

**ANÁLISIS DE LA OXIDACIÓN DE MUESTRAS DE GASOLINAS: PRUEBA
PIANO, ESPECTROS MIR Y MODELO QUIMIOMÉTRICO**

**JENNIFER BARRAZA COLÓN
YENNI PAOLA BURGOS JIMÉNEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2018**

**ANÁLISIS DE LA OXIDACIÓN DE MUESTRAS DE GASOLINAS: PRUEBA
PIANO, ESPECTROS MIR Y MODELO QUIMIOMÉTRICO**

**JENNIFER BARRAZA COLÓN
YENNI PAOLA BURGOS JIMÉNEZ**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar el título de
Ingeniero Químico**

**Director
Giovanni Morales Medina
Ingeniero Químico, Dr.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2018**

DEDICATORIA

Le agradezco a Dios, por permitirme llegar a esta nueva meta, por efectuar su perfecta voluntad en mi vida, porque en toda circunstancia de tristeza, angustia, desanimo, que atravesé durante esta carrera, mi fuerza estuvo en pensar que él nunca me queda mal y que todo lo puedo en cristo que me fortalece.

Le agradezco a mis padres, Yennith y Pedro, no me alcanzan las palabras, ni otras cien vidas más para agradecerles por tanto; gracias por el apoyo, la comprensión y la paciencia que tuvieron estos años; los sacrificios que tuvieron que hacer no fueron pocos, vi cómo trabajan fuertemente sin descanso, vi como no dormían, vi cómo se enfrentaban a muchas dificultades, vi su agotamiento, también vi que aun sin fuerzas nunca desfallecieron para que yo pudiera construir mis sueños. Ustedes fueron mi motor, mi bastón, mi todo. Gracias papá y mamá este triunfo es de ustedes, todos los días le pido a Dios que me regale la oportunidad de honrarlos como se lo merecen. Los amo y nuevamente gracias por tanto.

A mis hermanas Angie y Nathaly, gracias por alegrar mis días, gracias porque ustedes son las que le ponen color a mi vida, por confiar en mí, también fueron un apoyo grande en todo esto, en ustedes encontré concejos y motivación. Podía estar llena de lágrimas y con la angustia más grande, pero siempre me hacían reír. Quiero ser un buen ejemplo para ustedes y que encuentren en mí todo el apoyo que necesiten siempre.

Les agradezco a mis abuelas Inés y Betty porque sé que siempre estuve presente en sus oraciones, por aconsejarme, darme todo el cariño y todas sus atenciones en los momentos que podía estar junto a ustedes. Gracias por preocuparse y por confiar tanto en mí.

A mi abuelito Misael, que desde el cielo celebra este triunfo. Sé que hubieras querido estar presente en esta etapa. Siempre tan entusiasta, logro imaginar tu alegría. La última vez que hablamos te prometí que lo lograría, y aquí estoy. Estas siempre en nuestros corazones.

Le agradezco a mi amado Roni Rafael. Siempre tuvo una palabra acertada en los momentos donde más lo necesité. Todo mejoro con su presencia, estuvo ahí para recordarme que yo podía lograrlo cuando lo olvidaba, dándome ánimo, apoyo y resaltando lo mejor de mí. Gracias cielo.

A mi compañera y amiga de proyecto de grado, las palabras sobran. Gracias por tu entrega, compromiso, dedicación, a lo largo de este proyecto. Ir juntas en esta travesía fue lo mejor, gracias por todo.

A mis amigos, pieza fundamental en todo este proceso, este triunfo también es por ustedes, por levantarme, por confiar en mí, tengo la certeza que en ustedes encontré una familia, Lina, Helena, Brucxen, Anche, Migue, Osqui, Jhony, Miriam, Meli. Los de siempre. Y Jhein y Dani amigas que se hicieron importantes durante la travesía. Gracias.

JEN

DEDICATORIA

A Dios nuestro padre celestial, por darme todo cuanto he deseado y necesitado, por ser tan bondadoso y misericordioso conmigo, por amarme como su hija. A él le dedico este gran logro, y en sus manos pongo mi crecimiento personal y profesional en esta nueva etapa de mi vida. Señor que la gloria sea para ti y que a partir de ahora todos mis actos, todas mis decisiones y las intenciones con que los realice sean para honrarte, agradarte y servirte.

A mis padres Hugo Burgos Gámez y Myriam del Tránsito Jiménez Calderón; hoy el resultado de sus esfuerzos ha dado fruto, de ustedes es este triunfo. Gracias a ustedes, durante toda mi vida he tenido todos los privilegios que he querido, siempre me han dado todo lo que he deseado, nunca me ha faltado nada. Gracias por su protección, por su cariño, su amor y comprensión, por darme un hogar tan maravilloso, por enseñarme a amar la vida, a luchar por mis sueños y acompañarme siempre en el proceso. ¿Cómo no amarlos?, ¿Cómo no querer ser como ustedes? si soy su reflejo pues, a pesar de mis errores siempre me han educado con cariño. Ustedes son mi motor, mi base, los pilares de mi vida, mi columna vertebral. Los amo con todo mi corazón.

A mis compañeros de aventuras, de risas, de enojos, peleas, abrazos, lágrimas y juegos, a mis dos pequeños, que aunque cada día crecen más, para mí siempre serán mis chiquitines, mis hermanos Hugo Stiven y Lisbey Daniela; mis amores, gracias por alegrar mi vida, por llenarla de amor y felicidad, por darme su compañía, comprensión y cariño. Los amo mis panchitos.

A mis tíos Adelina y Emilio y mis primos, por tanto cariño y amor, por acogerme como una hija y una hermana más, por estar pendientes de mí, cuidarme y apoyarme. Los amo.

A mi amiga y compañera de tesis Jennifer Barraza, por su paciencia, entrega y dedicación, chiquita todo esto sin ti no hubiera sido posible, como tantas veces te lo he dicho, gracias por ser mi amiga, mi polo a tierra, por cuidarme, por darme tanto amor y cariño, por aceptarme como soy, por quererme, por ayudarme a ser mejor persona y motivarme a superarme cada día más, por levantarme cada vez que me caigo y siento que no puedo más. Soy muy afortunada de tenerte en mi vida y por eso vivo muy agradecida con Dios. LO LOGRAMOS!

A Yeferson, Luis Miguel, Brucxen, Camila, Andrea, María Esther, Melissa, Juan David, Carolina, Ronni, por acompañarme durante toda esta travesía, por su amistad, por el apoyo y el cariño, por contribuir en mi crecimiento personal.

YENNI

AGRADECIMIENTOS

A Dios por mostrarnos el camino correcto, por ser guía en este pasaje de la vida y acompañarnos en cada etapa regalándonos su bendición en cada paso que damos.

A la Universidad Industrial de Santander por hacer posible la realización de nuestro sueño y otorgarnos la oportunidad de seguir soñando, formándonos como personas íntegras en el campo profesional.

A los profesores por ser nuestros guías en este proceso, enseñarnos sus conocimientos, dedicarnos su tiempo, por su paciencia y gran trabajo en la construcción de profesionales y personas éticas.

A nuestro director de proyecto de grado Giovanni Morales Medina por llevarnos de su mano en la realización de este proyecto, por confiar en nosotras y transmitirnos sus conocimientos en cada etapa de este plan de trabajo.

Al ingeniero David Sandoval por su colaboración durante la realización de este proyecto.

A la Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB) por su valioso aporte durante la ejecución de este proyecto.

JENNIFER Y YENNI

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	18
1. OBJETIVOS.....	24
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA.....	25
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	28
3.1 ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS DEL MÉTODO PIANO.....	28
3.2 ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS.....	35
3.3 MODELO DE PREDICCIÓN.....	39
4. CONCLUSIONES.....	50
5. RECOMENDACIONES.....	51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	52
BIBLIOGRAFÍA.....	59
ANEXOS.....	67

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición por grupos de las muestras antes y después de la oxidación	29
Tabla 2. Tiempo de oxidación de las muestras.....	29
Tabla 3. Compuestos altamente susceptibles a la oxidación de la muestra 1	31
Tabla 4. Olefinas altamente susceptibles a la oxidación de la muestra 4	32
Tabla 5. Bandas de mayor absorbancia para los compuestos altamente susceptibles a la oxidación basados en sus espectros individuales.....	36
Tabla 6. Bandas con mayor participación de los componentes altamente susceptibles a la oxidación en el rango de 900 a 1600 cm^{-1} del IR	37
Tabla 7. Influencia de los coeficientes de regresión en el modelo.....	42
Tabla 8. Repetibilidad y reproducibilidad de las muestras	46

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Localizaciones aproximadas de varias vibraciones de grupos en el MIR	21
Figura 2. Comparación los resultados de la prueba PIANO para cada muestra....	30
Figura 3. Radical alilo	34
Figura 4. Bandas con mayores contribuciones sobre los espectros MIR de las muestras frescas y oxidadas en el rango de 900 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}	38
Figura 5. Bandas con mayores contribuciones sobre los espectros MIR de la muestra 4 fresca y oxidada en el rango de 900 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}	39
Figura 6. Segunda derivada de los espectros en el rango MIR	40
Figura 7. Influencia de los coeficientes de regresión	42
Figura 8. Modelo predicho vs referencia (Proceso de calibración en azul y proceso de validación en rojo): a) modelo desarrollado por Sandoval, b) modelo desarrollado por los autores	43
Figura 9. Varianza explicada Vs número de factores en el método PLS: a) modelo desarrollado por Sandoval, b) modelo desarrollado por los autores	44
Figura 10. Coeficientes de regresión: a) modelo desarrollado por Sandoval, b) modelo desarrollado por los autores.....	45

Figura 11. Comparación entre la prueba ASTM D 525 y la calibración del modelo
.....48

Figura 12. Comparación entre el modelo de predicción de la estabilidad a la oxidación y la repetibilidad y reproducibilidad según la norma ASTM D 525.....49

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Requisitos de la gasolina en Colombia.	67
ANEXO B. Clasificación de las vibraciones moleculares.	68
ANEXO C. Equipo de laboratorio para la prueba ASTM D 525.	69
ANEXO D. Compuestos altamente susceptibles a la oxidación.....	70
ANEXO E. Olefinas altamente susceptibles a la oxidación.....	81
ANEXO F. Espectros de cada uno de los compuestos proporcionados por la base de datos del NIST	83
ANEXO G. Compuestos con mayor aporte en el MIR y sus vibraciones moleculares	85
ANEXO H. Bandas con mayores contribuciones sobre los espectros MIR.....	90
ANEXO I. Segunda derivada de los espectros en el rango MIR	92

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	American Society for Testing and Materiales (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)
GRB	Gerencia Refinería de Barrancabermeja
IR	Infrared (Infrarrojo)
MIR	Middle Infrared spetroscopy (Infrarrojo mediano)
PIANO	Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos, Olefinas
PCA	Principal Component Analysis (Análisis de componentes principales)
PLS	Partial Least Squares (Mínimos Cuadrados Parciales)
R²	Coeficiente de determinación
RMSE	Root Mean Square Error (Raíz cuadrada media de error)

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS DE LA OXIDACIÓN DE MUESTRAS DE GASOLINAS: PRUEBA PIANO, ESPECTROS MIR Y MODELO QUIMIOMÉTRICO*

AUTORES: JENNIFER BARRAZA COLÓN - YENNI PAOLA BURGOS JIMENEZ**

PALABRAS CLAVES: Estabilidad, oxidación, Gasolina, Olefinas, Infrarrojos, PIANO, PLS.

DESCRIPCIÓN:

El presente trabajo se buscó descifrar los compuestos que influyen directamente en la estabilidad y junto al comportamiento en la región espectral mediano MIR mejorar un modelo propuesto para disminuir el tiempo que toma aplicar la prueba ASTM D 525 .para ello Fueron analizadas distintas muestras de gasolina provenientes de la refinería de Barrancabermeja, antes y después de ser oxidadas, se pudo realizar un paralelo de la composición de Parafinas, isoparafinas, aromáticos, Naftenos, Olefinas, esto comúnmente se conoce como prueba PIANO. A partir de esta comparación se pudo concluir cuales grupos y compuestos participan activamente en la formación de gomas. De esta primera parte se permitió conocer que las olefinas son el grupo que mayor impacto tiene en la estabilidad a la oxidación. El siguiente paso fue estudiar el espectro infrarrojo de las muestras anteriores para identificar el comportamiento vibracional y las características rotacionales las cuales son las causantes de los contrastes de absorción entre los distintos grupos. En esta parte se corrobora que las olefinas son el grupo más activo en la oxidación al mostrar bandas con bastante aporte en cuanto absorción. Finalmente identificando bandas específicas dentro del rango espectral de 900 a 1600 cm^{-1} se construyó un modelo de predicción mediante la técnica PLS con la intención de aportar una mejoría a el modelo propuesto por Sandoval; el modelo matemático con un coeficiente de regresión de 0,93 centrado en los rango de 1600-1750 cm^{-1} y 2500- 3800 cm^{-1} corresponde a una herramienta que reporta valores en tiempo real que puede evitar reproceso de gasolinas fuera de especificación. Incorporando el nuevo rango se logró aumentar el coeficiente de regresión a 0,98 logrando los objetivos propuestos y dejando abierta la posibilidad de seguir perfeccionando.

*Proyecto de Grado. Modalidad investigación.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Director. Dr. Giovanni Morales Medina.

ABSTRACT

TITLE: ANALYSIS OF THE OXIDATION OF GASOLINE SAMPLES: PIANO TEST, MIR SPECTRES AND CHEMOMETRIC MODEL*

AUTHORS: JENNIFER BARRAZA COLÓN - YENNI PAOLA BURGOS JIMENEZ**

KEYWORDS: Stability, oxidation, Gasoline, Olefins, Infrared, PIANO, PLS.

DESCRIPTION:

the present work, we sought to decipher the compounds that directly influence the stability and together with the behavior in the medium spectral region MIR improve a proposed model to decrease the time it takes to apply the ASTM D 525 test. For this purpose, different samples of gasoline were analyzed. From the Barrancabermeja refinery, before and after being oxidized, it was possible to make a parallel of the composition of Paraffins, isoparaffins, aromatics, Naphthenes, Olefins, it is commonly known as the PIANO test. From this comparison, it was possible to conclude which groups and compounds actively participate in the formation of gums. From this first part, it was allowed to know that olefins are the group that has the greatest impact on oxidation stability. The next step was to study the infrared spectra of the previous samples to identify the vibrational behavior and the rotational characteristics, which are the causes of the contrasts of absorption between the different groups. In this part, it was corroborated that the olefins are the most active group in the oxidation when showing bands with enough contribution in terms of absorption. Finally, identifying specific bands within the spectral range from 900 to 1600 cm^{-1} , a prediction model was constructed using the PLS technique with the intention of providing an improvement to the model proposed by Sandoval; The mathematical model with a coefficient of regression of 0.93 centered on the range of 1600-1750 cm^{-1} and 2500-3800 cm^{-1} corresponds to a tool that reports values in real time that can prevent the reprocessing of gasoline out of specification. Incorporating the new range, it was possible to increase the regression coefficient to 0.98, achieving the proposed objectives and leaving open the possibility of continuing to improve.

*Degree Project. Modality research.

** Physics-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Industrial University of Santander. Advisor. Dr. Giovanni Morales Medina.

INTRODUCCIÓN

La gasolina es el combustible más usado en la actualidad, en promedio el consumo mundial es de 89.860.000 barriles por día, siendo Estados Unidos el mayor consumidor seguido por China y Japón. La E.I.A. (*Energy Information Administration*) informa que cada barril (42 galones o 159 litros) de petróleo refinado en los E.E.U.U. produce 170 litros de productos terminados, de los cuales 132,5 son gasolina, diésel o combustible para aviones. Casi el 70 % de los combustibles líquidos consumidos en Estados Unidos el año pasado fueron gasolina; Colombia ocupa el lugar 45 en la escala de consumo mundial con un promedio de 287.000 barriles diarios, el ministerio de hacienda y crédito público reporta que el sector de transporte consume el 98.8% de la demanda nacional [1]. La Gerencia Refinería de Barrancabermeja GRB es responsable de generar ca. 75% de los combustibles que el país requiere [2].¹

La preparación de la gasolina comercial en la GRB constituye un reto debido a las cargas cambiantes de crudo, a las eventualidades en la operación y a las exigencias legales vigentes. Con lo anterior, las gasolinas preparadas deben ser sometidas periódicamente a pruebas de verificación de su calidad. Los requisitos comerciales (Resolución 0447 de 2003 [5], tabla anexo A) exigen que la gasolina presente una estabilidad a la oxidación o un periodo de inducción como mínimo de 240 min, según la prueba ASTM D 525; este periodo es un indicador de la tendencia de la gasolina

1 El Sistema de Información de Combustibles, SICOM, reporta ventas de gasolina motor entre 2013–2017 de 3 MB/año, con un crecimiento en la demanda anual de 1,9 % [3]. Esto hace que el sector hidrocarburos aporte ca. 3,1% del producto interno bruto (PIB) [4], impactando fuertemente la economía del país.

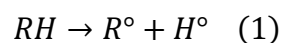
a formar gomas debido a la oxidación por su exposición al aire; la gasolina comercial debe tener un contenido máximo de 5 mg de gomas por cada 100 ml, lo cual evita afectaciones en el funcionamiento de los motores de combustión interna [5].

La prueba de laboratorio ASTM D 525 tiende a consumir tiempo y recursos, presentando costos apreciables, los cuales se ven incrementados si las gasolinas deben ser reprocesadas por el incumplimiento del requerimiento comercial. Una alternativa para disminuir el impacto del reprocesamiento de gasolinas consiste en predecir el periodo de inducción utilizando un modelo basado en factores relacionados con su composición.

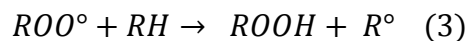
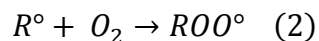
Teniendo en cuenta que la gasolina está compuesta por una mezcla de hidrocarburos como las parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos, olefinas; las proporciones de estos hidrocarburos influyen en gran manera en las características que presenta una determinada preparación de este producto. El contenido de estas familias de compuestos puede ser aproximado por la prueba denominada como PIANO, cuyas siglas hacen referencia a cada familia. Este ensayo determina la composición de hidrocarburos (desde 0,01 a 30% en masa) y mezclas que contengan compuestos oxigenados con puntos de ebullición hasta 225 ° C [6].

La formación de gomas involucra directamente el contenido de olefinas reportado por el PIANO, la oxidación de las gasolinas inicia con el contacto del aire, a través de un mecanismo de reacciones de radicales libres en serie, en donde la reacción dominante es la hidropoxidación de olefinas. La oxidación se representa en tres etapas: iniciación, propagación, y finalización [7]:

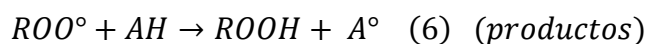
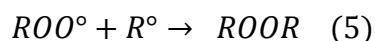
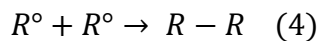
Iniciación:



Propagación:



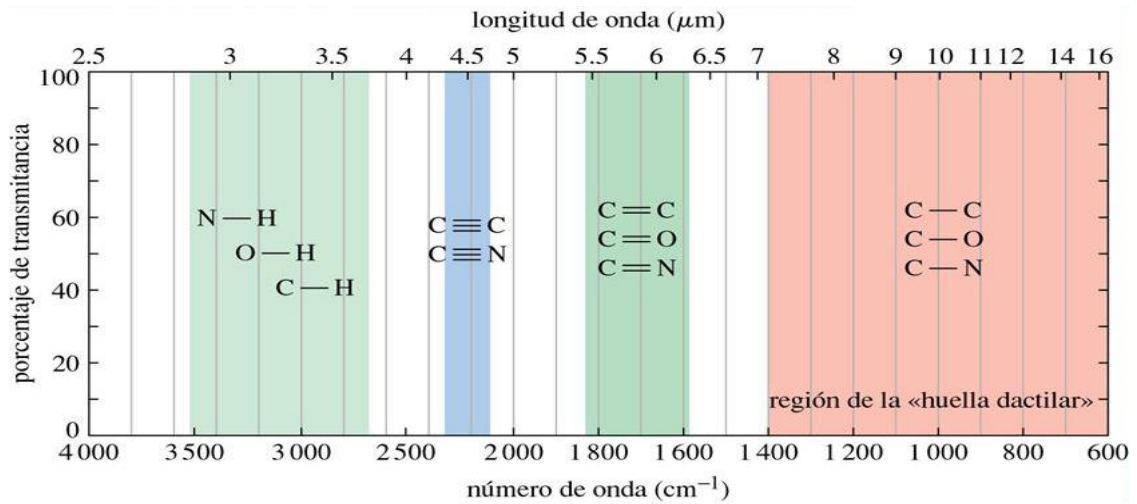
Finalización:



Donde RH es un compuesto orgánico insaturado, tal como las olefinas, R° es un radical libre, ROO° se asocia el peróxido radical, y ROOH es el hidroperóxido asociado. Estas reacciones son susceptibles a la cantidad de olefinas, la presencia de agua, microorganismos y luz alterando la cantidad de gomas producidas (compuestos de alto peso con grupos oxigenados) [8]. Con lo anterior, la formación de gomas en una gasolina puede ser predicha considerando la composición de olefinas y otras sustancias que puedan ser oxidadas.

Además de la prueba PIANO, la técnica instrumental de espectroscopía infrarroja también contiene información sobre la composición de las gasolinas. La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula (Ver Figura B.1 del Anexo B). Estas vibraciones se suscitan en la región del espectro entre 14000 cm^{-1} y 10 cm^{-1} , siendo la región entre 4000 y 400 cm^{-1} la denominada como MIR (*middle infrared spectroscopy*). La Figura 1 presenta las localizaciones aproximadas de varias vibraciones de grupos en el MIR [9].

Figura 1. Localizaciones aproximadas de varias vibraciones de grupos en el MIR



Fuente: [9]

Un modelo de predicción para el periodo de inducción puede utilizar el espectro infrarrojo enmarcado en las técnicas quimiométricas [10]. De los métodos más conocidos para construir modelos predictivos se encuentra la regresión por mínimos cuadrados parciales o PLS, que encuentra combinaciones lineales entre las variables predictoras (factores) que conducen a la predicción de la variable de respuesta; esas combinaciones se eligen asignando un peso a las variables que manifiestan una correlación alta con las variables respuesta para mejorar la predicción [11]. Para la predicción de la matriz Y, el algoritmo PLS utiliza tanto la información contenida en la matriz de datos (matriz X) como la información contenida en la matriz de la propiedad a determinar (matriz Y) obteniéndose unas variables auxiliares llamadas variables latentes, factores o componentes [12]. Según Porcel [12] cada una de las matrices se descompone simultáneamente en una suma de a factores de forma que:

$$X = TP^T + E = \sum t_a p_a^T + E \quad (7)$$

$$Y = UQ^T + F = \sum u_a q_a^T + F \quad (8)$$

Donde X es la matriz de datos espectrales y Y la matriz de la propiedad a determinar, T y U son las matrices de scores (contienen información de las muestras), P y Q las matrices de loadings (contiene información de las variables), E la matriz de residuales (diferencia entre valores reales y los valores ajustados) para la matriz de datos (matriz X) y F la matriz de residuales para la matriz de la propiedad a determinar (matriz Y) [13]. La descomposición de ambas matrices no es independiente, puesto que se realiza simultáneamente, creándose una relación interna entre los escores de los bloques X y Y tal que para cada componente a , se cumpla que [13]:

$$u_a = b_a t_a \quad (9)$$

Donde, b_a es el coeficiente de regresión para cada uno de los componentes que se obtienen por medio de la siguiente normalización [13]:

$$b_a = \frac{u_a^T t_a}{t_a^T t_a} \quad (10)$$

Los coeficientes b_a hallados para cada componente se agrupan en una matriz diagonal B , que contiene los coeficientes de regresión de los scores U y T de las matrices X y Y , respectivamente. Finalmente, la matriz Y se puede calcular mediante [13]:

$$Y = TBQ^T + F \quad (11)$$

Donde B es la matriz de los regresores b de dimensiones $(a \times a)$, y F la matriz de los residuales de Y . Por otra parte, las técnicas quimiométricas utilizan los pretratamientos de datos; Zamora [14] lo define como tratamientos matemáticos que reducen las contribuciones no deseadas presentes en la señal analítica que disminuyen la reproducibilidad y pueden inducir a que el modelo presente comportamientos que darían lugar a estimaciones erróneas de los parámetros

deseados. Dichas contribuciones pueden ser causadas por el proceso de registro, por la naturaleza de los datos, por el ruido instrumental o por interferencias químicas o físicas [15].

En lo referente al estado del arte, la construcción de modelos matemáticos de predicción para la estabilidad a la oxidación de gasolinas ha tenido poca transcendencia. La búsqueda de referencias realizada reportó un único trabajo en la literatura abierta dirigido a un modelo de predicción para el periodo de inducción. Sandoval [16], en 2017, propuso un modelo predictivo para la estabilidad a la oxidación de la gasolina dentro de rangos espectrales de 1600-1750 cm^{-1} y 2500-3800 cm^{-1} que fueron determinados mediante la interpretación de los espectros de diversas muestras de gasolinas; para ello se aplicaron tratamientos espectrales, el uso de la técnica PCA para identificar muestras atípicas y PLS con el cual se identificaron las variables con mayor peso, obteniendo un coeficiente de regresión R^2 de 0,93 [17]:

$$Y(\text{min}) = -119423,3\mathcal{A}_{1629} - 129705,7\mathcal{A}_{1631} - 228469,2\mathcal{A}_{1633} - 147966,5\mathcal{A}_{1643} + 65801\mathcal{A}_{1699} + 129577,7\mathcal{A}_{1733} + 15345,88\mathcal{A}_{2758} - 18234,328 \quad (12)$$

Debido a la importancia de la predicción de la estabilidad a la oxidación, el presente proyecto fue dirigido al análisis de la formación de gomas en la gasolina utilizando pruebas tipo PIANO y pruebas analíticas MIR de diferentes gasolinas producidas en la gerencia refinería de Barrancabermeja (GRB). Asimismo, el presente documento exhibe un modelo predictivo para el periodo de inducción basado en el MIR de estas muestras de gasolinas.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Relacionar la composición con el periodo de inducción en muestras de gasolina de la GRB por medio de un modelo quimiométrico basado en espectros infrarrojos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar los resultados de las pruebas PIANO y por espectroscopía infrarroja de diferentes muestras de gasolina generadas en la refinería de Barrancabermeja.
- Cotejar los resultados de la prueba de estabilidad de las muestras de gasolina con los compuestos exhibidos en las pruebas PIANO y la estructura molecular reflejada en los espectros infrarrojos de las diferentes muestras de gasolina.
- Proponer un modelo quimiométrico para la predicción del periodo de inducción a partir de los espectros infrarrojos de las muestras de gasolinas.

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

La metodología para el cumplimiento de los objetivos trazados consistió en las siguientes etapas:

- Recolección de muestras de gasolinas de la GRB y medición del periodo de inducción. 60 muestras fueron recolectadas en diferentes puntos de los procesos de la GRB. El tiempo de inducción fue medido para estas muestras según la Norma ASTM D 525, que consiste en la oxidación de una cantidad de gasolina a una presión de oxígeno entre 690 y 705 kPa y a una temperatura entre 98 y 102 °C. Durante esta prueba la presión es sensada continuamente hasta la detección de una disminución de 14 kPa, lo cual se denomina como el punto de ruptura. El período de inducción es el tiempo transcurrido entre la colocación del recipiente a presión en el baño y el punto de ruptura a 100 °C [18]. Para realizar esta medición se utiliza una bomba de oxidación con tapa construida con un acero resistente a la corrosión, conformada por un vástago y su varilla de llenado; un manómetro o un medidor de presiones de registro con una escala mínima de presiones a 1379 KPa; un contenedor de muestra de vidrio con su tapa que impida que el material en refluo en el vástago de la bomba pase al interior del envase con la muestra pero, que sí permita la entrada del oxígeno; una válvula de control para cierre completo provista con una aguja y un orificio para usarla mientras se purga, se presuriza y evacúa la bomba con oxígeno y un termómetro con un rango de 95 a 103 °C. Las especificaciones y medidas para cada uno de los elementos nombrados se encuentran en la Figura C.1 del anexo C.

- Caracterización de gasolinas por la prueba PIANO. Los porcentajes de parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas (PIANO) presentes en 4 muestras antes y después de su oxidación, fueron determinados según la norma ASTM D 6729. Esta norma considera la determinación de los porcentajes de las fracciones PIANO según sus tiempos de retención en la prueba de cromatografía de gases; cada componente de elución se identifica comparando su tiempo de retención con el establecido mediante el análisis de estándares de referencia; los componentes desconocidos se informan en un resumen total [19]. El equipo utilizado en la medición fue un cromatógrafo de gases HP 5880 ubicado en los laboratorios de calidad de la GRB.
- Medición del espectro infrarrojo. Los espectros MIR de las 60 muestras fueron medidos con el equipo ABB modelo FPLA2000 en el rango entre 200 y 4000 cm^{-1} . Adicionalmente, los espectros MIR de las cuatro muestras oxidadas en la etapa anterior fueron medidos con el mismo equipo para comparación de su composición antes y después del periodo de inducción. Para la medición de los espectros IR se siguió la norma EN 14078 que incluye la selección de condiciones experimentales óptimas de adquisición espectral y tratamientos previos de acondicionamiento de las muestras [20].
- Confrontación de resultados entre las diferentes mediciones experimentales. La influencia de la composición de las gasolinas en su resistencia a la oxidación fue justificada a partir del cotejo entre los tiempos de inducción, las pruebas PIANO y los espectros MIR. Una comparación entre los PIANO de las cuatro muestras antes y después de su oxidación fue aplicada para determinar los componentes con menor estabilidad. Las bandas con mayor absorbancia de estos componentes fueron identificadas en los espectros MIR.

- Validación PLS para la predicción del periodo de inducción. Una regresión para el ajuste del tiempo de inducción basado en el espectro MIR de 60 muestras de gasolinas no oxidadas fue calibrada y validada utilizando los códigos según el programa *The Unscrambler* versión 10.3 licenciado para la UIS. La matriz de absorbancias para las muestras fue pretratada por corrección de línea base, suavizado espectral por el algoritmo de Savitzky-Golay, segunda derivada por el método de Savitzky-Golay y el pretratamiento SNV (*Standard Normal Variate*), según lo recomienda la literatura [21, 22]; con estos pretratamientos es posible la disminución del ruido aleatorio de alta frecuencia, el aumento en la relación señal/ruido y la disminución del solapamiento entre bandas. La regresión PLS (*Partial Least Squares*), fue aplicada utilizando la matriz de pretratamientos; la validación utilizada fue la validación cruzada. La evaluación del modelo fue estimada calculando los estadísticos raíz del error cuadrático medio (RMSE) y el coeficiente de regresión múltiple, R^2 .
- Todas las mediciones experimentales fueron efectuadas por el laboratorio de calidad de la GRB.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS DEL MÉTODO PIANO

Los resúmenes del análisis PIANO para cuatro muestras seleccionadas son mostrados en la Tabla 1 y en la figura 2, se evidencia que la muestra 2 tiene mayor porcentaje de olefinas, que la muestra 4 reporta menor cantidad de compuestos oxigenados, la muestra 1 tiene poca variación antes y después de la oxidación, y las muestras 2 y 3 reportan variaciones en sus contenidos.

Las cuatro muestras anteriores fueron sometidas a la prueba ASTM D 525 para determinar su periodo de inducción. Las muestras así oxidadas fueron analizadas para determinar su respectivo PIANO. Las Tablas 1 y 2 permiten el análisis de los resultados PIANO resumidos y del tiempo de inducción obtenidos para cada una de las muestras. La comparación entre las composiciones PIANO antes y después de la oxidación de las cuatro muestras es presentada en la Tabla 1. Según esta tabla, la concentración de olefinas disminuye con el proceso de oxidación, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [23]; las olefinas y diolefinas reaccionan a través de la adición de radicales de peróxido al doble enlace a bajas temperaturas [24]. De igual forma, la Tabla 1 muestra que la concentración de compuestos oxigenados disminuye, lo cual puede explicarse por la formación y precipitación de gomas, las cuales no son incluidas en las pruebas PIANO. Hay que resaltar que estas pruebas no se enfocan en compuestos oxigenados, por lo tanto sería recomendable realizar pruebas adicionales e incluir los residuos de gomas para verificar estos resultados.

En cuanto a los compuestos aromáticos, parafinas e iso-parafinas, la Tabla 1 presenta comportamientos variados, los cuales pueden ser atribuidos al cambio de

porcentaje por la separación de las gomas o a su participación en el proceso de oxidación. La literatura reporta que la tendencia de estos hidrocarburos cambia durante el proceso de oxidación [25], especialmente los aromáticos, por lo cual pueden participar en la formación de gomas. Los resultados de la Tabla 1 recomiendan análisis a los residuos de gomas para verificar la participación de los compuestos aromáticos en la oxidación de gasolinas.

Tabla 1. Composición por grupos de las muestras antes y después de la oxidación

Grupo	Muestra 1 (% en peso)		Muestra 2 (% en peso)		Muestra 3 (% en peso)		Muestra 4 (% en peso)	
	Antes de oxidar	Después de oxidar	Antes de oxidar	Después de oxidar	Antes de oxidar	Después de oxidar	Antes de oxidar	Después de oxidar
Parafinas	6	6,429	7,707	10,339	16,201	7,209	7,875	4,508
i-Parafinas	29,584	29,501	20,387	27,974	37,227	28,262	37,011	24,673
Aromáticos	36	36,181	26,23	24,083	19,394	35,279	20,666	48,033
Naftenos	11	10,457	12,853	12,601	8,444	11,727	7,707	10,004
Olefinas	16	16,461	28,543	23,424	17,995	16,342	26,742	11,418
Oxigenados	0,125	0,107	3,532	0,225	0,241	0,064	0	0,016

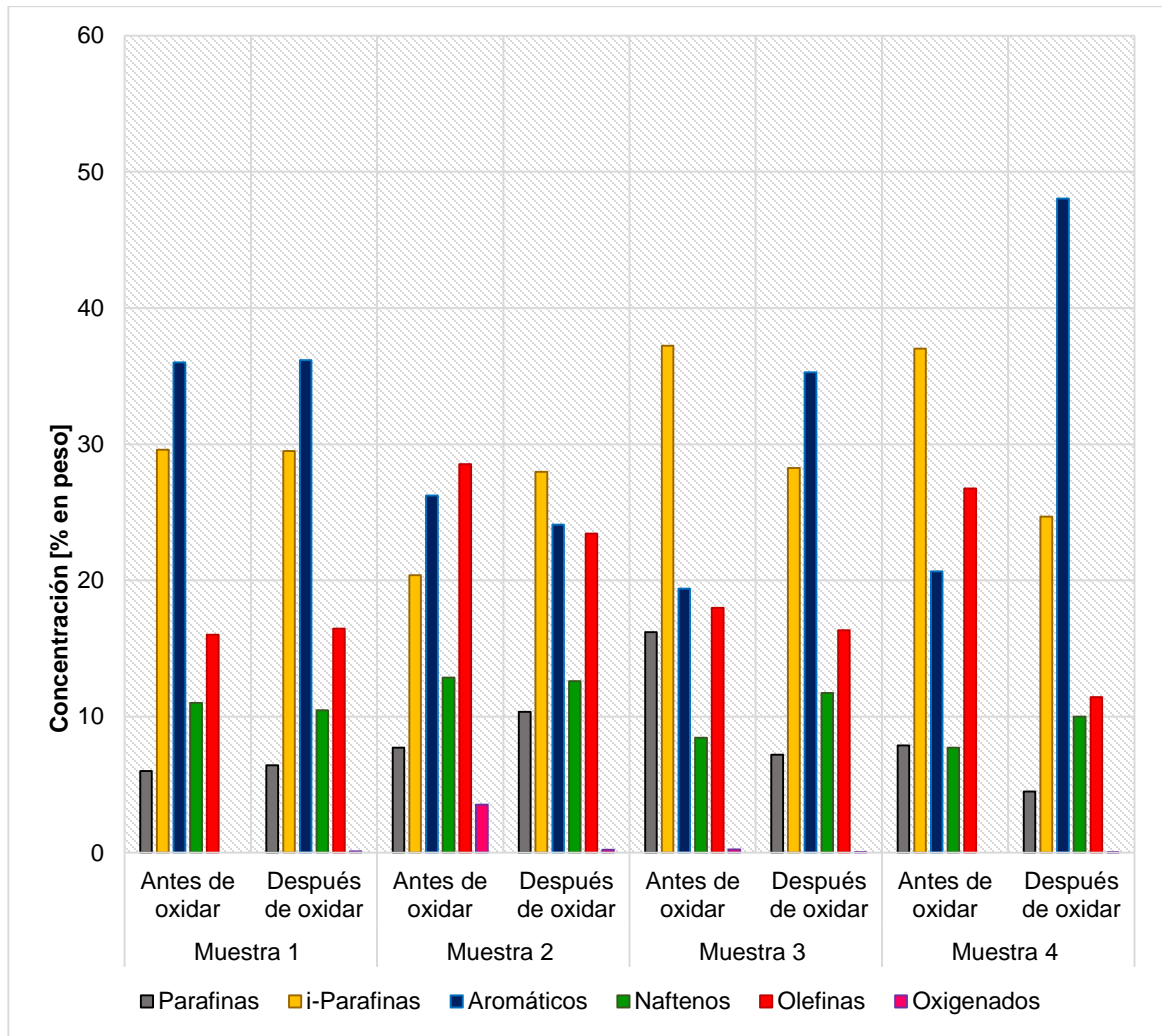
Fuente: Los autores

Tabla 2. Tiempo de oxidación de las muestras

Muestra	Tiempo de oxidación [min]
1	467
2	747
3	767
4	775

Fuente: Los autores

Figura 2. Comparación los resultados de la prueba PIANO para cada muestra



Fuente: Los autores

Asimismo, la Tabla 3 y el Anexo D presentan los compuestos altamente susceptibles a la oxidación en cada fracción del PIANO para las cuatro muestras de gasolina. Con lo anterior, las muestras medidas representan a diferentes gasolinas recolectadas en diferentes puntos de la GRB.

Tabla 3. Compuestos altamente susceptibles a la oxidación de la muestra 1

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 1		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Parafinas		
2-Metilhexano	1.018	-
Aromáticos		
Monoaromáticos		
1-Metil-4-n-pentilbenceno	0.145	-
C12 - Aromático - 3	0.067	-
Naftenos		
Mono-Naftenos		
1c,2t,4c-Trimetilciclohexano	0.060	-
n-olefinas		
2,3-Dimetilbuteno-1	0.866	-
2,3-dimetil-2-penteno	0.069	-
Oxigenados		
n-Butanol	0.018	-

Fuente: Los autores

El análisis de los PIANO sugiere que la mayor contribución al proceso de oxidación se tiene por parte de las olefinas. De los resultados por moléculas detectadas en esta fracción y de su variación después del periodo de inducción, las olefinas son clasificadas como altamente susceptibles a la oxidación, medianamente susceptibles a la oxidación y poco susceptibles a la oxidación. Como lo reportan la Tabla 4 y el Anexo E, las olefinas altamente susceptibles al proceso de oxidación

se distinguen por no reportar concentración en el análisis PIANO después de someterse a la prueba de oxidación acelerada ASTM D 525.

Tabla 4. Olefinas altamente susceptibles a la oxidación de la muestra 4

Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
n-olefinas		
t-Buteno-2	0.008	-
Penteno-1	0.036	-
t-Hexeno-3	0.4110	-
t-Hexeno-2	0.165	-
c-Hexeno-2	0.081	-
c-Hepteno-3	0.214	-
c-Hepteno-2	0.047	-
t-Octeno-3	0.058	-
t-Octeno-2	0.046	-
C9 - olefina – 1	0.092	-
Noneno-1	0.037	-
2-Deceno, (Z)-	0.119	-
2-Metilbuteno-1	0.099	-
3,3-Dimetilbuteno-1	0.191	-
3-Metilpenteno-1	0.019	-
2-Metilpenteno-1	0.128	-
3,4-Dimetilpenteno-1	0.003	-
2,4-Dimetilpenteno-1	0.012	-
2-Metil-c-hexeno-3	0.045	-
C7 - Iso-olefina – 1	0.007	-
1-Penteno, 2,3-dimetil-	0.033	-
2-Metil-t-hexeno-3	0.007	-
4-Metilhexeno-1	0.020	-
5-Metil-t-hexeno-2	0.066	-
5-Metil-c-hexeno-2	0.669	-
4,4-Dimetil-c-penteno-2	0.036	-
3-Metil-c-hexeno-3	0.047	-

Tabla 4. (Continuación)

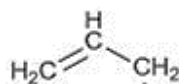
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
n-olefinas		
2-Metilhexeno-1	0.198	-
2-Metil-2-hexeno	0.084	-
3-Metil-t-hexeno-3	0.082	-
3-Etilpenteno-2	0.054	-
Isolefinas		
3-Hepteno, 2-metil-	0.112	-
2-Penteno, 3-etil-2-metil-	0.090	-
4-Metil-2-hepteno	0.103	-
3-Hepteno, 3-metil-	0.035	-
3,5,5-Trimetilhexeno-1	0.065	-
2,2-Dimetil-3-hepteno trans	0.036	-
3-Hepteno, 2,6-dimetil-	0.049	-
2-Metilocteno-1	0.295	-
C9 - Isolefina - 2	0.152	-
2,4-Dimetilhepteno-1	0.105	-
2-Metilocteno-2	0.066	-
C10 Isolefina - 5	0.047	-
C10 - Isolefina - 7	0.111	-
3-Noneno, 3-metil-, (E)-	0.104	-
C10-isolefina-11	0.108	-
C11 - Isolefina - 1	0.113	-
C11 - Isolefina - 4	0.062	-
Ciclopenteno	0.041	-
4-metilciclopenteno	0.023	-
5-metil-1,3ciclopentadieno	0.007	-
1-metil-1,3ciclopentadieno	0.005	-
3-metilciclopenteno-1	0.274	-
C7-nafteno-olefina-1	0.016	-
C8 - nafteno-olefina - 1	0.012	-
C8 - nafteno-olefina - 2	0.056	-
ciclohexeno, 1-metil-	0.178	-
C8 - nafteno-olefina - 3	0.567	-

Tabla 4. (Continuación)

Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Isolefinas		
Metil etil ciclopenteno	0.037	-
C9 - naftenolefina -5	0.057	-
C9-naftenolefina-6	0.027	-
1,3 butadieno	0.002	-
3-metil-1,3-pentadieno	0.002	-
3,3-Dimetil-1,4-pentadieno	0.007	-
1,5-Heptadieno	0.028	-
nafteno-olefinas		
1,4-Pentadieno, 2,3,4-trimethi	0.014	-
1,3-Octadieno	0.031	-

Fuente: Los autores

El resultado de la oxidación va a depender del tipo y la cantidad de olefinas que esté involucrada en la reacción; n-olefinas, iso-olefinas y nafteno olefinas, participan de forma distinta durante la oxidación [26]. Esta participación depende de la clase de radicales que la olefina pueda formar; a mayor estabilidad del radical formado, mayor participación en el proceso de oxidación debido al aporte de densidad electrónica [26, 27]. Con esto los compuestos diolefínicos son más susceptibles a la oxidación por presentar radicales tipo alilo (Figura 3) [28].

Figura 3. Radical alilo

Fuente: [29]

Por otra parte, las olefinas de cadena recta producen menos goma mientras que las ramificadas generalmente tienden a participar más en la oxidación; la posición de la ramificación y la posición del doble enlace afectan la densidad electrónica [28]. Napal y colaboradores [30] reportan que la adición de hexeno, 1- octeno y 1- deceno a gasolinas condujo a una mayor cantidad de gomas en la prueba de oxidación; asimismo, las iso olefinas 2-metil-2-buteno, 2,4,4-trimetil-1-penteno y 3,3-dimetil- 1-buteno condujeron a una menor formación de gomas que 2-metil-2-buteno en pruebas de oxidación de gasolinas; también, estos autores reportan que las ciclolefinas, particularmente el ciclohexeno, generaron un contenido de gomas mayor que las olefinas de cadena lineal y las isolefinas. Las pruebas PIANO presentadas en la Tabla 4 coinciden con lo dicho por Napal et al. [30].

3.2 ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS INFRARROJOS

Las contribuciones vibracionales de las olefinas denominadas altamente susceptibles (Tabla 4) fueron identificadas en la región del espectro entre 1600 y 900 cm^{-1} ; esta región es complementaria para el análisis desarrollado por Sandoval [16] para su modelo quimiométrico. La Tabla 5 y el Anexo G identifican las bandas de mayor absorbancia para los compuestos altamente susceptibles a la oxidación basados en sus espectros individuales MIR reportados en la literatura (algunos de estos espectros se encuentran en el Anexo F, los demás pueden consultarse en la página web del *National Institute of Standards and Technology* [31]). La Tabla 6 indica las bandas con mayor participación de los compuestos altamente susceptibles; i.e. las bandas del MIR que presentan mayor repetición según la Tabla 5 y el anexo G se identifican en la Tabla 6. Estas bandas espectrales fueron identificadas como las de mayor aporte para el proceso de oxidación en el rango 1600 a 900 cm^{-1} ; asimismo, alguna de estas bandas puede aportar para la

reproducción de la varianza en el modelo quimiométrico propuesto por Sandoval [16].

Tabla 5. Bandas de mayor absorbancia para los compuestos altamente susceptibles a la oxidación basados en sus espectros individuales

COMPUESTO	TIPO DE ENLACE EN LA VIBRACIÓN	GRUPO FUNCIONAL	VIBRACIÓN	ABSORBANCIA	NÚMERO DE ONDA
Muestra 2					
n-olefinas					
Penteno-1	C-H	Olefina mono-sustituida	Doblaje CH ₂ Coleteo	0.00955	914
n-olefinas					
c-Penteno-2	C-H	Olefina cis-di sustituida	Doblaje CH en el plano	0.00345	1458
Isolefinas					
2-Metilbuteno-1	C-H	Olefina gem-di sustituida	Doblaje CH ₂ fuera del plano	0.325	1458
4-Metil-c-penteno-2	C-H	Olefina cis-di sustituida	Doblaje CH en el plano	0.0062	1462
2-Metilhexeno-1	C-H	Olefina gem-di sustituida	Doblaje CH ₂ fuera del plano	0.0066	1458
Nafteno-olefinas					
3-metilciclopenteno-1	C-H	Olefina cis-di sustituida	Doblaje en C-H ₂ Tijeras	0.00360	1452
1-Metilciclopenteno	C-H	Olefina cis-di sustituida	Doblaje en C-H ₂ Tijeras	0.0044	1450
Ciclohexeno, 1-metil-	C-H	Olefina tri-sustituida	Doblaje en C-H ₂ Tijeras	0.106	1454

Fuente: Los autores

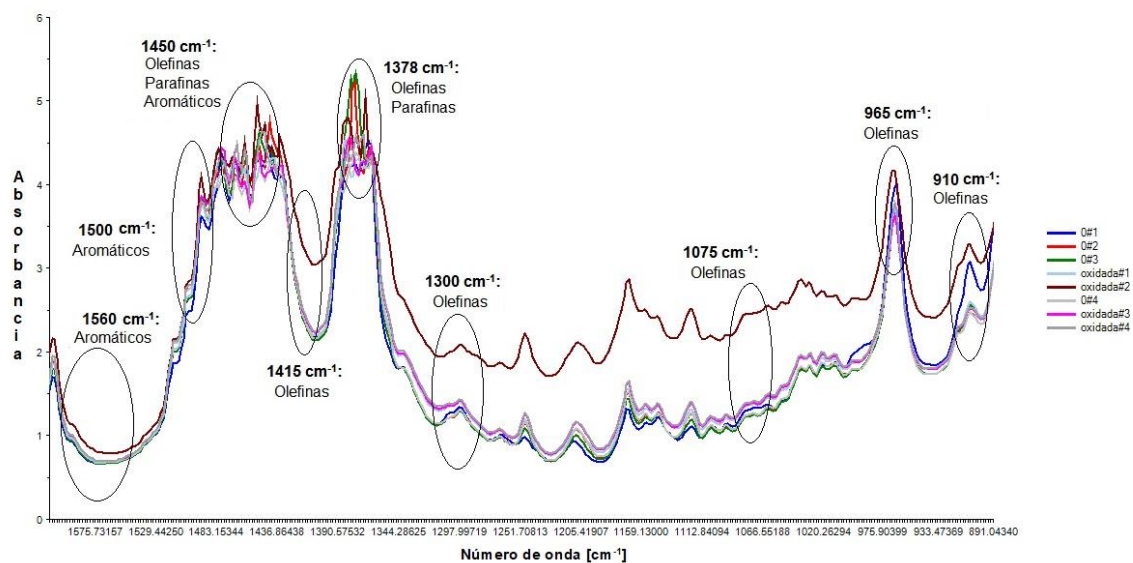
Tabla 6. Bandas con mayor participación de los componentes altamente susceptibles a la oxidación en el rango de 900 a 1600 cm^{-1} del IR

NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})	VIBRACIÓN
908	Doblaje de coleteo en $-\text{CH}_2$
966	Doblaje de coleteo trans en $-\text{CH}$
1074	Doblaje de balanceo en $-\text{CH}_2$
1299	Doblaje de balanceo en $-\text{CH}$
1377	Flexión simétrica en $-\text{CH}_3$
1415	Doblaje de tijera en $-\text{CH}_2$
1450	Doblaje de tijera en $-\text{CH}_2$ superpuesto con la flexión asimétrica en $-\text{CH}_3$
	Doblaje CH_2 fuera del plano
	Doblaje CH en el plano
1500	Doblaje CH en el plano
1558	Doblaje CH en el plano

Fuente: Los autores

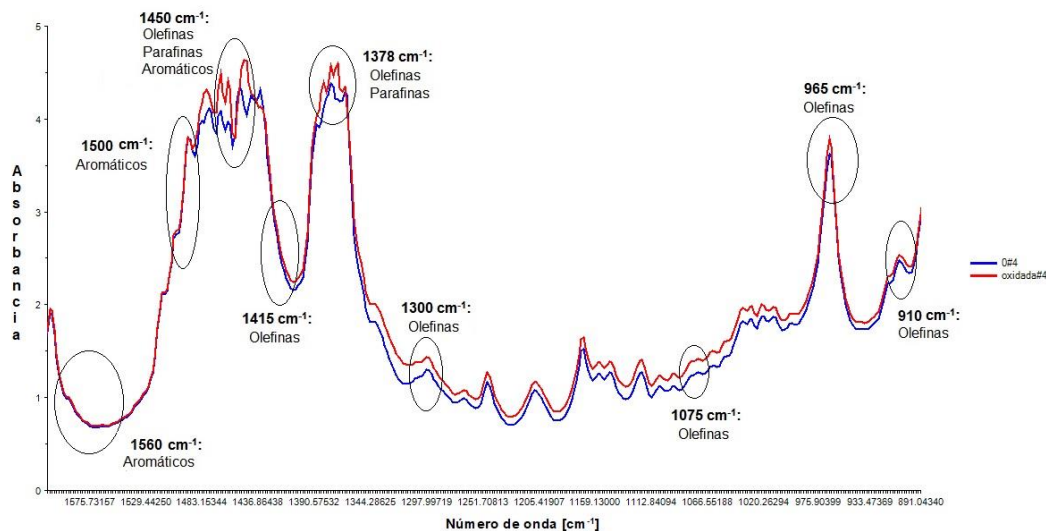
Las Figuras 4 y 5 y el Anexo H ilustran las bandas con mayores contribuciones (Tabla 6) sobre los espectros MIR (1600 a 900 cm^{-1}) de las muestras de gasolina antes y después de la prueba ASTM D 525; la Figura 5 identifica las bandas de mayor contribución sobre el espectro de la muestra 4 antes y después de la prueba y el Anexo H las bandas de las demás muestras. De estas figuras se puede deducir que las muestras oxidadas disminuyen la absorbancia en el rango entre 1600 a 900 cm^{-1} , como resultado de la generación de gomas a partir de las olefinas. Las bandas de las olefinas no son las únicas presentes en esta región; sin embargo las variaciones que presentan las otras bandas en las muestras antes y después de la prueba, en esta región del espectro, pueden ser asociadas al cambio de concentración debido a la disminución en las olefinas y otros compuestos susceptibles a la oxidación.

Figura 4. Bandas con mayores contribuciones sobre los espectros MIR de las muestras frescas y oxidadas en el rango de 900 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}



Fuente: Autores

Figura 5. Bandas con mayores contribuciones sobre los espectros MIR de la muestra 4 fresca y oxidada en el rango de 900 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}



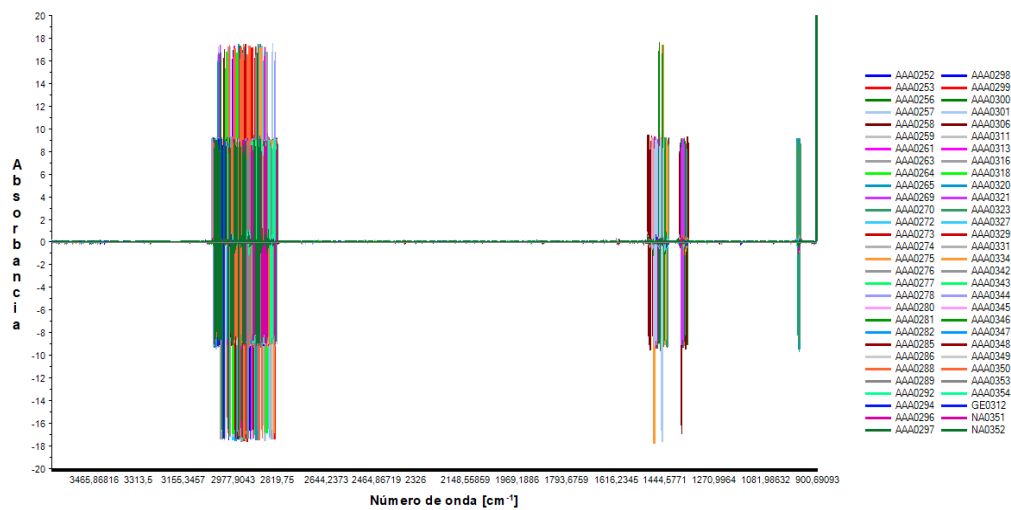
Fuente: Los autores

3.3 MODELO DE PREDICCIÓN

El desarrollo del modelo de predicción para el periodo de inducción de 60 muestras de gasolinas de la GRB sin oxidar, según sus espectros MIR, consideró el rango de variación obtenido analizado en las secciones anteriores (1600 a 900 cm^{-1}) y los rangos expuestos por el trabajo de Sandoval (1600 a 1750 cm^{-1} y de 2500 a 3800 cm^{-1}). Con los espectros MIR de las muestras de gasolina se construyó una matriz con 60 filas y 1410 columnas donde, 60 corresponde a las muestras y 1410 las absorbancias en el rango de números de onda especificados. Esta matriz fue sometida a los pretratamientos especificados en la metodología. La Figura 6 ilustra la segunda derivada de los espectros en el rango MIR y en el Anexo I se ilustra la segunda derivada de los espectros en los rangos de 905 a 900, 974 a 950 cm^{-1} , 1395 a 1350 cm^{-1} , 1511 a 1420 cm^{-1} y 3050 a 2805 cm^{-1} ; en estas figuras es posible identificar regiones con mayores picos, debido a que la segunda derivada clarifica

los aportes en concentración de cada banda en la región espectral. Estas bandas aportan a la propiedad que se desea reproducir, según la participación de cada sustancia.

Figura 6. Segunda derivada de los espectros en el rango MIR



Fuente: Los autores

Para aplicar la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) a la matriz espectral pretratada, se establecieron los parámetros definiendo los rangos para las variables X y Y y ponderando las variables con diferentes pesos principalmente en los números de ondas relacionados con el proceso de oxidación de 908 cm^{-1} , 1074 cm^{-1} , 1299 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1558 cm^{-1} , según el análisis realizado a los PIANO de las muestras oxidadas y a sus espectros IR (...véase los numerales 3.2 y 3.1...). También se ponderaron las absorbancias pretratada en los números de onda reportado por el modelo de la ecuación 12 (*i.e.* 1629 cm^{-1} , 1631 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} , 1699 cm^{-1} , 1733 cm^{-1} , 2758 cm^{-1}). Esta ponderación se efectúa para mejorar el desempeño del modelo de predicción obtenido.

El desarrollo del modelo de predicción se obtuvo con un proceso de ensayo y error a través de la modificación de pesos y exclusión de número de ondas con poca influencia. El mejor modelo obtenido por este procedimiento presenta un coeficiente de regresión múltiple (R^2) de 0,98 (Figura 8b), se utilizaron 2 factores resultantes de la combinación lineal de las variables originales según la Figura 9b. La regresión obtenida se muestra en la ecuación 13 y los coeficientes reportados por *The Unscrambler* en la Figura 10b.

$$Y(\min) = 10594,56B_{1074} - 21122,99B_{1415} - 7532,55B_{1629} - 22407,30B_{1631} \\ + 1443,479B_{1699} + 2312,654B_{1733} + 7620,6250B_{2758} \quad (13)$$

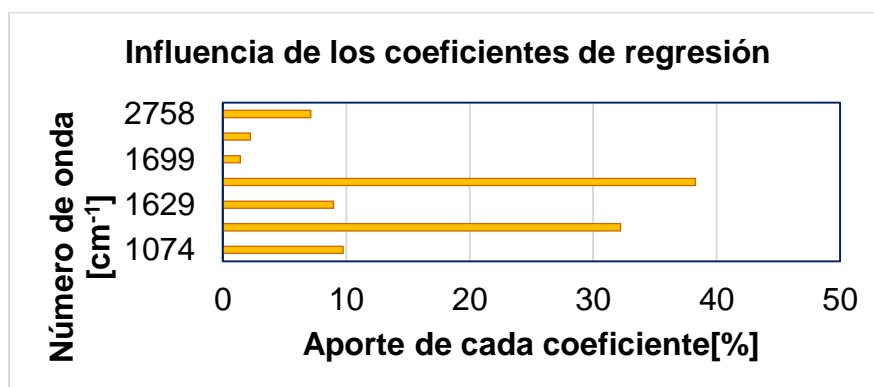
En la ecuación 13 las variables independientes B_x hacen referencia al valor de la absorbancia pretratada exhibida por el número de onda x . Según la figura de los coeficientes de regresión (Figura 10b) entre las bandas de 1074 y 1415 cm^{-1} hay una compensación para llegar a obtener un mejor ajuste; en estas bandas la literatura reporta vibraciones de doblaje de balanceo asimétrica en $-\text{CH}_2$ y de tijera asimétrica en $-\text{CH}_2$; para los números de onda de 1629 y 1631 cm^{-1} donde la contribución es principalmente por parte de las olefinas, las vibraciones características son las de estiramiento simétrico y estiramiento asimétrico; en 1699, 1733 y 2758 cm^{-1} existe presencia del grupo carbonilo (ácidos carboxílicos, ésteres y aldehídos) y se manifiestan vibraciones de estiramiento asimétrico, estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ y estiramiento del enlace OH , respectivamente. De la misma manera, también es importante mencionar la influencia reportada por los valores de los coeficientes de la regresión de la ecuación 13 en la predicción del tiempo de inducción (Tabla 7 y Figura 7); según la Figura 7 el mayor aporte en la predicción se presenta en los números de onda de 1415 y 1631 cm^{-1} , con un total de 70,3%; estas bandas son características de la presencia de olefinas, compuestos que se oxidan mayoritariamente durante el período de inducción.

Tabla 7. Influencia de los coeficientes de regresión en el modelo

Número de onda [cm^{-1}]	1074	1415	1629	1631	1699	1733	2758
Influencia de los coeficientes de regresión [%]	9,7	32	8,9	38,3	1,4	2,2	7,1

Fuente: Los autores

Figura 7. Influencia de los coeficientes de regresión

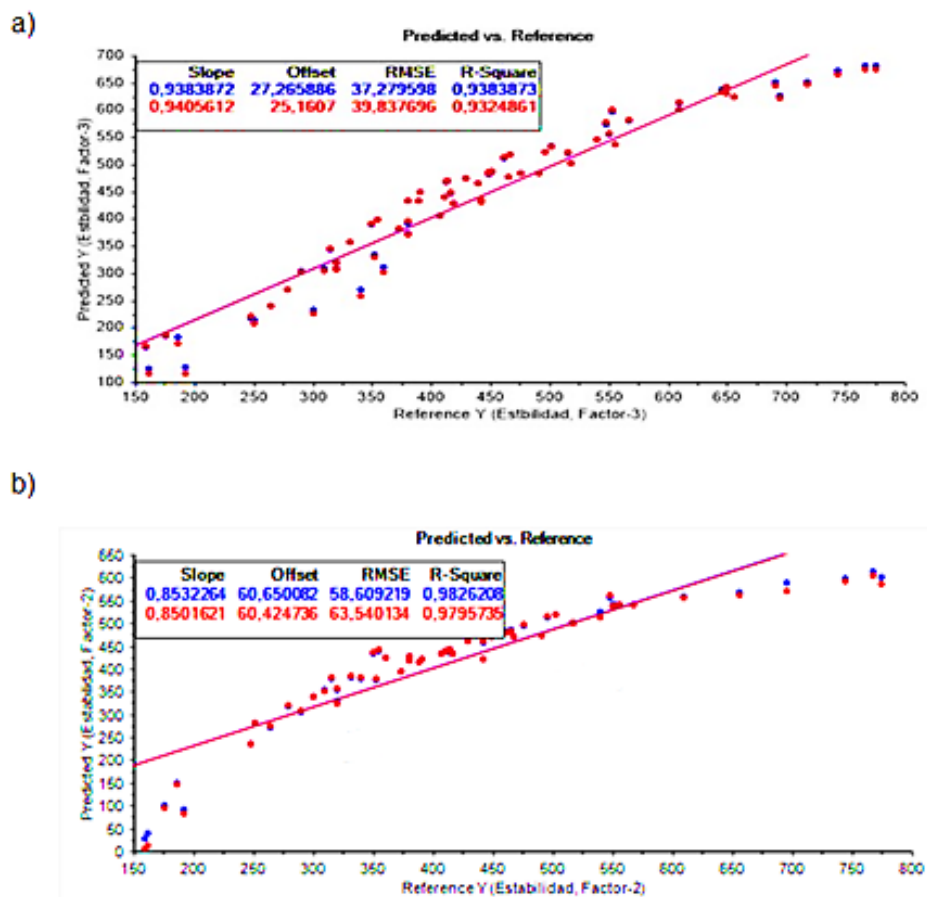


Fuente: Los autores

De acuerdo a la Figura 8b se aprecia que el valor obtenido de RMSE para calibración y para validación difiere solo en 4 minutos, corroborando la precisión del modelo en el conjunto de validación. Al hacer la comparación entre el modelo de Sandoval (Figura 8a) y el modelo de predicción realizado en este trabajo (Figura 8b), se puede observar que la raíz del error cuadrático medio (RMSE) es menor en el trabajo reportado por Sandoval, lo cual puede deberse a la diferente cantidad de muestras utilizadas. En el presente trabajo se tienen ocho muestras menos que en el trabajo de Sandoval, muestras con tiempos de oxidación entre 400 y 700 minutos que ayudan en la reducción del RMSE. Estas muestras no fueron incluidas en el presente modelo debido a que carecían del rango espectral entre 1600 y 900 cm^{-1} . Es de esperar que la inclusión de estas muestras afecten el modelo de la ecuación

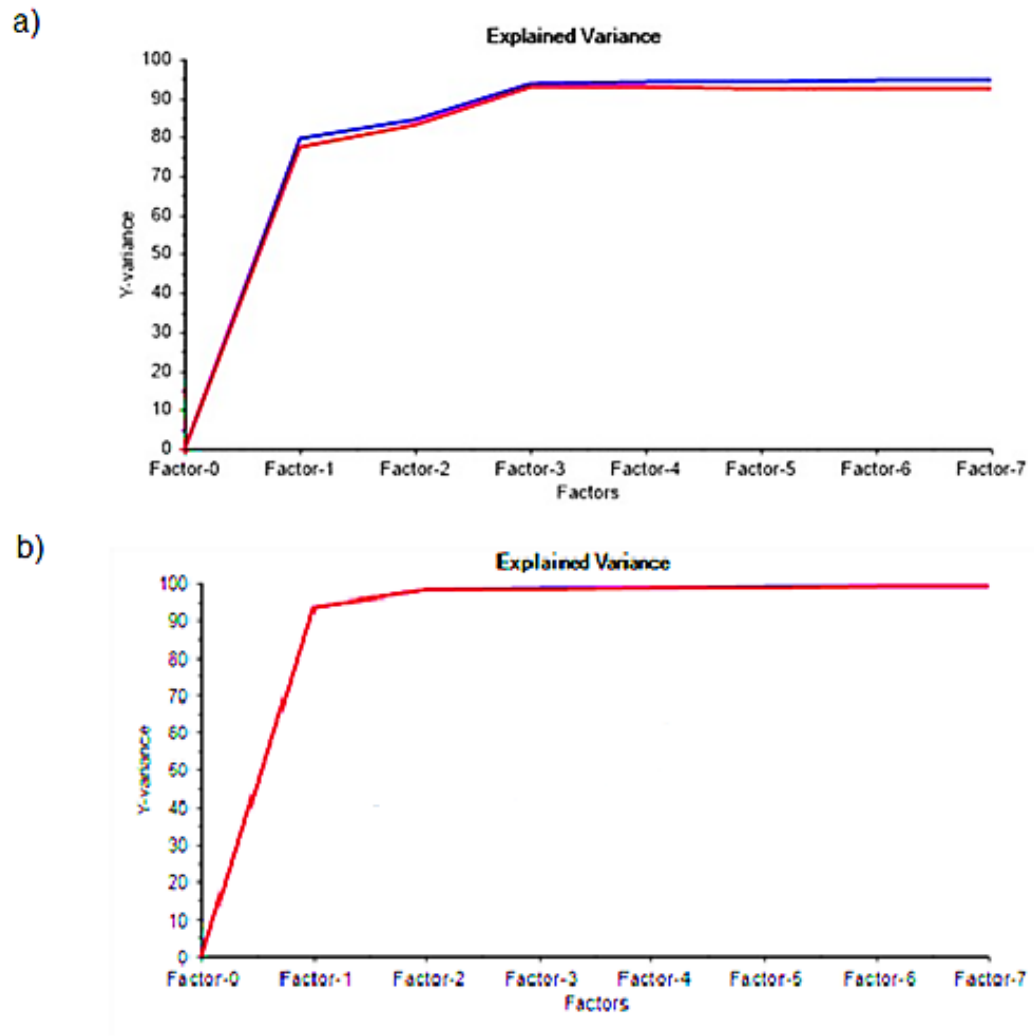
13, reduciendo el RMSE debido a la contribución de las bandas 1074 y 1415 cm^{-1} . Por otra parte, la ecuación 13 presenta un elevado coeficiente de regresión múltiple ($R^2=0.98$) y un término independiente nulo, presumiblemente por la inclusión de las bandas expuestas en el presente trabajo en la región de 900 a 1600 cm^{-1} . Con lo anterior el principal aporte del presente trabajo corresponde a la determinación de dos nuevas bandas en el modelo de regresión para el período de inducción de las muestras de gasolina.

Figura 8. Modelo predicho vs referencia (Proceso de calibración en azul y proceso de validación en rojo): **a)** modelo desarrollado por Sandoval, **b)** modelo desarrollado por los autores



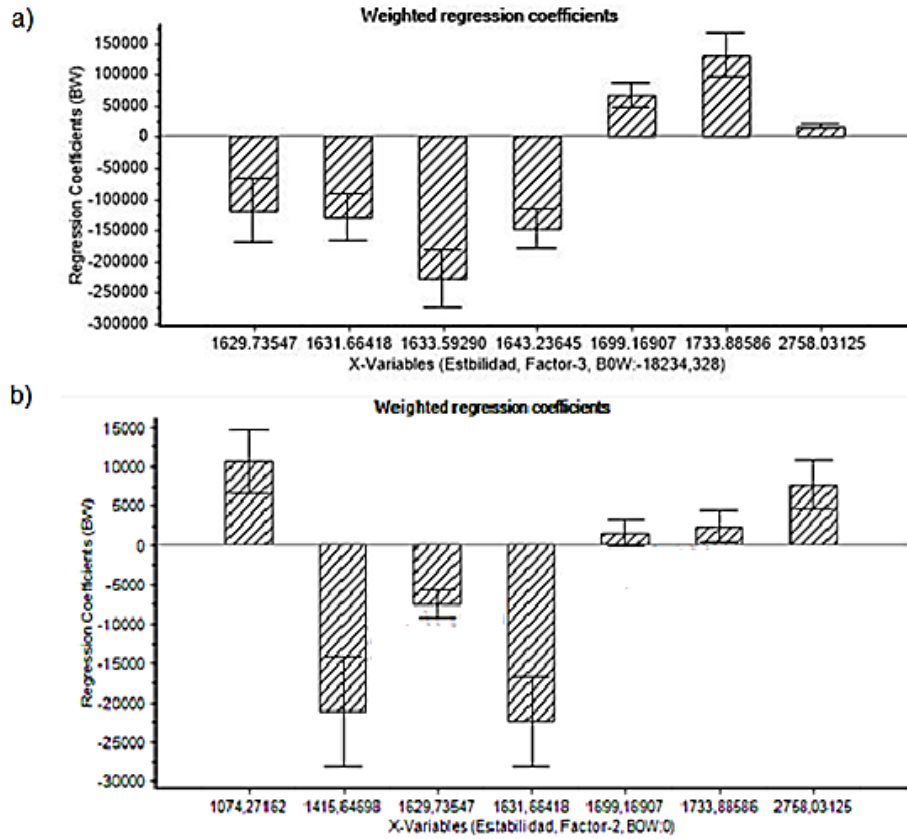
Fuente: Los autores

Figura 9. Varianza explicada Vs número de factores en el método PLS: **a)** modelo desarrollado por Sandoval, **b)** modelo desarrollado por los autores



Fuente: Los autores

Figura 10. Coeficientes de regresión: **a)** modelo desarrollado por Sandoval, **b)** modelo desarrollado por los autores



Fuente: Los autores

Para finalizar, el modelo propuesto en el presente trabajo cumple con los requerimientos de repetibilidad y reproducibilidad según la norma ASTM D 525. Según esta norma la repetibilidad y la reproducibilidad presentan una tolerancia del 5% y 10% del valor obtenido por la prueba, respectivamente. La Tabla 8 presenta los errores absolutos obtenidos con el modelo de predicción y su comparación con la repetibilidad y reproducibilidad esperada para la prueba experimental según la norma ASTM D 525. Las celdas de la tabla sombreadas en color gris indican los valores de predicción reportados por el modelo que cumplieron con los límites de repetibilidad y reproducibilidad.

Tabla 8. Repetibilidad y reproducibilidad de las muestras

Número	Muestra	Prueba ASTMD 525	Calibración	Error absoluto	Repetibilidad: 5%	Reproducibilidad: 10%
1	AAA0252	290	305	15	14	29
2	AAA0253	442	422	20	22	44
3	AAA0256	389	416	27	19	39
4	AAA0257	429	461	32	21	43
5	AAA0258	518	500	18	26	52
6	AAA0259	695	588	107	35	69
7	AAA0261	310	354	44	15	31
8	AAA0263	553	539	14	28	55
9	AAA0264	380	426	46	19	38
10	AAA0265	320	330	11	16	32
11	AAA0269	449	469	20	22	45
12	AAA0270	352	376	24	18	35
13	AAA0272	373	393	20	19	37
14	AAA0273	491	472	19	25	49
15	AAA0274	360	423	63	18	36
16	AAA0275	465	484	19	23	46
17	AAA0276	442	458	16	22	44
18	AAA0277	416	432	16	21	42
19	AAA0278	320	353	33	16	32
20	AAA0280	556	540	15	28	56
21	AAA0281	476	495	19	24	48
22	AAA0282	419	483	64	21	42
23	AAA0285	540	525	15	27	54
24	AAA0286	451	497	46	23	45
25	AAA0288	516	500	16	26	52
26	AAA0289	340	380	40	17	34
27	AAA0292	609	558	51	30	61
28	AAA0294	567	541	26	28	57
29	AAA0296	550	539	11	27	55
30	AAA0297	380	420	40	19	38

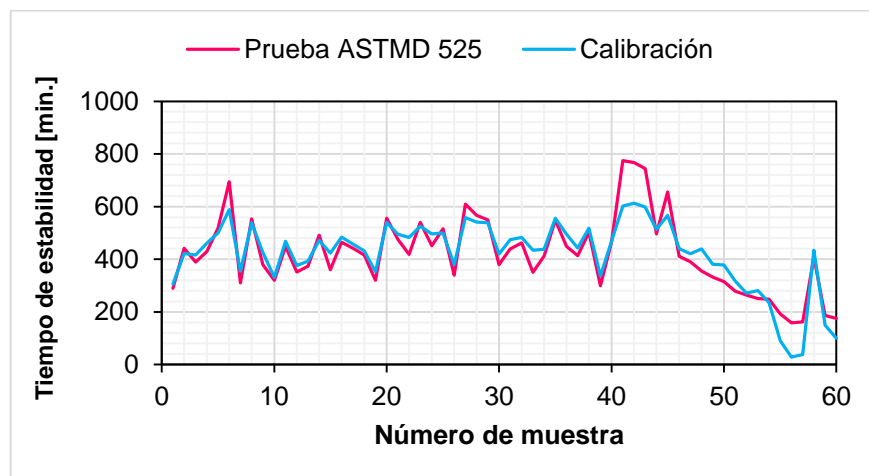
Tabla 8. (Continuación)

Número	Muestra	Prueba ASTMD 525	Calibración	Error absoluto	Repetibilidad: 5%	Reproducibilidad: 10%
31	AAA0298	439	475	36	22	44
32	AAA0299	462	483	21	23	46
33	AAA0300	350	434	85	17	35
34	AAA0301	413	438	25	21	41
35	AAA0306	548	555	7	27	55
36	AAA0311	449	495	46	22	45
37	AAA0313	414	443	29	21	41
38	AAA0316	502	519	17	25	50
39	AAA0318	300	337	37	15	30
40	AAA0320	467	470	3	23	47
41	AAA0321	775	601	174	39	77
42	AAA0323	767	613	154	38	77
43	AAA0327	744	598	146	37	74
44	AAA0329	496	514	18	25	50
45	AAA0331	656	566	90	33	66
46	AAA0334	411	441	30	21	41
47	AAA0342	391	421	30	20	39
48	AAA0343	355	440	85	18	35
49	AAA0344	332	381	49	17	33
50	AAA0345	315	379	64	16	31
51	AAA0346	279	317	39	14	28
52	AAA0347	264	272	8	13	26
53	AAA0348	251	281	30	13	25
54	AAA0349	248	234	13	12	25
55	AAA0350	192	90	102	10	19
56	AAA0353	159	29	130	8	16
57	AAA0354	162	39	123	8	16
58	GE0312	407	434	27	20	41
59	NA0351	186	150	36	9	19
60	NA0352	176	100	76	9	18

Fuente Los autores

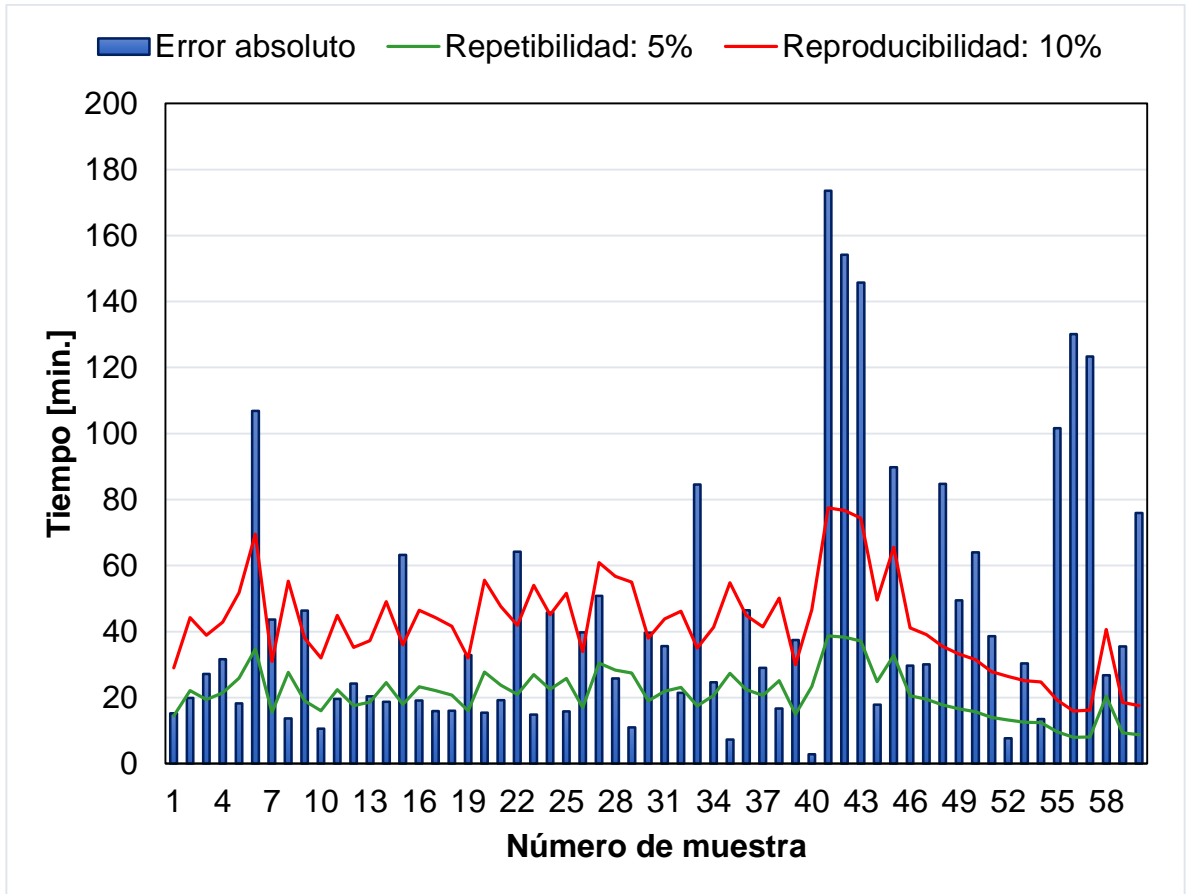
La Figura 12 ilustra la comparación entre el modelo de predicción (Barras verticales) y la norma ASTM D 525; la línea de color naranja indica el límite establecido por la reproducibilidad, mientras que la línea inferior azul establece el límite de la repetibilidad. Un análisis visual de esta figura permite inferir que la cantidad de predicciones que cumplen con los límites anteriores es superior al número de predicciones con mayor error reportados por el modelo. El 35% de las predicciones reportaron valores inferiores al límite de repetibilidad, mientras que el 57% de las predicciones obtenidas con el modelo cumplieron con el límite de reproducibilidad; de las predicciones, el 43% (26 de las 60 muestras utilizadas para la calibración del modelo) superaron el límite de reproducibilidad especificado por la norma. Es importante mencionar que no se encontraron patrones entre las muestras que explicaran los valores por encima de la reproducibilidad reportados por el modelo. Este modelo es satisfactorio en la predicción del tiempo de inducción considerando que la regresión distribuye la varianza entre las contribuciones de los diferentes números de onda sin incluir término constante (Figura 11).

Figura 11. Comparación entre la prueba ASTM D 525 y la calibración del modelo



Fuente: Los autores

Figura 12. Comparación entre el modelo de predicción de la estabilidad a la oxidación y la repetibilidad y reproducibilidad según la norma ASTM D 525



Fuente: Los autores

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo coinciden con los reportes de literatura sobre la influencia del contenido de olefinas en la estabilidad de la gasolina; la norma ASTM D 525, el análisis PIANO y los espectros infrarrojos fueron congruentes con los estudios que se han llevado a cabo con anterioridad. Los compuestos con mayor influencia en la oxidación de muestras de gasolina de la GRB corresponden a las diolefinas y a las isolefinas. Por otra parte, en el rango del espectro entre 1600 y 900 cm^{-1} , fueron identificadas bandas 908, 1074, 1299, 1377, 1415, 1450, 1500, 1558 cm^{-1} , las cuales se suscitan por vibraciones de compuestos altamente susceptibles a la oxidación. Estas bandas fueron incluidas en el modelo propuesto por Sandoval para mejorar la estructura matemática de la regresión. La regresión fue desarrollada a partir de los espectros MIR de 60 muestras y sus periodos de inducción utilizando el método PLS. El nuevo modelo de regresión exhibe una influencia importante en las bandas 1631 y 1415 cm^{-1} , con una reproducción de la varianza del 98% y una RMSE de validación de 63.5 min. El aporte más significativo del modelo desarrollado en el presente trabajo es la eliminación del término constante, lo cual divide la varianza total del periodo de inducción entre las bandas del espectro MIR pretratado.

5. RECOMENDACIONES

Aplicar análisis a las gomas que se producen con la prueba ASTM D 525, para una caracterización de su estructura y composición.

Ampliar el número de muestras oxidadas analizadas por PIANO para la determinación de otras especies altamente susceptibles a la oxidación.

Realizar validaciones adicionales al modelo de predicción desarrollado en el presente trabajo para la determinación de su rango de aplicación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERA ENERGETICA, MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA. Proyección de demanda de combustibles líquidos en Colombia. Bogotá D.C. Sistema integrado de gestión de proyectos; 2016. Revisión. p. 11.

- [2] ECOPETROL. Complejo Barrancabermeja. [En línea]. Bogotá D.C: última actualización 9 Nov. 2014 [Citado el 3 de abril del 2018]. Disponible en internet: <https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/nuestra-empresa/quienes-somos/lo-que-hacemos/refinacion/complejo-barrancabermeja>.

- [3] UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERA ENERGETICA, MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA. Proyección de demanda de combustibles líquidos en Colombia. Bogotá D.C: Sistema integrado de gestión de proyectos; 2016. Revisión. p.14.

- [4] MORALES, Martha. Más regalías, impuestos y dividendos de Ecopetrol, el premio por un crudo de a US \$ 70. EN: Portafolio. Bogotá D.C. 14, Enero, 2018. Sec 1.p.1.col.1.

- [5] MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA Y MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución No. 0447 . (14,Abril,2003). Por la cual se regula los criterios ambientales de calidad de los combustibles líquidos. Bogotá D.C: Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, 2003.p.12.

- [6] ASTM International. Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method). ASTM D 525. West Conshohocken: PA, 2017. p.1.
- [7] DE LA PUENTE, Gabriela y SEDRAN, Ulises. Formation of Gum Precursors in FCC Naphthas. EN: Energy & Fuels. Julio, 2003. no.18, p.460-464.
- [8] PRADELLE, Florian, *et al.* Gum Formation in Gasoline and Its Blends: A Review. EN: Energy & Fuels .2015. vol. 29, no.12, p.7755.
- [9] RUIS ALONSO, Carlos Antonio. Espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas [Diapositivas en línea]. Mexico: 2007 [Citado el 15 de abril del 2018]. Resumen de las frecuencias de tensión en el IR. 27 diapositivas, color. Disponible en internet: <<http://slideplayer.es/slide/1453984/>>.
- [10] GARCÍA, Anna P. Desarrollo de nuevas metodologías espectrales para el control analítico de productos y procesos petroquímicos y farmacéuticos. Tesis doctoral en ciencias Químicas. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química ,2014. p.16.
- [11] MORFOT, Cristina. Construcción y validación de modelos quimiométricos para la identificación y cuantificación de productos farmacéuticos. Trabajo de grado en ciencias Químicas. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química ,2014. p.16.
- [12] PORCEL, Martha. Aplicación de técnicas quimiométricas para el desarrollo de nuevos métodos cinéticos- Espectrofotométricos de análisis. Tesis doctoral en ciencias Químicas. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química ,2001. p.24.

- [13] PORCEL, Martha. Aplicación de técnicas quimiométricas para el desarrollo de nuevos métodos cinéticos- Espectrofotométricos de análisis. Tesis doctoral en ciencias Químicas. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química ,2001. p.25.
- [14] BLANCO, Marcelo. Desarrollo de nuevas metodologías analíticas para el control de procesos y productos industriales: Aplicación de la espectrometría NIR y la espectrometría de movilidad iónica (IMS). Tesis doctoral en ciencias Químicas. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química ,2012. p.71.
- [15] CASAL, Cristina. Implementación de la tecnología NIRS en aplicaciones in-situ como herramienta de apoyo a las decisiones del sector primario. Trabajo de grado en maestría en biotecnología alimentaria. Oviedo: Universidad de España. Facultad de ciencias, 2013. p.32.
- [16] SANDOVAL, David . Modelo predictivo para la estabilidad a la oxidación de las gasolina de la gerencia refinería Barrancabermeja (GRB). Trabajo de grado en maestría en Ingeniería Química.Bucaramanga:Universidad Industrial de Santander.Facultad de ingenierias fisicoquimicas.departamento de ingenieria Quimica,2017. p.10.
- [17] SANDOVAL, David . Modelo predictivo para la estabilidad a la oxidación de las gasolina de la gerencia refinería Barrancabermeja (GRB). Trabajo de grado en maestría en Ingeniería Química.Bucaramanga:Universidad Industrial de Santander.Facultad de ingenierias fisicoquimicas.departamento de ingenieria Quimica,2017. p.50.
- [18] ASTM International. Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method). ASTM D 525. West Conshohocken: PA, 2017. p.1.

- [19] ASTM International. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Res. ASTM D 6729. West Conshohocken, PA, 2017. p.2-3.
- [20] COMITÉ TÉCNICO AEN/CTN 51 - PRODUCTOS PETROLÍFEROS. European Standard EN 14078: Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates - Infrared spectroscopy method. Madrid: AENOR, 2015. 17 p.
- [21] MONFORT FRAGA, Cristina. Validación y transferencia de métodos analíticos mediante espectroscopía NIR. Construcción y validación de modelos quimiométricos para la identificación y cuantificación de productos farmacéuticos. Trabajo para la obtención del grado en Química. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona. Facultat de ciències. Departament de Química, 2014. p.10.
- [22] BOLAÑOS ALFARO, John Diego. El método NIR combinado con el análisis quimiométrico PLS-da para determinar la adulteración del aceite de oliva con aceite de girasol. En: Pensamiento actual. Junio-Noviembre, 2016. vol. 16, no. 26, p. 165.
- [23] LEÓN, L; RALLO, L y GARRIDO, A. Análisis de aceituna intacta mediante espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIRS): una herramienta de utilidad en programas de mejora de olivo. En: Grasas y Aceites. 2003. vol. 54, no. 1, p.42.
- [24] WALTERS, E. L.; MINOR, H. B. y YABROFF, D. L. Chemistry of Gum Formation in Cracked Gasoline. En: Industrial & Engineering Chemistry. Agosto, 1949. Vol. 41, no. 8, p.1724.

- [25] PASA, Vânia M.D. y PEREIRA, Rita C.C. Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. En: Fuel. Septiembre, 2006. Vol. 85, no. 12-13, p.1865.
- [26] NAGPAL, J.M., *et al.* Gum forming olefinic precursors in motor gasoline, a model compound study. En: Fuel Science and Technology International. Junio, 1994. Vol. 12, no. 6, p.876.
- [27] PASA, Vânia M.D. y PEREIRA, Rita C.C. Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. En: Fuel. The Science and Technology of Fuel and Energy. Septiembre, 2006. Vol. 85, no. 12-13, p.1863.
- [28] PASA, Vânia M.D. y PEREIRA, Rita C.C. Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. En: Fuel. The Science and Technology of Fuel and Energy. Septiembre, 2006. Vol. 85, no. 12-13, p.1864.
- [29] MORRISON, Robert Thornton y BOYD, Robert Neilson. Conjugación y resonancia: Dienos. En: Química orgánica. 5 ed. México: Addison-Wesley Iberoamericana, 1990. p. 361-410.
- [30] NAGPAL, J.M., *et al.* Gum forming olefinic precursors in motor gasoline, a model compound study. En: Fuel Science and Technology International. Junio, 1994. Vol. 12, no. 6, p.874.
- [31] Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. [Base de datos online]. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, 2017 [Citado el 10 de febrero de 2018]. Disponible en internet : < <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> >

- [32] TENORIO BARAJAS, Aldo Yair. Fabricación de nanopartículas biopoliméricas para uso como potencial acarreador de antígenos de dengue. Tesis para obtener el título de maestro en ciencias en micro y nanosistemas. Universidad Veracruzana. Centro de investigación en micro y nanotecnología. 2012. p.44.
- [33] ASTM International. ASTM Standard D525, Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method); ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017. p.4.
- [34] NIST Mass Spec Data Center y STEIN, S.E., director. "Infrared Spectra" en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. [Base de datos online]. Gaithersburg MD, 20899: Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. National Institute of Standards and Technology, 2017 [Citado el 10 de febrero de 2018]. Disponible en internet : <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C922623&Units=SI&Mask=80#IR-Spec> >
- [35] NIST Mass Spec Data Center y STEIN, S.E., director. "Infrared Spectra" en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. [Base de datos online]. Gaithersburg MD, 20899: Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. National Institute of Standards and Technology, 2017 [Citado el 10 de febrero de 2018]. Disponible en internet : <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C692240&Mask=80#IR-Spec> >
- [36] NIST Mass Spec Data Center y STEIN, S.E., director. "Infrared Spectra" en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. [Base de datos online]. Gaithersburg MD, 20899: Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. National Institute of Standards and Technology, 2017 [Citado

el 10 de febrero de 2018]. Disponible en internet :
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C922623&Units=SI&Mask=80#IR-Spec_>

- [37] NIST Mass Spec Data Center y STEIN, S.E., director. "Infrared Spectra" en NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. [Base de datos online]. Gaithersburg MD, 20899: Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. National Institute of Standards and Technology, 2017 [Citado el 10 de febrero de 2018]. Disponible en internet :
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C922623&Units=SI&Mask=80#IR-Spec_>

BIBLIOGRAFÍA

ACKERMANN, L. Gum formation in cracked gasolines: polymerization of cyclopentadiene. En: Periodica Polytechnica Chemical Engineering. 1969. vol. 13, no. 1-2, p.29-39.

AMANQUI, María Elena y AGUILAR, José Luis. Estudio técnico – económico de prefactibilidad de un proceso de transformación para el incremento de octanaje de gasolinas en refinerías de la selva del Perú. Trabajo de grado en ingeniería Química. Perú: Universidad Nacional de ingeniería, Facultad de ingeniería química y textil, 2011. 162 p.

ASTM International. ASTM Standard D525, Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method); ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM International. Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Res. ASTM D 6729. West Conshohocken, PA, 2017.

BANWELL, C.N. Fundamentals of molecular spectroscopy. 3 ed. Great Britain: McGraw Hill International (UK) Limited, 1983. 338 p. ISBN: 0-07-084139-X.

BATTIN-LECLERC, Frederique. Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. En: Progress in Energy and Combustion Science. Agosto, 2008. vol. 34, no. 4, p. 440-498.

BLANCO, Marcelo. Desarrollo de nuevas metodologías analíticas para el control de procesos y productos industriales: Aplicación de la espectrometría NIR y la espectrometría de movilidad iónica (IMS). Tesis doctoral en ciencias Químicas. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química, 2012. 225 p.

BOLAÑOS ALFARO, John Diego. El método NIR combinado con el análisis quimiométrico PLS-da para determinar la adulteración del aceite de oliva con aceite de girasol. En: Pensamiento actual. Junio-Noviembre, 2016. vol. 16, no. 26, p. 163-162.

CABILDO MIRANDA, María del Pilar, et al. Química orgánica. 2 ed. Madrid: Fernández Ciudad, S.L., 2008. 809 p. ISBN: 978-84-362-5528-7.

CASAL, Cristina. Implementación de la tecnología NIRS en aplicaciones in-situ como herramienta de apoyo a las decisiones del sector primario. Trabajo de grado en maestría en biotecnología alimentaria. Oviedo: Universidad de España. Facultad de ciencias, 2013. 123 p.

CASSAR, Harold A. Gumming Tendencies of Pure Olefins in Gasoline. En: Industrial and Engineering Chemistry. Octubre, 1931. vol. 23, no. 10, p. 1132-1134.

COMITÉ TÉCNICO AEN/CTN 51 - PRODUCTOS PETROLÍFEROS. European Standard EN 14078: Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates - Infrared spectroscopy method. Madrid: AENOR, 2015. 17 p.

ECOPETROL. Complejo Barrancabermeja. [En línea]. Bogotá D.C: última actualización 9 Nov. 2014 [Citado el 3 de abril del 2018]. Disponible en internet: <https://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrol-web/nuestra-empresa/quienes-somos/lo-que-hacemos/refinacion/complejo-barrancabermeja>.

Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. [Base de datos online]. Gaithersburg MD, 20899: National Institute of Standards and Technology, 2017 [Citado el 10 de febrero de 2018]. Disponible en internet : < <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> >

FERRÉ, Joan. Calibración multivariable en análisis cuantitativo. El modelo inverso. Tarragona: Grupo de quimiometria, cualimetria y nanosensores, universidad Rovira i virgili ;2004.43007.

GARCÍA, Anna P. Desarrollo de nuevas metodologías espectrales para el control analítico de productos y procesos petroquímicos y farmacéuticos. Tesis doctoral en ciencias Químicas. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química, 2014. 368 p.

GONZÁLES VARGAS, Diana Patricia y POVEDA GÓMES, Liseth Patricia. Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Industrial. Bucaramanga: Universidad

Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de Estudios Industriales y Empresariales. 2014. 127 p.

GUTIÉRREZ, Anna Peguero. La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados. Tesis de Doctorado para la obtención del título de Doctor en Química. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química, 2010. 252 p.

JAVED, Tamour, et al. A comparative study of the oxidation characteristics of two gasoline fuels and an n-heptane/iso-octane surrogate mixture. En: Fuel. Enero, 2015. vol. 140, no. 201, p. 201-208.

LEÓN, L; RALLO, L y GARRIDO, A. Análisis de aceituna intacta mediante espectroscopia en el infrarrojo cercano (NIRS): una herramienta de utilidad en programas de mejora de olivo. En: Grasas y Aceites. 2003. vol. 54, no. 1, p. 41-47.

LLAMOSAS R., Luis Enrique; MEZA CONTRERAS, Luis G y BOTERO ARBELAEZ, Marcela. Estudio de repetibilidad y reproducibilidad utilizando el método de promedios y rangos para el aseguramiento de la calidad de los resultados de calibración de acuerdo con la norma técnica NTC-ISO/IEC 17025. En: Scientia et Technica Año XIII. Agosto, 2007. No. 35, p. 455-460. ISSN: 0122-1701.

LLANO, Pablo. Desarrollo y validación de modelos Quimiométricos cuantitativos para la predicción del perfil de ácidos grasos en leche. Trabajo de grado en maestría

en ciencias analíticas y bioanalíticas. Oviedo: Universidad de Oviedo. Facultad de ciencias, 2016.56 p.

LUCIO, Juan Ricardo. Aplicación de métodos quimiométricos para la caracterización y control de calidad de plantas medicinales. Tesis doctoral en ciencias Químicas. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química ,2012. 165 p.

MATH PRO. Introducción a la refinación del petróleo y producción de gasolina y diésel con contenido ultra bajo de azufre.En: Economía de la energía y optimización aplicada. Octubre,2011, p. 1-45.

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA Y MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución No. 0447 . (14,Abril,2003). Por la cual se regula los criterios ambientales de calidad de los combustibles líquidos. Bogotá D.C: Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial, 2003.p.12.

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. *Abastecimiento*. Bogotá D.C: MINMINAS; 2017. Memorias al Congreso de la República 2016-2017.

MONFORT FRAGA, Cristina. Validación y transferencia de métodos analíticos mediante espectroscopia NIR. Construcción y validación de modelos quimiométricos para la identificación y cuantificación de productos farmacéuticos. Trabajo para la obtención del grado en Química. Barcelona: Universitat Autònoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química, 2014. 43 p.

MORALES, Martha. Más regalías, impuestos y dividendos de Ecopetrol, el premio por un crudo de a US \$ 70. EN: Portafolio. Bogotá D.C. 14, Enero, 2018. Sec 1.p.1.col.1.

MORFOT, Cristina. Construcción y validación de modelos quimiométricos para la identificación y cuantificación de productos farmacéuticos. Trabajo de grado en ciencias Químicas. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química ,2014. 51 p.

MORRISON, Robert Thornton y BOYD, Robert Neilson. Conjugación y resonancia: Dienes. En: Química orgánica. 5 ed. México: Addison-Wesley Iberoamericana, 1990. 1479 p.

NAGPAL, J.M., *et al.* Gum forming olefinic precursors in motor gasoline, a model compound study. En: Fuel Science and Technology International. Junio, 1994. Vol. 12, no. 6, p. 873-894.

PALACIOS, José Maria. Aplicación de técnicas Quimiométricas a la resolución de señales electroquímicas solapadas. Tesis doctoral en ciencias químicas. Cádiz: Universidad de Cadiz. Facultad de ciencias. Departamento de Química analítica, 2003. 536 p.

PASA, Vânia M.D. y PEREIRA, Rita C.C. Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. En: Fuel. The Science and Technology of Fuel and Energy. Septiembre, 2006. vol. 85, no. 12-13, p. 1860-1865.

PORCEL, Martha. Aplicación de técnicas quimiométricas para el desarrollo de nuevos métodos cinéticos- Espectrofotométricos de análisis. Tesis doctoral en ciencias Químicas. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona. Facultad de ciencias. Departamento de Química ,2001. 85 p.

PORTUONDO PAISAN, Yoel y PORTUONDO MORET, Juan. La repetibilidad y reproducibilidad en el aseguramiento de la calidad de los procesos de medición. En: Tecnología Química. Mayo- Agosto, 2010. vol. 30, no. 2, p. 117-121. ISSN: 0041-8420.

PRADELLE, Florian, *et al.* Gum Formation in Gasoline and Its Blends: A Review. EN: Energy & Fuels .2015. vol. 29, no.12, p. 7753-7770.

PRADILLA, Maria Adelaida y SARAVIA, Alexandra. Mercado de combustibles en Colombia: así avanzan las importaciones y el consumo de gasolina, diésel y jet fuel en 2017. Bogotá D.C: Vicepresidencia de asuntos económicos, Asociación Colombiana del Petróleo, ACP; 2017. Informe económico: 9503060532.

PUENTE, Gabriela de la y SEDRAN, Ulises. Formation of Gum Precursors in FCC Naphthas. En: Energy & Fuels. Enero, 2004. vol. 18, no. 2, p.460-464.

RUIS ALONSO, Carlos Antonio. Espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masas [Diapositivas en línea]. Mexico: 2007 [Citado el 15 de abril del 2018]. Resumen de las frecuencias de tensión en el IR. 27 diapositivas, color. Disponible en internet: <<http://slideplayer.es/slide/1453984/>>.

SANDOVAL, David . Modelo predictivo para la estabilidad a la oxidación de las gasolina de la gerencia refinera Barrancabermeja (GRB). Trabajo de grado en maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierias fisicoquimicas.departamento de ingenieria Quimica, 2017. 68 p.

SKOOG, Douglas A, *et al.* Fundamentos de química analítica. 9 ed. México, D.F.: Cengage Learning Editores, 2015. 1048 p. ISBN: 978-0-495-55828-6.

STRUVE, Walter S. Fundamentals of molecular spectroscopy. United States of America: John Wiley & Sons, Inc. 1989. 379 p. ISBN: 0-471-8542-7.

TENORIO BARAJAS, Aldo Yair. Fabricación de nanopartículas biopoliméricas para uso como potencial acarreador de antígenos de dengue. Tesis para obtener el título de maestro en ciencias en micro y nanosistemas. Universidad Veracruzana. Centro de investigación en micro y nanotecnología. 2012. 103 p.

UNIDAD DE PLANEACIÓN MINERA ENERGETICA, MINISTERIO DE MINAS Y ENERGIA. Proyección de demanda de combustibles líquidos en Colombia. Bogotá D.C. Sistema integrado de gestión de proyectos; 2016. Revisión.

WALTERS, E. L.; MINOR, H. B. y YABROFF, D. L. Chemistry of Gum Formation in Cracked Gasoline. En: Industrial & Engineering Chemistry. Agosto, 1949. Vol. 41, no. 8, p. 1723–1729.

ANEXOS

ANEXO A. Requisitos de la gasolina en Colombia.

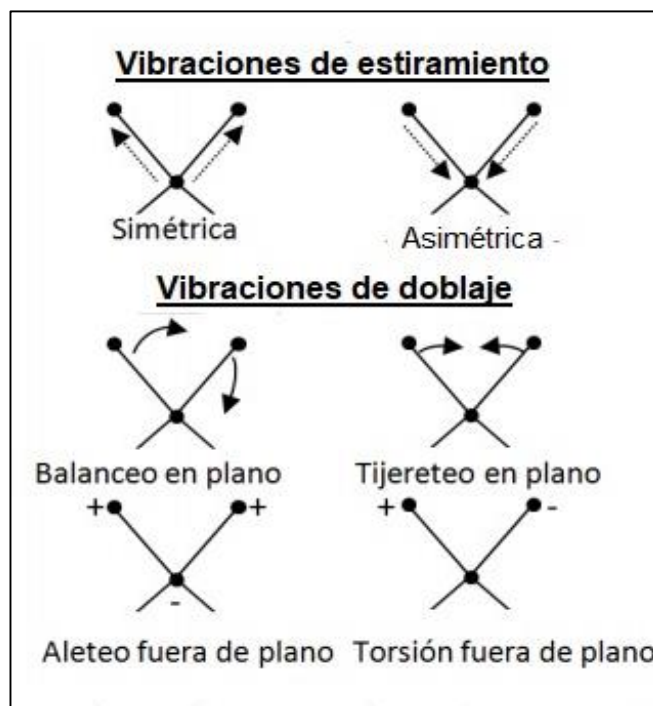
Tabla A.1. Requisitos de la calidad de la gasolina en Colombia

Característica	Unidad	Especificación	Método ASTM
Índice Antidetonante, mín. (1)			D 2699,D
Gasolina Corriente Oxigenada		84	2700
Gasolina Extra Oxigenada		89	
Plomo, máximo	G/l	0.013	D3237,D 5059
RVP, máximo	KPa (psia)	65 (9.3)	D 4953
Azufre, máximo	% en masa	0.03	D4294,D 2622
Corrosión al Cobre, 3h a 50°C, máximo	Clasificación	1	D130
Contenido de agua, máximo.	% Vol.	0.04	D 6422
Contenido de Gomas, máximo	Mg/100 mL	5	D381
Oxígeno, máximo	% masa	3.5	D4815
% de etanol	% Vol.	10±0.5	
Aditivos, mínimo (5)	% en masa,	(3)	(4)
Estabilidad a la Oxidación, mínimo	Minutos	240	D525

Fuente: [5]

ANEXO B. Clasificación de las vibraciones moleculares.

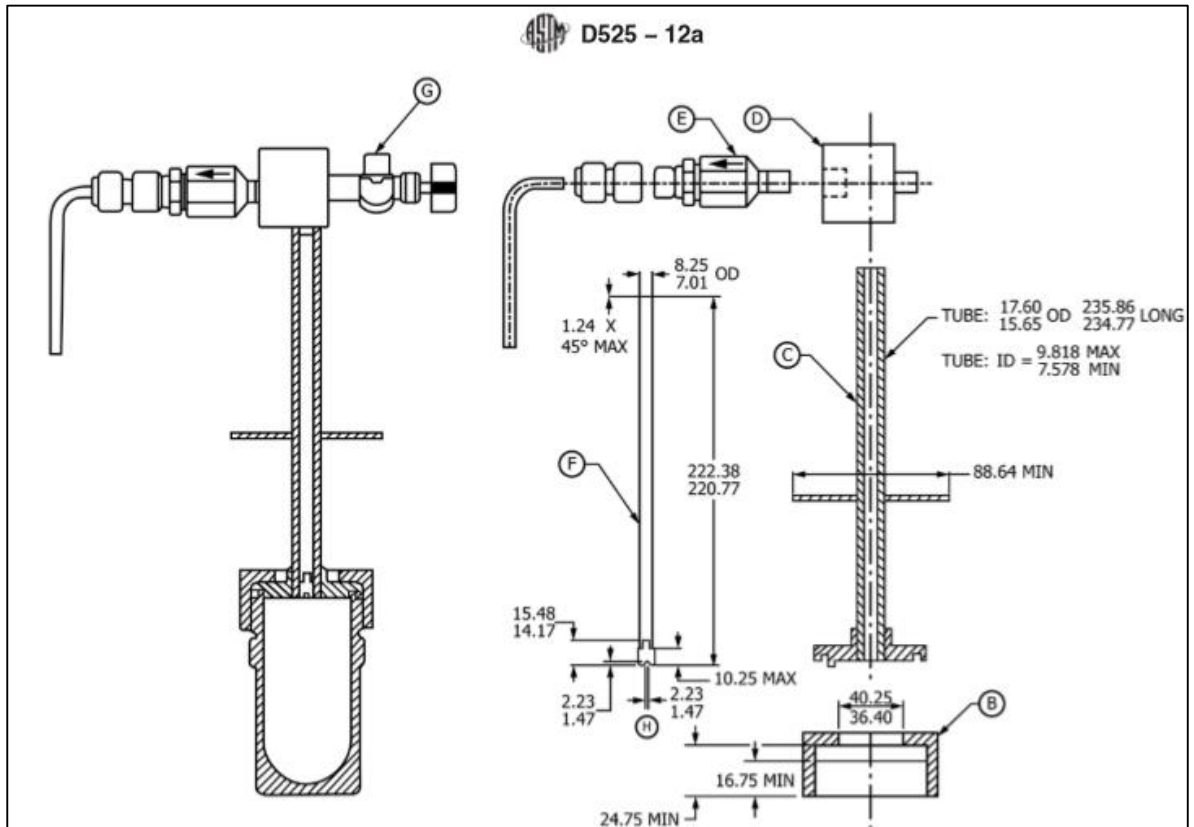
Figura B.1. Tipos de vibraciones moleculares en espectroscopía IR



Fuente: [32]

ANEXO C. Equipo de laboratorio para la prueba ASTM D 525.

Figura C.1. Especificaciones del equipo de laboratorio para la prueba ASTM D 525



Fuente: [33]

ANEXO D. Compuestos altamente susceptibles a la oxidación

Tabla D.1. Compuestos altamente susceptibles a la oxidación de la muestra 2

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 2		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Parafinas		
n-Tridecano	0.004	-
l-parafinas		
i-Butano	0.003	-
2,2-Dimetilpropano	0.185	-
2,3,4-Trimetilpentano	0.652	-
2-Metil-3-etilpentano	0.062	-
4,4-Dimetilheptano	0.146	-
C10 - Isoparafina - 1	0.071	-
C12 - Isoparafina - 13	0.075	-
Aromáticos		
Monoaromáticos		
C11 - Aromático - 3	0.027	-
benceno, 3-etil-1,2,4,5-tetrametil-	0.037	-
1,3,5-Trimetil-2-Propilbenceno	0.022	-
benceno, (1,3-dimetilbutil)-	0.083	-
n-Hexilbenceno	0.031	-
C12 - Aromático - 7	0.019	-
Aromáticos Indenos		
3-metil-Indeno	0.018	-
4,7-Dimetil Indano	0.101	-

Tabla D.1. (Continuación)

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 2		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Olefinas		
n-Olefinas		
Hepteno-1	0.005	-
trans-4-Noneno	0.135	-
Iso-olefinas		
3-Metilbuteno-1	3.556	-
3-metil-c-penteno-2	0.503	-
2,3,3-Trimetilbuteno-1	0.024	-
2-Metil-t-hexeno-3	0.050	-
5-Metil-t-hexeno-2	0.174	-
5-Metil-c-hexeno-2	1.466	-
2,3-dimetil-2-penteno	0.024	-
Hexano, 2-metil-4-metileno-	0.040	-
Naftenos-olefinas		
ciclopentadieno	0.082	-
5-metil-1,3ciclopentadieno	0.065	-
1,3-Ciclopentadieno, 5,5-dimetil-	0.008	-
Di-olefinas		
1,2-Butadieno	0.097	-
1,2-pentadieno	0.082	-
1c/t,4-Hexadieno	0.002	-
3-metil-1,3-pentadieno	0.008	-
Oxigenados		
Metil-t-butil éter	3.386	-

Fuente: Los autores

Tabla D.2. Compuestos altamente susceptibles a la oxidación de la muestra 4

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 4		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
parafinas		
n-Butano	0.042	-
n-Tridecano	0.044	-
n-Tetradecano	0.013	-
I-parafina		
i-Pentano	1.535	-
2,2-Dimetilbutano	0.031	-
2,3-Dimetilbutano	0.445	-
2,2-Dimetilpentano	0.024	-
2,2,3-Trimetilbutano	0.017	-
3,3-Dimetilpentano	0.005	-
2,3-Dimetilpentano	0.492	-
3-Etilpentano	0.096	-
2,2-Dimetilhexano	0.085	-
2,5-Dimetilhexano	0.424	-
2,2,3-Trimetilpentano	0.122	-
3,3-Dimetilhexano	0.023	-
2,3,4-Trimetilpentano	0.276	-
2-Metil-3-etilpentano	0.067	-
4-Metilheptano	0.249	-
3-Metil-3-etilpentano	0.080	-
3,4-Dimetilhexano	0.102	-

Tabla D.2. (Continuación)

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 4		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
I-parafinas		
3-Etilhexano	0.437	-
2,4,4-Trimetilhexano	0.050	-
C9 - Isoparafina - 0	0.016	-
2,2,3-Trimetilhexano	0.055	-
4,4-Dimetilheptano	0.132	-
3,3-Dimetilheptano	0.093	-
2,3-Dimetilheptano	0.300	-
4-Metiloctano	0.471	-
C10 - Isoparafina - 1	0.054	-
2,2,4-trimetilheptano	0.089	-
3,3,5-TrimetilHeptano	0.051	-
C10 - Isoparafina - 1	0.157	-
C10 - Isoparafina - 4	0.089	-
3,6-Dimetiloctano	0.078	-
4-Metilnonano	0.360	-
C10 - Isoparafina - 7	0.133	-
C11 Isoparafina - 4	0.043	-
C11 - Isoparafina - 7	0.096	-
C11 - Isoparafina - 10	0.288	-
C11 - Isoparafina - 12	0.116	-
C12 - Isoparafina - 2	0.151	-
C12-Isoparafina - 4	0.130	-
C12 - Isoparafina - 8	0.223	-
C12 - Isoparafina - 11	0.043	-

Tabla D.2. (Continuación)

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 4		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
I-parafinas		
C12 - Isoparafina - 13	0.069	-
C13 - Isoparafina - 5	0.204	-
C13 - Isoparafina - 3	0.008	-
C13 - Isoparafina - 6	0.006	-
C13 - Isoparafina - 8	0.011	-
Aromáticos		
Monoaromáticos		
benceno	0.009	-
i-Butilbenceno	0.081	-
n-Butilbenceno	0.351	-
1-Metil-4-t-butilbenceno	0.152	-
C11 - aromático - 3	0.102	-
C11 - aromático - 2	0.383	-
1-metil-4-(1-metilpropil)benceno	0.313	-
s-Pentilbenceno	0.381	-
n-Pentilbenceno	0.323	-
(1,2-dimetilpropil)benceno	0.323	-
1-Metil-2-n-butilbenceno	0.187	-
1t-Butil-4-etilbenceno	0.284	-
1,3-Di-n-propilbenceno	0.235	-
1-etil-2,4,5-trimetilbenceno	0.179	-
1,2,4-Trietilbenceno	0.037	-
1,3,5-Trimetil-2-Propilbenceno	0.107	-
benceno, (1,3-dimetilbutil)-	0.030	-

Tabla D.2. (Continuación)

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 4		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Monoaromáticos		
benceno, 2,4-dimetil-1-(1-metilpropil)	0,049	-
C12 - aromático - 7	0.084	-
C13-aromático-2	0.020	-
C12-aromático-8	0.009	-
1- Metil-3-hexil benceno	0.009	-
C13-aromático-4	0.010	-
N-heptilbenceno	0.008	-
Naftalenos		
naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-1,1-dimetil	0,055	-
C2-Tetralin-1	0.068	-
naftaleno, 1,2,3,4-tetrahidro-2,7-dimetil	0,055	-
naftaleno, 1,2,3,4-tetrahid-2,6-Dimetil	0,063	-
naftaleno, 5-etil-1,2,3,4-t	0.028	-
2-Etilnaftaleno	0.011	-
1-Etilnaftaleno	0.005	-
Dimetilnaftaleno-3	0.009	-
Dimetilnaftaleno-4	0.009	-
Dimetilnaftaleno-5	0.014	-
Dimetilnaftaleno - 6	0.011	-
Indenos		
1,1,5-Trimetil Indano	0.005	-
Trimetil Indeno - 9	0.168	-
1,8-dimetil-1,2,3,4-tetrahid	0.030	-
5-etil-1,2,3,4-tetrahidrona	0.023	-

Tabla D.2. (Continuación)

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 4		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Indenos		
1,4-dimetil-1,2,3,4-tetrahid	0.029	-
C3-Indano-1	0.009	-
3-metil-Indeno	0.177	-
Dimetil Indeno - 3	0.209	-
Dimetil Indeno - 4	0.246	-
C2- Indano	0.099	-
4,7-Dimetil Indano	0.178	-
Trimetil Indeno - 4	0.109	-
Trimetil Indeno - 5	0.115	-
Trimetil Indeno - 7	0.051	-
1H-Indeno, 2,3-dihidro-1,1,5-trimetil	0.448	-
Naftenos		
Mono-nafteno		
1,1-Dimetilciclopentano	0.030	-
Etilciclopentano	0.188	-
1,1,2-Trimetilciclopentano	0.084	-
1c,2c,3-Trimetilciclopentano	0.187	-
C8 - Mononafteno - 4	0.111	-
1,1,4-Trimetilciclohexano	0.078	-
C9 - Mononafteno - 3	0.025	-
1,1,2-Trimetilciclohexano	0.034	-
ciclohexano, 2-etil-1,3-dimetil-	0.080	-
C11 - Mononafteno - 1	0.146	-
C11 - Mononafteno - 2	0.110	-

Tabla D.2. (Continuación)

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 4		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Mono-nafteno		
C13-Mononafteno-1	0.013	-
C9 - Mononafteno - 5	0.100	-
1c,2t,4c-Trimetilciclohexano	0.634	-
ciclohexano, 1,2,4-trimetil-,	0.121	-
ciclopentano, 1-metil-2-propi	0.160	-
3c-Etilmetilciclopentano	0.284	-
3t-Etilmetilciclopentano	0.195	-
2t-Etilmetilciclopentano	0.139	-
1t,2-Dimetilciclopentano	0.196	-
1c,2-Dimetilciclopentano	0.163	-
trans-1,3-dimetilciclohexano	0.128	-
1c,2t,3-Trimetilciclopentano	0.193	-
C8 Mononafteno - 2	0.023	-
Olefinas		
n-olefinas		
t-Buteno-2	0.008	-
Penteno-1	0.036	-
t-Hexeno-3	0.110	-
t-Hexeno-2	0.165	-
c-Hexeno-2	0.081	-
c-Hepteno-3	0.214	-
c-Hepteno-2	0.047	-
t-Octeno-3	0.058	-
t-Octeno-2	0.046	-

Tabla D.2. (Continuación)

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 4		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
n-olefinas		
Noneno-1	0.037	-
2-Deceno, (Z)-	0.119	-
2-Metilbuteno-1	0.099	-
3,3-Dimetilbuteno-1	0.191	-
3-Metilpenteno-1	0.019	-
2-Metilpenteno-1	0.128	-
3,4-Dimetilpenteno-1	0.003	-
2,4-Dimetilpenteno-1	0.012	-
2-Metil-c-hexeno-3	0.045	-
C7 - Iso-olefina - 1	0.007	-
1-Penteno, 2,3-dimetil-	0.033	-
2-Metil-t-hexeno-3	0.007	-
4-Metilhexeno-1	0.020	-
5-Metil-t-hexeno-2	0.066	-
4,4-Dimetil-c-penteno-2	0.036	-
3-Metil-c-hexeno-3	0.047	-
2-Metilhexeno-1	0.198	-
2-Metil-2-hexeno	0.084	-
3-Metil-t-hexeno-3	0.082	-
3-Etilpenteno-2	0.054	-
Isolefinas		
3-Hepteno, 2-metil-	0.112	-
2-Penteno, 3-etil-2-metil-	0.090	-
4-Metil-2-hepteno	0.103	-

Tabla D.2. (Continuación)

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 4		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Isolefinas		
3-Hepteno, 3-metil-	0.035	-
3,5,5-Trimetilhexeno-1	0.065	-
2,2-Dimetil-3-hepteno trans	0.036	-
3-Hepteno, 2,6-dimetil-	0.049	-
2-Metilocteno-1	0.295	-
C9 - Isolefina - 2	0.152	-
2,4-Dimetilhepteno-1	0.105	-
2-Metilocteno-2	0.066	-
C10 Isolefina - 5	0.047	-
C10 - Isolefina - 7	0.111	-
3-Noneno, 3-metil-, (E)-	0.104	-
C10-isolefina-11	0.108	-
C11 - Isolefina - 1	0.113	-
C11 - Isolefina - 4	0.062	-
ciclopenteno	0.041	-
4-metilciclopenteno	0.023	-
5-metil-1,3ciclopentadieno	0.007	-
1-metil-1,3ciclopentadieno	0.005	-
3-metilciclopenteno-1	0.274	-
C7-nafteno-olefina-1	0.016	-
C8 - nafteno-olefina - 1	0.012	-
ciclohexeno, 1-metil-	0.178	-
C8 - nafteno-olefina - 3	0.567	-
Metil etil ciclopenteno	0.037	-

Tabla D.2. (Continuación)

Compuestos altamente susceptibles a la oxidación muestra 4		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Isolefinas		
C9 - naftenolefina -5	0.057	-
C9-naftenolefina-6	0.027	-
1,3 butadieno	0.002	-
3-metil-1,3-pentadieno	0.002	-
3,3-Dimetil-1,4-pentadieno	0.007	-
1,5-Heptadieno	0.028	-
nafteno-olefinas		
1,4-Pentadieno, 2,3,4-trimethi	0.014	-
1,3-Octadieno	0.031	-
Oxigenados		
Etanol	0.016	-

Fuente: Los autores

ANEXO E. Olefinas altamente susceptibles a la oxidación

Tabla E.1. Olefinas altamente susceptibles a la oxidación de la muestra 1

Olefinas altamente susceptible a la oxidación muestra 1		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
n-olefinas		
2,3-Dimetilbutene-1	0.866	-
2,3-dimetil-2-pentene	0.069	-
Oxigenados		
n-Butanol	0.018	-

Fuente: Los autores

Tabla E.2. Olefinas altamente susceptibles a la oxidación de la muestra 2

Olefinas altamente susceptible a la oxidación muestra 2		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Olefinas		
n-Olefinas		
Hepteno-1	0.005	-
trans-4-Noneno	0.135	-
Isolefinas		
3-Metilbuteno-1	3.556	-
3-metil-c-penteno-2	0.503	-
2,3,3-Trimetilbuteno-1	0.024	-
2-Metil-t-hexeno-3	0.050	-
5-Metil-t-hexeno-2	0.174	-
5-Metil-c-hexeno-2	1.466	-

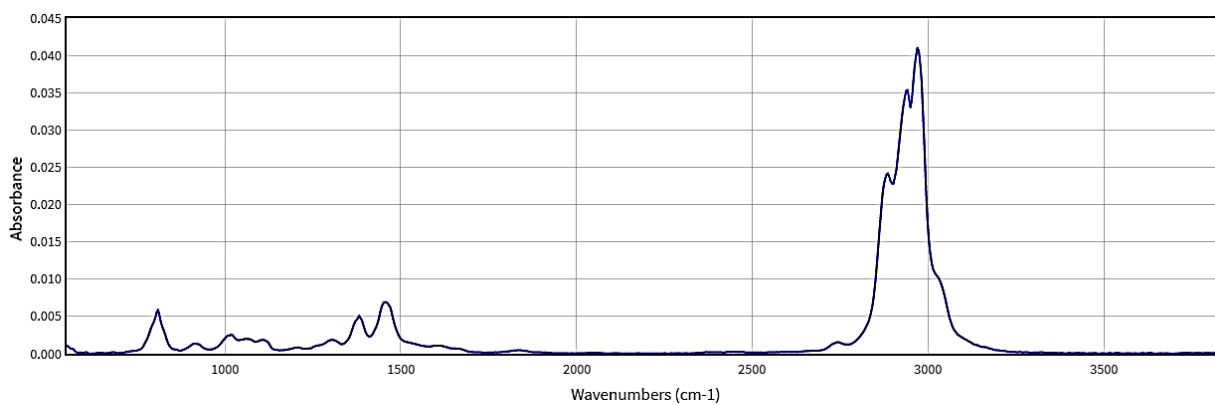
Tabla E.2. (Continuación)

Olefinas altamente susceptibles a la oxidación muestra 2		
Compuesto	%Peso Antes de la oxidación	%Peso Después de la oxidación
Isolefinas		
2,3-dimetil-2-penteno	0.024	-
Hexano, 2-metil-4-metileno-	0.040	-
Naftenos-olefinas		
Ciclopentadieno	0.082	-
5-metil-1,3ciclopentadieno	0.065	-
1,3-Ciclopentadieno, 5,5-dimetil-	0.008	-
Di-olefinas		
1,2-Butadieno	0.097	-
1,2-pentadieno	0.082	-
1c/t,4-Hexadieno	0.002	-
3-metil-1,3-pentadieno	0.008	-

Fuente: Los autores

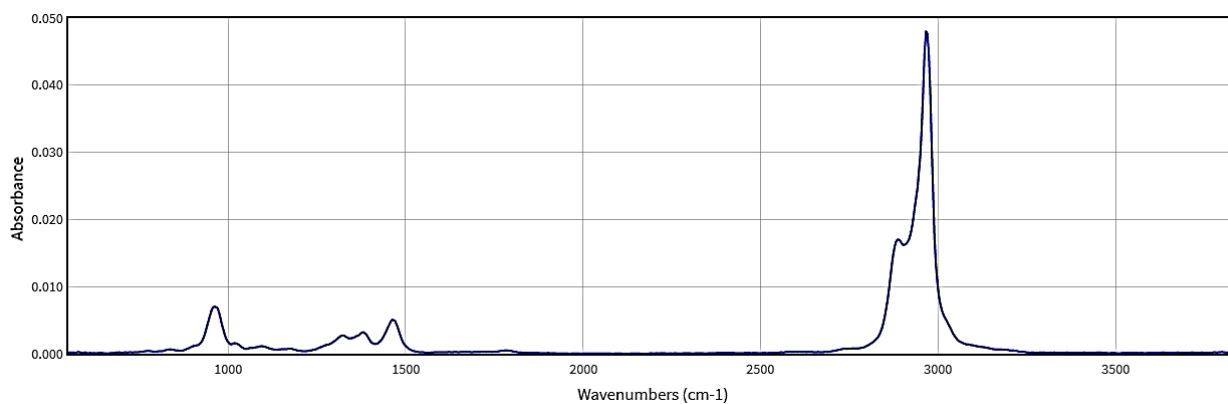
ANEXO F. Espectros de cada uno de los compuestos proporcionados por la base de datos del NIST

Figura F.1. Espectro IR del cis, 3-metil, 2-penteno



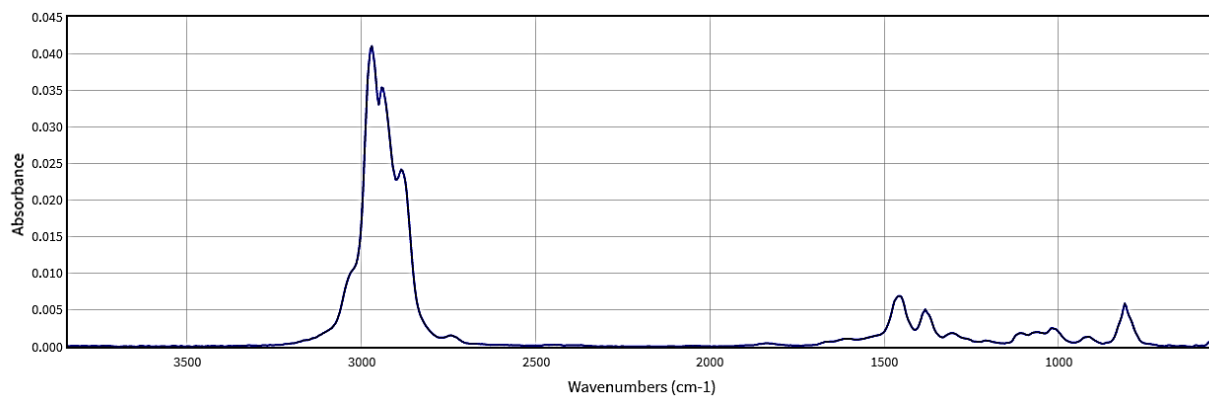
Fuente: [34]

Figura F.2. Espectro IR del trans 2-metil-3-hexeno.



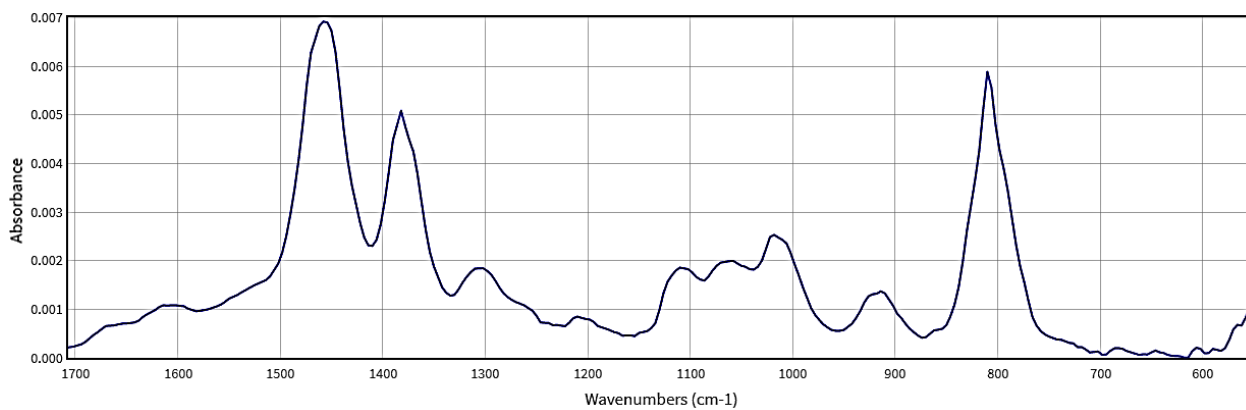
Fuente: [35]

Figura F.3. Espectro IR del cis-3-metil-2-penteno.



Fuente: [36]

Figura F.4. Espectro IR del cis-3-metil-2-penteno de 1700 a 600 cm⁻¹



Fuente: [37]

ANEXO G. Compuestos con mayor aporte en el MIR y sus vibraciones moleculares

Tabla G.1. Compuestos alta y medianamente susceptibles a la oxidación de la muestra 2 con mayor aporte en el MIR (en el rango de 1600 a 900 cm^{-1}) y sus vibraciones moleculares

COMPUESTO	TIPO DE ENLACE EN LA VIBRACIÓN	GRUPO FUNCIONAL	TIPO DE VIBRACIÓN	ABSORBANCIA	NÚMERO DE ONDA
ALTAMENTE SUSCEPTIBLES A LA OXIDACIÓN					
n-olefinas					
Hepteno -1	C-H	Olefina mono-sustituida	Doblaje CH ₂ fuera del plano Coleteo	0.225	910
trans-4-Noneno	C-H	Olefina trans-di sustituida	Doblaje CH ₂ Tijera	0.0027	1462
c- noneno-2	C-H	Olefina Cis-di-sustituida	Flexión en el plano, doblaje CH ₂	0.0034	1458
Isolefinas					
3-Metilbuteno-1	C-H	Olefina mono-sustituido	coleteo	0.25	914
3-metil-c-penteno-2	C-H	Olefina Cis Tri-sustituida	Doblaje CH ₂ Tijera	0.00695	1458
2,3,3-Trimetilbuteno-1	C-H	Olefina gem-sustituida	Doblaje deformación en fase -CH ₃	0.007858	1378
2-Metil-t-hexeno-3	C-H	Olefina Trans Di-sustituida	coleteo	0.007	962
5-Metil-t-hexeno-2	C-H	Olefina Trans Di-sustituida	coleteo	0.098	964
5-Metil-c-hexeno-2	C-H	Olefina Cis Di-sustituida	Flexión simétrica en -CH ₃	0.046	1382
Nafteno olefinas					
Ciclopentadieno		Dieno conjugado	Flexión simétrica en -CH ₃	1.3565	1364

Tabla G.1. (Continuación)

COMPUESTO	TIPO DE ENLACE EN LA VIBRACIÓN	GRUPO FUNCIONAL	TIPO DE VIBRACIÓN	ABSORBAN CIA	NÚMERO DE ONDA
ALTAMENTE SUSCEPTIBLES A LA OXIDACIÓN					
Diolefinas					
1,2-pentadieno		Dieno acumulado	Doblaje de balanceo en –CH	0.0060	1310
			Doblaje de tijera en –CH ₂	0.0060	1454
1,2-Butadieno		Dieno acumulado	Flexión simétrica en –CH ₃	0.0035	1342
			Doblaje de tijera en –CH ₂	0.0042	1430
MEDIANAMENTE SUSCEPTIBLES A LA OXIDACIÓN					
n-olefinas					
Penteno-1	C-H	Olefina mono-sustituida	Doblaje CH ₂ fuera del plano Coleteo	0.00955	914
c-Penteno-2	C-H	Olefina cis-di sustituida	Doblaje CH en el plano	0.00345	1458
Iso-olefinas					
2-Metilbuteno-1	C-H	Olefina gem-di sustituida	Doblaje CH ₂ fuera del plano	0.325	1458
4-Metil-c-penteno-2	C-H	Olefina cis-di sustituida	Doblaje CH en el plano	0.0062	1462
2-Metilhexeno-1	C-H	Olefina gem-di sustituida	Doblaje CH ₂ fuera del plano	0.0066	1458
Nafteno-olefinas					
3-metilciclopenteno-1	C-H	Olefina cis-di sustituida	Doblaje en C-H ₂ Tijeras	0.00360	1452
1-Metilciclopenteno	C-H	Olefina cis-di sustituida	Doblaje en C-H ₂ Tijeras	0.0044	1450
Ciclohexeno, 1-metil-	C-H	Olefina tri-sustituida	Doblaje en C-H ₂ Tijeras	0.106	1454

Fuente: Los autores

Tabla G.2. Compuestos alta y medianamente susceptibles a la oxidación de la muestra 4 con mayor aporte en el MIR (en el rango de 1600 a 900 cm^{-1}) y sus vibraciones moleculares

COMPUESTO	TIPO DE ENLACE EN LA VIBRACIÓN	GRUPO FUNCIONAL	TIPO DE VIBRACIÓN	ABSORBANCIA	NÚMERO DE ONDA
ALTAMENTE SUSCEPTIBLES A LA OXIDACIÓN					
n-olefinas					
t-Buteno-2	C-H	Olefina trans-di-sustituída	Doblaje en CH Coleteo	0.07767	962
t-Hexeno-3	C-H	Olefina trans-di-sustituída	Doblaje en CH Coleteo	1.513	963
c-Hexeno-2	C-H	Olefina cis-di-sustituída	Doblaje CH en el plano	0.00565	1458
t-Octeno-3	C-H	Olefina trans-di-sustituída	Doblaje en CH coleteo	0.007275	966
t-Octeno-2	C-H	Olefina trans-di-sustituída	Doblaje en CH Coleteo	0.00725	966
Noneno-1	C-H	Olefina mono-sustituída	Doblaje en CH ₂ coleteo	0.0049	914
2-Deceno, (Z)-	C-H	Olefina cis-di-sustituída	Doblaje CH en el plano	0.00255	1462
3,3-Dimetilbuteno-1	C-H	Olefina mono-sustituída	Doblaje en CH ₂ Coleteo	0.2438	914
3-Metilpenteno-1	C-H	Olefina mono-sustituída	Doblaje en CH ₂ Coleteo	0.01234	914
2-Metilpenteno-1	C-H	Olefina gem-di-sustituída	Doblaje en CH ₂ Tijeras	0.264	1462
3,4-Dimetilpenteno-1	C-H	Olefina mono-sustituída	Doblaje en CH ₂ Coleteo	0.01171	914
2,4-Dimetilpenteno-1	C-H	Olefina gem-di-sustituída	Doblaje en CH ₂ Tijeras	0.0085	1460
2-Metil-c-hexeno-3	C-H	Olefina cis-di-sustituída	Doblaje CH en el plano	0.00388	1462

Tabla G.2. (Continuación)

COMPUESTO	TIPO DE ENLACE EN LA VIBRACIÓN	GRUPO FUNCIONAL	TIPO DE VIBRACIÓN	ABSORBANCIA	NÚMERO DE ONDA
ALTAMENTE SUSCEPTIBLES A LA OXIDACIÓN					
n-olefinas					
1-Penteno, 2,3-dimetil-	C-H	Olefina gem-di sustituida	Doblaje en CH ₂ Tijeras	0.0066	1460
2-Metil-t-hexeno-3	C-H	Olefina trans-di sustituida	Doblaje en CH Coleteo	0.007	962
4-Metilhexeno-1	C-H	Olefina mono-sustituida	Doblaje en CH ₂ Coleteo	0.00992	914
5-Metil-t-hexeno-2	C-H	Olefina trans-di sustituida	Doblaje en CH Coleteo	0.00975	964
5-Metil-c-hexeno-2	C-H	Olefina cis-di sustituida	Doblaje CH en el plano	0.004243	1462
4,4-Dimetil-c-penteno-2	C-H	Olefina cis-di sustituida	Doblaje CH en el plano	0.00710	1470
3-Metil-c-hexeno-3	C-H	Olefina cis-tri sustituida	Doblaje CH ₂ Tijera	0.0045	1460
2-Metil-2-hexeno	C-H	Olefina tri sustituida	Doblaje CH ₂ Tijera	0.00523	1454
3-Etilpenteno-2	C-H	Olefina tri sustituida	Doblaje CH ₂ Tijera	0.0038	1462
Iso-olefinas					
2-Penteno, 3-etil-2-metil-	C-H	Olefina tetra-sustituida	Doblaje CH ₂ Tijera	0.00375	1470
4-Metil-2-hepteno	C-H	Olefina trans-di sustituida	Doblaje en CH Coleteo	0.00786	966
3-Hepteno, 3-metil-	C-H	Olefina tri sustituida	Doblaje CH ₂ Tijera	0.00242	1458
3,5,5-Trimetilhexeno-1	C-H	Olefina mono-sustituida	Doblaje en CH ₂ Coleteo	0.001476	914

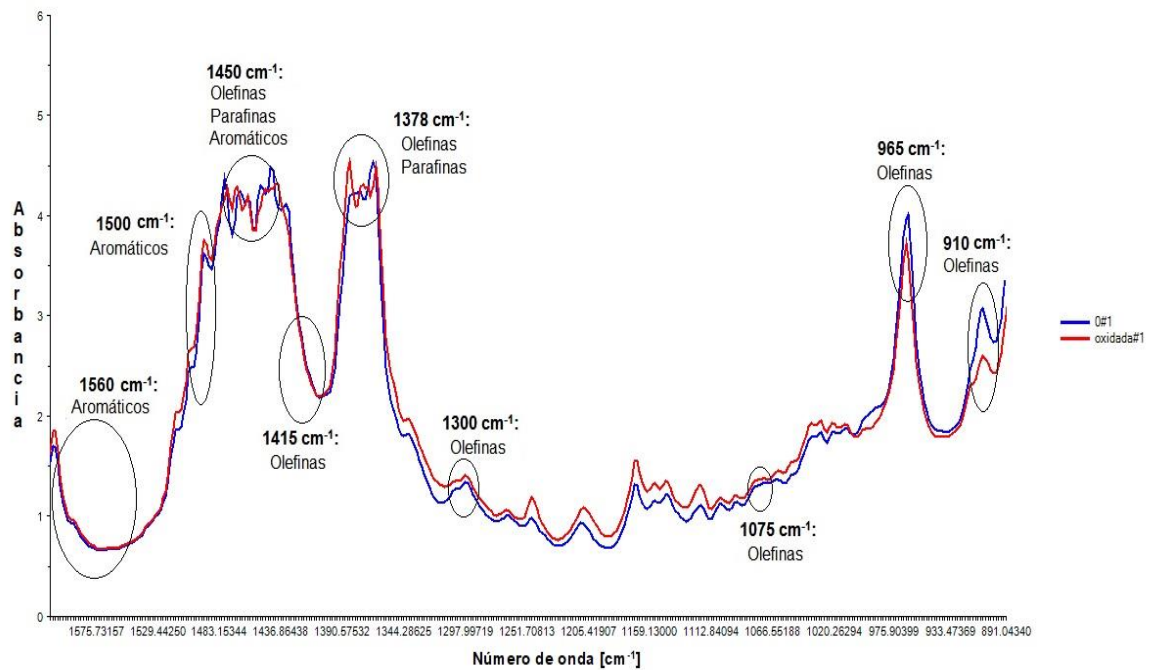
Tabla G.2. (Continuación)

COMPUESTO	TIPO DE ENLACE EN LA VIBRACIÓN	GRUPO FUNCIONAL	TIPO DE VIBRACIÓN	ABSORBANCIA	NÚMERO DE ONDA
ALTAMENTE SUSCEPTIBLES A LA OXIDACIÓN					
Isolefinas					
3-Hepteno, 2,6-dimetil-	C-H	Olefina trans-di sustituida	Doblaje en CH Coleteo	0.005456	970
2,2-Dimetil-3-hepteno trans	C-H	Olefina trans-di sustituida	Doblaje en CH Coleteo	0.00335	970
2-Metilocteno-1	C-H	Olefina gem-di sustituida	Doblaje en CH ₂ Tijeras	0.004875	1462
2,4-Dimetilhepteno-1	C-H	Ole/fina gem-di sustituida	Doblaje en CH ₂ Tijeras	0.003975	1458
2-Metilocteno-2	C-H	Olefina tri sustituida	Doblaje CH ₂ Tijera	0.00347	1458
MEDIANAMENTE SUSCEPTIBLES A LA OXIDACIÓN					
Nafteno/Olefino-Benceno					
c-Noneno-2	C-H	Olefina cis- di sustituida	Doblaje CH en el plano	0.0035	1460
Iso-Olefinas					
2,3-Dimetilhepteno-2	C-H	Olefina tetra-sustituida	Doblaje en CH ₂ Tijeras	0.0038	1462

Fuente: Los autores

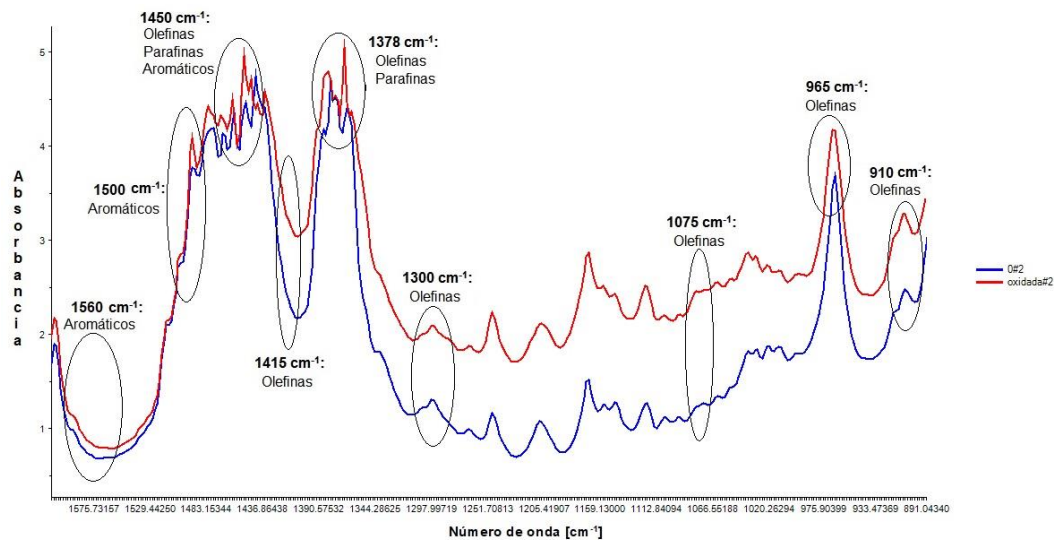
ANEXO H. Bandas con mayores contribuciones sobre los espectros MIR

Figura H.1. Bandas con mayores contribuciones en el rango de 1600 a 900 cm^{-1} de la muestra 1 de gasolina antes y después de la prueba ASTM D 525



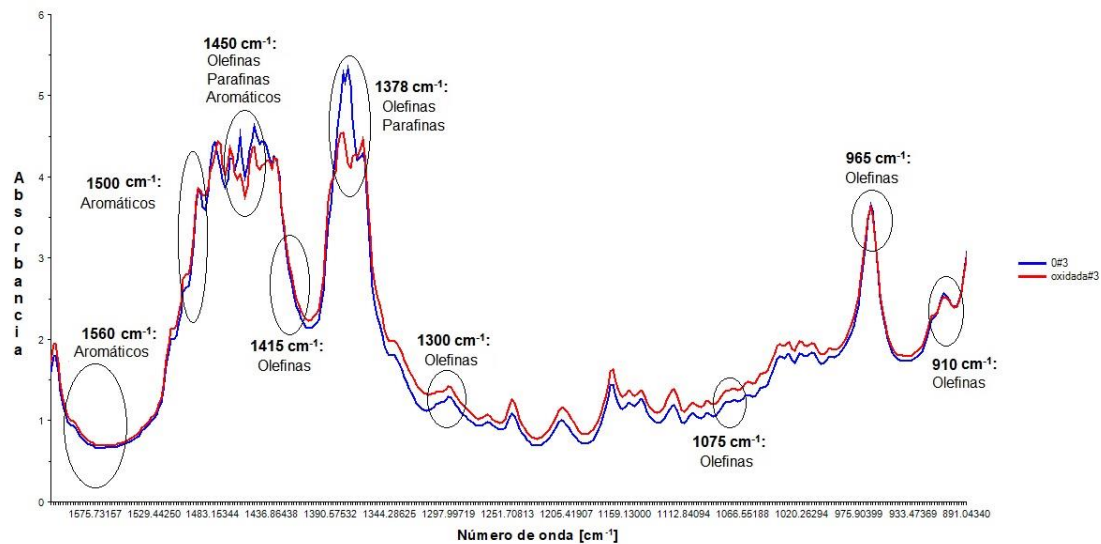
Fuente: Los autores

Figura H.2. Bandas con mayores contribuciones en el rango de 1600 a 900 cm^{-1} de la muestra 2 de gasolina antes y después de la prueba ASTM D 525



Fuente: Los autores

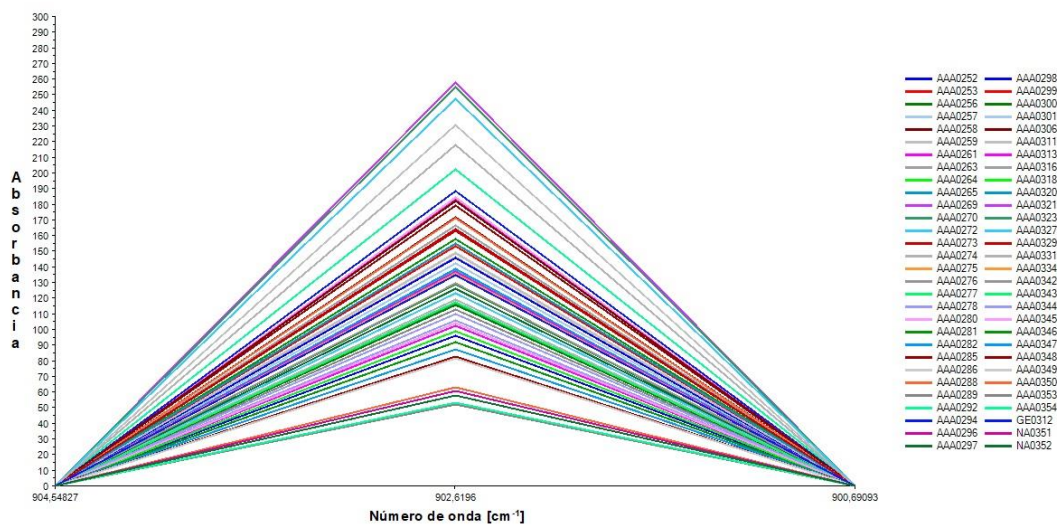
Figura H.3. Bandas con mayores contribuciones en el rango de 1600 a 900 cm^{-1} de la muestra 3 de gasolina antes y después de la prueba ASTM D 525



Fuente: Los autores

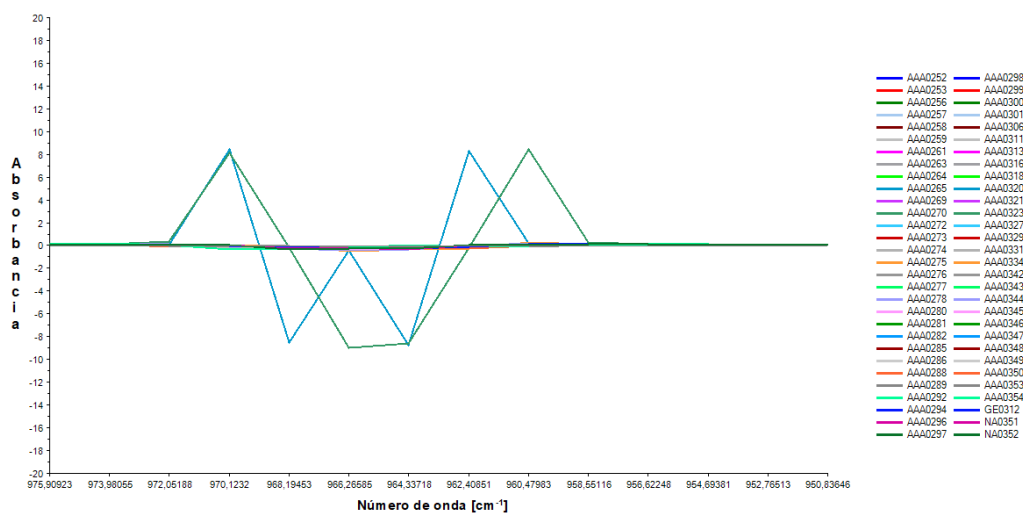
ANEXO I. Segunda derivada de los espectros en el rango MIR

Figura I.1. Segunda derivada de los espectros en el rango de 905 a 900 cm^{-1}



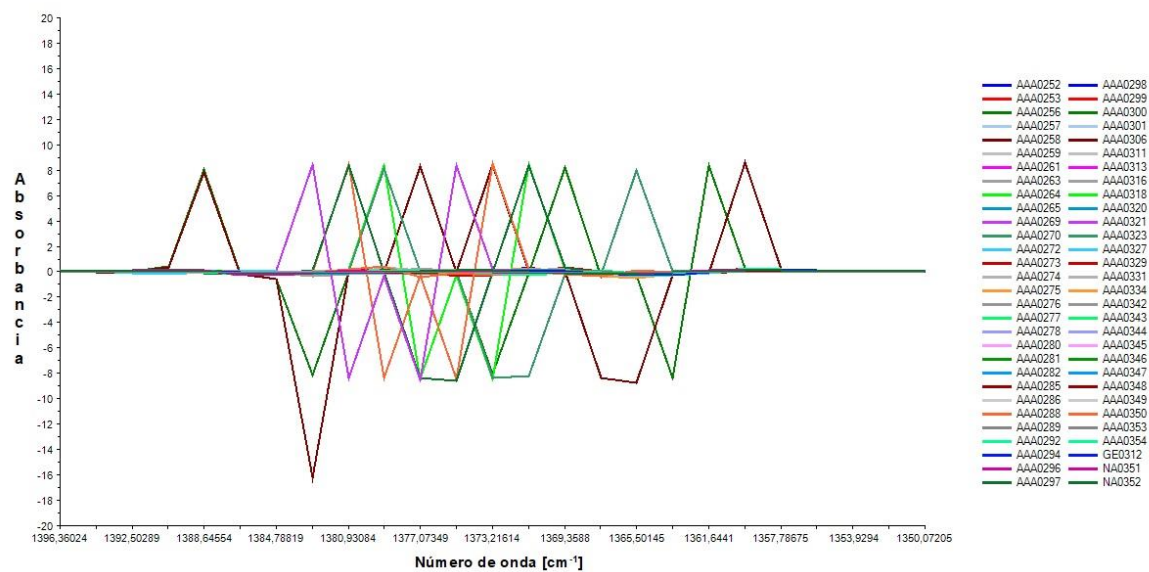
Fuente: Los autores

Figura I.2. Segunda derivada de los espectros en el rango de 974 a 950 cm^{-1}



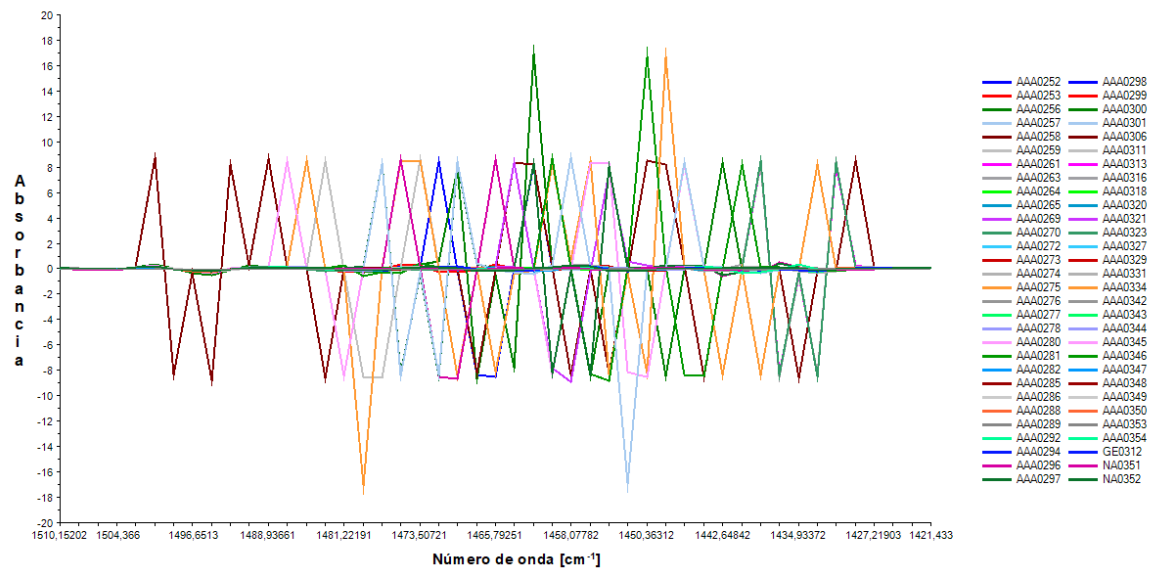
Fuente: Los autores

Figura I.3. Segunda derivada de los espectros en el rango de 1395 a 1350 cm^{-1}



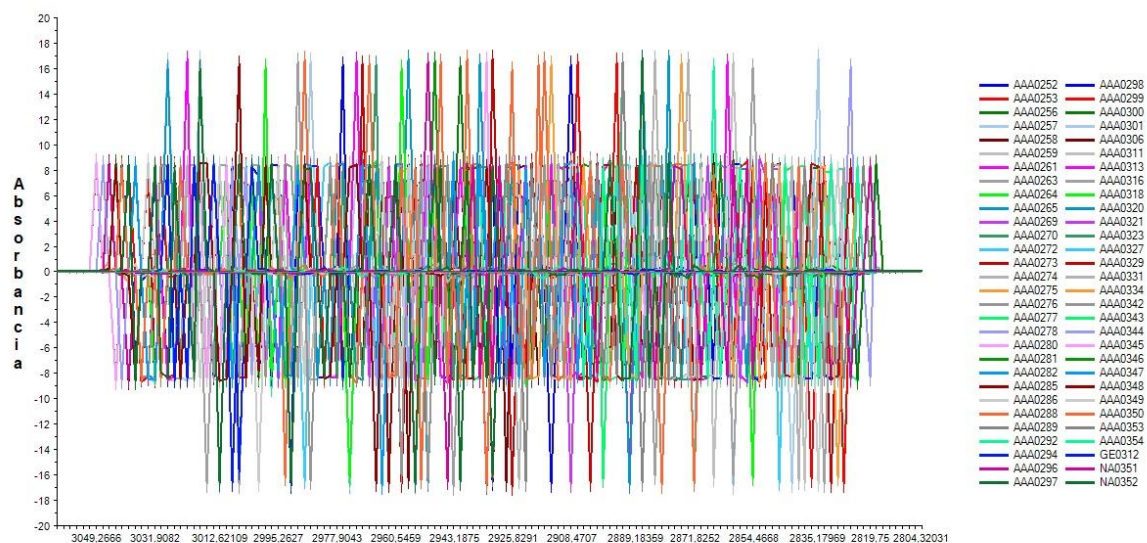
Fuente: Los autores

Figura I.4. Segunda derivada de los espectros en el rango de 1511 a 1420 cm^{-1}



Fuente: Los autores

Figura I.5. Segunda derivada de los espectros en el rango de 3050 a 2805 cm^{-1}



Fuente: Los autores