible en:
(<http://cia-inspection.com/resources/wp-content/uploads/2010/09/DECOKTUT.pdf>).
Consultada: 10 de abril de 2013.

[17] Espectrometría de fluorescencia. Disponible en:
(http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_fluorescencia). Consultada el 24 de septiembre de 2013.

[18] LAKOWICZ J. R., *PRINCIPLES OF FLUORESCENCE SPECTROSCOPY*. Tercera Edición. Baltimore, MD, Springer, 2010. p. 15-24.

[19] TAGGART D. DOWNARE y OLIVER C. MULLINS. *Visible and Near-Infrared Fluorescence of Crude Oils*. Ridgefield, Connecticut. *Applied spectroscopy*, 1995. Vol. 49, Number 6, p. 754-764.

[20] ACUÑA A. U., AMAT-GUERRI F., *Early History of Solution Fluorescence: The Lignum nephriticum of Nicolás Monardes*. *Fluorescence of Supermolecules, Polymers and Nanosystems*. Springer Series on Fluorescence. 2008. Vol. 4. p. 3-20.

[21] SAUER M., HOFKENS J. y ENDERLEIN J., *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single Molecules*. Wiley-VCH. 2011.

[22] SZUDY J., *Born 100 years ago: Aleksander Jablonski (1898–1980)*, Uniwersytet Mikolaja Kopernika, Torun, Poland. 1998.

[23] *Acta Physica Polonica*. Polska Akademia Nauk Instytut Fizyki. *Europhys J.* 1978. Vol. A65(6).

[24] LAKOWICZ J. R., *Op. Cit*, p.5

[25] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. y NIEMAN T. A. *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta edición. Madrid. Editorial McGraw Hill. 2001. p. 381-403.

- [26] T.C. So P. y Dong C. Y. Fluorescence Spectrophotometry. Massachusetts Institute of Technology. Cambridge, Massachusetts. ENCYCLOPEDIA OF LIFE SCIENCES. Macmillan Publishers Ltd. Nature Publishing Group, USA. 2002.
- [27] ALBANI J. R., Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy, Chapter 7. Fluorescence Spectroscopy Principles. Laboratoire de Biophysique Moléculaire. Université des Sciences et Technologies de Lille, France. Blackwell Publishing. 2007. p.91-96
- [28] LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. Terceira edition. New York, Editorial Springer. 2006. p.1-25.
- [29] SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. y WEST D. M. Fundamentos de Química Analítica. Cuarta edición. Barcelona. Editorial Reverté S.A.. 2001. p. 606-607.
- [30] GONZALEZ PEREZ C. Métodos Luminiscentes. (Material Docente) Ciencias Experimentales. Análisis aplicado a la Ingeniería Química. Materiales de clase. Tema 4. OpenCourseWare de la Universidad de Salamanca. p. 6-12.
- [31] RUBINSON, K. A., RUBINSON, J. F. Analisis Instrumental. Madrid. Editorial Prentine Hall. 2001. p.308-311.
- [32] Fluorescence, theory, instrumentation and practice, Edited by Guilbault, G.G., published by Marcel Dekker, Inc., New York. 1967.
- [33] QUIMIOMETRÍA: Una disciplina útil para el análisis químico. (Artículo introductorio). Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universitat Rovira i Virgili. Pl. Imperial Tàrraco, Tarragona España. Disponible en: <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/quimio.pdf>. Consultada el 16 de Junio de 2013.
- [34] WOLD, S. *Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?* Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **1995**. p. 30, 109.
- [35] Bro R., Multivariate calibration. What is in chemometrics for the analytical chemistry Analytica Chimica Acta. Frederiksberg, Denmark. 2003. Vol 500, Issues 1-2. p. 185-194.
- [36] GELADI, P. Some recent trends in the calibration literature. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. Vol. 60, 2002. p. 211-224.
- [37] MARTENS, H. NAES, T. Multivariate calibration. New York. Jhon Wiley & Sons, 1989. p. 438.

[38] PORCEL M., Aplicación de Técnicas Quimiométricas para el Desarrollo de Nuevos Métodos Cinético-Espectrofotométricos de Análisis. Doctora en Ciencias Químicas. Bellaterra, Universitat Autònoma de Barcelona. 2001. p. 11-15.

[39] MILLER, JAMES & MILLER, JANE. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Cuarta Edición. Madrid. Pearson Educación, S.A., Prentice Hall. 2002. p. 224-239, 595.

[40] WOLD H., Soft Modelling by Latent Variables; the Non-Linear Iterative Partial Least Squares Approach, en Perspectives in Probability and Statistics, Paper in Honour of M. S. Barlett, ed J. Gani, Academic Press, London. 1975.

[41] The Unscrambler 6.0 User's Guide, CAMO AS, Trondheim, Norway, 1996.

[42] RYDER, A. G. Quantitative Analysis of Crude Oils by Fluorescence Lifetime and Steady State Measurements using 380-nm Excitation, Galway, Ireland. 2002. Vol. 56, Number 1, p. 107-116.

[43] WANG Z. y FINGAS M. F., Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. Marine Pollution Bulletin, Canadá. 2003. Vol. 47. p. 423 – 452.

[44] RIVEROS, L., JAIMES, B., RANAUDO, M. A., CASTILLO, J. Y CHIRINOS J. Determination of Asphaltene and Resin Content in Venezuelan Crude Oils by Using Fluorescence Spectroscopy and Partial Least Squares Regression. Energy & Fuels. Caracas, Venezuela. 2006. Vol. 20. p. 227–230.

[45] ABBAS O., RÉBUFA C., DUPUY N., PERMANYER A., KISTER J., AZEVEDO D.A., Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils. Fuel. Barcelona, España. 2006. Vol.85, p. 2653-2661.

[46] DIVYA O. y MISHRA A.K., Chemometric Study of Excitation – Emission Matrix Fluorescence Data: Quantitative Analysis of Petrol – Kerosene Mixtures. Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Madras, Chennai-36, India. Applied Spectroscopy. Volume 62, Number 7, 2008.

[47] STEFFENS J., LANDULFO E. y colaboradores. Application of Fluorescence to the Study of Crude Petroleum. J. Fluorescence. Polytechnic School, University of SãoPaulo, Brazil. 2009.

[48] FLÓREZ, CÉSAR AUGUSTO. 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. Trabajo de Grado (Magister en Química). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2011.

[49] OWENS P. y RYDER A. G., Low temperatura Fluorescence Studies of Crude Petroleum Oils. *Energy & Fuels*. 2011. Vol. 25. p. 5022-5032.

[50] ZHU, Y and MULLINS, O. Temperature Dependence of Fluorescence of Crude Oils and Related Compounds. *Energy & Fuels*. 1992. Vol. 6. p. 545-552.

[51] PANTOJA P., LÓPEZ J. Y COMPAÑÍA. Prediction of Crude Oil Properties and Chemical Composition by Means of Steady-State and Time-Resolved Fluorescence. *Energy & Fuels*. Sao Paulo (SP), Brasil. 2011. Vol. 25. p. 3598–3604.

[52] RODRÍGUEZ AMADO, VIVIANA. Predicción de la gravedad específica de asfaltenos por espectroscopía de fluorescencia y quimiometría. Trabajo de Grado (Química). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2012.

[53] PRAKASH J. y MISHRA A. K., Introduction of a novel fluorescence based method for the composition estimation of petroleum fuel – biofuel blends. *Fuel*. 2013. Vol. 108 . p. 351 – 355.

[54] HENRIQUES C. B., LAURENTINO J.C., POPPI R. J., X-ray spectroscopy and chemometric methods for Real-Time characterization of petroleum for the refining process through true boiling point curve and America Petroleum Institute Gravity. *Energy & Fuels* 2013, 27. p. 3014 – 3021.

[55] INSAUSTI M., ROMANO C., PISTONESI M.F., Y COMPAÑÍA. Simultaneous determination of quality parameters in biodiesel/diésel blends using synchronous fluorescence and multivariate analysis. *Microchemical Journal*. Buenos Aires, Argentina. 2013. Vol. 108. p. 32–37.

[56] MELÉNDEZ, L. V., LACHE A. Y COMPAÑÍA. Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR–FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Bucaramanga, Colombia. 2012. Vol. 90–91. p. 56–60.

[57] ABBAS O., RÉBUFA C., DUPUY N., PERMANYER A., KISTER J., PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel*. Barcelona, España. 2012. Vol.98. p. 5-14.

[58] LEGUIZAMO CASTELLANOS, CRISTIAN FERNEY. Predicción del análisis elemental por espectroscopía fotoacústica en la región del infrarrojo medio y métodos quimiométricos a las fracciones de los fondos de vacío. Trabajo de Grado (Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2012.

[59] PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL. Especificaciones técnicas del equipo de fluorescencia QM-40. Disponible en: (<http://www.pti-nj.com/brochures/QuantaMaster.pdf>) Consultada: 12 de Junio de 2013.

[60] Instructivo: Espectrofotómetro de fluorescencia. Laboratorio de instrumentación química. Escuela de Química. Facultad de ciencias. Universidad Industrial de Santander.

BIBLIOGRAFÍA

ABBAS O., RÉBUFA C., DUPUY N., PERMANYER A., KISTER J., AZEVEDO D.A., Application of chemometric methods to synchronous UV fluorescence spectra of petroleum oils. *Fuel*. Barcelona, España. 2006. Vol.85, p. 2653-2661.

ABBAS O., RÉBUFA C., DUPUY N., PERMANYER A., KISTER J., PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel*. Barcelona, España. 2012. Vol.98. p. 5-14.

Acta Physica Polonica. Polska Akademia Nauk Instytut Fizyki. *Europhys J*.1978. Vol. A65(6).

ACUÑA A. U., AMAT-GUERRI F., Early History of Solution Fluorescence: The Lignum nephriticum of Nicolás Monardes. *Fluorescence of Supermolecules, Polymers and Nanosystems*. Springer Series on Fluorescence. 2008. Vol. 4. p. 3-20.

ALBANI J. R., Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy, Chapter 7. *Fluorescence Spectroscopy Principles*. Laboratoire de Biophysique Moléculaire. Université des Sciences et Technologies de Lille, France. Blackwell Publishing. 2007. p.91-96

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Disponible en: (<http://www.astm.org/Standard/standards-and-publications.html>) Consultada: 11 de marzo de 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. (ASTM D4052-11).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method). (ASTM D 4530-07).

Bro R., Multivariate calibration. What is in chemometrics for the analytical chemistry *Analytica Chimica Acta*. Frederiksberg, Denmark. 2003. Vol 500, Issues 1-2. p. 185-194.

CHOW PANGTAY SUSANA, *Petroquímica y Sociedad*, Primera Edición. Capítulo 2 El origen y composición del petróleo. México. Fondo de Cultura Económica. 1998. Disponible en: (http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_8.html). Consultada: 20 de abril de 2013.

DIVYA O. y MISHRA A.K., Chemometric Study of Excitation – Emission Matrix Fluorescence Data: Quantitative Analysis of Petrol – Kerosene Mixtures. Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Madras, Chennai-36, India. Applied Spectroscopy. Volume 62, Number 7, 2008.

Ecopetrol & NNOVA EDICIÓN 03 Diciembre 2009. Nuevas tecnologías. Disponible en: (<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova3ed/nuevastec5.htm>) Consultada: 14 de marzo de 2013.

ELLIS P. J., PAUL C.A., Delayed Coking Fundamentals. Conference on Refinery Processing. (Tutorial). New Orleans, LA. Great Lakes Carbon Corporation. March 9, 1998. Disponible en: (<http://cia-inspection.com/resources/wp-content/uploads/2010/09/DECOKTUT.pdf>). Consultada: 10 de abril de 2013.

Espectrometría de fluorescencia. Disponible en: (http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_fluorescencia). Consultada el 24 de septiembre de 2013.

FLÓREZ, CÉSAR AUGUSTO. 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. Trabajo de Grado (Magister en Química). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2011.

Fluorescence, theory, instrumentation and practice, Edited by Guilbault, G.G., published by Marcel Dekker, Inc., New York. 1967.

GELADI, P. Some recent trends in the calibration literature. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. Vol. 60, 2002. p. 211-224.

GONZALEZ PEREZ C. Métodos Luminiscentes. (Material Docente) Ciencias Experimentales. Análisis aplicado a la Ingeniería Química. Materiales de clase. Tema 4. OpenCourseWare de la Universidad de Salamanca. p. 6-12.

HENRIQUES C. B., LAURENTINO J.C., POPPI R. J., X-ray spectroscopy and chemometric methods for Real-Time characterization of petroleum for the refining process through true boiling point curve and America Petroleum Institute Gravity. Energy & Fuels 2013, 27. p. 3014 – 3021.

Informe Estadístico Petrolero asociación colombiana del petróleo (IEP-ACP): Ministerio de minas y energía y Ecopetrol (www.acp.com.co) Consultada: 14 de marzo de 2013.

INSAUSTI M., ROMANO C., PISTONESI M.F., Y COMPAÑÍA. Simultaneous determination of quality parameters in biodiesel/diesel blends using synchronous fluorescence and multivariate analysis. *Microchemical Journal*. Buenos Aires, Argentina. 2013. Vol. 108. p. 32–37.

Instructivo: Espectrofotómetro de fluorescencia. Laboratorio de instrumentación química. Escuela de Química. Facultad de ciencias. Universidad Industrial de Santander.

LAKOWICZ J. R., *PRINCIPLES OF FLUORESCENCE SPECTROSCOPY*. Tercera Edición. Baltimore, MD, Springer, 2010. p. 15-24.

LAKOWICZ, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Terceira edition. New York, Editorial Springer. 2006. p.1-25.

LAKOWICZ J. R., Op. Cit, p.5

LEGUIZAMO CASTELLANOS, CRISTIAN FERNEY. Predicción del análisis elemental por espectroscopía fotoacústica en la región del infrarrojo medio y métodos quimiométricos a las fracciones de los fondos de vacío. Trabajo de Grado (Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2012.

MARTENS, H. NAES, T. *Multivariate calibration*. New York. Jhon Wiley & Sons, 1989. p. 438.

MAXWELL J.B., *Data book on hydrocarbons: application to process engineering*. First edition. D. Van Nostrand Company, Inc., 1950. p. 2, 3.

MELÉNDEZ, L. V., LACHE A. Y COMPAÑÍA. Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR–FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Bucaramanga, Colombia. 2012. Vol. 90–91. p. 56–60.

MILLER, JAMES & MILLER, JANE. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Cuarta Edición. Madrid. Pearson Educación, S.A., Prentice Hall. 2002. p. 224-239, 595.

NEWBERY A. J., SOLANAS F. E., HERRERO F., THIERRY J.C., *El Petróleo*, Primera Edición. Buenos Aires. Ediciones Colihue. Biblioteca Nacional, 2007. p. 111.

NEWBERY A. J., SOLANAS F. E., HERRERO F., THIERRY J.C., Op. Cit, p. 118.
OIL & GAS JOURNAL. Worldwide Refining Capacity Growth Rises Again In 2008. Houston, Texas. 2008. Vol. 106.48.

OWENS P. y RYDER A. G., Low temperatura Fluorescence Studies of Crude Petroleum Oils. *Energy & Fuels*. 2011. Vol. 25. p. 5022-5032.

PANTOJA P., LÓPEZ J. Y COMPAÑÍA. Prediction of Crude Oil Properties and Chemical Composition by Means of Steady-State and Time-Resolved Fluorescence. *Energy & Fuels*. Sao Paulo (SP), Brasil. 2011. Vol. 25. p. 3598–3604.

PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL. Especificaciones técnicas del equipo de fluorescencia QM-40. Disponible en: (<http://www.pti-nj.com/brochures/QuantaMaster.pdf>) Consultada: 12 de Junio de 2013.

PORCEL M., Aplicación de Técnicas Quimiométricas para el Desarrollo de Nuevos Métodos Cinético-Espectrofotométricos de Análisis. Doctora en Ciencias Químicas. Bellaterra, Universitat Autònoma de Barcelona. 2001. p. 11-15.

Portafolio de servicios ICP Planta *Delayed coking*. Disponible en: (<http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Portafolio%20ICP/portafolio/down/delayed2.htm>) Consultada: 14 de marzo de 2013.

PRAKASH J. y MISHRA A. K., Introduction of a novel fluorescence based method for the composition estimation of petroleum fuel – biofuel blends. *Fuel*. 2013. Vol. 108 . p. 351 – 355.

QUIMIOMETRÍA: Una disciplina útil para el análisis químico. (Artículo introductorio). Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. Departamento de Química Analítica y Química Orgánica. Universitat Rovira i Virgili. Pl. Imperial Tàrraco, Tarragona España. Disponible en: <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/quimio.pdf>. Consultada el 16 de Junio de 2013.

RAMÍREZ J., RANA M. S. and ANCHEYTA J., Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. Chapter 6 Characteristics of Heavy Oil. Taylor & Francis Group, LLC, 2007. p. 125.

Reporte de **Fendipetróleo**. (<http://fendipetroleo.com/newweb/>)

RIVEROS, L., JAIMES, B., RANAUDO, M. A., CASTILLO, J. Y CHIRINOS J. Determination of Asphaltene and Resin Content in Venezuelan Crude Oils by Using Fluorescence Spectroscopy and Partial Least Squares Regression. *Energy & Fuels*. Caracas, Venezuela. 2006. Vol. 20. p. 227–230.

RODRÍGUEZ AMADO, VIVIANA. Predicción de la gravedad específica de asfaltenos por espectroscopía de fluorescencia y quimiometría. Trabajo de Grado (Química). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2012.

RUBINSON, K. A., RUBINSON, J. F. Analisis Instrumental. Madrid. Editorial Prentine Hall. 2001. p.308-311.

RYDER, A. G. Quantitative Analysis of Crude Oils by Fluorescence Lifetime and Steady State Measurements using 380-nm Excitation, Galway, Ireland. 2002. Vol. 56, Number 1, p. 107-116.

SAUER M., HOFKENS J. y ENDERLEIN J., Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging: From Ensemble to Single Molecules. Wiley-VCH. 2011.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. y WEST D. M. Fundamentos de Química Analítica. Cuarta edición. Barcelona. Editorial Reverté S.A. 2001. p. 606-607.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J. y NIEMAN T. A. Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición. Madrid. Editorial McGraw Hill. 2001. p. 381-403.

SPEIGHT J. G., The Chemistry and Technology of Petroleum. Fourth Edition. New York. Chapter 9 Petroleum analysis. Taylor & Francis Group, LLC. 2006.

SPEIGH, J. Op. Cit, Chapter 7.

STEFFENS J., LANDULFO E. y colaboradores. Application of Fluorescence to the Study of Crude Petroleum. J. Fluorescence. Polytechnic School, University of SãoPaulo, Brazil. 2009.

SZUDY J., Born 100 years ago: Aleksander Jablonski (1898–1980), Uniwersytet Mikolaja Kopernika, Torun, Poland. 1998.

T.C. So P. y Dong C. Y. Fluorescence Spectrophotometry. Massachusetts Institute of Technology. Cambridge, Massachusetts. ENCYCLOPEDIA OF LIFE SCIENCES. Macmillan Publishers Ltd. Nature Publishing Group, USA. 2002.

TAGGART D. DOWNARE y OLIVER C. MULLINS. Visible and Near-Infrared Fluorescence of Crude Oils. Ridgefield, Connecticut. Applied spectroscopy, 1995. Vol. 49, Number 6, p. 754-764.

The Unscrambler 6.0 User's Guide, CAMO AS, Trondheim, Norway, 1996.

WANG Z. y FINGAS M. F., Development of oil hydrocarbon fingerprinting and identification techniques. *Marine Pollution Bulletin*, Canadá. 2003. Vol. 47. p. 423 – 452.

WOLD H., Soft Modelling by Latent Variables; the Non-Linear Iterative Partial Least Squares Approach, en *Perspectives in Probability and Statistics*, Paper in Honour of M. S. Barlett, ed J. Gani, Academic Press, London. 1975.

WOLD, S. *Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it?* *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **1995**. p. 30, 109.

ZHU, Y and MULLINS, O. Temperature Dependence of Fluorescence of Crude Oils and Related Compounds. *Energy & Fuels*. 1992. Vol. 6. p. 545-552.