

PREDICCIÓN DE LA CURVA DE DESTILACIÓN DE FONDOS DE VACÍO DE  
CRUDOS COLOMBIANOS USANDO ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA CON  
TRANSFORMADA DE FOURIER EN EL INFRARROJO MEDIO Y  
QUIMIOMETRÍA

SARA INÉS PARRA PICÓN

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2012

PREDICCIÓN DE LA CURVA DE DESTILACIÓN DE FONDOS DE VACÍO DE  
CRUDOS COLOMBIANOS USANDO ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA CON  
TRANSFORMADA DE FOURIER EN EL INFRARROJO MEDIO Y  
QUIMIOMETRÍA

SARA INÉS PARRA PICÓN

Trabajo de Grado presentado para optar el título de  
Químico

DIRECTOR  
ENRIQUE MEJÍA OSPINO  
Químico. Ph. D

CODIRECTOR  
LESLY VIVIANA MELENDEZ CORREA  
Químico. MSc

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA

2012

*A mi Mamá y a mi Papá, por su gran apoyo y esfuerzo,*

*A mi Abuelo y a mi Papá, que me iniciaron en el mundo de la química,*

*A mi Hermano, por su compañía y apoyo,*

*A mi Tía, por su ayuda,*

*A mi Tío que desde el cielo nos acompaña*

*Y demás personas por su compañía y colaboración.*

## **AGRADECIMIENTO**

Mi agradecimiento a todas aquellas personas que me han ayudado en la realización de éste trabajo de grado, por sus comentarios, indicaciones, y correcciones, en especial al profesor Enrique Mejía, profesor Rafael Cabanzo, profesor Daniel Molina, Johanna Gómez, Wilmar Antonio Contreras, Lesly Viviana Melendez, Sonia Milena Villamizar, Tatiana Villamizar, Diana Catalina Palacio, Lelys Victoria Vargas, así como el resto de personas que de alguna forma me han animado a llevar a término la realización de este trabajo.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	17
1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	19
1.1 PETRÓLEO .....	19
1.1.1 Generalidades.....	19
1.1.2 Clasificación del petróleo .....	20
1.1.3 Composición química del petróleo .....	22
1.1.3.1 Hidrocarburos saturados.....	23
1.1.3.2 Hidrocarburos Aromáticos.....	23
1.1.3.3 Resinas.....	24
1.1.3.4 Asfáltenos .....	24
1.1.3.5 Compuestos diferentes de los hidrocarburos.....	25
1.1.4 Refinación del petróleo .....	26
1.1.4.1 Destilación atmosférica del petróleo o Topping .....	27
1.1.4.2 Destilación al vacío del petróleo .....	28
1.1.4.3 Destilación simulada por cromatografía gaseosa (SimDist).....	30
1.1.4.4 Fondos de vacío.....	32
1.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (PAS-FTIR) .....	33
1.3 QUIMIOMETRÍA .....	36
1.3.1 Técnicas de pretratamiento de datos.....	39
1.3.2. Construcción de modelos de calibración multivariable.....	41
1.3.2.1 Análisis por componentes principales (PCA) .....	43
1.3.2.2 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR) .....	46
2. EXPERIMENTACIÓN .....	50
2.1 METODOLOGÍA .....	50
2.3 MONTAJE EXPERIMENTAL .....	52
2.4 DETERMINACIÓN DE PARAMETROS .....	54
2.4.1 Desempeño Espectrofotómetro. ....	55

2.5 ANALISIS Y ADQUISICIÓN DE ESPECTROS FOTOACUSTICOS .....	56
2.6 PRETRATAMIENTO DE DATOS.....	57
3. RESULTADOS.....	61
3.1 ANALISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA).....	61
3.2 CONSTRUCCION DEL MODELO PREDICTIVO .....	69
3.2.1 Modelo para el 10% de destilado .....	70
3.2.2 Modelo para el 20% de destilado.....	74
3.2.3 Modelo para el 30% de destilado.....	78
3.2.4 Modelo para el 40% de destilado.....	82
3.3 CONSTRUCCIÓN DE CURVAS DE DESTILACIONES PREDICHAS Y TEÓRICAS.....	85
CONCLUSIONES .....	86
RECOMENDACIONES .....	87
BIBLIOGRAFÍA.....	88
ANEXOS .....	93

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Gravedad API de los crudos .....	20
Tabla 2. Clasificación de crudos según el factor de caracterización K .....	21
Tabla 3. Clasificación de los crudos según su composición .....	22
Tabla 4. Conductividades térmicas y capacidades caloríficas a volumen constante de algunos gases usados en FTIR-PAS .....	34
Tabla 5. Temperaturas de porcentajes de destilado obtenidos con destilación simulada SimDist, de acuerdo a la norma ASTM D7169-05.....	51
Tabla 6. Relaciones de señal-ruido del fondo de vacío Demex, tomados con resolución $8\text{ cm}^{-1}$ , scans 32 scan/muestra y velocidad 2.2 KHz. ....	54
Tabla 7. Desviaciones estándar de las tres bandas de absorción más intensas ...	55
Tabla 8. Asignación de los grupos funcionales a la bandas de absorción en el IR .....	57
Tabla 9. Valores de CV obtenidos para los diferentes pretratamientos realizados a los datos espectrales .....	58
Tabla 10. Varianza explicada de los datos espectroscópicos .....	61
Tabla 11. Parámetros del modelo de 10% de destilado.....	70
Tabla 12. Temperaturas [°C] predichas por el modelo de 10% de destilado .....	73
Tabla 13. Parámetros estadísticos para la evaluar la calidad de predicción del modelo .....	74
Tabla 14 Parámetros del modelo de 20% de destilado.....	74
Tabla 15. Temperaturas [°C] predichas por el modelo de 20% de destilado .....	77
Tabla 16. Parámetros estadísticos para evaluar la predicción del modelo de 20% de destilado.....	78
Tabla 17. Parámetros seleccionados para el modelo de 30% de destilado .....	78
Tabla 18. Temperaturas [°C] predichas por el modelo de 30% de destilado .....	81
Tabla 19. Parámetros estadísticos para evaluar la calidad del modelo de 30% de destilado.....	82
Tabla 20. Parámetros seleccionados para el modelo de 40% de destilado .....	82

Tabla 21. Temperaturas [°C] predichas por el modelo al 40% de destilado .....	84
Tabla 22. Parámetros estadísticos de evaluación del modelo de 40% de destilado .....	85

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama ternario de clasificación de crudos según su composición .....	22
Figura 2. Procedimiento de separación de fracciones pesadas .....	25
Figura 3. Procesos del refino de petróleo .....	27
Figura 4. Destilación atmosférica y al vacío del crudo. Desafaltado del residuo de vacío .....	29
Figura 5. Esquema representativo del proceso fotoacústico.....	36
Figura 6. Representación numérica de los datos en una matriz X formada por 130 muestras u objetos, y cada uno de ellos caracterizados por 8 parámetros o variables.....	37
Figura 7. Representación de la relación entre las matrices X e Y. La matrix X está formada por variables descriptoras de cada uno de los objetos o muestras, y la matriz Y que contiene otro tipo de variables, en este caso pare el ejemplo son las variables que describen las propiedades de la calidad.....	38
Figura 8. Representación de una muestra en el espacio multidimensional .....	45
Figura 9. Representación grafica de PC1 .....	46
Figura 10. Esquema de la metodología .....	50
Figura 11. Celda fotoacústica acoplada al equipo de IR .....	52
Figura 12. Celda fotoacústica MTEC 300 .....	52
Figura 13. a-amplificador, b-flujómetro, c-interfaz; de la celda fotoacústica.....	53
Figura 14. Espectro de fotoacústica del fondo de vacío 1, tomados con diferentes valores de ganancia.....	55
Figura 15. Espectro de fotoacústica del fondo de vacío 1, banda de absorción más intensas escogidas para determinar el desempeño del espectrofotómetro .....	56
Figura 16. Espectros de fotoacústica del fondo de vacío 1 con pretratamiento de datos. (a) normalización por área, (b) normalización media, (c) alisado con filtro Moving Average con 3 de tamaño de segmento, (d) alisado con filtro de Savitzky-Golay con 3 de tamaño de segmento. ....	59

Figura 17. Espectro de fotoacústica del fondo de vacío 1, sin pretratamiento de datos.....	60
Figura 18. Gráfico de puntuaciones o scores.....	62
Figura 19. Gráfico de puntuaciones bajo análisis de $T^2$ Hotelling.....	63
Figura 20. Agrupación de las puntuaciones.....	64
Figura 21. Gráfico de correlación de pesos para el PC1 y PC2.....	65
Figura 22. Gráfico de correlación de pesos entre PC2 y PC3.....	66
Figura 23. Gráfico de correlación de pesos entre PC1 y PC3.....	66
Figura 24. Gráfico de correlación de pesos sin las variables de PC2 y PC3 comunes a PC1 .....	67
Figura 25. Espectro, indicando las variables con el 50% y 100% de varianza explicada determinadas con la correlación de pesos.....	68
Figura 26. Gráficas de pesos obtenidos con PCA. ....	69
Figura 27. Curva de calibración del modelo de 10% de destilado .....	71
Figura 28. Ubicación de las x-variables en el IR medio para el modelo de 10% destilado.....	72
Figura 29. Curva de calibración para el modelo de 20% de destilado .....	75
Figura 30. Ubicación de las x-variables en el IR medio para el modelo de 20% destilado.....	76
Figura 31. Curva de calibración para el modelo de 30% de destilado .....	79
Figura 32. Ubicación de las x-variables en el IR medio para el modelo de 30% destilado.....	80
Figura 33. Curva de calibración para el modelo de 40% de destilado. ....	83
Figura 34. Ubicación de las x-variables en el IR medio para el modelo de 40% destilado.....	83
Figura 35. Curva de destilación simulada y predicha del condensado C2C12 de 10% a 40% de destilado .....	85
Figura 36. Curva de destilación simulada y predicha del condensado C2C12 de 10% a 40% de destilado .....	93

Figura 37 Curva de destilación simulada y predica del condensado C4C11 de 10% a 40% de destilado .....	94
Figura 38. Curva de destilación simulada y predica del condensado C4C12 de 10% a 40% de destilado .....	94
Figura 39 Curva de destilación simulada y predica del condensado C6C11 de 10% a 40% de destilado .....	95
Figura 40 Curva de destilación simulada y predica del condensado C6C12 de 10% a 40% de destilado .....	96
Figura 41 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV1 de 10% a 40% de destilado .....	97
Figura 42 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV10 de 10% a 40% de destilado .....	97
Figura 43 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV13 de 10% a 40% de destilado .....	98
Figura 44 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV2 de 10% a 40% de destilado .....	98
Figura 45 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV26 de 10% a 40% de destilado .....	99
Figura 46 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV27 de 10% a 40% de destilado .....	99
Figura 47 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV4 de 10% a 40% de destilado .....	100
Figura 48 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV5 de 10% a 40% de destilado .....	100
Figura 49 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV7 de 10% a 40% de destilado .....	101
Figura 50 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV8 de 10% a 40% de destilado .....	101
Figura 51 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV9 de 10% a 40% de destilado .....	102

Figura 52 Curva de destilación simulada y predica del condensado R2C11 de 10% a 40% de destilado .....	102
Figura 53 Curva de destilación simulada y predica del condensado R2C12 de 10% a 40% de destilado .....	103
Figura 54 Curva de destilación simulada y predica del condensado R4C11de 10% a 40% de destilado .....	103
Figura 55 Curva de destilación simulada y predica del condensado R4C12 de 10% a 40% de destilado .....	104
Figura 56 Curva de destilación simulada y predica del condensado R6C11 de 10% a 40% de destilado .....	104
Figura 57 Curva de destilación simulada y predica del condensado R6C12 de 10% a 40% de destilado .....	105

## RESUMEN

### TITULO.

PREDICCIÓN DE LA CURVA DE DESTILACIÓN DE LOS FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS USANDO ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA CON TRANSFORMADA DE FOURIER EN EL INFRARROJO MEDIO Y QUIMIOMETRÍA\*

### AUTOR.

PARRA Picón Sara Inés \*\*

### PALABRAS CLAVES.

FONDOS DE VACIO, PLS, PCA, QUIMIOMETRIA, DESTILACION SIMULADA, ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA, PAS-FTIR.

### DESCRIPCION

22 muestras de fondos de vacío, condensados y residuos de crudos colombianos proporcionados por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) fueron analizados por espectroscopía fotoacústica en la región del infrarrojo medio (PAS-FTIR) y métodos quimiométricos. Los datos de referencia de la destilación simulada, fueron determinados por el ICP siguiendo la norma ASTM D7169-05. La construcción de los modelos se realizó siguiendo la norma ASTM E1655-05 haciendo posible la predicción de la curva de destilación simulada. El análisis por componentes principales (PCA) permitió determinar las x-variables de los datos espectroscópicos obtenidos que presentan mayor variación mediante la correlación de pesos del conjunto de muestras para la posterior construcción del modelo. Las x-variables determinadas usando PCA corresponden a bandas asociadas a grupos alifáticos, aromáticos, carbonilo, entre otros grupos funcionales presentes en las muestras. Se realizó el modelo usando regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R) mostrando un desempeño satisfactorio para predecir las temperaturas de la curva de destilación de fondos de vacío. Mediante la evaluación con parámetros estadísticos, se comprobó que la combinación de la espectroscopia fotoacústica PAS-FTIR junto con el análisis quimiométrico es un método alternativo de análisis que permite hacer un estudio de muestras sólidas, y opacas en un menor tiempo que las técnicas tradicionales.

---

\*Trabajo de Grado.

\*\*Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: MEJÍA Enrique

## SUMMARY

### TITLE.

CURVE DISTILLATION PREDICTION VACUUM RESIDUE COLOMBIANS CRUDE USING PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY WITH FOURIER TRANSFORM IN THE MIDDLE INFRARED AND CHEMOMETRICS\*

### AUTHOR.

PARRA Picón Sara Inés \*\*

### KEY WORDS.

Vacuum residue, PLS, PCA, Chemometrics, simulated distillation, photoacoustic spectroscopy, PAS-FTIR.

### DESCRIPTION

22 samples of vacuum residue, condensed and residue Colombian crude oil provided by the Colombian Petroleum Institute (ICP) were analyzed by photoacoustic spectroscopy in the middle infrared region (PAS-FTIR) and chemometric methods. The reference data of the simulated distillation were determined by ICP following ASTM D7169-05. Construction of models was performed according to ASTM E1655-05 making possible the prediction of the simulated distillation curve. The principal component analysis (PCA) allowed to determine the x-variable of the spectroscopic data that show greater variation obtained by correlating weights of all samples for subsequent model building. The x-variables determined using PCA associated bands correspond to aliphatic, aromatic, carbonyl, among other functional groups present in the samples. The model was performed using partial least squares regression (PLS-R) showing satisfactory performance to predict temperatures of the distillation curve by evaluating with statistical parameters, it was found that the combination of photoacoustic spectroscopy FTIR-PAS together with chemometric analysis can be an alternative method of analysis that allows a study of solid samples, and opaque in less time than traditional techniques. The models constructed using five latent variables with an explained variance of 99%, with correlation coefficients of 0.9 and medium square errors of prediction below 12 ° C.

---

\* Work degree

\*\*Sciences Faculty. Chemistry School. Directress: MEJIA Enrique

## INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la demanda de los productos obtenidos en la refinación del crudo, se ha incrementado, pero la disminución del crudo en los yacimientos actuales ha llevado al hombre a implementar sistemas de exploración, explotación y refinación cada vez más avanzados.

Como respuesta a la anterior situación la industria del petróleo ha despertado el interés por estudiar los fondos de vacío, los cuales son los residuos de la destilación al vacío de los residuos obtenidos en la destilación atmosférica del crudo. Los crudos pesados representan hoy en día un 70% de las reservas mundiales, por lo tanto es clave conocer su estructura química e implementar tecnologías adecuadas que ayuden a optimizar los procesos actuales para tratar las fracciones pesadas del crudo.<sup>1</sup>

Uno de los principales objetivos de la refinación del petróleo es maximizar el rendimiento de los productos obtenidos usando diferentes tipos de crudos y sus mezclas manteniendo la calidad y las especificaciones de los productos.

La implementación de la espectroscopia fotoacústica FTIR-PAS, en el estudio de los fondos de vacío, es una técnica rápida, no destructiva, requiere una pequeña cantidad de muestra, y no necesita el uso de solventes tóxicos, permitiendo obtener resultados en menos tiempo en comparación con la destilación simulada por cromatografía de gases.

Mediante el uso de la quimiometría, se construye un modelo predictivo de análisis multivariante, el cual permite relacionar las intensidades de los espectros

---

<sup>1</sup>Empresa Colombiana de Petróleos ECOPETROL. Reservas de crudo. [En línea] <http://portal.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova3ed/nuevastec5.htm> [citado el 12 de julio del 2011].

obtenidos por espectroscopia fotoacústica FTIR-PAS con las propiedades fisicoquímicas de interés adquiridas de la destilación simulada por cromatografía de gases (ASTM D2887-97 y D7169-05), permitiendo así, predecir la curva de destilación de los fondos de vacío de los crudos.

# 1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

## 1.1 PETRÓLEO

### 1.1.1 Generalidades

El petróleo es un líquido oleoso bituminoso de origen natural compuesto por una mezcla de hidrocarburos, es un combustible fósil. También recibe los nombres de petróleo crudo, crudo petrolífero o simplemente “crudo”.

Pero si se desea saber todo lo que se puede hacer con el petróleo, esta definición no es suficiente. Es necesario profundizar el conocimiento para determinar no sólo sus propiedades físicas sino también las propiedades químicas de sus componentes. Como se mencionó anteriormente, el petróleo es una mezcla de hidrocarburos, compuestos que contienen en su estructura molecular carbono e hidrógeno principalmente, también figuran los derivados de azufre, y en pequeñas cantidades del orden de partes por millón compuestos con nitrógeno o metales como el hierro, níquel, cromo, vanadio, y cobalto.

El número de átomos de carbono proporciona al petróleo diferentes propiedades físicas y químicas. Así, para hidrocarburos compuestos por uno a cuatro átomos de carbono son gaseosos, los que contienen de 5 a 20 son líquidos, y los de más de 20 son sólidos a la temperatura ambiente. El petróleo crudo varía mucho en su composición, lo cual depende del tipo de yacimiento de donde provenga.

En la actualidad es una de las fuentes de energía más importantes, además es materia prima de numerosos procesos en la industria química; por lo tanto, es la base económica de diversos sectores económicos a nivel mundial, los cuales dependen directamente de los productos que de él se derivan.

### 1.1.2 Clasificación del petróleo

Los crudos se clasifican de acuerdo a su composición de hidrocarburos, gravedad API o su factor de caracterización K.

La gravedad API es una escala específica que mide la densidad relativa de varios tipos de crudos y se expresa en grados, clasifica los crudos en livianos, intermedios, pesados, y extrapesados; desarrollada por la “American Petroleum Institute”.<sup>2</sup>

**Tabla 1. Gravedad API de los crudos**

Crudo	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	°API
Extrapesado	>1,000	<10.0
Pesado	1,000 – 0,934	10,0 – 20,0
Mediano	0,934 – 0,8762	20,0 – 30,0
Livianos	<0.8762	>30.0

El factor de caracterización de K o factor de caracterización Koup, permite identificar el tipo de composición química (base parafínica, mixta, y nafténica) del crudo o fracción y se define como una función de la destilación y de la densidad del hidrocarburo:

$$K = \frac{\sqrt[3]{T_{mav}}}{sp. gr} \quad (1)$$

Donde  $T_{mav}$  es la temperatura media volumétrica real de ebullición y sp.gr la gravedad específica a 60°F.<sup>3</sup> Los crudos se agrupan por familias, un crudo parafínico – intermedio (PI), significa que tanto la gasolina, como las fracciones livianas son de carácter parafínico, mientras que la fracción de destilado lubricante es de carácter intermedio. Un factor de K mayor a 12,2 son crudos parafínicos, los

<sup>2</sup>Mc CAIN, W.D. The properties of petroleum fluids. 2 ed. S.I. : Penn Well, 1990. p. 1-45.

<sup>3</sup>CASTRO, M., MACÍAS, A. Estudio del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de mezclas de crudos y su relación con la compatibilidad. Tesis de grado ( Ingeniería química). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímica. 2004.

crudos intermedios tienen un factor de K entre 11,45 y 12,2 y en los crudos pesados K toma valores menores a 11,5.<sup>4</sup>

**Tabla 2. Clasificación de crudos según el factor de caracterización K**

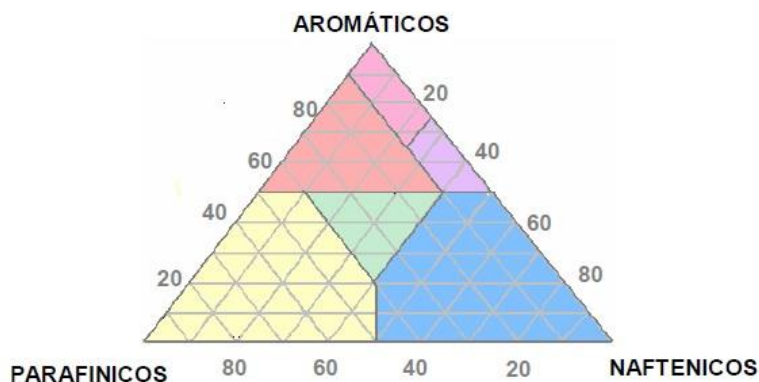
<b>Crudo</b>	<b>Fracción</b>	<b>Factor K</b>
<b>Parafínico (P)</b>	Gasolina	>12
	Destilado Lubricante	>12,2
<b>Parafínico – Intermedio (PI)</b>	Gasolina	>12
	Destilado Lubricante	11,4 – 12
<b>Intermedio – Parafínico (IP)</b>	Gasolina	11,5 – 12
	Destilado Lubricante	>12,2
<b>Intermedio (I)</b>	Gasolina	11,5 – 12
	Destilado Lubricante	11,4 – 12,1
<b>Intermedio – Nafténico (IN)</b>	Gasolina	11,5 – 12
	Destilado Lubricante	<11,4
<b>Nafténico – Intermedio (NI)</b>	Gasolina	<11,5
	Destilado Lubricante	11,4 – 12,1
<b>Nafténico (N)</b>	Gasolina	<11,5
	Destilado Lubricante	<11,4

En la clasificación de los crudos de acuerdo a su composición de hidrocarburos, son clasificados en seis grupos dependiendo de la cantidad relativa de compuestos, nafténicos, aromáticos, y parafínicos.<sup>5</sup>

<sup>4</sup>SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum. New York: Marcel Dekker, 1999.

<sup>5</sup>LONG, Robert and SPEIGHT, James. En: LONG, R *al.* Petroleum chemistry and refining. Wyoming: Western Research Institute, 1999. p. 1-38.

**Figura 1. Diagrama ternario de clasificación de crudos según su composición**



**Tabla 3. Clasificación de los crudos según su composición**

<b>Parafínicos</b>	-Parafínicos+naftenos >50%. - Parafínicos > naftenos. - Parafínicos >40%.	<b>Aromático nafténico</b>	- Naftenos >25%. -Aromáticos >50%. -Parafínicos <10%.
<b>Nafténico</b>	-Parafínicos+naftenos >50% - Naftenos > parafínicos - Naftenos >40%	<b>Aromático intermedio</b>	-Aromáticos >50%. -Parafínicos <10%.
<b>Parafínico nafténico</b>	- Aromáticos <50%. - Parafínicos <40%. - Naftenos <40%.	<b>Aromático asfáltico</b>	- Naftenos >25%. -Parafínicos <10%.

### 1.1.3 Composición química del petróleo

El petróleo está compuesto por muchas y variadas moléculas de hidrocarburos, otorgando una característica compleja en éste. El análisis químico del petróleo es muy complejo, se requiere de diferentes técnicas y recursos. Sin embargo, las proporciones de los elementos que lo componen varían en un intervalo relativamente estrecho, donde el contenido de carbono es de 83 a 87%, hidrógeno entre 10 y 14%, con pequeñas concentraciones de nitrógeno, azufre,

metales y oxígeno.<sup>6</sup> Los hidrocarburos que conforman el petróleo se agrupan en cuatro familias: saturados, aromáticos, resinas, y asfaltenos.<sup>7, 8, 9, 10</sup>

1.1.3.1 Hidrocarburos saturados. Son moléculas orgánicas que contienen el número máximo de átomos de hidrógenos posibles. Su estructura puede ser cíclica o lineal y su peso molecular promedio está comprendido entre 300 y 2000. La proporción de los saturados disminuye con el incremento del peso molecular de las fracciones, en consecuencia, los hidrocarburos se encuentran en las fracciones más livianas del crudo.

- **Hidrocarburos alifáticos saturados o alcanos o parafinas:** Constituidos por una cadena de átomos de carbono e hidrógeno enlazados de forma lineal. No presentan funcionalización alguna, es decir grupos funcionales como carbonilos, aldehídos entre otros, y su fórmula general es  $C_nH_{2n+2}$ .

- **Hidrocarburos cíclicos saturados o cicloalcanos o naftenos:** Son hidrocarburos de cadena cíclica, y el número de carbonos que constituyen el anillo es variable, tienen temperaturas de ebullición superiores a sus homólogos lineales de igual número de átomos de carbono y sus átomos de carbono pueden estar unidos a cadenas alquílicas.

1.1.3.2 Hidrocarburos Aromáticos. Son compuestos orgánicos poliinsaturados de estructura cíclica conjugada que cumple con la regla de Hückel, altamente insaturados, polares, y se caracterizan por tener mínimo un anillo bencénico en su

---

<sup>6</sup>SPEIGHT, J. G. Op. Cit.

<sup>7</sup>ASKE, Narve. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Trondheim, 2002. 49p. Thesis (Doktor Ingenior). Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering..

<sup>8</sup>HEITHAUS, J.J. Measurement and significance of asphaltene peptization. J. Inst. Pet. v.48, 1962. p 45-53.

<sup>9</sup>MURGICH, Juan. Manejo integral de asfaltenos y parafinas del petróleo y su impacto en producción, transporte y refinación. En: CURSO DE MANEJO INTEGRAL DE ASFALTENOS Y FRACCIONES PESADAS DEL PETROLEO Y SU IMPACTO EN LOS PROCESOS DE PRODUCCION, TRANSPORTE Y REFINACION. (1° :2003 : Bucaramanga). Memorias del curso de manejo integral de asfaltenos y fracciones pesadas del petróleo. Bucaramanga: UIS-ICP, 2003. 136 p.

<sup>10</sup>Irwin A. Wiehe. Raymond J. Kennedy. The oil compatibility model and crude oil incompatibility. Energy and Fuels, 2000. v. 14. P 56-59.

estructura; también pueden unirse cadenas parafínicas al anillo bencénico, adquiriendo las propiedades físicas y químicas de ambos compuestos.<sup>11,12</sup> Generalmente son líquidos viscosos de color marrón anaranjado, excelentes disolventes de compuestos orgánicos y se encuentran en una gran proporción en los crudos. Los hidrocarburos aromáticos con un solo anillo bencénico son derivados del crudo de gran importancia por sus diversos usos industriales.

1.1.3.3 Resinas. Compuestos similares en estructura a los asfáltenos, tienen mayor relación parafina/aromático (contienen heteroátomos tales como N, S, O y a veces Ni y V)<sup>13</sup> y menor tamaño que los asfaltenos, son solubles en parafinas, tienen cierto carácter polar. Por definición de acuerdo con su solubilidad, constituyen la fracción del crudo soluble en alcanos livianos como pentano y heptano, pero insoluble en propano líquido.<sup>14</sup>

1.1.3.4 Asfáltenos. Son sólidos negros, brillantes, solubles en n-heptano, cuyo peso molecular puede variar de 1000 a 100.000. Son las moléculas con mayor número de sitios polares debido a la presencia de heteroátomos y constituyentes organometálicos.<sup>15,16,17</sup> Su estructura molecular son objeto de muchos estudios debido al fenómeno de agregación que presentan, el cual ocasiona el problema de deposición orgánica en las paredes de las tuberías, dificultando los procesos de transporte en las refinerías.

---

<sup>11</sup>HEITHAUS, J.J. Op. Cit. p 45-53.

<sup>12</sup>LLANO RESTREPO, Mario Andrés. Termodinámica del petróleo y del gas natural. En: CONGRESO COLOMBIANO DE INGENIERIA QUIMICA. (22º: 2003: Bucaramanga). Memorias del curso termodinámica del petróleo y del gas natural. Bucaramanga: UIS, 2003.

<sup>13</sup>WAUQUIER, J.P. El refinado del petróleo. Petróleo Crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de fabricación. En: Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos. España: Díaz de Santos, 2004. P 1-15.

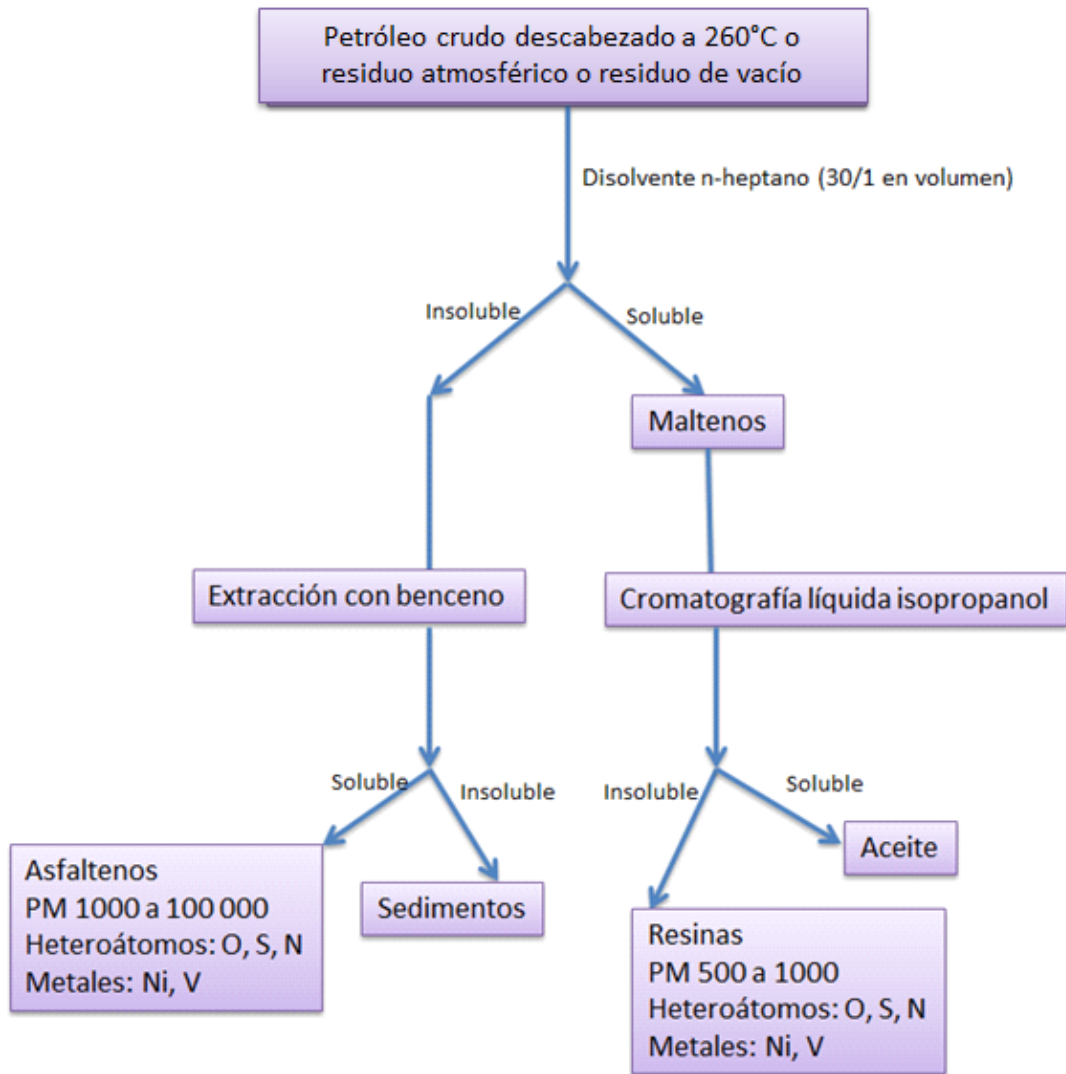
<sup>14</sup>Mc CAIN, W.D. Op. Cit. p. 1-45.

<sup>15</sup>SHEU, Eric, MULLINS, Oliver. Asphaltenes: fundamentals and applications. New York: Plenum Press, 1993. 245p.

<sup>16</sup>HAMMAMI, Ahmed; FERWORN, Kevin and NIGHSWANDER, John. Asphaltenic crude oil characterization: an experimental investigation of effect of resins on the stability of asphaltenes. Petroleum Science and Technology. v.16, 1998. P. 227-246.

<sup>17</sup>SPEIGHT, J. G. Op. Cit.

**Figura 2. Procedimiento de separación de fracciones pesadas<sup>18</sup>**



**1.1.3.5 Compuestos diferentes de los hidrocarburos.** Se encuentran las moléculas que contienen átomos diferentes al carbono e hidrogeno y se distinguen dos categorías importantes: los compuestos organometálicos y los heteroátomos.<sup>19</sup>

<sup>18</sup>WAUQUIER, J.P. El refino del petróleo. Petróleo Crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de fabricación. En: Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos. España: Díaz de Santos, 2004. P 1-15.

<sup>19</sup>Ibid. P 1-15.

- **Compuestos heteroatómicos:** Los compuestos de azufre son los más abundantes en el crudo y por lo tanto intervienen en la densidad y calidad del crudo. El azufre se puede presentar en forma inorgánica e orgánica, formando familia de compuestos tales como sulfuros, disulfuros, tioles, y tiofenos.

Los compuestos oxigenados se encuentran en menor cantidad comparado con los compuestos azufrados, pero son los responsables de la acidez de los crudos. El oxígeno se presenta en fenoles, furanos, benzofuranos, ácidos carboxílicos y ésteres en el crudo.

El nitrógeno se encuentra en las fracciones del crudo con puntos de ebullición superiores a 25°C, en especial en resinas y asfaltenos. El nitrógeno se presenta en los crudos en forma de amidas, aminas, carbazoles, y piridinas. En algunos procesos de refinación como el craqueo catalítico, la presencia de nitrógeno deteriora la calidad del crudo.

- **Compuestos organometálicos:** Se encuentran en las fracciones más pesadas del crudo, y es común encontrar níquel y vanadio entre los átomos metálicos. Forman la familia de las porfirinas en los crudos.

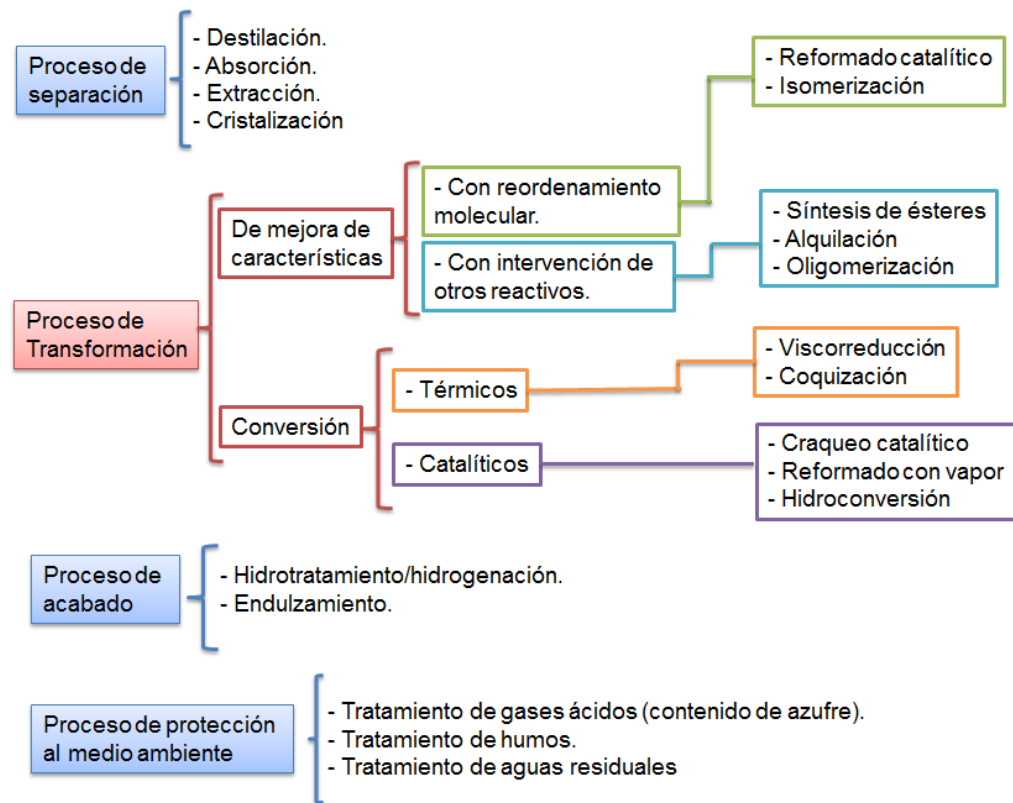
#### **1.1.4 Refinación del petróleo**

Con el descubrimiento del petróleo, la demanda de los productos obtenidos a partir de él, ha influido fuertemente en el desarrollo de la refinería del crudo, de acuerdo con las necesidades del mercado. Desde la década de los años 60 a la actualidad la refinación del petróleo ha sufrido importantes transformaciones, junto con el incremento de la calidad de los productos y la implementación de nuevas normas anticontaminación.

El proceso de refinación tiene una gran variedad de procesos, y se distinguen los siguientes grupos:<sup>20</sup>

- Procesos de separación que dividen la carga en fracciones más simples.
- Procesos de transformación para producir nuevos compuestos.
- Procesos de acabado para eliminar compuestos indeseados.
- Procesos de protección del medio ambiente.

**Figura 3. Procesos del refino de petróleo**



1.1.4.1 Destilación atmosférica del petróleo o Topping. El objetivo es extraer sin afectar su estructura molecular los hidrocarburos presentes en el crudo. Es la primera etapa de refinación del petróleo después de su extracción.

<sup>20</sup>Ibid. P 1-15.

Se realiza en una columna de destilación o fraccionamiento en cuyo interior están dispuestos de forma ordenada una serie de platos en los que se recogen los líquidos condensados. El número de platos es del orden de 36. La temperatura es alta en el fondo y más fría en la cabeza de la torre de destilación de forma que cada plato tiene una temperatura inferior a la del situado inmediatamente debajo. La destilación se realiza a una presión ligeramente superior a la de la atmosférica.<sup>21</sup>

Debido a la presencia de sales inorgánicas, el crudo debe ser desalado (lavado de agua más soda) antes de su procesamiento, con el fin de reducir la corrosión ácida y minimizar el ensuciamiento y los depósitos.

Los principales productos de destilación son:

- Gases de refinería.
- Gases licuados de petróleo (propano/butano).
- Naftas (ligeras/pesadas).
- Querosenos, petróleos lampantes, combustibles de aviación.
- Gasóleos de automoción y gasóleo de calefacción (GO, GOD).
- Fuelóleos pesados industriales.

En la destilación atmosférica, se obtiene un residuo no destilado por encima de los 370°C. Se destina para la alimentación de las unidades de destilación al vacío o para la formulación de fueloil.

1.1.4.2 Destilación al vacío del petróleo. Se realiza con el residuo obtenido de la destilación atmosférica. Es una operación complementaria, permitiendo extraer destilados pesados, que serán sometidos a procesos de transformación o servirán

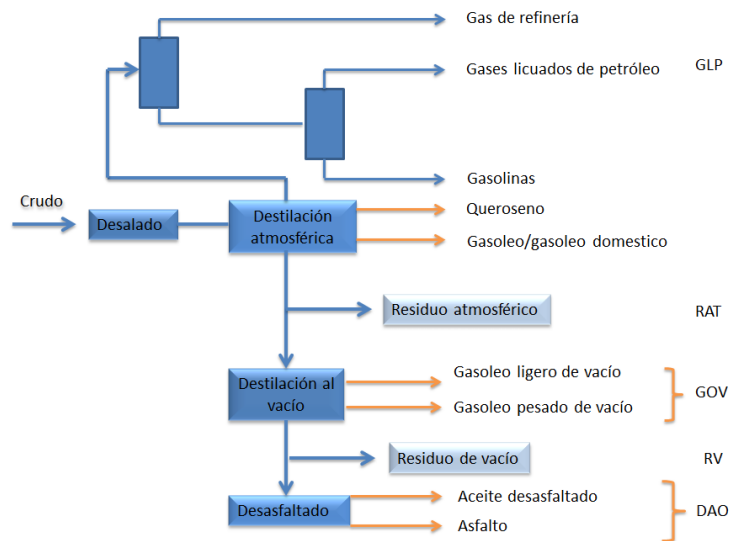
---

<sup>21</sup>LLUCH, J. Tecnología y margen del refino del petróleo. España: Díaz de Santos, 2008. ISBN 9788479788759.

para bases de aceites lubricantes. Esto permite incrementar el valor añadido al residuo atmosférico.<sup>22, 23</sup>

El objetivo de las columnas de destilación al vacío, es maximizar la recuperación de destilados minimizando el consumo de energía. El fraccionamiento no es tan efectivo como en la columna atmosférica, debido a que el número de platos es menor, con el fin de evitar el manchado de los productos destilados y el arrastre de metales a los cortes destilados, para lograr éste fin, se trabaja con relleno entre platos.

**Figura 4. Destilación atmosférica y al vacío del crudo. Desafaltado del residuo de vacío<sup>24</sup>**



El residuo de vacío tiene como destino en la formulación de fueloil, fabricación de betunes, o como carga de otros procesos de transformación. Sus propiedades son empeoradas con respecto al residuo atmosférico como consecuencia de la destilación debido a que se han extraído sus componentes más ligeros.

<sup>22</sup>WAUQUIER, J.P. El refinado del petróleo. Petróleo Crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de fabricación. En: Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos. España: Díaz de Santos, 2004. P 1-15.

<sup>23</sup>LLUCH, J. Op. Cit. ISBN 9788479788759.

<sup>24</sup>WAUQUIER, J.P. Op. Cit.. P 1-15.

1.1.4.3 Destilación simulada por cromatografía gaseosa (SimDist) . Los crudos constituyen un medio continuo de especies químicas; desde los gases hasta los productos más pesados, constituidos por asfaltenos, siendo la conocida complejidad de dichas mezclas, no se plantea un análisis detallado de las mismas. Una de las técnicas de fraccionamiento utilizadas en la caracterización de crudos es la destilación.<sup>25</sup>

Se distinguen las destilaciones preparativas destinadas a separar fracciones para un análisis posterior y las destilaciones analíticas no preparativas destinadas a caracterizar la propia carga. Por ejemplo, la curva de destilación que da el volumen o el peso recogido en función de la temperatura de destilación, caracteriza la volatilidad del producto.

Siguiendo el orden de ideas, se puede simular una destilación por cromatografía de gases. Al igual que en una refinería, la destilación en el laboratorio es la primera operación a realizar ya que nos dará los rendimientos de los diferentes cortes y permitirá posteriormente la determinación de las características.

La destilación simulada es un método de cromatografía de gases usado para caracterizar productos y fracciones del petróleo, permitiendo así, la rápida determinación de su distribución de su intervalo de ebullición. Las muestras son analizadas en una columna cromatográfica no polar, la cual separa los hidrocarburos en orden a sus puntos de ebullición. Estos son correlacionados con los tiempos de retención, a través de una curva de calibración obtenida por una corrida bajo las mismas condiciones de una mezcla conocida de hidrocarburos, usualmente n-alcanos, cubriendo así el rango esperado en la muestra. Los resultados son reportados como una correlación entre los puntos de ebullición y los porcentajes de muestra eluidos desde la columna.

---

<sup>25</sup>WAUQUIER, J.P. Op. Cit.. P 1-15.

La determinación de la distribución del intervalo de ebullición de fracciones del petróleo por cromatografía de gases es una rápida herramienta analítica que es extensamente usada para reemplazar los métodos convencionales de destilación para control de operaciones de refinación y especificaciones de prueba.

Existen diferentes tipos de detectores utilizados en cromatografía de gases, pero el más utilizado es el detector por ionización de llama (Flame Ionisation Detector o FID), funciona según el siguiente principio: a la salida de la columna el gas portador y los compuestos eluidos llegan a un quemador alimentado por hidrogeno y aire; a la llegada del compuesto, su combustión da lugar a la formación de iones, los cuales son atraídos hacia un electrodo colocado en las proximidades de la llama. El resultado es una generación corriente continua, la cual, mediante amplificación y procesamiento de software, se obtiene la señal cromatográfica. Este detector es muy sensible y se adapta muy bien a las columnas capilares; y su respuesta es proporcional al peso de carbono de los compuestos eluidos, lo cual simplifica los problemas de cuantificación, permitiendo así que los porcentajes de área correspondan a porcentajes de peso de los compuestos eluidos.<sup>26</sup>

La ventaja de este método reside en su rapidez (máximo 70 min) y la poca cantidad de muestra ( $1\mu\text{L}$ ) y su fácil automatización. Existen métodos ASTM basados en esta técnica:

- ASTM D 2887-97, la cual se aplica a los productos y fracciones del petróleo que tienen un punto de ebullición fina (FBP) de  $538^{\circ}\text{C}$  o la presión atmosférica más baja.<sup>27</sup>

---

<sup>26</sup>VILLALANTI, Dan C. C. Joseph. MAYNARD, Raia and Jim B. High-temperature Simulated Distillation Applications in Petroleum Characterization. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Jhon Wiley & Sons Ltd. 2000. Pág, 1 – 14.

<sup>27</sup>AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. ASTM, 1997. (ASTM D 2887-97).

- ASTM D3710-95, cubre la determinación por cromatografía de gases de distribución de intervalo de ebullición de gasolina y componentes de la gasolina con FBP 260°C.<sup>28</sup>
- ASTM D5307-97, es para la determinación por cromatografía de gases de la distribución del intervalo de ebullición de petróleo crudo a través de 538°C, con material con ebullición por encima de 538°C siendo reportado como residuo.<sup>29</sup>
- ASTM D7169-05, determina la distribución del intervalo de ebullición de muestras con residuos atmosféricos y al vacío del petróleo crudo.<sup>30</sup>

1.1.4.4 Fondos de vacío. Son fracciones pesadas del crudo obtenidas de los procesos de destilación, su uso es muy limitado debido a que afectan el medio ambiente por su contenido de nitrógeno y azufre.

El desafaltado es un tratamiento del residuo de vacío por extracción con solvente que permite recuperar los hidrocarburos que son fácilmente transformables. Los disolventes utilizados son hidrocarburos parafínicos ligeros: propano, butano, pentano.<sup>31</sup> Son utilizados como asfalto, aglutinante de los pavimentos en las carreteras, materiales para techos o como revestimientos de tubería.

Tienen puntos de ebullición mayores a 500°C, diversas estructuras químicas, tales como hidrocarburos poliaromáticos, parafínicos y nafténicos; y la presencia de azufre, oxígeno y nitrógeno, da lugar a la formación de grupos funcionales, como aldehídos, ácidos carboxílicos, bases nitrogenadas, tiofenos. Y contienen metales,

---

<sup>28</sup>AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography . ASTM, 2009. (ASTM D 3710-95).

<sup>29</sup>AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography. ASTM 2007. (ASTM D5307-97).

<sup>30</sup>AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. ASTM 2005. (ASTM D7169-05)

<sup>31</sup>WAUQUIER, J.P. Op. Cit. P 1-15.

como níquel, vanadio, hierro, magnesio, calcio en concentraciones del orden de trazas.<sup>32,33</sup>

## **1.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (PAS-FTIR)**

El fenómeno fotoacústico fue descubierto por Alexander Graham-Bell en 1880, consiste en la generación de ondas térmicas a partir de la absorción modulada de ondas electromagnéticas. La señal fotoacústica se genera cuando se hace incidir una haz IR sobre la muestra, la cual absorbe la energía del haz, dando lugar a un proceso de absorción-inducción y calentamiento en la muestra al igual que una oscilación de temperatura de la misma, estas oscilaciones de temperatura se denominan ondas térmicas y ocurren cada vez que una capa de la muestra absorbe la radiación incidente, tienen un tiempo de propagación muy corto debido a que se disipan a través de la muestra. El calor generado es transferido al gas de los alrededores de la superficie de la muestra produciendo una expansión térmica del gas, la cual es detectada por un micrófono y conocida como la señal PAS, un sistema de adquisición de datos recoge y registra la señal de salida del amplificador. La magnitud de la señal PAS varía linealmente con el incremento de la absorptividad, la concentración y la profundidad del muestreo hasta llegar al punto de mayor sensibilidad o saturación.<sup>34</sup>

La amplitud de la señal fotoacústica es proporcional a la intensidad de la fuente de radiación e inversamente proporcional a la frecuencia de la modulación. Si la frecuencia de modulación es mayor, menor será la energía suministrada a la muestra en forma de radiación absorbida y se tiene un menor calor generado. La señal fotoacústica aumenta con el área de la muestra, se hace mayor cuando la

---

<sup>32</sup>MORAWSKI, I., MOSIO-MOSIEWSKI, J. Effects of Parameters in Ni–Mo Catalysed Hydrocracking of Vacuum Residue on Composition and Quality of Obtained Products. En: Fuel Processing Technology 87 (2006) 659–669

<sup>33</sup>CABRERA, E., FRANCO, F., MONDRAGÓN, F., y FERNÁNDEZ, J., Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. Química de recursos Energéticos y Medio Ambiente. Universidad de Antioquia. Medellín, Colombia. 2008.

<sup>34</sup>TAM, A. C. Photoacoustics: Spectroscopy and Other Applications. En: Ultrasensitive Laser Spectroscopy. 1983. Pág 3-41.

muestra se halla en forma de polvo, porque se hace más eficaz la absorción y la transferencia de calor al gas.

El volumen del gas encerrado dentro de la celda fotoacústica se mantiene lo suficientemente pequeño para evitar el amortiguamiento de las ondas acústicas, pero es importante que el volumen de gas se mantenga por encima de la superficie de la muestra una capa de gas mayor que la longitud de difusión térmica del gas dentro de la celda. El negro de carbón es muy similar al cuerpo negro ideal, generando una señal PAS de gran intensidad; debido a esto el negro de carbón se toma como muestra de referencia.

Existen algunas variables no instrumentales que influyen en la señal fotoacústica:

- **La naturaleza del gas de la celda:** La capacidad calorífica del gas influye en la señal PAS así como su conductividad térmica. A volumen constante, a medida que se incrementa la capacidad calorífica del gas, disminuye la amplitud de la señal PAS, esto es debido a que con el incremento de la capacidad calorífica el cambio de temperatura y presión es menor para un mismo incremento de energía, en la tabla 4 se relacionan las conductividades térmicas y las capacidades caloríficas a volumen constante de los diferentes gases utilizados en FTIR-PAS, indicando el que el Helio es uno de los gases más adecuados.<sup>35</sup>

**Tabla 4. Conductividades térmicas y capacidades caloríficas a volumen constante de algunos gases usados en FTIR-PAS**

GAS	CAPACIDAD CALORÍFICA A VOLUMEN CONSTANTE	CONDUCTIVIDAD TÉRMICA
Helio	12.48 J/mol·K	0.1567 W/m·K
Argón	12.58 J/mol·K	0.0179 W/m·K
Nitrógeno	20.70 J/mol·K	0.026 W/m·K
Dióxido de carbono	28.77 J/mol·K	0.0168 W/m·K

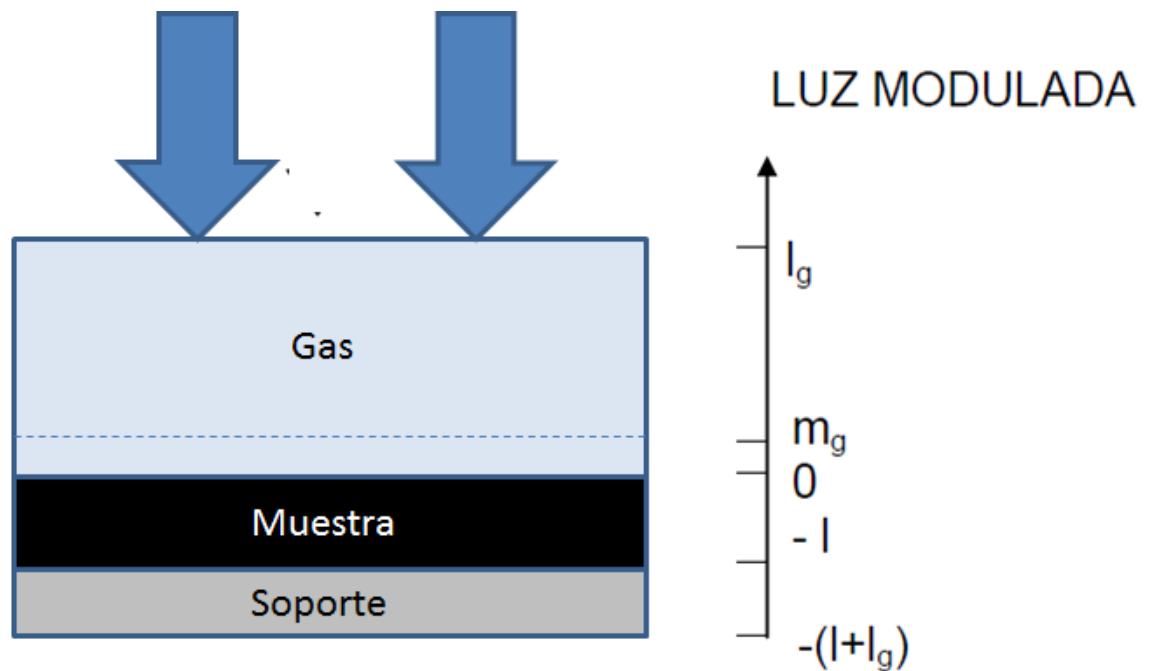
<sup>35</sup>PINO PEREZ, Francisco. D. PEREZ, Benito. Analisis de elementos-traza por espectrometría de abosorcion molecular UV-VIS. Sevilla: Universidad de Sevilla, Córdoba: monte de piedad y caja de ahorro, 1983. Pág 233-236, 240.

- **La cantidad de muestra:** es una de las dependencias más importantes constituyendo así, las aplicaciones cuantitativas de la técnica. La amplitud de la señal PAS varía proporcionalmente con la cantidad de muestra que se coloca en la célula.
- La diferencia más importante entre la espectroscopia FTIR-PAS y la FT-IR convencional es la forma en que se detecta la señal, en la espectroscopia FT-IR convencional esta medida es indirecta; primero se detecta la radiación transmitida seguido de una conversión a medidas de absorbancia, sin embargo, las muestras con bajos coeficientes de absorción no son fáciles de analizar con FT-IR convencional porque la magnitud de la señal transmitida es cercana a la señal de referencia, y diferenciar estas dos señales es difícil, cuando se tiene muestras con el caso contrario, muestras con coeficientes de absorción altos, la magnitud de la señal transmitida es baja y difícil de detectar del ruido de fondo. La espectroscopia FTIR-PAS debido a que la detección de la señal se realiza mediante transductores acústico, la amplitud de la señal eléctrica detectada es directamente proporcional a la magnitud en los cambios de presión en el gas, obteniéndose para muestras con alto coeficiente de absorción un rango de detección lineal alto en espectroscopia FTIR-PAS debido a que los cambios de presión en el gas son directamente proporcionales a la energía que absorbe la muestra.<sup>36</sup>

---

<sup>36</sup>McCLELLAND, John F. W. JONES, Roger. BAJIC, Stanley. FT-IR Photoacoustic Spectroscopy. Handbook of Vibrational Spectroscopy. Jhon Wiley & Sons. 2002. Pág 2-45.

Figura 5. Esquema representativo del proceso fotoacústico.<sup>37</sup>



### 1.3 QUIMIOMETRÍA

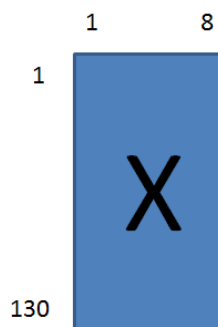
Sus primeras aplicaciones se realizaron en el área de química analítica a finales de la década de 1970 con el objetivo de analizar datos con más de una variable simultáneamente.

Con el avance de la tecnología y la computarización de laboratorios, ha llevado a una adquisición rápida de grandes volúmenes de información, la cual hay que organizar, interpretar y ubicar en el contexto adecuado para obtener información útil. La quimiometría es una disciplina que permite cumplir con esta finalidad. La quimiometría es el uso de la matemática y métodos estadísticos para el manejo,

<sup>37</sup>ROSENCWAIG, A., GERSHO, A. Theory of the Photoacoustic effect with solids *J. Appl. Phy.* 1976, 47(1), 64.

interpretación y predicción de datos químicos; trata de forma específica transformar señales analíticas y otros datos complejos en información.<sup>38,39</sup>

**Figura 6. Representación numérica de los datos en una matriz X formada por 130 muestras u objetos, y cada uno de ellos caracterizados por 8 parámetros o variables**



Cuando se realiza mediciones en química, los datos obtenidos se pueden representar numéricamente, en forma de tabla o matriz de datos, como indica la figura 6, de allí nos puede interesar conocer si los objetos son homogéneos o no, en caso de no ser así, si existe algún dato discrepante o “outlier”; si se encuentran muestras características, conocer cuáles son sus parámetros o “variables” son diferentes de las otras muestras. Este tipo de información se obtiene aplicando una serie de técnicas quimiométricas conocidas como “pattern recognition”. Específicamente, se aplican técnicas de agrupación o análisis y técnicas de representación. Las técnicas de representación tienen como objetivo representar los 130 objetos no en su espacio octadimensional de sus variables, si no en un espacio reducido de máximo tres dimensiones, y su secreto está en trasladar la máxima información contenida en el espacio octadimensional original al espacio dimensional reducido.<sup>40</sup>

<sup>38</sup>Universidad Rovira I Virgili. Tarragona, Grupo de Quimiometría, Cualimetría y Nanosensores. Quimiometría, una disciplina útil para el análisis químico [en línea] <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/quimio.pdf> [citado en 12 de julio de 2012]

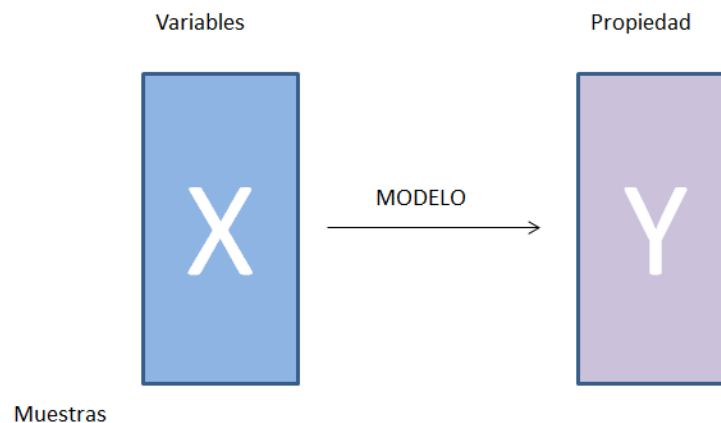
<sup>39</sup>Universidad Rovira I Virgili. Tarragona, Grupo de Quimiometría, Cualimetría y Nanosensores. Calibración multivariante en análisis cuantitativo [en línea]. <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/calcul.pdf> [citado en 12 de julio de 2012]

<sup>40</sup>Universidad Rovira I Virgili. Tarragona, Grupo de Quimiometría y Cualimetría. Quimiometría en espectroscopia NIR [en línea] <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/3127/marg3de9.pdf> [citado en 12 de julio de 2012]

Si, ahora el objetivo es relacionar las composición de algunas muestras con su calidad, pero pueden existir más variables que se relacionen con las variables que describen la calidad de las muestras, pero por ahora el objetivo es encontrar la relación entre X e Y.

La relación entre matrices se da mediante una ecuación o modelo matemático, el cual se desarrolla “ad hoc”, es decir que se adaptan a la estructura de los datos.

**Figura 7. Representación de la relación entre las matrices X e Y. La matrix X está formada por variables descriptoras de cada uno de los objetos o muestras, y la matriz Y que contiene otro tipo de variables, en este caso pare el ejemplo son las variables que describen las propiedades de la calidad**



La ecuación (1) representa un modelo en que las variables Y se relacionan con las variables X mediante una matriz de coeficientes B. Debido que cada valor medido en la matriz Y no resulta de la combinación lineal de variables de la matriz X, debe existir una matriz que contiene los errores, E. Al relacionar las variables predictoras de la matriz X con una sola variable, esta toma la forma de vector, y, como en la ecuación (2).

$$Y = XB + E \quad (1)$$

$$y = Xb + e \quad (2)$$

Los valores de los coeficientes B, hablan acerca de la importancia de la relación entre las variables y, en muchos casos, explican el comportamiento de la variación existente en los datos. Pero algunas veces puede nacer el interés por la capacidad predictiva del modelo, una vez que se halla validado éste. Para conocer los valores de la variable, y, ahora llamada variable de respuesta, si se tiene el caso particular de si las variables respuestas de la matriz Y son difíciles de medir, costosas o tediosas comparado con la medición de las variables de la matriz X que son fáciles de medir (por ejemplo, un espectro de infrarrojo o de fotoacústica), se pueden predecir las variables de respuesta a partir de las variables de la matriz X; las técnicas que se utiliza con esta finalidad reciben el nombre de regresión multivariante, “PCA” regresión por componentes principales, o “PLSR” regresión por mínimos cuadrados parciales.

### **1.3.1 Técnicas de pretratamiento de datos.**

El pretratamiento suele aplicarse antes de construir un modelo matemático; esto elimina la parte de los datos que es común a todas las muestras y por tanto no útil para predecir, precisamente porque es común.<sup>41,42</sup>

Los componentes o efectos no deseados presentes en las señales obtenidas en espectroscopia se denominan comúnmente ruido, se comentan los tratamientos espectrales más comunes:

1. Promedio de scans (barridos): es el número de scans.
2. Suavizado espectral: cuando el número de scans no es suficiente debido a que la relación señal/ruido es pequeña, para estos casos se utiliza algoritmos matemáticos, tales como los filtros de transformada de Fourier y Savitzky-Golay.

---

<sup>41</sup>OTTO, M. Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry. Primera edición. Weinhein: Wiley-VCH, 1999. ISBN 3-527-29628-X

<sup>42</sup>CHAU, F.T., LIANG, Y., GAO, J., SHAO, X., Chemometrics: from basics to wavelent transform. En: Monographs on analytical chemistry and its applications New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. vol 164. ISBN 0-471-20242-8

3. Corrección de línea base: es un tipo de pre tratamiento que intenta corregir determinadas tendencias en la línea base que aportan ruido a la señal. Hay varios tipos de correcciones. Un tipo de corrección es que se modela la línea base como una función simple de la longitud de onda y se sustrae esta función a todos los datos espectrales, es muy usada en el infrarrojo medio.

4. Derivación: es uno de los más utilizados para minimizar desviaciones de la línea base causados por efectos de dispersión. La primera derivada elimina los términos constantes a todas las longitudes de ondas, es decir, desplazamientos de la línea base; la segunda derivada corrige además las desviaciones causadas por los términos que varían linealmente con la longitud de onda. La aplicación de derivadas permite aumentar la resolución de bandas, pero aumenta el ruido. Los dos métodos más usados son el método de la ventana móvil (Moving averaged segment convolution) y el de Savitzky-Golay.

5. Normalización: usada para que los datos se encuentren a la misma escala, y existen diferentes tipos de normalización:

- Normalización por área: se normaliza el espectro calculando el área bajo la curva del espectro. Se intenta corregir los espectros de longitud de camino indeterminado cuando no hay manera de medir, o aislar una banda de un componente constante; tiene como propiedad que el área bajo la curva se convierte en la misma para todas las muestras.
- Normalización media: consiste en dividir cada fila de una matriz de datos por su media.
- Normalización máxima: es una alternativa a la normalización clásica, en la cual se divide cada fila por su valor máximo absoluto en lugar de la media.
- Normalización por rangos: a cada fila se divide por su rango, es decir, el valor máximo menos el valor mínimo.

La normalización por área se diferencia de la normalización media por un factor multiplicativo constante.

6. Centrado: se calcula el valor medio de cada variable del conjunto de calibración y se resta este valor a cada punto de la columna. El valor medio corresponde al centro del modelo, y los valores de todas las variables están referidas a dicho centro; este tratamiento permite seguir teniendo las unidades originales.

### **1.3.2. Construcción de modelos de calibración multivariable**

Una serie de métodos espectroscópicos y cromatográficos pueden proporcionar datos analíticos sobre muchos componentes de una sola muestra, así que se miden varias variables para cada muestra, generando datos multivariantes. Según la norma ASTM E1655-05<sup>43</sup> se define la calibración multivariante como un proceso para la creación de un modelo que relaciona concentración de los componentes o propiedades a las absorbancias de un conjunto de muestras de referencia conocidas en más de una longitud de onda o frecuencia. Por lo tanto, el objetivo de muchos métodos de análisis multivariante es la reducción de los datos.

Según la norma ASTM E1655-05, la construcción de modelos de calibración multivariante con espectroscopia IR debe seguir las siguientes etapas:

1. Selección del conjunto de calibración: a menudo llamado conjunto de entrenamiento, es una representación de todas las variaciones químicas y físicas que se encuentran normalmente para los análisis de rutina para la aplicación deseada.

2. Determinación de las concentraciones o propiedades, o ambos, para las muestras de calibración: las propiedades químicas o físicas, o ambas, de las

---

<sup>43</sup>AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. ASTM 212. (ASTM E1655-05).

muestras del conjunto de calibración debe ser exacta y precisa medida por el método de referencia para calibrar con precisión el modelo de IR para la predicción de muestras desconocidas.

3. Colección de espectros de infrarrojos: la recolección de los datos ópticos debe realizarse con cuidado a fin de presentar las muestras de calibración, muestras de validación y de predicción, muestras de análisis de igual manera.

4. Calcular el modelo matemático: el cálculo del modelo matemático (calibración) puede implicar una variedad de tratamientos de datos y algoritmos. Se utilizan técnicas lineales comunes, y técnicas estadísticas para evaluar y optimizar el modelo como también para detectar valores atípicos en el conjunto de calibración.

5. Validación del modelo de calibración: la validación de la eficacia de un modelo de calibración requiere que el modelo se aplique a un análisis de un conjunto separado de muestras (validación), y que los valores predichos para estas muestras de ensayo se comparen estadísticamente con los valores obtenidos por la referencia del método.

6. Aplicación del modelo para el análisis de las muestras desconocidas: el modelo matemático se aplica a los espectros de las muestras desconocidas para estimar propiedades.

7. Análisis de rutina y monitoreo: una vez que la eficacia del modelo se establece, debe ser monitoreado para detectar una continua exactitud y precisión. Al mismo tiempo el rendimiento del instrumento deber ser supervisado.

1.3.2.1 Análisis por componentes principales (**PCA**). Puede ser utilizado para revelar la estructura oculta de un conjunto grande de datos, proporcionando una representación visual de la relación entre muestras y variables.<sup>44,45,46,47,48,49</sup>

PCA es un método de modelado bilineal que proporciona una interpretación global de la información principal contenida en un conjunto de datos multivariante. También es conocido como un método de proyección, porque la información contenida en las variables originales se proyecta sobre un número menor de variables latentes denominadas componentes principales (PC). Cada PC explica una cierta cantidad del total de la información contenida en los datos originales y el primer PC contiene la mayor fuente de información en el conjunto de datos, y cada PC posterior contiene menos información que la anterior.

PCA asimila la información según la variación de los datos, cuando una variable medida exhibe gran variación sistemática se atribuye a la información contenida; pero si una variable presenta muy poca variación se concluye que no existe información asociada y puede estar contribuyendo el ruido, y PCA tiene como objetivo extraer la información y descartar el ruido.

La representación matricial de PCA, el modelo con un número dado de componentes tiene la siguiente ecuación:

$$X = TP^T + E$$

---

<sup>44</sup>OTTO, M. Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry. Primera edición. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. ISBN 3-527-29628-X

<sup>45</sup>CHAU, F.T., LIANG, Y., GAO, J., SHAO, X., Chemometrics: from basics to wavelent transform. En: Monographs on analytical chemistry and its applications New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. vol 164. ISBN 0-471-20242-8

<sup>46</sup>MILLER, J.N., MILLER, J.C. Estadística y Quimiometría para química analítica. Cuarta edición. España: Prentice Hall, 2002.

<sup>47</sup>THE UNSCRAMBLER X METHODS. Software para diseño de experimentos y análisis multivariado. (En línea). <http://www.camo.com> [citado el 12 de julio de 2012].

<sup>48</sup>BRERETON, R.G. Applied Chemometrics for Scientists. England: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 978-0-470-01686-2

<sup>49</sup>MALINOWSKI, E.R. Factor analysis in chemistry. Tercera edición. New York: John Wiley & Sons, 2002. ISBN 0-471-13479-1

Donde  $T$  es la matriz de puntuaciones (scores),  $P$  la matriz pesos (loadings) y  $E$  la matriz de error. La combinación de las puntuaciones y los pesos es la parte estructurada de los datos, es decir la parte más informativa, así, la estructura del conjunto de datos original puede ser reconstruido y una pequeña parte del error o residual que queda, no puede ser significativa para el modelo.

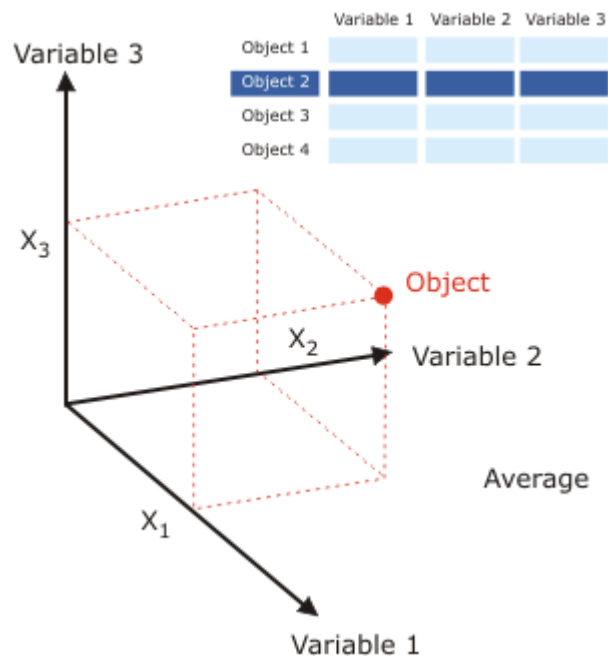
Cada componente de un modelo PCA se caracteriza por unas características complementarias:

Puntuaciones (scores): describen las propiedades de las muestras, y se representa como una gráfica de un PC trazado contra otro PC.

Pesos (loadings): describen las relaciones entre variables y pueden ser interpretados como una línea, que es de uso común en la interpretación de datos espectrales.

Cada muestra puede ser representada por un punto en un espacio multidimensional (figura 8) y su ubicación se determina por sus coordenadas, de las celdas de la fila correspondiente en la tabla, cada variable desempeña su papel en el eje de coordenadas en el espacio multidimensional.

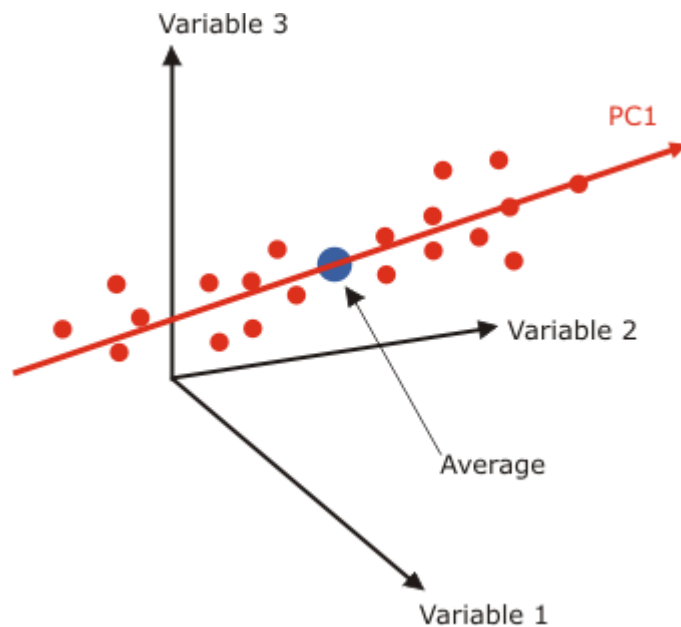
Figura 8. Representación de una muestra en el espacio multidimensional.<sup>50</sup>



El principio fundamental de PCA es encontrar las direcciones en el espacio a lo largo del cual la distancia entre (es decir, la dispersión de) los puntos de datos es la más grande. Es decir, encontrar las combinaciones lineales de las variables iniciales que contribuyen a hacer que las muestras sean diferentes unas de otras. Como se muestra en la figura 9.

<sup>50</sup>THE UNSCRAMBLER X METHODS. Op. Cit.

**Figura 9. Representación grafica de PC1<sup>51</sup>**



Estas direcciones o combinaciones, se denominan componentes principales (PC), y se calculan iterativamente. Los PC son ortogonales entre sí.

Existen diferentes algoritmos para calcular las matrices T y P. Uno de ellos es el algoritmo NIPALS (*Nonlinear Iterative Partial Least Squares*) desarrollado por Wold en 1966, y es el utilizado en este trabajo.

**1.3.2.2 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR).** También llamado proyección sobre estructuras latentes, encuentra las variables latentes en X que mejor predicen las variables latentes Y. Estos componentes PLS son similares a los componentes principales de PCA, sin embargo, se conocen como factores. PLS maximiza la covarianza entre X e Y.<sup>52,53,54,55</sup>

---

<sup>51</sup>Ibid.

<sup>52</sup>OTTO, M. Op. Cit.

<sup>53</sup>THE UNSCRAMBLER X METHODS. Op. Cit.

<sup>54</sup>BRERETON, R.G. Op. Cit.

<sup>55</sup>MALINOWSKI, E.R. Op. Cit.

El algoritmo de regresión NIPALS comienza con la extracción del eigenvector más grande  $S = S^T Y$ , que incluye información sobre X e Y y su covarianza. Este eigenvector se denomina s, o el primer vector de peso, esto conduce a la siguiente expresión:

$$t = X_w = E_w$$

W se normaliza a longitud 1. Los pesos X e Y se calculan por regresión contra t, calculado anteriormente.

$$p = \frac{E^t t}{t^T t}$$

$$q = F^T t / t^T t$$

E y F son inicialmente X e Y. Denominamos Y-puntuaciones, u, y se calcula a partir de:

$$u = Fq / q^T q$$

Así, los modelos X e Y pueden ser escritos como:

$$X = TP^T$$

$$Y = UQ^T$$

La relación interior en regresión PLS es la relación entre T y U para los factores individuales:

$$h = u^T t / t^T t$$

Como u es una constante multiplicativa por t, es conceptualmente simple tener las mismas puntuaciones que expresan tanto X e Y:

$$X = TP^T$$

$$Y = TQ^T$$

El proceso continua mediante. La información de los factores PLS (es decir los productos TPT y TQT) se resta de E y F para obtener:

$$E_{n+1} = E_n - tp^T$$

$$F_{n+1} = F_n - tq^T$$

Este proceso se repite para encontrar los factores PLS próximos encontrando el eigenvector  $E_{n+1}^T F_{n+1}$ . La estimación de los pesos PLS, y las puntuaciones se pueden conseguir también por los vectores propios de extracción del tamaño más pequeño de los productos de X, XT, Y y YT, que son la base de los algoritmos PLS. Para asegurarse de que las columnas de la matriz W se refieren a la matriz original X, los pesos se pueden expresar como:

$$R = W(P^T W)^{-1}$$

Las puntuaciones T ahora se utilizan para calcular los coeficientes de regresión, utilizando la siguiente expresión:

$$B = R(T^T T)^{-1} T^T Y = W(P^T W)^{-1} Q^T$$

Donde T y U son las matrices de puntuaciones de X y Y respectivamente; P y Q son las matrices de pesos de X y Y respectivamente; E y F son los residuos.

Básicamente los resultados de PLS se interpretan de la misma manera que los resultados de PCA. Ellos son la coordenada de la muestra a lo largo de los componentes del modelo. La única característica nueva en PLS es que dos diferentes conjuntos de componentes se pueden considerar, dependiendo de si se está interesado en el resumen de la variación en el espacio X o Y.

- Puntuaciones T: son las nuevas coordenadas de los puntos de datos en el espacio x, calculadas de tal manera que capturan la parte de la estructura en X, que es más predictivo en Y.

- Puntuaciones U: resumen la parte de la estructura Y que explica por X a lo largo de un factor dado, y están relacionadas con T por una constante.

La relación entre las puntuaciones T y U son un resumen de la relación entre W y Y a lo largo de un componente del modelo.

Los pesos de PLS son usados para expresar como cada una de las variables X e Y está relacionada con el componente del modelo resumido por las puntuaciones T; de aquí se deduce que las cargas se interpretarían de un modo diferente en el espacio X e Y.

- Pesos P: expresan la cantidad de cada x-variable que contribuye a un componente del modelo específico, y se puede utilizar de la misma forma que las cargas de PCA.

- Pesos Q: expresan la relación directa entre las y-variables y las puntuaciones T. Los coeficientes de regresión muestran como cada variable se pondera a la hora de predecir una respuesta Y en particular. Los coeficientes de regresión son una característica de todos los métodos de regresión y puede proporcionar una visión interpretativa de la calidad de un modelo, en el caso de la espectroscopia, los coeficientes de regresión presentan características espectrales y no muestran característica de ruido.

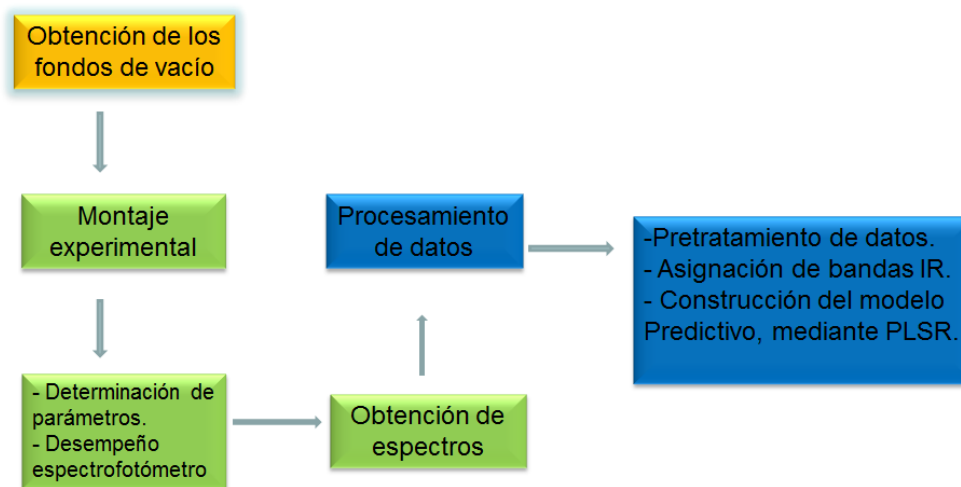
## 2. EXPERIMENTACIÓN

En los últimos diez años el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander, ha realizado investigaciones en crudos y sus fracciones mediante diferentes técnicas espectroscópicas y métodos estadísticos, generando aportes científicos y tecnológicos en la caracterización del crudo colombiano.

### 2.1 METODOLOGÍA

La adquisición de los espectros PAS se realizó en el Laboratorio de Instrumentación Química de la Universidad Industrial de Santander. Se utilizó un equipo IR marca Bruker modelo Tensor 27 y una celda fotoacústica marca MTEC 300 acoplada al equipo de IR.

**Figura 10. Esquema de la metodología**



## 2.2 ADQUISICIÓN Y SELECCIÓN DE MUESTRAS

Un total de 22 muestras (cinco condensados, once fondos de vacío, y seis residuos) provenientes de diferentes pozos petrolíferos Colombinos, junto con los datos de referencia de la SimDist, fueron suministrados por el Instituto Colombiano de Petróleos (ICP).

**Tabla 5. Temperaturas de porcentajes de destilado obtenidos con destilación simulada SimDist, de acuerdo a la norma ASTM D7169-05<sup>56</sup>**

MUESTRA	10% DESTILADO	20%DESTILADO	30%DESTILADO	40%DESTILADO
C2C12	457.5	494.1	515.8	533.6
C4C11	414	443.2	463.3	478.7
C4C12	467.6	503.8	526.8	545.2
C6C11	442.1	477.2	499.2	515
C6C12	477	512.9	537	556.8
FV1	516.9	562.9	599.2	638.1
FV2	487.2	529.3	565.2	599.7
FV4	535.1	576.1	614	656.1
FV5	498.9	546	588.8	634
FV7	525.3	559.9	587.9	616.5
FV8	513.8	554.8	587.8	622.2
FV9	494.3	528.7	563.6	599.6
FV10	515.5	558.6	593	629.5
FV13	491.4	542.6	580.8	617.5
FV26	550.4	585.5	616.3	649.4
FV27	525.3	565	596.7	629.2
R2C11	545.1	580.7	610.5	640.4
R2C12	616.2	642.9	668	693.1
R4C11	560.6	592.2	620.7	649.9
R4C12	636.5	661.7	686.1	705
R6C11	593.9	621.4	647.3	674.7
R6C12	659.2	684.2	702.2	717.3

<sup>56</sup>AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Op. Cit.

### 2.3 MONTAJE EXPERIMENTAL

Se utilizó la celda fotoacústica de marca MTEC 300 adaptada al equipo marca Bruker FT-IR Tensor 27, para la adquisición de los espectros FTIR-PAS.

**Figura 11. Celda fotoacústica acoplada al equipo de IR**



**Figura 12. Celda fotoacústica MTEC 300**



**Figura 13. a-amplificador, b-flujómetro, c-interfaz; de la celda fotoacústica**



La celda PAS está conformada de un compartamiento hermético que permite solo el contacto del gas de transporte (Helio) con la muestra garantizando el contacto del gas con la superficie de la muestra; y un micrófono para detectar los cambios de presión del gas.

El flujómetro, es un dispositivo para medir y controlar el flujo de helio que entra en la cámara de la celda fotoacústica, también usado para proteger al micrófono de posibles cambios bruscos de presión al interior de la cámara.

La interfaz es usada para llevar la señal fotoacústica hasta el equipo FT-IR, y el amplificador es el dispositivo utilizado para amplificar la señal obtenida por el micrófono; el amplificador tiene un rango de 2 a 10,000 en 12 pasos.

## 2.4 DETERMINACIÓN DE PARAMETROS

La relación señal ruido se utilizó para determinar los parámetros de trabajo de la celda fotoacústica para la toma de espectros; variando la ganancia de la celda fotoacústica bajo las condiciones especificadas en la tabla No. 6 y utilizando la ecuación (1).<sup>57</sup>

$$S/N = \frac{5\mu}{S_{m\acute{a}x} - S_{m\acute{i}n}} \quad (1)$$

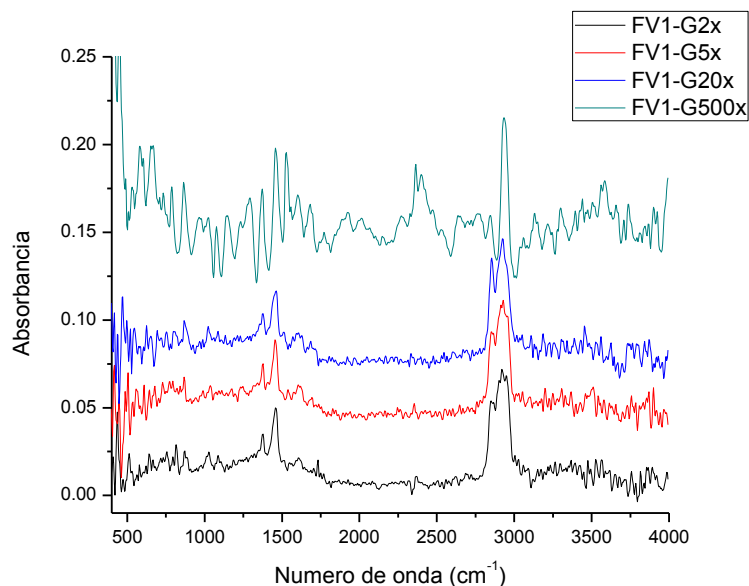
**Tabla 6. Relaciones de señal-ruido del fondo de vacío Demex, tomados con resolución 8 cm<sup>-1</sup>, scans 32 scan/muestra y velocidad 2.2 KHz.**

ESPECTROS	RELACIÓN SEÑAL RUIDO
FV1, ganancia 2x	15.83
FV1, ganancia 5x	3.25
FV1, ganancia 20x	9.01
FV1, ganancia 500x	2.57

De acuerdo con los resultados obtenidos de relación señal ruido, los parámetros de trabajo para las muestras, son una resolución de 8 cm<sup>-1</sup>, 32 scans/muestra, velocidad de 2,2 KHz, intervalo espectral de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> y una ganancia de 2x.

<sup>57</sup>SKOOG, D.A. HOLLER, F.J. NIEMAN, T.A. Principios e análisis instrumental. Quinta edición. Madrid: Mc-Graw-Hill, 2001. ISBN 84-481-2775-7

**Figura 14. Espectro de fotoacústica del fondo de vacío 1, tomados con diferentes valores de ganancia**



#### 2.4.1 Desempeño Espectrofotómetro.

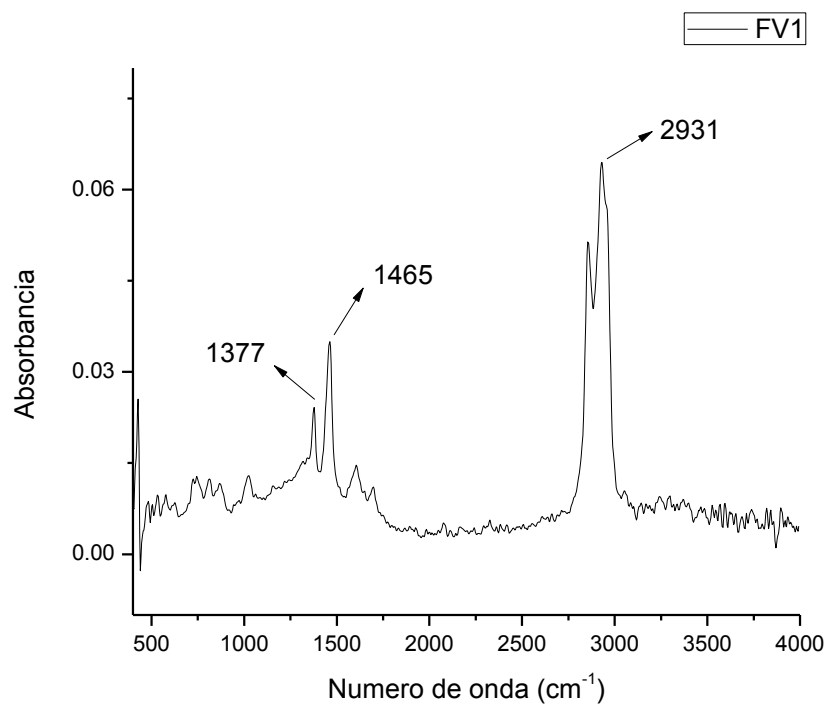
Para verificar el desempeño del espectrofotómetro, se realizó una prueba de repetibilidad calculando la desviación estándar en las medidas de absorbancia de 1377, 1465, y 2931  $\text{cm}^{-1}$  de los fondos de vacío, En la tabla 7 se reportan los resultados.<sup>58</sup>

**Tabla 7. Desviaciones estándar de las tres bandas de absorción más intensas**

Número de espectro	2931 $\text{cm}^{-1}$	1465 $\text{cm}^{-1}$	1377 $\text{cm}^{-1}$
1	0.02093	0.03422	0.07472
2	0.02125	0.03393	0.07391
3	0.02119	0.03374	0.07321
4	0.02146	0.03382	0.07827
5	0.0212	0.03405	0.0733
6	0.02134	0.03387	0.07269
7	0.02237	0.03524	0.07536
8	0.0221	0.03485	0.07503
<b>Promedio</b>	<b>0.02148</b>	<b>0.034215</b>	<b>0.07456125</b>
<b>Desviación estándar</b>	<b>0.00049489</b>	<b>0.00054288</b>	<b>0.00177201</b>

<sup>58</sup>AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. ASTM 212. (ASTM E1655-05).

**Figura 15. Espectro de fotoacústica del fondo de vacío 1, banda de absorción más intensas escogidas para determinar el desempeño del espectrofotómetro**



## **2.5 ANALISIS Y ADQUISICIÓN DE ESPECTROS FOTOACUSTICOS**

Los espectros de todas las muestras fueron tomados bajo las condiciones determinadas anteriormente y se usó negro de humo como material de referencia (background). En general, los fondos de vacío, condensados y residuos presentan bandas IR similares.

**Tabla 8. Asignación de los grupos funcionales a la bandas de absorción en el IR<sup>59</sup>**

Absorción [cm <sup>-1</sup> ]	Grupo Funcional
3090 – 3030	Tensión (C-H) <sub>ar</sub>
2924 – 2916	R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> tensión asimétrica del metileno
2954 – 2926	RCH <sub>3</sub> tensión asimétrica metilo
2677 – 2858	RCH <sub>3</sub> tensión simétrica metilo
2858 – 2846	R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> tensión simétrica metileno
1632 – 1700	Tensión C=O
1578 – 1628	Tensión (C-C) <sub>ar</sub>
1423 – 1469	Flexión asimétrica metilo
1395 – 1390	Flexión simétrica metilo
1150 – 1070	Tensión (C-O-O) alifática
1060 – 970	Tensión S=O
844 – 898	C <sub>ar</sub> -H(1H), adyacente, fuera del plano
783 – 841	C <sub>ar</sub> -H(2H ó 3H), adyacente, fuera del plano
740 - 780	C <sub>ar</sub> -H(4H), adyacente, fuera del plano
720 – 736	R(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -R , deformaciones de balanceo metileno

## 2.6 PRETRATAMIENTO DE DATOS

Se realizaron diferentes tratamientos espectrales utilizando The Unscrambler versión X. Para escoger el método de tratamiento más adecuado, se utilizó el de coeficiente de variación. El coeficiente de variación (CV)<sup>60</sup> se usa cuando se quiere comparar el grado de dispersión de dos distribuciones y representa el número de veces que la desviación estándar contiene a la media, por lo tanto a mayor valor de coeficiente de variación mayor dispersión y menor representatividad de la media.

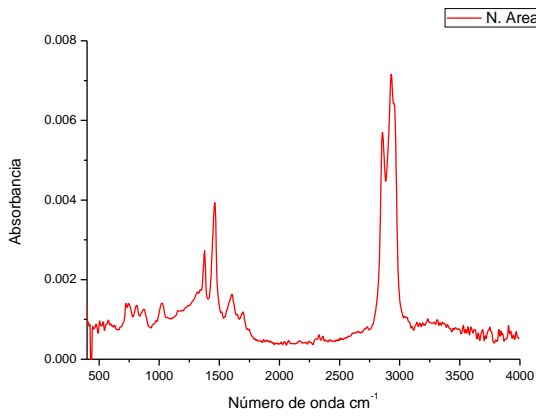
<sup>59</sup>CONLEY, R.T. Conley IR. Espectroscopía Infrarroja. Segunda edición. España: Alhambra S.A., 1979. ISBN 84-205-0657-5  
<sup>60</sup>SKOOG, D.A. WEST, D.M. HOLLER, F.J. CROUCH, S.R. Fundamentos de Química Analítica. Octava edición. Mexico: Thomson, 2005. ISBN 0-03-035523-0

**Tabla 9. Valores de CV obtenidos para los diferentes pretratamientos realizados a los datos espectrales**

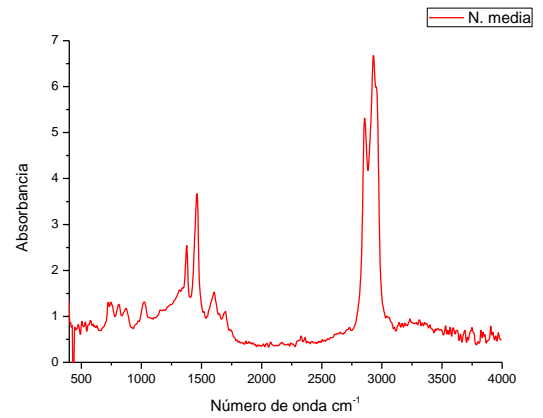
Número de onda	2931 $\text{cm}^{-1}$	1465 $\text{cm}^{-1}$	1377 $\text{cm}^{-1}$
Datos originales	1.0693	0.2917	0.7369
Normalización por área	0.3429	1.1144	1.6127
Normalización por media	0.3429	1.1144	1.6127
Normalización por rangos	11.7650	10.7464	10.3343
Normalización por máximos	0.4320	0.9090	1.4083
Normalización por picos	16.3881	915.6200	15.2746
Baseline offset <sup>A</sup>	10.9142	19.4119	25.0860
Corrección de la línea base lineal <sup>B</sup>	1.7409	10.4987	19.1664
A+B	10.2496	18.2094	23.3501
Derivada de Norris-Gap	-14.7535	-4.4258	-4.7376
Alisado por Moving Average	1.0227	0.2095	0.6375
Alisado por Filtro Gaussiano	1.0562	0.2716	0.7111
Alisado por filtro Savitzky-Golay	1.0227	0.2095	0.6375

De acuerdo con los resultados obtenidos, al realizar normalización por área y media, se obtienen iguales valores de CV, igual para el alisado con filtros Moving Average y Savitzky-Golay. En conclusión, los datos espectroscópicos obtenidos tienen muy poco ruido, de acuerdo a los valores de CV obtenidos mostrados en la tabla No. 9. De la figura No. 16 se observa que al aplicar normalizaciones y alisados a los datos originales, la diferencia es muy pequeña; escogiéndose la normalización por área como pretratamiento para los datos.

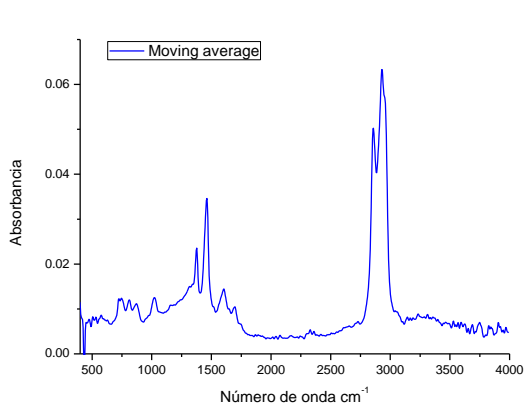
**Figura 16. Espectros de fotoacústica del fondo de vacío 1 con pretratamiento de datos. (a) normalización por área, (b) normalización media, (c) alisado con filtro Moving Average con 3 de tamaño de segmento, (d) alisado con filtro de Savitzky-Golay con 3 de tamaño de segmento.**



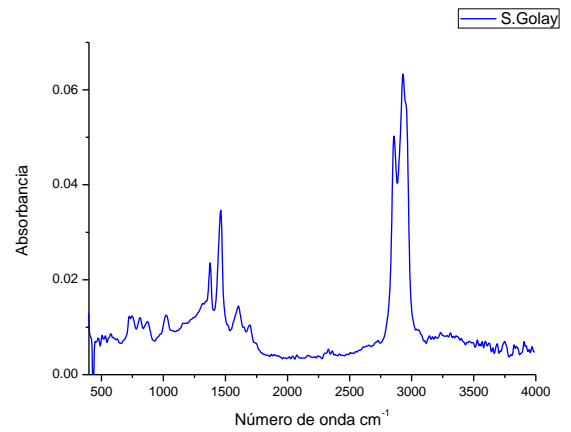
(a)



(b)

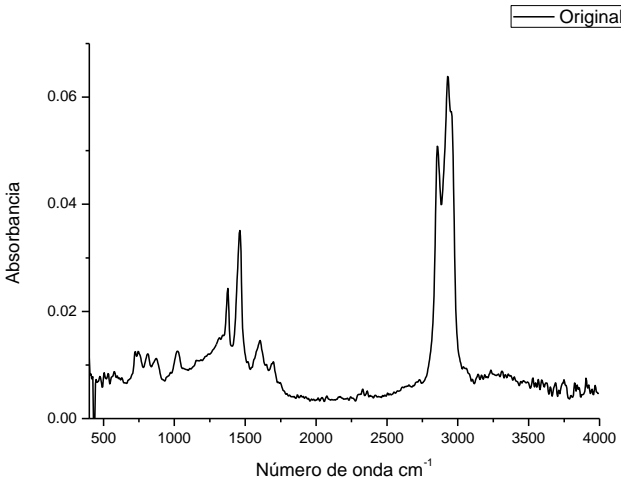


(c)



(d)

**Figura 17. Espectro de fotoacústica del fondo de vacío 1, sin pretratamiento de datos.**



### 3. RESULTADOS

#### 3.1 ANALISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

La matriz de datos que se estableció para el análisis de componentes principales, se compone de 933 columnas por 22 filas; donde las columnas corresponden al número de onda del barrido espectral entre 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  y cada fila corresponde a una muestra.

Al realizar el análisis por componentes principales de los datos espectroscópicos previamente normalizados por área, se obtuvieron los siguientes valores de varianza explicada según la tabla 10.

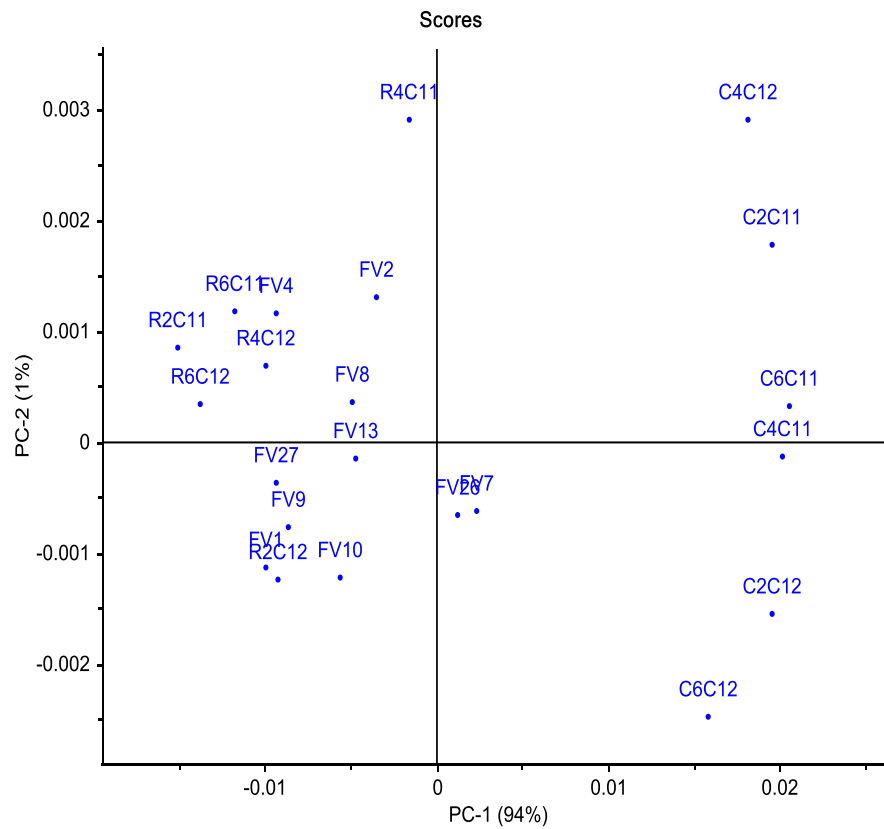
**Tabla 10. Varianza explicada de los datos espectroscópicos**

Número de componentes	Varianza explicada (%)	Varianza explicada acumulada (%)
1	93.7	93.7
2	1.44	95.14
3	1.23	96.37
4	0.73	97.1
5	0.6	97.7
6	0.45	98.15
7	0.33	98.48
8	0.29	98.77
9	0.21	98.98
10	0.17	99.15

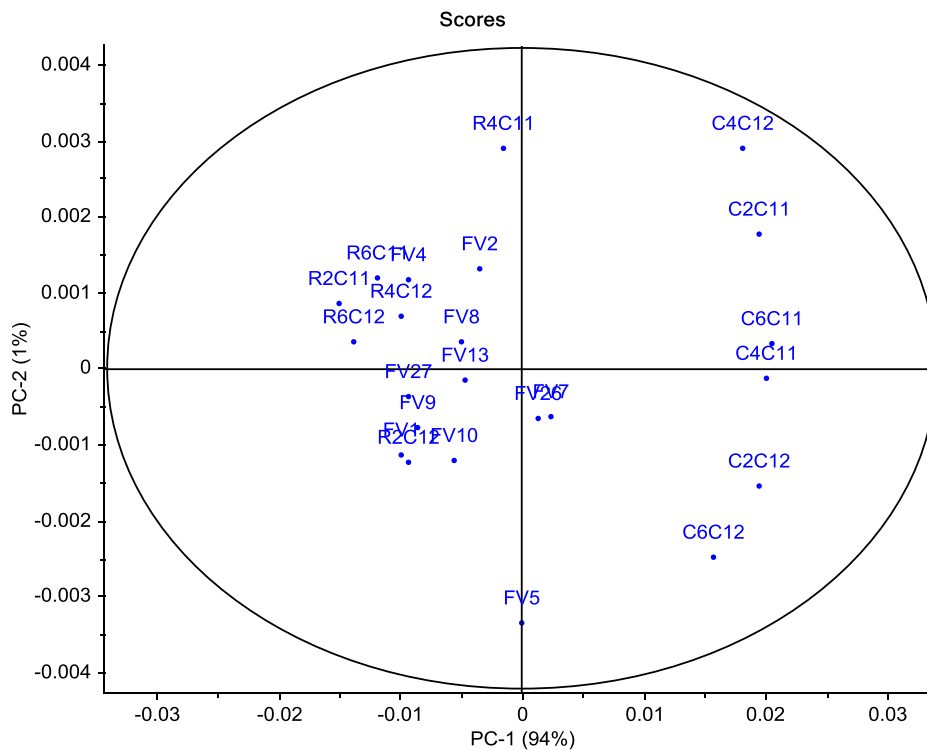
De la tabla No. 10 se observa que el número de componentes que tienen un valor significativo son los tres primeros debido a que explican el 96.37% de la variación total, indicando que sin perder información la dimensión del problema puede reducirse a tres componentes.

El gráfico de puntuaciones de la figura No. 18, acumula un 95,14 de la varianza total de las intensidades espectrales. Se utilizó el método de control  $T^2$  Hotelling, para identificar muestras atípicas del conjunto de calibración ya que éste es un análogo de la distribución t-student en los modelos multivariantes, y permite establece el límite de confianza para identificar que muestras se encuentran fuera de él, y al observar la figura 19, se encontró que no hay ninguna muestra atípica dentro del conjunto.

**Figura 18. Gráfico de puntuaciones o scores**

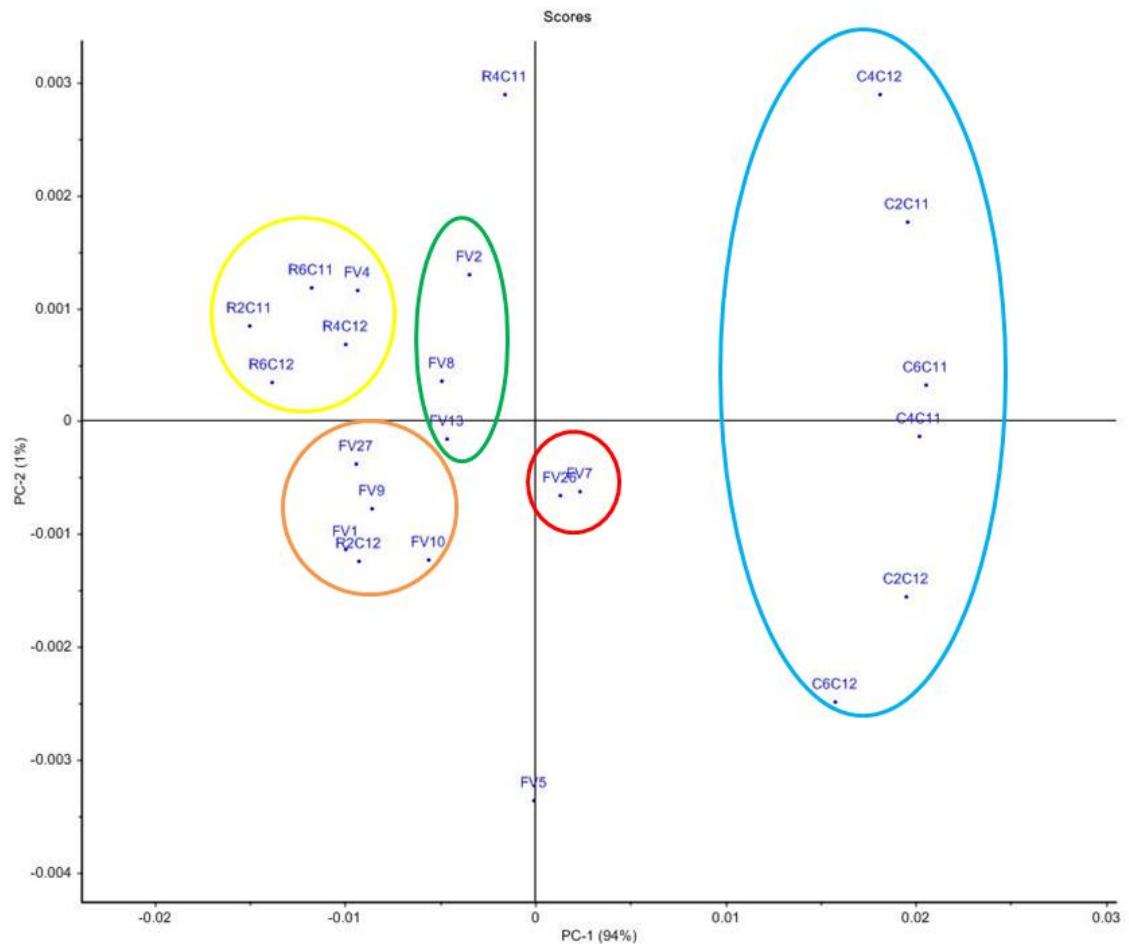


**Figura 19. Gráfico de puntuaciones bajo análisis de  $T^2$  Hotelling**



El análisis por componentes principales es una herramienta que proporciona información cualitativa de la semejanza o diferencia química de las muestras; por lo tanto se realizó una agrupación de acuerdo a sus x-variables. Al observar la figura 20, se evidencia cinco agrupaciones. La agrupación de color azul corresponde a los condensados, el color rojo y verde a fondos, agrupaciones amarillo y naranja son fondos y residuos, lo cual indica que entre éstas dos fracciones existen similitudes de carácter químico-estructural; las muestras FV5 y R4C11 no se agrupan en ninguna de las anteriores.

**Figura 20. Agrupación de las puntuaciones**



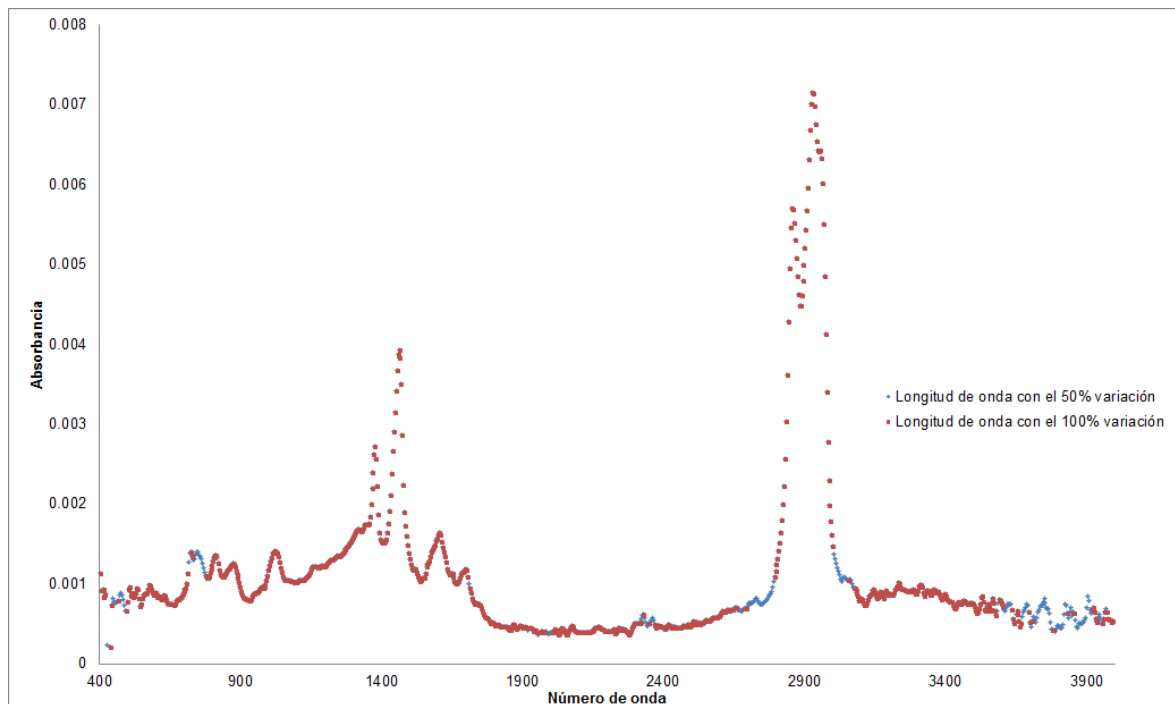
Una vez obtenidos los pesos con PCA, éstos se pueden correlacionar para descubrir su estructura más claramente. La correlación de pesos es calculada para cada variable, y el grafico consiste en dos elipses que indican la cantidad de variabilidad que se tiene en cuenta. La elipse exterior indica el 100% de la varianza explicada, la elipse interna indica el 50% de la varianza explicada. Esto permite visualizar las variables independientes más claramente comparado con el grafico estándar de pesos.







**Figura 25. Espectro, indicando las variables con el 50% y 100% de varianza explicada determinadas con la correlación de pesos.**



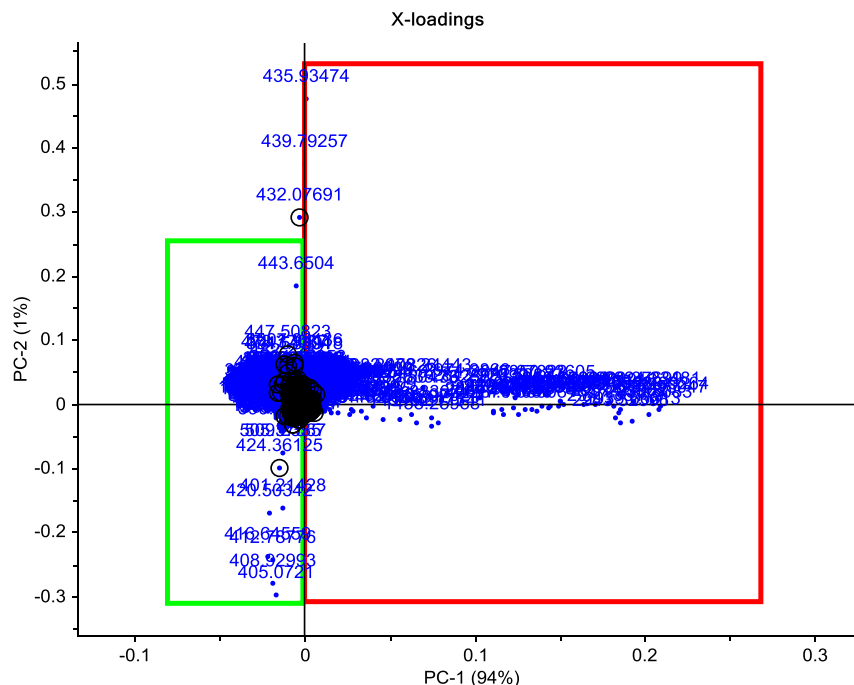
Con las variables determinadas con la correlación de pesos, se identifican los números de onda como se aprecia en la figura 25.

De la figura 25, se observa que los números de onda con el 100% de la varianza explicada se deben a contribuciones de las vibraciones de las bandas de tensión (C-H) aromática (3090-3030), tensión asimétrica del metilo(2954-2926), tensión asimétrica del metileno (2924-2916), tensión simétrica del metilo (2877-2858), tensión simétrica del metileno (2858-2846), flexión asimétrica del metilo (1423-1469), flexión simétrica del metilo (1395-1390), tensión C=O (1632-1700), tensión C-C aromática (1578-1628), tensión C-O-C alifática (1150-1070), tensión S=O (1060-970), deformación de balanceo del metileno (720-736), flexión fuera del plano C-H aromática que permite determinar el tipo de sustitución en el anillo (848-780).

Una vez encontrados los números de onda, se marcan en el gráfico de pesos estándar para identificar las x-variables importantes. Las variables que se encuentran a la derecha de la gráfica de pesos, son las que tienen mayor valor para las muestras que están ubicadas en la parte derecha de la gráfica de puntuaciones, como se observa en la figura 26.

En la gráfica de pesos de la figura 26, se indican en el rectángulo rojo las x-variables de mayor peso y en rectángulo de color verde las x-variables de menor peso.

**Figura 26. Gráficas de pesos obtenidos con PCA.**



### 3.2 CONSTRUCCION DEL MODELO PREDICTIVO

Mediante el uso del método de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) junto con la espectroscopia fotoacústica PAS-IR, se predijeron las temperaturas de la curva de destilación a 10%, 20%, 30% y 40% de destilado, para el conjunto

de datos de muestras. Los datos de referencia fueron determinados siguiendo el método de destilación simulada (SimDist) regida por la norma ASTM D7169-05<sup>61</sup>.

El desarrollo se llevó a cabo tomando en cuenta:

1. Predicción del modelo escogiendo las x-variables de mayor peso que son discriminatorias en el modelo, determinadas anteriormente con PCA.
2. Teniendo en cuenta los coeficientes de regresión ponderado obtenidos en el modelo, se eliminaron aquellas x-variables que presentan coeficientes cercanos a cero, las cuales no contribuían a obtener parámetros óptimos para el modelo.
3. La validación del método se realizó por validación cruzada completa (Full Cross Validation).
4. Se utilizó el algoritmo NIPALS.

### 3.2.1 Modelo para el 10% de destilado

En la tabla 12, se muestran los parámetros determinados para el modelo del 10% de destilado.

**Tabla 11. Parámetros del modelo de 10% de destilado**

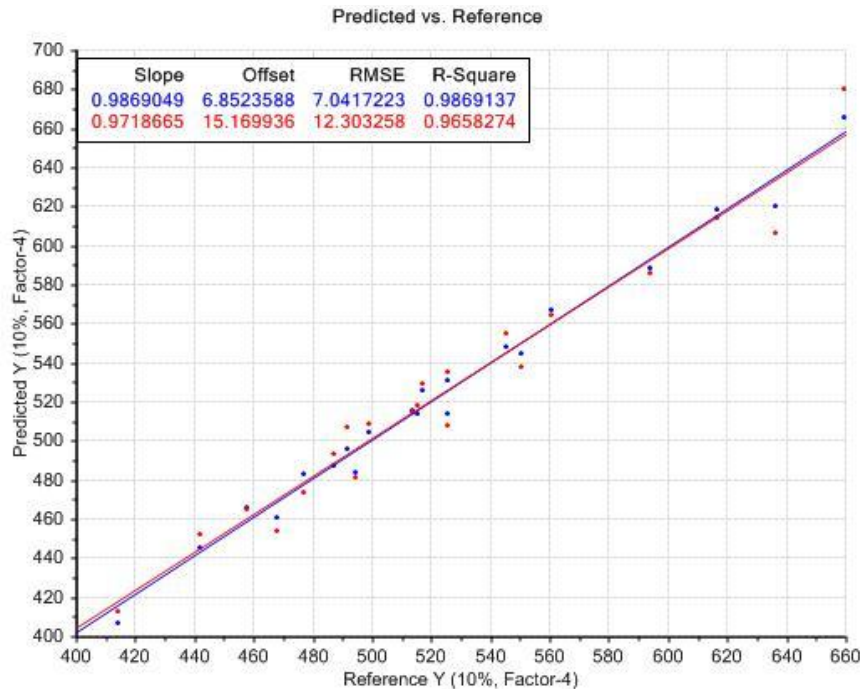
x-variables	Variabes latentes	Varianza explicada	RMSEC [°C]	RMSEP [°C]	R <sup>2</sup>	Muestras excluidas
262	5	99.53%	7.0417	12.303	0.965	FV4

Para este modelo fue excluido el fondo FV4 del conjunto de datos debido a que el coeficiente de regresión R<sup>2</sup> fué menor de 0.9 y el valor residual obtenido de 34°C dando un valor cercano a la temperatura teórica del 20% de destilado, distorsionando el modelo. Los coeficientes de regresión resumen la relación entre los predictores y una respuesta dada. El coeficiente de regresión ponderado B<sub>w</sub> proporciona información acerca de las x-variables; por lo tanto resultó que eliminando los coeficientes de regresión ponderados B<sub>w</sub> en un rango de -1000 y

<sup>61</sup>AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. ASTM 2005. (ASTM D7169-05)

1000 entre los factores 4 y 5 del modelo, mejoró el coeficiente de regresión  $R^2$ , obteniéndose 0.965 como mayor valor. Se debe tener en cuenta que eliminar coeficientes de regresión ponderados fuera del rango establecido hace que el valor del coeficiente de regresión  $R^2$  del modelo disminuya.

**Figura 27. Curva de calibración del modelo de 10% de destilado**

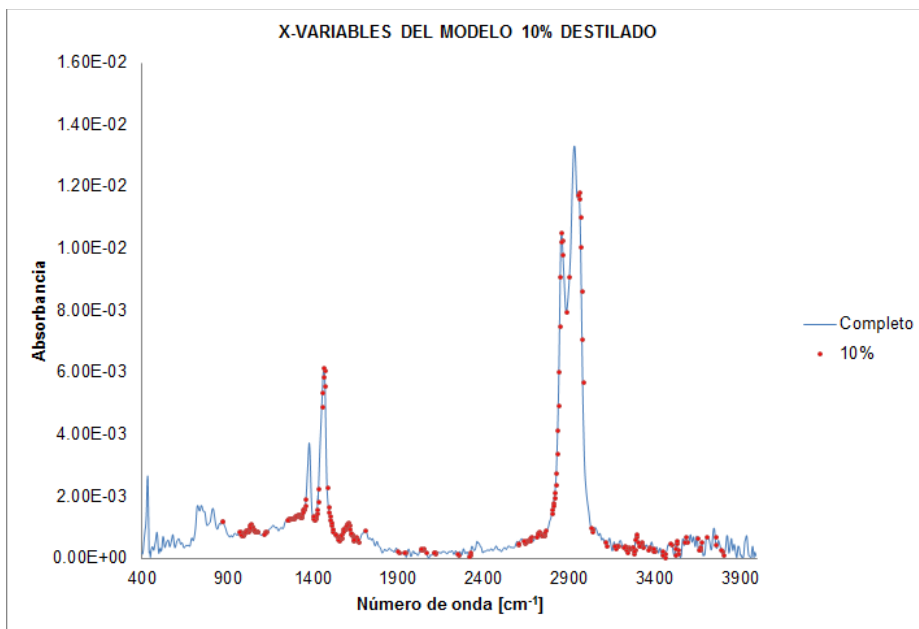


En la figura 27 se observa la curva de calibración del modelo para el 10% de destilado de las muestras, el color azul representa el conjunto de muestras de la calibración del modelo y el color rojo representa los valores de la validación cruzada de las muestras.

El error cuadrático medio de la calibración (RMSEC) y el error cuadrático medio de predicción (RMSEP) tienen valores menores al límite inferior del rango de calibración y predicción. En la figura 27, se observa una relación lineal entre los valores predichos y medidos como es de esperarse en los métodos de regresión, con un valor de pendiente y coeficiente de regresión cercano a uno, por lo cual se puede decir que el modelo es satisfactorio.

Las x-variables usadas para el desarrollo del modelo, se representan en la figura 28, indicando las regiones a las que pertenecen en el espectro de infrarrojo.

**Figura 28. Ubicación de las x-variables en el IR medio para el modelo de 10% destilado**



Se observa en la figura 28 las bandas de IR indicadas en color rojo que desarrollaron el modelo, tales como vibraciones tensión C-H aromática (3090-3030), tensión asimétrica del metilo (2954-2926), tensión simétrica del metilo (2877-2858), tensión simétrica del metileno (2858-2846), tensión C=O (1700-1632), tensión C-C aromática (1628-1578), flexión asimétrica del metilo (1469-1432), flexión simétrica del metilo (1395-1390), tensión C-O-C alifática (1150-1070), tensión S=O (1060-970), flexión fuera del plano C-H (1H) adyacente aromático (898-844); además, se observan algunas longitudes de onda ubicadas en la región del fondo espectral, con longitudes de onda entre 2322-2029 y 1936-1898 cm<sup>-1</sup>, las cuales son influyentes en el modelo, debido a que presentan

valores de coeficiente de regresión ponderados mayores del rango entre 1000 y -1000.

En la tabla 13 se exponen los resultados predichos por el modelo por validación interna, obteniéndose un máximo valor de error relativo del 2,58%.

**Tabla 12. Temperaturas [°C] predichas por el modelo de 10% de destilado**

DESTILADO		10%		
MUESTRA	TEORICO	PREDICHO	RESIDUAL	%ERROR
R6C12	659.2	665.5632	6.3632	0.9653
R4C12	636.5	620.0273	16.4727	2.5880
R2C12	616.2	618.2279	2.0279	0.3291
R6C11	593.9	588.827	5.073	0.8542
R4C11	560.6	566.7643	6.1643	1.0996
FV26	550.4	545.1001	5.2999	0.9629
R2C11	545.1	548.041	2.941	0.540
FV7	525.3	514.3849	10.9151	2.0779
FV27	525.3	531.3743	6.0743	1.1563
FV1	516.9	525.8558	8.9558	1.7326
FV10	515.5	514.0899	1.4101	0.2735
FV8	513.8	516.1059	2.3059	0.4488
FV5	498.9	504.6248	5.7248	1.1475
FV9	494.3	484.2585	10.0415	2.0315
FV13	491.4	495.9704	4.5704	0.9301
FV2	487.2	487.0345	0.1655	0.0340
C6C12	477	483.1955	6.1955	1.2988
C4C12	467.6	460.9112	6.6888	1.4305
C2C12	457.5	466.1872	8.6872	1.8988
C6C11	442.1	445.6253	3.5253	0.7974
C4C11	414	406.531	7.469	1.804

Se tomaron espectros por triplicado para las muestras C6C11, FV2, y R2C12 para evaluar la repetibilidad del modelo, aplicando la prueba estadística *t de Student* con un nivel de confianza del 95% para dos grados de libertad, mostrados en la tabla 14.<sup>38</sup>

**Tabla 13. Parámetros estadísticos para la evaluar la calidad de predicción del modelo**

DESTILADO	10%		
	C6C11	FV2	R2C12
Muestras			
Ensayo 1	445.2834	484.3883	616.7582
Ensayo 2	454.7306	492.5525	613.3881
Ensayo 3	436.8681	484.1747	624.5811
Media	445.6274	487.0385	618.2425
Valor referencia	442.1	487.2	616.2
Desviación estándar	8.9362	4.7765	5.7422
Intervalo de confianza	445.6274±22.1851	487.0385±11.8581	618.2425±14.2557

### 3.2.2 Modelo para el 20% de destilado

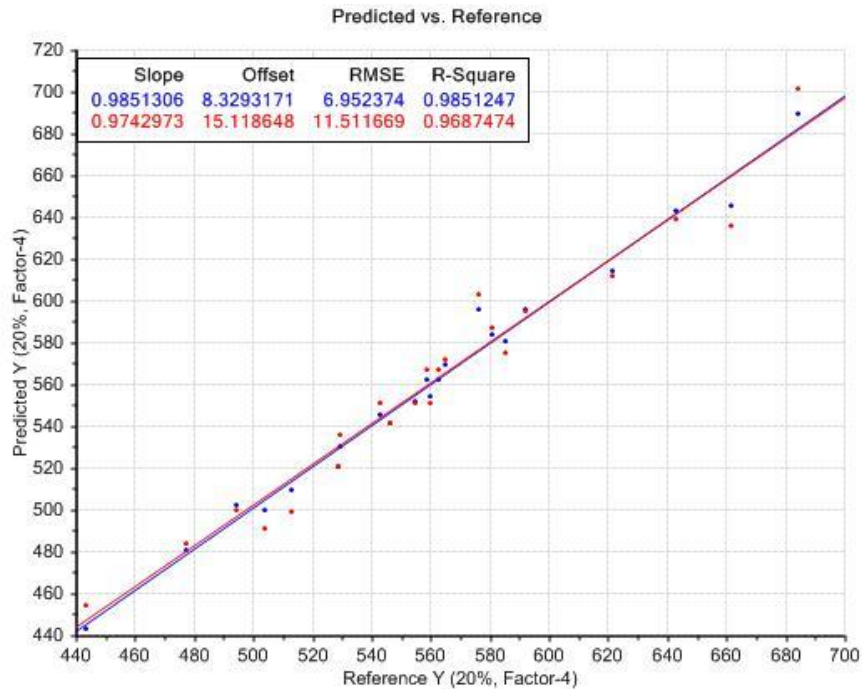
En la tabla 15, se muestran los parámetros obtenidos para el modelo del 20% de destilado.

**Tabla 14 Parámetros del modelo de 20% de destilado**

x-variables	Variables latentes	Varianza explicada	RMSEC [°C]	RMSEP [°C]	R <sup>2</sup>	Muestras excluidas
267	5	99.27%	6.95	11.51	0.968	Ninguna

Este modelo se llevó a cabo de igual manera que el modelo de 10% de destilado, con la diferencia que no fue necesaria la exclusión de ninguna muestra del conjunto de datos.

**Figura 29. Curva de calibración para el modelo de 20% de destilado**

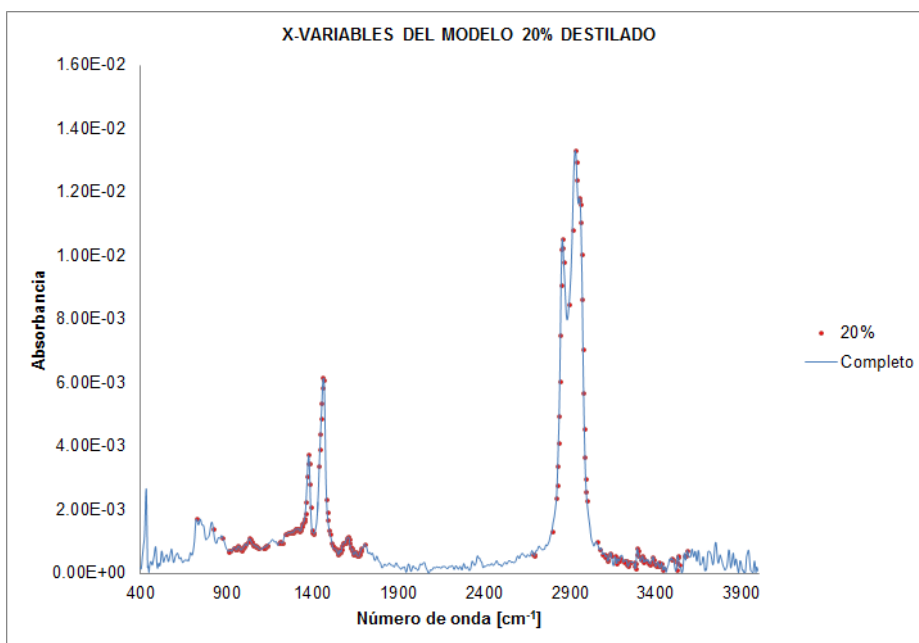


En la figura 29 se indica en color azul la curva de calibración y en rojo la curva de validación del modelo de 20% de destilado. El error cuadrático medio de predicción y calibración tienen valores menores al límite inferior del rango de calibración y predicción.

En la figura 29, se observa una relación lineal entre los valores predichos y medidos, con un valor de pendiente y coeficiente de regresión cercano a uno, por lo cual se puede decir que el modelo es satisfactorio.

Las x-variables usadas para el desarrollo del modelo, se representan en la figura 30, indicando las regiones a las que pertenecen en el espectro de infrarrojo.

**Figura 30. Ubicación de las x-variables en el IR medio para el modelo de 20% destilado**



Se observa en la figura 30 las bandas de IR indicadas de color rojo que desarrollaron el modelo, tales como vibraciones, tensión C-H aromática (3090-3030), tensión asimétrica del metileno (2924-2916), tensión asimétrica del metilo (2954-2926), tensión simétrica del metilo (2877-2858), tensión simétrica del metileno (2858-2846), tensión C=O (1700-1632), tensión C-C aromática (1628-1578), flexión asimétrica del metilo (1469-1432), flexión simétrica del metilo (1395-1390), tensión C-O-C alifática (1150-1070), tensión S=O (1060-970), flexión fuera del plano C-H (1H) adyacente aromático (898-844), deformación de balanceo del metileno (736-720)

En la tabla 16 se exponen los resultados predichos por el modelo para el conjunto de muestras por validación interna, obteniéndose un valor de 3.51% de error relativo para la muestra FV4.

**Tabla 15. Temperaturas [°C] predichas por el modelo de 20% de destilado**

DESTILADO		20%		
MUESTRA	TEORICO	PREDICHO	RESIDUAL	%ERROR
R6C12	684.2	689.8846	5.6846	0.8308
R4C12	661.7	645.8163	15.8837	2.4004
R2C12	642.9	642.8871	0.0129	0.0020
R6C11	621.4	614.6449	6.7551	1.0871
R4C11	592.2	596.2924	4.0924	0.6911
FV26	585.5	580.6378	4.8622	0.8304
R2C11	580.7	583.8188	3.1188	0.5371
FV4	576.1	596.351	20.251	3.5152
FV27	565	569.3517	4.3517	0.7702
FV1	562.9	562.4221	0.4779	0.08489
FV7	559.9	554.5129	5.3871	0.9622
FV10	558.6	562.5535	3.9535	0.7078
FV8	554.8	551.8199	2.9801	0.5371
FV5	546	541.4307	4.5693	0.8369
FV13	542.6	545.2466	2.6466	0.4878
FV2	529.3	530.5925	1.2925	0.2442
FV9	528.7	520.4135	8.2865	1.5673
C6C12	512.9	509.3811	3.5189	0.6861
C4C12	503.8	499.9575	3.8425	0.7627
C2C12	494.1	502.0804	7.9804	1.6151
C6C11	477.2	480.5392	3.3392	0.6997
C4C11	443.2	443.0661	0.1339	0.0302

Para la evaluación de la repetibilidad del modelo, se tomaron espectros por triplicado para las muestras C6C11, FV2, y R2C12 aplicando la prueba estadística *t de Student* con un nivel de confianza del 95%, mostrados en la tabla 17.

**Tabla 16. Parámetros estadísticos para evaluar la predicción del modelo de 20% de destilado**

DESTILADO	20%			
	C6C11	FV2	FV4	R2C12
Muestras				
Ensayo 1	468.9231	526.7734	595.6531	641.0894
Ensayo 2	487.2945	535.1644	591.5435	641.6321
Ensayo 3	485.6037	529.8989	601.8505	645.9716
Media	480.6071	530.6122	596.3490	642.8977
Valor referencia	477.2	529.3	576.1	642.9
Desviación estándar	10.1539	4.2407	5.1886	2.6759
Intervalo de confianza	480.6071±25.2081	530.6122±10.5281	596.3490±12.8813	642.8977±6.6431

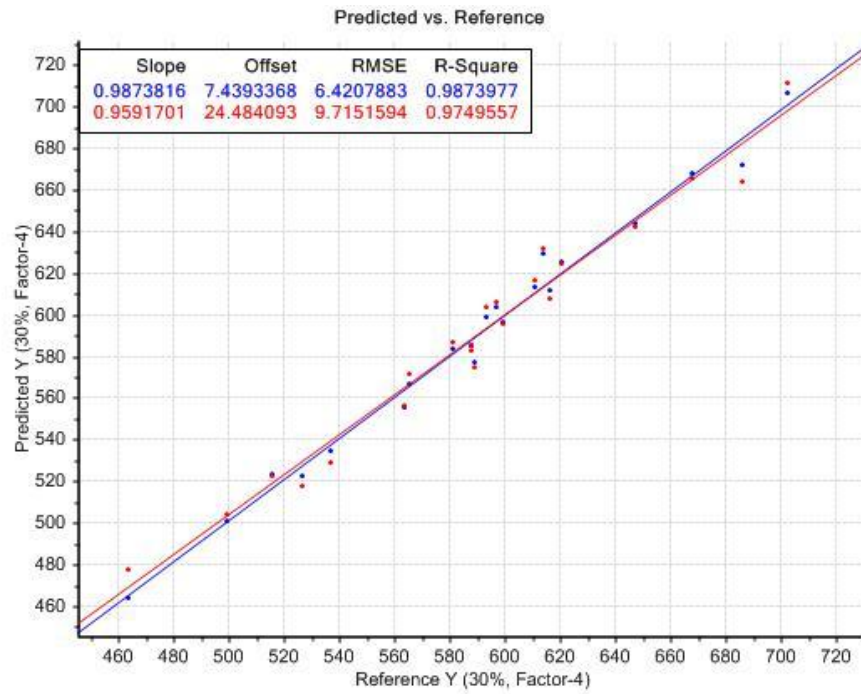
### 3.2.3 Modelo para el 30% de destilado.

Para la construcción de éste modelo se llevó a cabo al igual que el modelo del 10% de destilado sin excluir muestras del conjunto de muestras. En la tabla 18, se resumen los parámetros del modelo.

**Tabla 17. Parámetros seleccionados para el modelo de 30% de destilado**

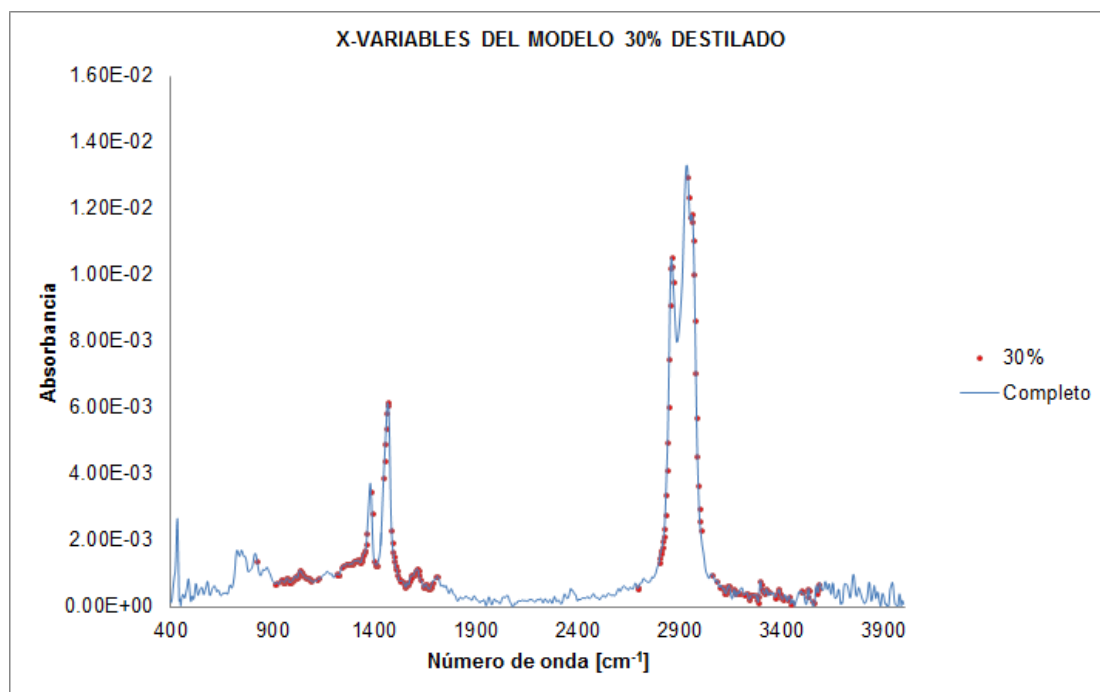
x-variables	Variables latentes	Varianza explicada	RMSEC [°C]	RMSEP [°C]	R <sup>2</sup>	Muestras excluidas
245	5	99.44%	6.420	9.715	0.974	Ninguna

**Figura 31. Curva de calibración para el modelo de 30% de destilado**



De la figura 31, la curva de calibración se indica de color azul y la curva de validación en color rojo, se obtuvieron valores menores del límite del rango de calibración y validación para el error cuadrático medio y con valores cercanos a uno para la pendiente y el coeficiente de regresión.

**Figura 32. Ubicación de las x-variables en el IR medio para el modelo de 30% destilado**



Se observa en la figura 32 las bandas de IR indicadas de color rojo que desarrollaron el modelo, tales como vibraciones asimétrica del metilo (2954-2926), tensión simétrica del metilo (2877-2858), tensión simétrica del metileno (2858-2846), tensión C=O (1700-1632), tensión C-C aromática (1628-1578), flexión asimétrica del metilo (1469-1432), flexión simétrica del metilo (1395-1390), tensión C-O-C alifática (1150-1070), tensión S=O (1060-970), flexión fuera del plano C-H (2H o 3H) adyacente aromático (841-783).

Una vez obtenido el modelo se procedió a realizar la predicción de las temperaturas para cada una de las muestras, obteniéndose un 2.4% de error relativo para la muestra FV4, con se indica en la tabla 19.

**Tabla 18. Temperaturas [°C] predichas por el modelo de 30% de destilado**

DESTILADO		30%		
MUESTRA	TEORICO	PREDICHO	RESIDUAL	%ERROR
R6C12	702.2	706.7568	4.5568	0.6489
R4C12	686.1	671.6792	14.4208	2.1019
R2C12	668	668.1635	0.1635	0.0245
R6C11	647.3	643.5948	3.7052	0.5724
R4C11	620.7	625.6823	4.9823	0.8027
FV26	616.3	612.1721	4.1279	0.6698
FV4	614	629.1393	15.1393	2.4657
R2C11	610.5	613.5291	3.0291	0.4962
FV1	599.2	596.7576	2.4424	0.4076
FV27	596.7	603.4996	6.7996	1.1395
FV10	593	598.7861	5.7861	0.9757
FV5	588.8	577.3865	11.4135	1.9384
FV7	587.9	585.0119	2.8881	0.4913
FV8	587.8	585.5258	2.2742	0.3869
FV13	580.8	583.4969	2.6969	0.4643
FV2	565.2	566.6547	1.4547	0.2574
FV9	563.6	555.6994	7.9006	1.4018
C6C12	537	534.7565	2.2435	0.4178
C4C12	526.8	522.9447	3.8553	0.7318
C2C12	515.8	523.4093	7.6093	1.4752
C6C11	499.2	501.2455	2.0455	0.4098
C4C11	463.3	464.3087	1.0087	0.2177

Se determinó la *t de Student* para determinar un intervalo de confianza para el modelo predictivo, tomando un 95% de nivel de confianza, para la respectiva evaluación de repetibilidad del modelo.

**Tabla 19. Parámetros estadísticos para evaluar la calidad del modelo de 30% de destilado**

DESTILADO	30%				
	C6C11	FV2	FV4	R2C12	
Muestras					
Ensayo 1	489.8608	562.6061	629.1356	666.0259	
Ensayo 2	508.5856	571.7755	625.9932	667.2682	
Ensayo 3	505.4895	565.6417	632.2775	671.2313	
Media	501.3120	566.6744	629.1354	668.1751	
Valor referencia	499.2	565.2	614	668	
Desviación estándar	10.0371	4.6711	3.1422	2.7186	
Intervalo de confianza	501.3120±24.9182	566.6744±11.5966	629.1354±7.8007	668.1751±6.7493	

### 3.2.4 Modelo para el 40% de destilado

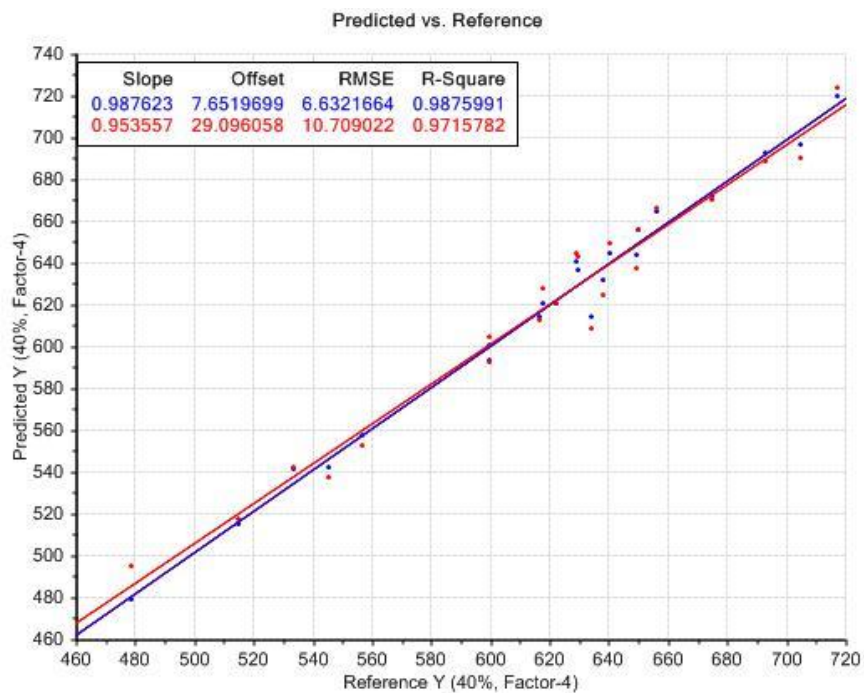
La construcción del modelo predictivo de las temperaturas para el 40% de destilado, se realizó al igual que los modelos de 20%, y 30% de destilado, los parámetros establecidos para el modelo se indican en la tabla 21.

**Tabla 20. Parámetros seleccionados para el modelo de 40% de destilado**

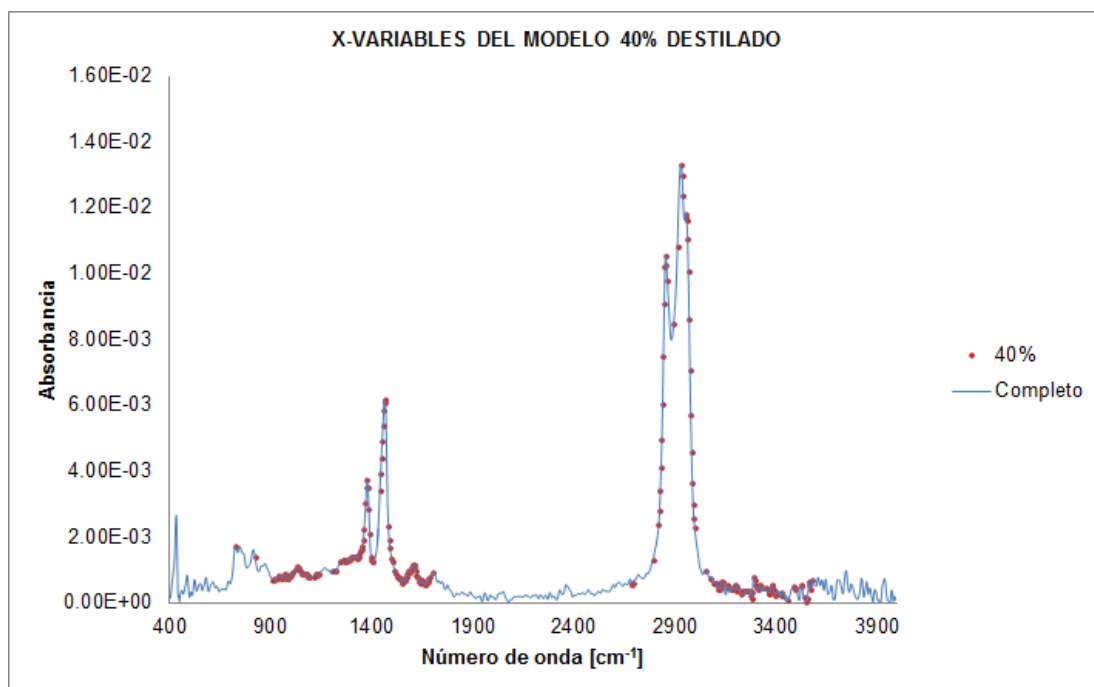
x-variables	Variables latentes	Varianza explicada	RMSEC [°C]	RMSEP [°C]	R <sup>2</sup>	Muestras excluidas
251	5	98.76%	6.6321	10.7090	0.972	Ninguna

La curva de calibración representada figura 33, muestran un comportamiento lineal que se espera en los métodos de regresión. El error cuadrático medio de predicción y calibración, están por debajo del límite inferior del rango de temperaturas, junto con una pendiente y coeficiente de regresión cercanos a uno.

**Figura 33. Curva de calibración para el modelo de 40% de destilado.**



**Figura 34. Ubicación de las x-variables en el IR medio para el modelo de 40% destilado.**



De la figura 34 las bandas de IR indicadas de color rojo que desarrollaron el modelo, tales como vibraciones de tensión C-H aromática (3090-3030), tensión asimétrica del metilo (2954-2926), tensión simétrica del metilo (2877-2858), tensión simétrica del metileno (2858-2846), tensión C=O (1700-1632), tensión C-C aromática (1628-1578), flexión asimétrica del metilo (1469-1432), flexión simétrica del metilo (1395-1390), tensión C-O-C alifática (1150-1070), tensión S=O (1060-970), flexión fuera del plano C-H (2H o 3H) adyacente aromático (841-783), deformación de balanceo del metileno (736-720),

En la tabla 22, se observan las temperaturas predichas por el modelo para cada una de las muestras del conjunto de datos, obteniéndose un máximo valor de error relativo de 3.04% para la muestra FV5.

**Tabla 21. Temperaturas [°C] predichas por el modelo al 40% de destilado**

DESTILADO		40%		
MUESTRA	TEORICO	PREDICHO	RESIDUAL	%ERROR
R6C12	717.3	719.6047	2.3047	0.3213
R4C12	705	696.6252	8.3748	1.1879
R2C12	693.1	692.4815	0.6185	0.0892
R6C11	674.7	671.7531	2.9469	0.4368
FV4	656.1	665.132	9.032	1.377
R4C11	649.9	656.3158	6.4158	0.9872
FV26	649.4	644.3915	5.0085	0.7713
R2C11	640.4	644.77	4.37	0.68
FV1	638.1	632.3375	5.7625	0.9031
FV5	634	614.7013	19.2987	3.0440
FV10	629.5	636.575	7.075	1.124
FV27	629.2	640.7125	11.5125	1.8297
FV8	622.2	620.6256	1.5744	0.2530
FV13	617.5	621.0689	3.5689	0.5780
FV7	616.5	614.6819	1.8181	0.2949
FV2	599.7	600.4321	0.7321	0.1221
FV9	599.6	593.2921	6.3079	1.0520
C6C12	556.8	557.3768	0.5768	0.1036
C4C12	545.2	542.4564	2.7436	0.5032
C2C12	533.6	541.3916	7.7916	1.4602
C6C11	515	515.4504	0.4504	0.0875
C4C11	478.7	479.3241	0.6241	0.1304

El modelo se evaluó con varios parámetros estadísticos, y se usó la prueba de *t de Student* para estimar un intervalo de confianza para el modelo.

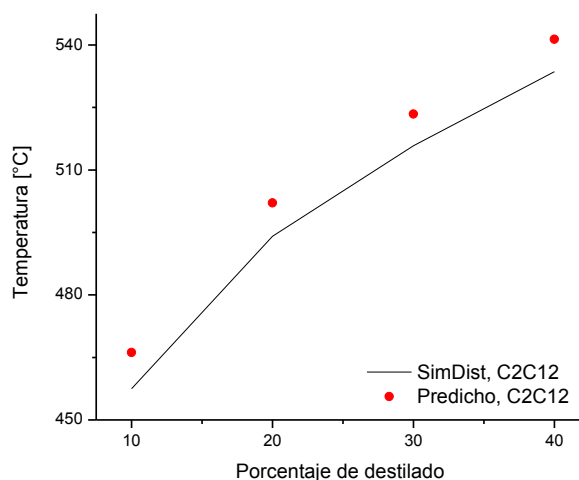
**Tabla 22. Parámetros estadísticos de evaluación del modelo de 40% de destilado**

DESTILADO	40%			
	C6C11	FV2	FV4	R2C12
Muestras				
Ensayo 1	503.2867	595.9827	665.0552	690.1553
Ensayo 2	523.4613	606.832	664.6399	691.3528
Ensayo 3	519.8163	598.5373	665.7003	695.9753
Media	515.5214	600.4507	665.1318	692.4945
Valor referencia	515	599.7	656.1	693.1
Desviación estándar	10.7512	5.6721	0.5343	3.0734
Intervalo de confianza	515.5214±26.6910	600.4507±14.0816	665.1318±1.3265	692.4945±7.6300

### 3.3 CONSTRUCCIÓN DE CURVAS DE DESTILACIONES PREDICHAS Y TEÓRICAS

Una vez obtenidos las temperaturas predichas para el 10%, 20%, 30% y 40% de destilado, se construyeron de las curvas de destilación para cada muestra.

**Figura 35. Curva de destilación simulada y predicha del condensado C2C12 de 10% a 40% de destilado**



Las curvas de destilación de las otras muestras se ilustran en el anexo A.

## CONCLUSIONES

El presente trabajo permitió predecir las temperaturas de la curva de destilación de los fondos de vacío, residuos y condensados, provenientes de crudos Colombianos usando espectroscopia fotoacústica FTIR-PAS y métodos quimiométricos.

La espectroscopia fotoacústica es una técnica versátil para el estudio de muestras solidas opacas suministrando espectros repetibles con desviaciones estándar inferiores a 0,01.

El análisis por componentes principales (PCA) permitió identificar las x-variables con la suficiente variación para ser discriminatorias en el conjunto de muestras de fondos de vacío, condensados y residuos para la posterior construcción del modelo. Con tres componentes principales, se logró explicar el 96.37% de la varianza de los datos y reducir su dimensionalidad a tres componentes principales.

La regresión por mínimos cuadrados (PLSR) es un método quimiométrico que mostró un buen desempeño en el conjunto de muestras para predecir las temperaturas de la curva de destilación, los modelos construidos utilizaron cinco variables latentes con una varianza explicada del 99%, con coeficientes de correlación de 0,9 y errores cuadráticos medio y de predicción inferiores a 12°C.

PLSR combinado con la espectroscopia fotoacústica, demostró ser un método alternativo de análisis debido a su repetibilidad, estudio de las muestras opacas en poco tiempo, amigable con el medio ambiente, y economía, comparado con otros métodos tradicionales de análisis.

## RECOMENDACIONES

El uso de los modelos construidos solo es posible aplicarlos a muestras con naturaleza similar a fondos de vacío, residuos y condensados, con los cuales se construyó el modelo. La obtención de los espectros debe realizarse en el espectrofotómetro de IR con los parámetros determinados para la celda fotoacústica que se describen en el presente trabajo, porque de lo contrario llevaría a obtener datos erróneos.

Se recomienda robustecer los modelos de predicción desarrollados con el fin de ampliar y mejorar el rango de calibración.

Aumentar el número de muestras y desarrollar modelos de predicción individuales de la curva de destilación para cada fracción con el fin de obtener una calibración más precisa.

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. . ASTM 212. (ASTM E1655-05).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography. ASTM 2007. (ASTM D5307-97).

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. ASTM 2005. (ASTM D7169-05)

\_\_\_\_\_. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. ASTM, 1997. (ASTM D 2887-97).

\_\_\_\_\_. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography . ASTM, 2009. (ASTM D 3710-95).

ASKE, Narve. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Trondheim, 2002. 49p. Thesis (Doktor Ingenior). Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering.

BRERETON, R.G. Applied Chemometrics for Scientists. England: John Wiley & Sons, 2007. ISBN 978-0-470-01686-2

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

CASTRO, M., MACÍAS, A. Estudio del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de mezclas de crudos y su relación con la compatibilidad. Tesis de grado ( Ingeniería química). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de fisicoquímica. 2004.

CHAU, F.T., LIANG, Y., GAO, J., SHAO, X., Chemometrics: from basics to wavelent transform. En: Monographs on analytical chemistry and its applications New Jersey: John Wiley & Sons, 2004. vol 164. ISBN 0-471-20242-8

11. CONLEY, R.T. Conley IR. Espectroscopía Infrarroja. Segunda edición. España: Alhambra S.A., 1979. ISBN 84-205-0657-5

12. Empresa Colombiana de Petróleos ECOPEPETROL. Reservas de crudo. [En línea] <http://portal.ecopetrol.com.co/especiales/RevistaInnova3ed/nuevastec5.htm> [citado el 12 de julio del 2011].

HAMMAMI, Ahmed; FERWORN, Kevin and NIGHSWANDER, John. Asphaltenic crude oil characterization: an experimental investigation of effect of resins on the stability of asphaltenes. Petroleum Science and Technology. v.16, 1998. P. 227-246.

HEITHAUS, J.J. Measurement and significance of asphaltene peptization. J. Inst. Pet. v.48, 1962. p 45-53.

Irwin A. Wiehe. Raymond J. Kennedy. The oil compatibility model and crude oil incompatibility. Energy and Fuels, 2000. v. 14. P 56-59.

LLANO RESTREPO, Mario Andrés. Termodinámica del petróleo y del gas natural. En: CONGRESO COLOMBIANO DE INGENIERIA QUIMICA. (22º: 2003: Bucaramanga). Memorias del curso termodinámica del petróleo y del gas natural. Bucaramanga: UIS, 2003.

LLUCH, J. Tecnología y margen del refino del petróleo. España: Díaz de Santos, 2008. ISBN 9788479788759.

LONG, Robert and SPEIGHT, James. En: LONG, R *al.* Petroleum chemistry and refining. Wyoming: Western Research Institute, 1999. p. 1-38.

MALINOWSKI, E.R. Factor analysis in chemistry. Tercera edición. New York: John Wiley & Sons, 2002. ISBN 0-471-13479-1.

Mc CAIN, W.D. The properties of petroleum fluids. 2 ed. S.I. : Penn Well, 1990. p. 1-45.

McCLELLAND, John F. W. JONES, Roger. BAJIC, Stanley. FT-IR Photoacoustic Spectroscopy. Handbook of Vibrational Spectroscopy. Jhon Wiley & Sons. 2002. Pág 2-45.

MILLER, J.N., MILLER, J.C. Estadística y Quimiometría para química analítica. Cuarta edición. España: Prentice Hall, 2002.

MORAWSKI, I., MOSIO-MOSIEWSKI, J. Effects of Parameters in Ni–Mo Catalysed Hydrocracking of Vacuum Residue on Composition and Quality of Obtained Products. En: Fuel Processing Technology 87 (2006) 659–669

MURGICH, Juan. Manejo integral de asfaltenos y parafinas del petróleo y su impacto en producción, transporte y refinación. En: CURSO DE MANEJO INTEGRAL DE

ASFALTENOS Y FRACCIONES PESADAS DEL PETROLEO Y SU IMPACTO EN LOS PROCESOS DE PRODUCCION, TRANSPORTE Y REFINACION. (1° :2003 : Bucaramanga). Memorias del curso de manejo integral de asfáltenos y fracciones pesadas del petróleo. Bucaramanga: UIS-ICP, 2003. 136 p.

OTTO, M. Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry. Primera edición. Weinhein: Wiley-VCH, 1999. ISBN 3-527-29628-X

PINO PEREZ, Francisco. D. PEREZ, Benito. Análisis de elementos-traza por espectrometría de absorción molecular UV-VIS. Sevilla: Universidad de Sevilla, Córdoba: monte de piedad y caja de ahorro, 1983. Pág 233-236, 240.

ROSENCWAIG, A., GERSHO, A. Theory of the Photoacoustic effect with solids *J. Appl. Phy.* 1976, 47(1), 64.

SHEU. Eric, MULLINS, Oliver. Asphaltenes: fundamentals and applications. New York: Plenum Press, 1993. 245p.

SKOOG, D.A. HOLLER, F.J. NIEMAN, T.A. Principios e análisis instrumental. Quinta edición. Madrid: Mc-Graw-Hill, 2001. ISBN 84-481-2775-7

\_\_\_\_\_, WEST, D.M. HOLLER, F.J. CROUCH, S.R. Fundamentos de Química Analítica. Octava edición. Mexico: Thomson, 2005. ISBN 0-03-035523-0

SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum. New York: Marcel Dekker, 1999.

TAM, A. C. Photoacoustics: Spectroscopy and Other Applications. En: Ultrasensitive Laser Spectroscopy. 1983. Pág 3-41.

THE UNSCRAMBLER X METHODS. Software para diseño de experimentos y análisis multivariado. (En línea). <http://www.camo.com> [citado el 12 de julio de 2012].

Universidad Rovira I Virgili. Tarragona, Grupo de Quimiometría y Cualimetría Quimiometria en espectroscopia NIR [en línea] <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/3127/marg3de9.pdf> [citado en 12 de julio de 2012]

Universidad Rovira I Virgili. Tarragona, Grupo de Quimiometria, Cualimetria y Nanoseros. Quimiometría, una disciplina útil para el análisis químico [en línea] <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/quimio.pdf> [citado en 12 de julio de 2012]

Universidad Rovira I Virgili. Tarragona, Grupo de Quimiometria, Cualimetria y Nanoseros. Calibracion multivariante en análisis cuantitativo [en línea]. <http://www.quimica.urv.es/quimio/general/calmul.pdf> [citado en 12 de julio de 2012]

VARGAS, G.E. Predicción del análisis SARA de fondos de vacío colombianos utilizando espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo medio y métodos quimiométricos. Tesis de grado (Química). Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. 2011.

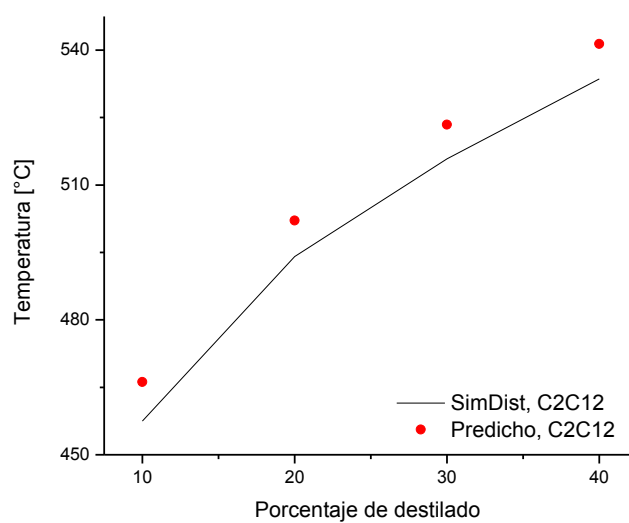
VILLALANTI, Dan C. C. Joseph. MAYNARD, Raia and Jim B. High-temperature Simulated Distillation Applications in Petroleum Characterization. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Jhon Wiley & Sons Ltd. 2000. Pág, 1 – 14.

WAUQUIER, J.P. El refino del petróleo. Petróleo Crudo, Productos petrolíferos, Esquemas de fabricación. En: Composición de los petróleos crudos y de los productos petrolíferos. España: Díaz de Santos, 2004. P 1-15.

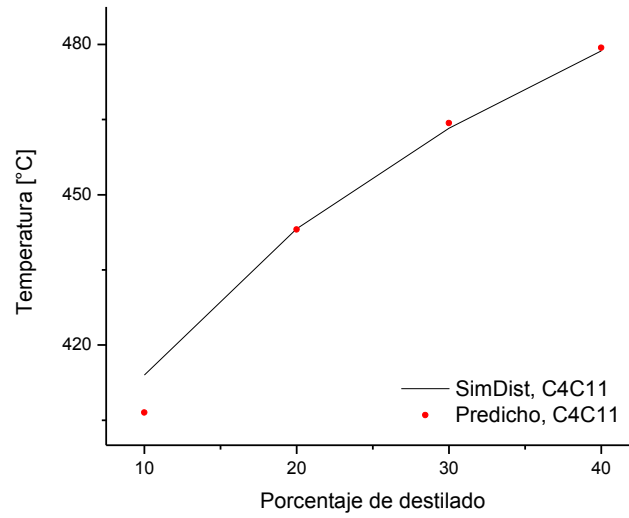
## ANEXOS

### ANEXO A. GRAFICAS DE LAS CURVAS DE DESTILACION SIMULADA Y PREDICHAS DE LAS MUESTRAS

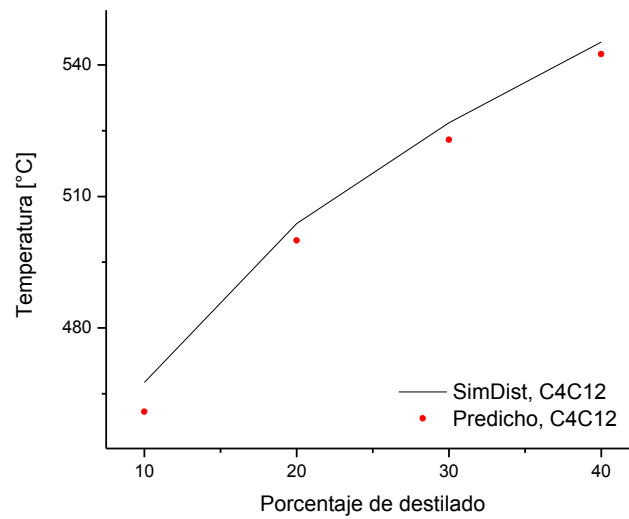
Figura 36. Curva de destilación simulada y predicha del condensado C2C12 de 10% a 40% de destilado



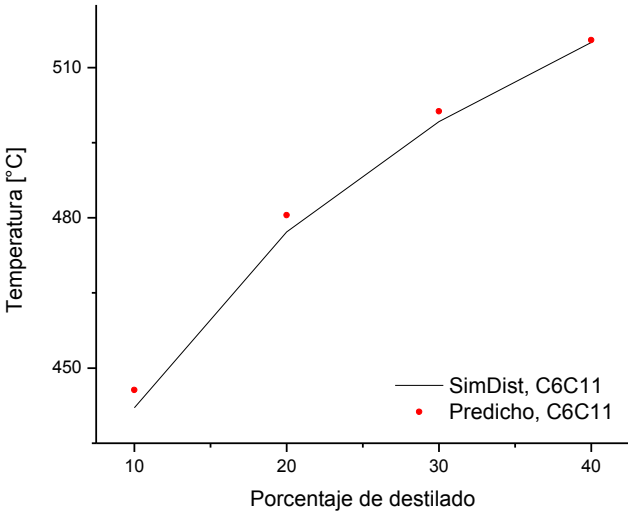
**Figura 37 Curva de destilación simulada y predica del condensado C4C11 de 10% a 40% de destilado**



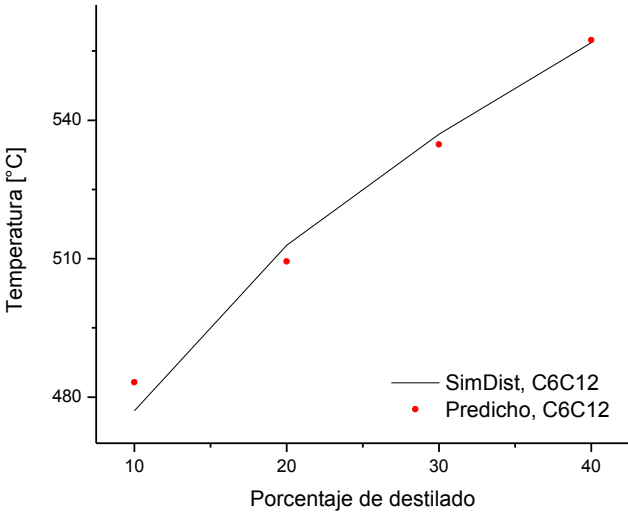
**Figura 38. Curva de destilación simulada y predica del condensado C4C12 de 10% a 40% de destilado**



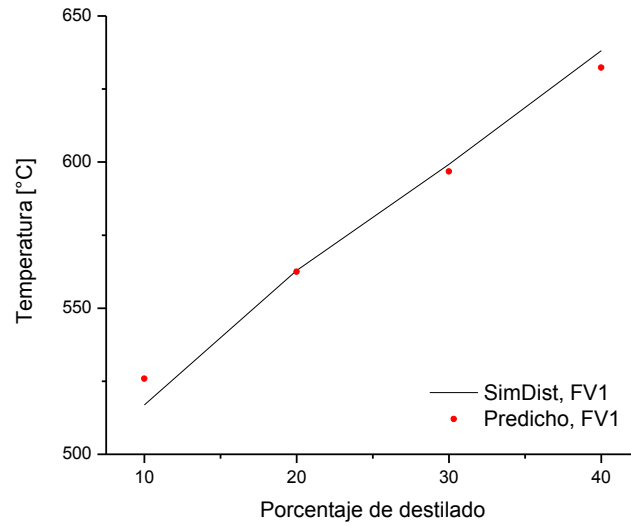
**Figura 39 Curva de destilación simulada y predica del condensado C6C11 de 10% a 40% de destilado**



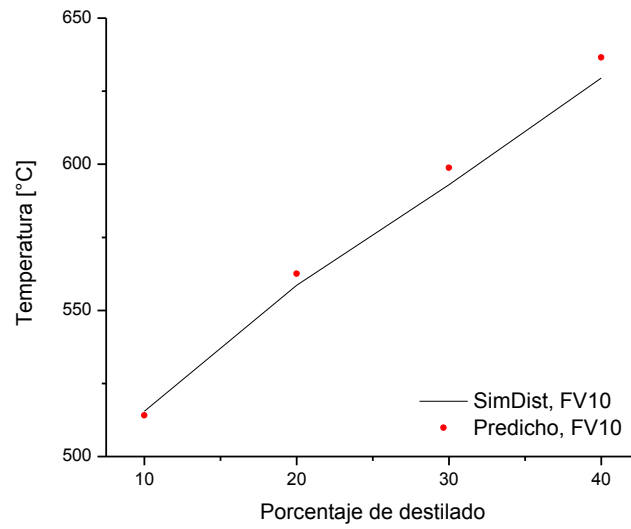
**Figura 40 Curva de destilación simulada y predica del condensado C6C12 de 10% a 40% de destilado**



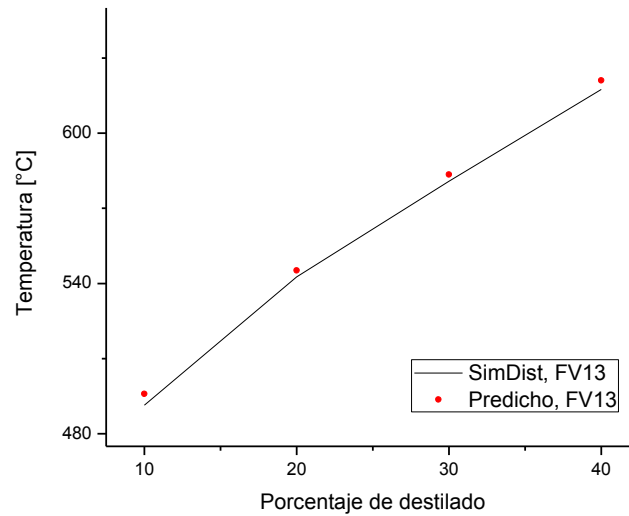
**Figura 41 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV1 de 10% a 40% de destilado**



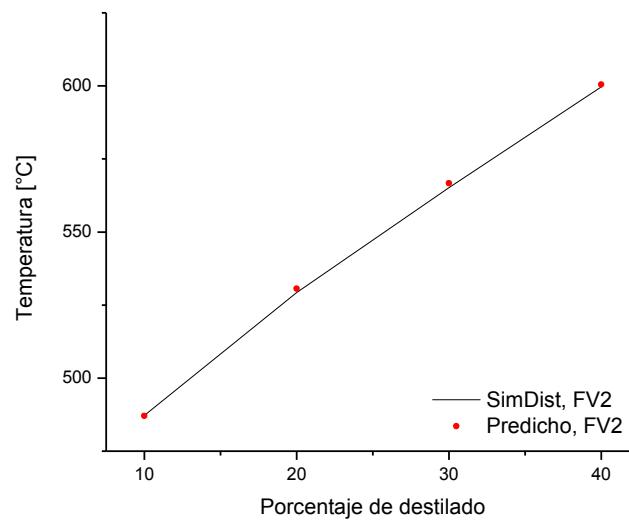
**Figura 42 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV10 de 10% a 40% de destilado**



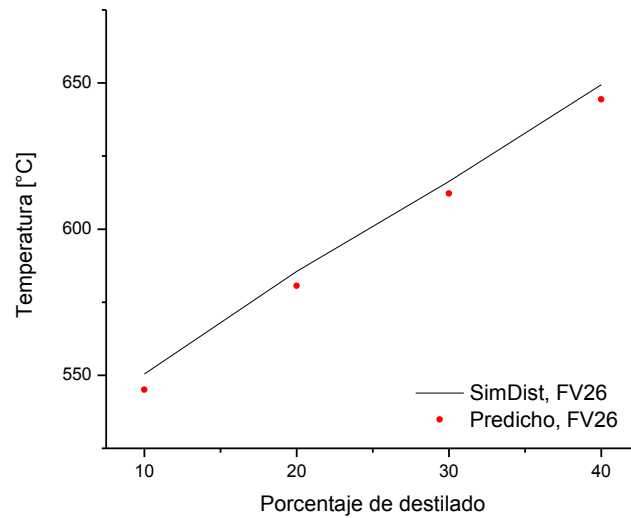
**Figura 43 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV13 de 10% a 40% de destilado**



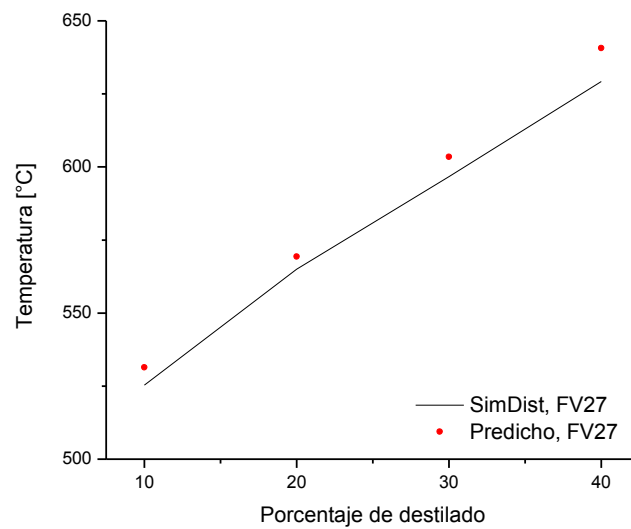
**Figura 44 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV2 de 10% a 40% de destilado**



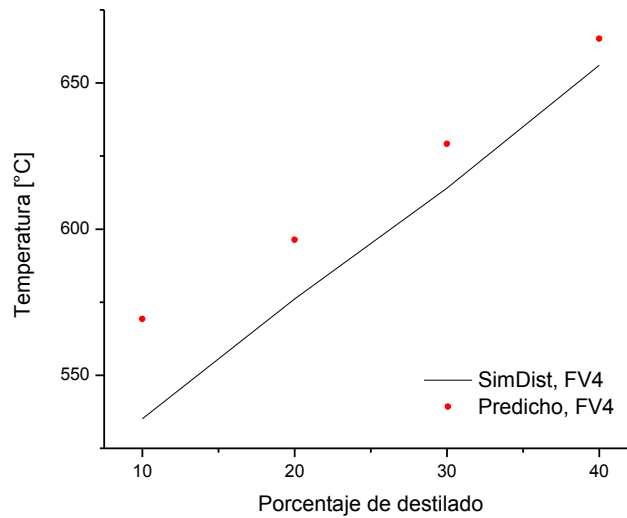
**Figura 45 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV26 de 10% a 40% de destilado**



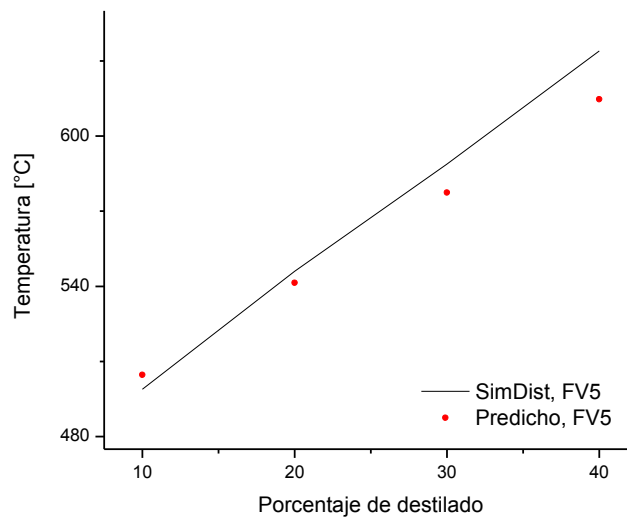
**Figura 46 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV27 de 10% a 40% de destilado**



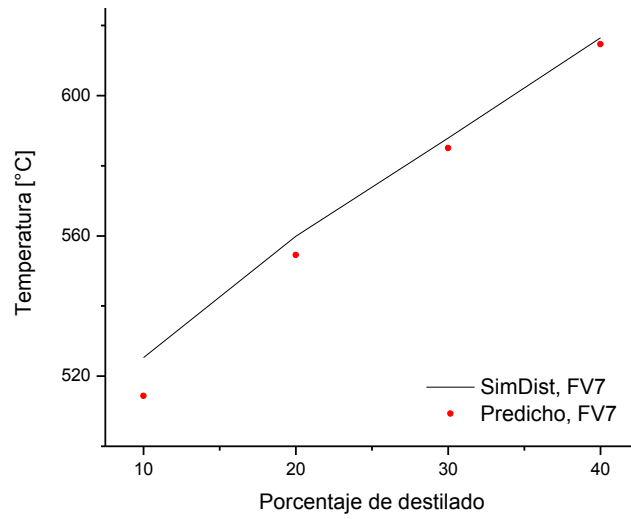
**Figura 47 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV4 de 10% a 40% de destilado**



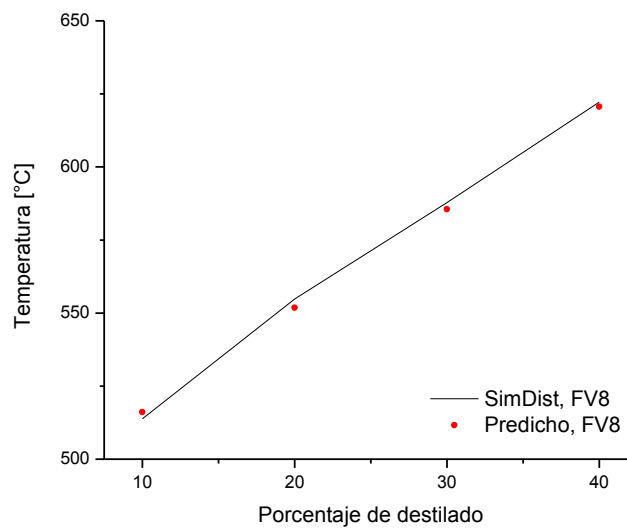
**Figura 48 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV5 de 10% a 40% de destilado**



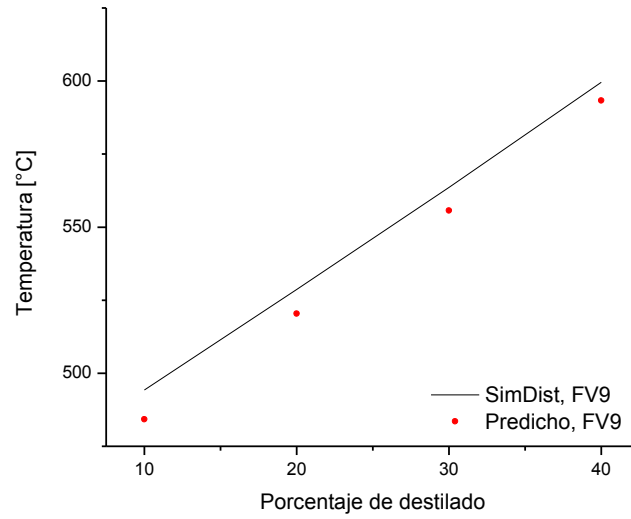
**Figura 49 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV7 de 10% a 40% de destilado**



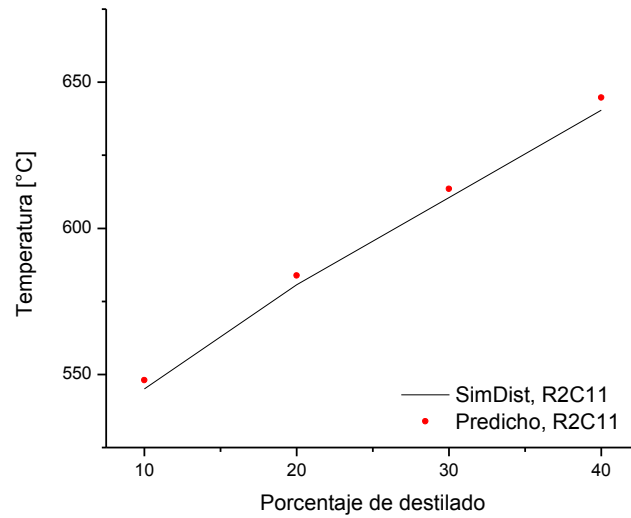
**Figura 50 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV8 de 10% a 40% de destilado**



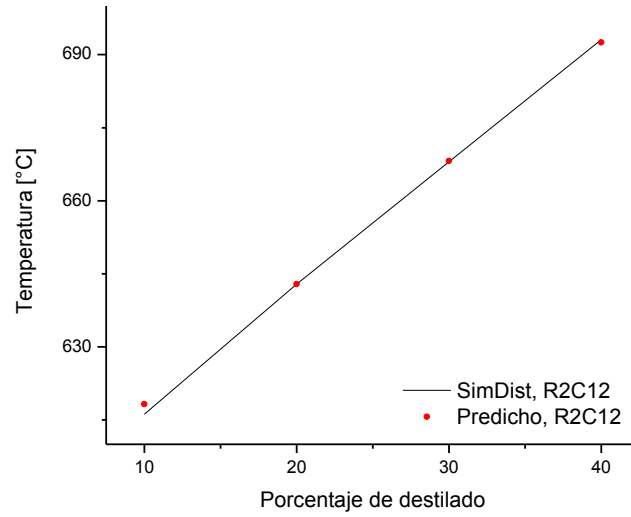
**Figura 51 Curva de destilación simulada y predica del condensado FV9 de 10% a 40% de destilado**



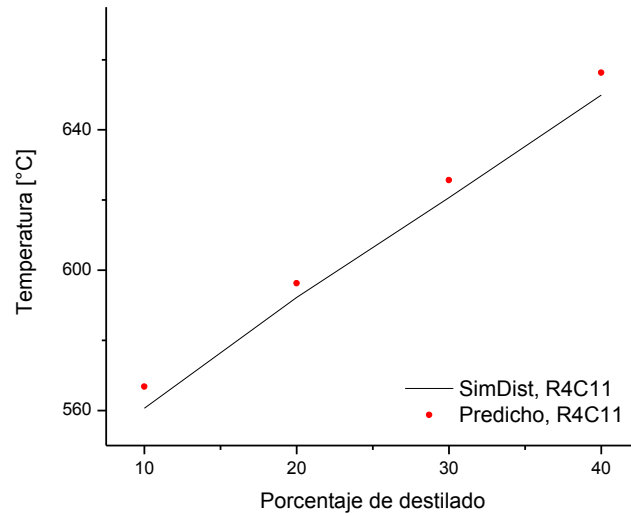
**Figura 52 Curva de destilación simulada y predica del condensado R2C11 de 10% a 40% de destilado**



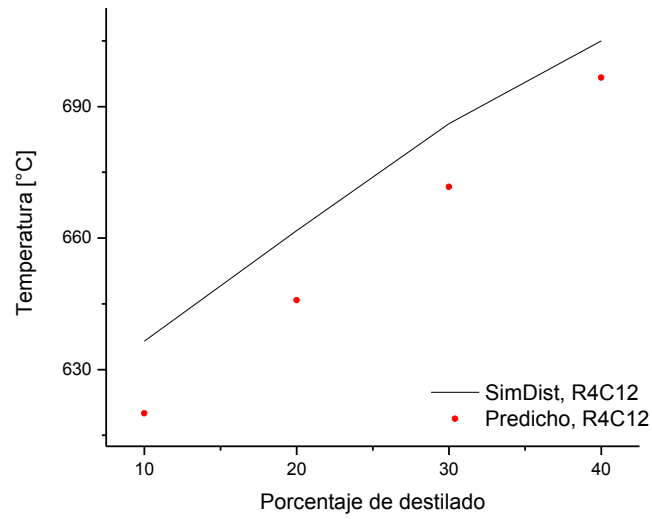
**Figura 53 Curva de destilación simulada y predica del condensado R2C12 de 10% a 40% de destilado**



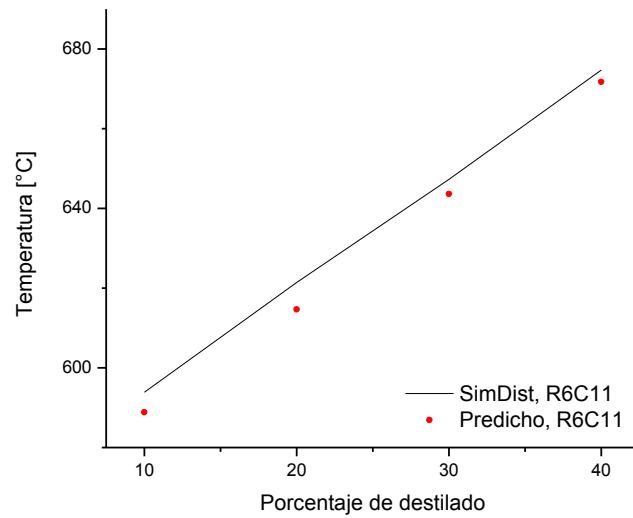
**Figura 54 Curva de destilación simulada y predica del condensado R4C11de 10% a 40% de destilado**



**Figura 55 Curva de destilación simulada y predica del condensado R4C12 de 10% a 40% de destilado**



**Figura 56 Curva de destilación simulada y predica del condensado R6C11 de 10% a 40% de destilado**



**Figura 57 Curva de destilación simulada y predica del condensado R6C12 de 10% a 40% de destilado**

