

**PREDICCIÓN DE LAS FRACCIONES SARA DE FONDOS DE VACIO DE
CRUDOS COLOMBIANOS, POR METODOS QUIMIOMÉTRICOS UTILIZANDO
ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER (LIF)**

SANDRA LUCIA BALLESTEROS LANCHEROS

2032455

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA DE MASA ATOMICA Y MOLECULAR

BUCARAMANGA

2010

**PREDICCIÓN DE LAS FRACCIONES SARA DE FONDOS DE VACIO DE
CRUDOS COLOMBIANOS, POR METODOS QUIMIOMÉTRICOS UTILIZANDO
ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER (LIF)**

SANDRA LUCIA BALLESTEROS LANCHEROS

2032455

Trabajo de grado para optar al titulo de

QUIMICO

DIRECTOR:

ENRIQUE MEJÍA OSPINO

Químico, Ph. D.

COORDIRECTOR:

JORGE ARMANDO ORREGO

Qco, M.Sc.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

LABORATORIO DE ESPECTROSCOPIA DE MASA ATOMICA Y MOLECULAR

BUCARAMANGA

2010

En memoria . . . de mi padre y mi hermano

A mi familia . . . Mi Madre, Hernando y demás

AGRADECIMIENTOS

Como autor de este trabajo le doy mis sinceros agradecimientos a:

El instituto Colombiano del Petróleo (ICP) por el apoyo suministrado mediante los convenios de cooperación tecnológica que sostiene con la Universidad Industrial de Santander.

Profesor Enrique Mejía Ospino (Director) y el Químico Jorge Armando Orrego (Codirector) quienes con sus conocimientos y aportes direccionaron no solo este proyecto, sino también mi carrera como química, siendo un modelo de integridad, disciplina y buena investigación.

A mis compañeros del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular, por su valiosa colaboración.

A mi madre y a Hernando Álvarez Matilla por su gran colaboración y apoyo a lo largo de toda mi carrera.

Así mismo, quiero agradecer a todas las personas que de una u otra forma estuvieron involucradas en el desarrollo de este trabajo.

CONTENIDO

Pág

<i>INTRODUCCIÓN</i>	1
<i>1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS</i>	3
1.1. FOTOFÍSICA MOLECULAR	3
1.2. DIAGRAMA DE JABLONSKI PARA LAS MOLÉCULAS.....	4
1.3. PROCESO DE DESACTIVACIÓN.....	6
1.3.1. Relajación vibracional	6
1.3.2. Conversión interna	7
1.3.3. Conversión externa	9
1.3.4. Cruce entre sistemas	9
1.4. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA	10
1.4.1. Características de la emisión de fluorescencia	11
1.4.2. Variables que afecta la fluorescencia.....	14
1.5. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER (LIF) 20	
1.6. EL PETRÓLEO	22
1.6.1. Fondos de Vacío	24
1.7. QUIMIOMETRÍA	26
1.7.1. Calibración multivariable	26
1.7.2. Construcción de modelos de calibración multivariable.....	27
1.7.3. Pretratamiento de datos	28
1.7.4. Análisis por componentes principales (PCA)	32
1.7.5. Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS- regresión)	34

1.8.	APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LASER EN EL PETRÓLEO	35
2.	<i>PARTE EXPERIMENTAL</i>	37
2.1.	ESQUEMA EXPERIMENTAL	37
2.2.	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.....	38
2.3.	MONTAJE EXPERIMENTAL	40
2.3.1.	Instrumentación.....	41
2.4.	ADQUISICIÓN DE DATOS.....	45
2.5.	PROCESAMIENTO DE DATOS	47
3.	<i>RESULTADOS Y ANÁLISIS</i>	51
3.1.	ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)	51
3.2.	ANÁLISIS DE REGRESIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS- REGRESIÓN)	55
3.2.1.	Modelo PLS para la predicción de aromáticos.....	55
3.1.1.	Modelo PLS para la predicción de resinas	59
3.1.2.	Modelo PLS para la predicción de saturados.....	63
3.1.3.	Modelo PLS para la predicción de asfaltenos	67
4.	<i>CONCLUSIONES</i>	73
5.	<i>RECOMENDACIONES</i>	75
6.	<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente	5
Figura 2: Imagen especular del espectro de absorción y niveles de energía vibracional.....	12
Figura 3. Espectros de absorción y emisión de sulfato de Quinina. Excepción de la regla de la imagen especular	13
Figura 4. Espectros de absorción y emisión de p-terfenilo. Excepción de la regla de la imagen especular	14
Figura 5: Estructuras que no presentan fluorescencia	16
Figura 6: Estructuras que presentan fluorescencia.....	17
Figura 7. Efecto de la rigidez estructural.....	17
Figura 8. Proceso de la fluorescencia inducida por láser.....	22
Figura 9. Estructura de una molécula analizada en petróleo pesado	26
Figura 10. a) Diagrama que ilustra las dos componentes principales, PC1 y PC2, para las variables X1 y X2. b) Puntos referidos a los ejes del componente principal ● indica puntos de datos, ○ su proyección sobre los ejes.	33
Figura 11. Espectro de fluorescencia de la fracción SARA.....	36
Figura 12. Esquema metodológico	37
Figura 13. Esquema de preparación de muestra.....	39
Figura 14. Esquema experimental de LIF.	40
Figura 15 Partes del equipo utilizado en el sistema LIF.....	41
Figura 16. Consola del Láser de nitrógeno PL 2300.....	42
Figura 17. Lente cilíndrico.....	42
Figura 18. Esquema óptico de lente cilíndrico	43
Figura 19. Fibra óptica	43
Figura 20. Espectrómetro (USB4000 Ocean Optics)	44

Figura 21. Celda de 1 cm.....	44
Figura 22. Espectro del fondo de vacío	45
Figura 23. Espectros encontrados en la literatura.....	46
Figura 24. Espectro de todas las muestras de fondos e vacío.	46
Figura 25. Espectro de las muestras de fondos de vacío sin ningún pretratamiento.....	47
Figura 26. Espectro de las muestras de fondos de vacío sin ningún pretratamiento y con el intervalo de longitudes de onda de interes.	48
Figura 27. Espectro de LIF suavizado	48
Figura 28. Corrección de línea base.....	49
Figura 29. Espectros normalizados.....	49
Figura 30. Descomposición por los componentes principales de la información espectral.	52
Figura 31. Varianza explicada y longitudes de onda útiles en los espectros de fluorescencia.....	53
Figura 32. Grafica de influencia.....	54
Figura 33. Varianza explicada de la calibración y validación total de las muestras	54
Figura 34. Varianza explicada en el modelo de aromáticos.....	55
Figura 35. Error estandar calculado en función del número de componentes para el modelo de aromáticos.....	56
Figura 36. Validación externa del modelo de PLS con un componente principal para la predicción de aromáticos.	58
Figura 37. Varianza explicada en el modelo de resinas.....	60
Figura 38. Error calculado en función del número de componentes para el modelo de resinas.....	60
Figura 39. Validación externa del modelo de PLS con un componente principal para la predicción de resinas.	62
Figura 40. Varianza explicada en el modelo de saturados.	63

Figura 41. Error calculado en función del número de componentes para el modelo de saturados.	64
Figura 42. Validación externa del modelo de PLS con un componente principal para la predicción de saturados.....	66
Figura 43. Varianza explicada en el modelo de asfáltenos.....	67
Figura 44. Error calculado en función del número de componentes para el modelo de asfáltenos.....	68
Figura 45. Validación externa del modelo de PLS con un componente principal para la predicción de asfáltenos.	70
Figura 46. Valores de los índices de correlación de la predicción, de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos.....	71
Figura 47. Valores de RMSEP para los datos SARA.....	72

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Clasificación del petróleo según la densidad.	23
Tabla 2. Análisis próximo de los fondos de vacío analizados	38
Tabla 3. Varianza de los componentes principales generados por LIF.....	51
Tabla 4: Predicción del modelo de predicción de aromaticos con tres componentes principales	57
Tabla 5. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de aromáticos	59
Tabla 6: Predicción del modelo de predicción de resinas con cinco componentes principales	61
Tabla 7. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de resinas	63
Tabla 8: Predicción del modelo de predicción de saturados con cinco componentes principales.	65
Tabla 9. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de saturados.....	67
Tabla 10: Predicción del modelo de predicción de asfáltenos con cinco componentes principales	69
Tabla 11. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de asfáltenos.	70

RESUMEN

TÍTULO

PREDICCIÓN DE LAS FRACCIONES SARA DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS, POR METODOS QUIMIOMÉTRICOS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LÁSER (LIF).^{**}

AUTOR

SANDRA LUCIA BALLESTEROS LANCHEROS. ^{**}

PALABRAS CLAVES

FLUORESCENCIA, FONDOS DE VACÍO, PLS, PCA.

DESCRIPCIÓN

En el presente trabajo se presenta la potencialidad de la Espectroscopia de Fluorescencia Inducida por Láser (LIF) como técnica de caracterización de muestras complejas como los fondos de vacío de petróleos colombianos. El trabajo consistió en construir modelos matemáticos a partir de los espectros de fluorescencia de las muestras, que permitieron determinar la composición porcentual de compuestos saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos en los fondos de vacío de petróleo de origen colombiano. Se utilizó análisis de componentes principales (PCA) para reducir la dimensionalidad de los datos espectrales y luego regresión de mínimos parciales (PLS-R) para generar el modelo predictivo de cada una de las composiciones por medio de correlaciones lineales de las matrices de los datos espectroscópicos y las concentraciones teóricas. La obtención de los espectros de fluorescencia se llevó a cabo en un espectrómetro ensamblado en el laboratorio en el que se utilizó como fuente de excitación un láser de nitrógeno pulsado, para enfocar la radiación lentes cilíndricas con 10 y 15 cm de distancia focal, y como porta muestra una celda de cuarzo con 1 cm de paso de luz.

Los modelos de predicción fueron desarrollados empleando el rango espectral de 346.55 a 750.0 nm para los saturados, asfaltenos y resinas, y para los aromáticos de 347.63 a 699.83 nm. La validación mostró resultados satisfactorios para la predicción de resinas, asfaltenos, aromáticos y saturados, en los fondos de vacío. Para cada uno de ellos se obtuvieron errores estándar de predicción (RMSEP) de 1.29, 1.863, 1.94 y 2,42 respectivamente. En todos los casos el coeficiente de correlación (R^2) entre los valores de referencia y predichos por los modelos fue superior a 0,83.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino. Codirector: Jorge Armando Orrego.

SUMMARY

TITLE

PREDICION OF SARA FRACTIONS FROM CRUDE VACUUM RESIDUES COLOMBIAN, BY CHEMOMETRIC METHODS USING SPECTROSCOPY OF LASER INDUCED FLUORESCENCE SPECTROSCOPY (LIF). *

AUTHOR

SANDRA LUCIA BALLESTEROS LANCHEROS. **

KEY WORDS

FLUORESCENCE, VACUUM RESIDUES, PLS, PCA.

DESCRIPTION

This paper presents shows the potential of spectroscopy Laser Induced Fluorescence (LIF) as a technique of complex samples such as vacuum residues from Colombian crudes. In this work were obtained mathematical models based on the fluorescence spectra of samples for determining the percentage composition of saturated, aromatic, resins and asphaltenes compounds in the vacuum residue. We used principal component analysis (PCA) to reduce the dimensionality of spectral data and then partial least squares regression (PLS-R) to build the predictive model of each of the compositions by means of linear correlations of the matrices of spectroscopic data and theoretical concentrations. The acquisition of fluorescence spectra was carried out in a spectrometer assembled in the laboratory that was used as excitation source of nitrogen pulsed laser, to focus the radiation cylindrical lenses with 10 and 15 cm focal length, and a quartz cell as carries samples with 1 cm of light passage.

The prediction models were developed using the spectral range of 346.55 to 750.0 nm for saturated, asphaltenes and resins and for the aromatics from 347.63 to 699.83 nm. Validation results were successful for predicting resins, asphaltenes, aromatics and saturated in the vacuum residues. Standard errors of prediction (RMSEP) were 1.29, 1.863, 1.94 and 2,42 respectively. Multiple correlation coefficients (R^2) for reference and LIF values were higher than 0,83.

* Work Degree

** Sciences Faculty. Chemistry School. Directress: Enrique Mejia Ospino. Codirectress Jorge Armando Orrego

INTRODUCCIÓN

La industria petrolera a través de los años ha trabajado con crudos livianos, en procesos de destilación simple, correspondiente al 30% de los recursos a nivel mundial de petróleo, los cuales han creado un valor económico mayor que el de las fracciones pesadas. Las fracciones de crudos pesados en general, presentan mayor viscosidad, densidad, contenido de metales y heteroátomos; además corresponden a un alto porcentaje de los recursos de petróleo a nivel mundial y exige un mayor esfuerzo para su extracción y producción de derivados convencionales, conllevando de esta manera a un aumento en su costo.

Actualmente las reservas de crudos livianos han venido declinando, lo que ha conllevado que la industria desplace las miradas hacia la explotación y refinación de crudos pesados y sus derivados.

Debido a esto tanto los crudos pesados como sus residuos, han adquirido una gran importancia y su caracterización es el primer paso para establecer las estrategias de refinación y conversión. Usualmente, esta caracterización consiste en la determinación de la densidad, viscosidad, la destilación simulada y el análisis SARA, entre otras propiedades. Estos análisis, que se llevan a cabo mediante procedimientos estándar regidos por la ASTM (American Society Test and Materials), son tediosos y algunos de ellos consumen gran cantidad de solventes tóxicos. Tal es el caso de análisis SARA que se rige según las normas ASTM D-2007 y D-4124, a través de un procedimiento en el cual la muestra se somete a la acción de solventes como n-heptano, tolueno y diclorometano, cuyo resultado final tarda cerca de 2 días por muestra. Esto ha motivado el desarrollo de nuevas metodologías que reducen el tiempo de análisis y la exposición a solventes nocivos.

La industria ha venido utilizando técnicas como la espectroscopia de masas y resonancia magnética nuclear para este propósito, pero estos métodos no están al alcance de la mayoría de los laboratorios por sus altos costos de operación. Por estas razones surgió la necesidad de aplicar técnicas más sencillas que cumplan con requerimientos deseados, siendo una de ellas la Espectroscopia de Fluorescencia Inducida por láser (LIF). Esta técnica ha demostrado ser una técnica muy versátil, no destructiva y con sensibilidad en los análisis de crudos pesados, donde su instrumentación relativamente sencilla, su velocidad de respuesta y la facilidad de operación son algunos de sus principales beneficios. El empleo de técnicas multivariadas para el tratamiento de la señal de LIF ha creado nuevas aplicaciones para la industria del petróleo, como la predicción de propiedades fisicoquímicas y composiciones específicas de las fracciones de crudo.

El objetivo principal de nuestro trabajo fue desarrollar una metodología, a partir del espectro de LIF para la determinación del análisis SARA en fondos de vacío de crudos colombianos, provistos por el Instituto Colombiano de Petróleo (ICP).

El trabajo propuesto pretende ser una herramienta de gran utilidad para la caracterización de las fracciones de crudos pesados con menores tiempos de análisis, que permitan disminuir la utilización de solventes nocivos y los costos de análisis.

1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

1.1. FOTOFÍSICA MOLECULAR

La radiación de fotones hacia una molécula produce una interacción entre el campo eléctrico asociado a la molécula y el campo eléctrico asociado a la radiación. Esta interacción puede conducir a que la molécula absorba un fotón, el cual transfiere su energía a la molécula, produciendo una modificación de su estructura electrónica. Esta variación se ve reflejada en la modificación de la ocupación de los orbitales moleculares que conforman la configuración electrónica del estado fundamental.

La absorción de un fotón envía al fluoróforo a un estado excitado singulete S_1 , S_2 , S_3 , S_n . Obviamente, la molécula electrónicamente excitada es inestable respecto al estado fundamental, por lo que si no modifica su estructura química mediante un proceso fotoquímico, tenderá a perder su energía de excitación para volver al estado fundamental, dando lugar a un proceso fotofísico. Un proceso fotofísico se distingue de uno fotoquímico, en que éste supone únicamente un cambio en el estado electrónico de la molécula sin que se produzca ninguna modificación en su naturaleza química, mientras que en un proceso fotoquímico sí lo hay.

En realidad, hay diferentes vías posibles de desexcitación tanto fotoquímica como fotofísicamente (ver figura 1). La más favorable dependerá del tipo de molécula y de la naturaleza de los estados excitados implicados.

Estos caminos de desexcitación suelen ser procesos muy rápidos y se pueden clasificar en tres categorías bien diferenciadas:

Procesos no radiativos: en los que la población del estado inicialmente excitado se transfiere a otro estado sin que le acompañe ninguna emisión de un fotón.

Procesos de apagamiento: son procesos de desexcitación que implican la transferencia de energía de la molécula inicialmente excitada a otras partículas o moléculas mediante choques inelásticos.

Procesos radiativos: implican la emisión de radiación electromagnética desde el estado electrónicamente excitado para regresar al estado electrónico fundamental, en estos procesos radiativos se pueden distinguir dos tipos de transiciones: la fluorescencia y la fosforescencia.¹

1.2. DIAGRAMA DE JABLONSKI PARA LAS MOLÉCULAS.

Este es un diagrama de niveles de energía parcial para una molécula fotoluminiscente característica. (Figura 1) La línea horizontal gruesa que se encuentra en la parte inferior de la figura representa la energía del estado fundamental de la molécula, que normalmente es un estado singulete y se designa S_0 . A temperatura ambiente, este estado representa la energía de prácticamente todas las moléculas en la disolución.

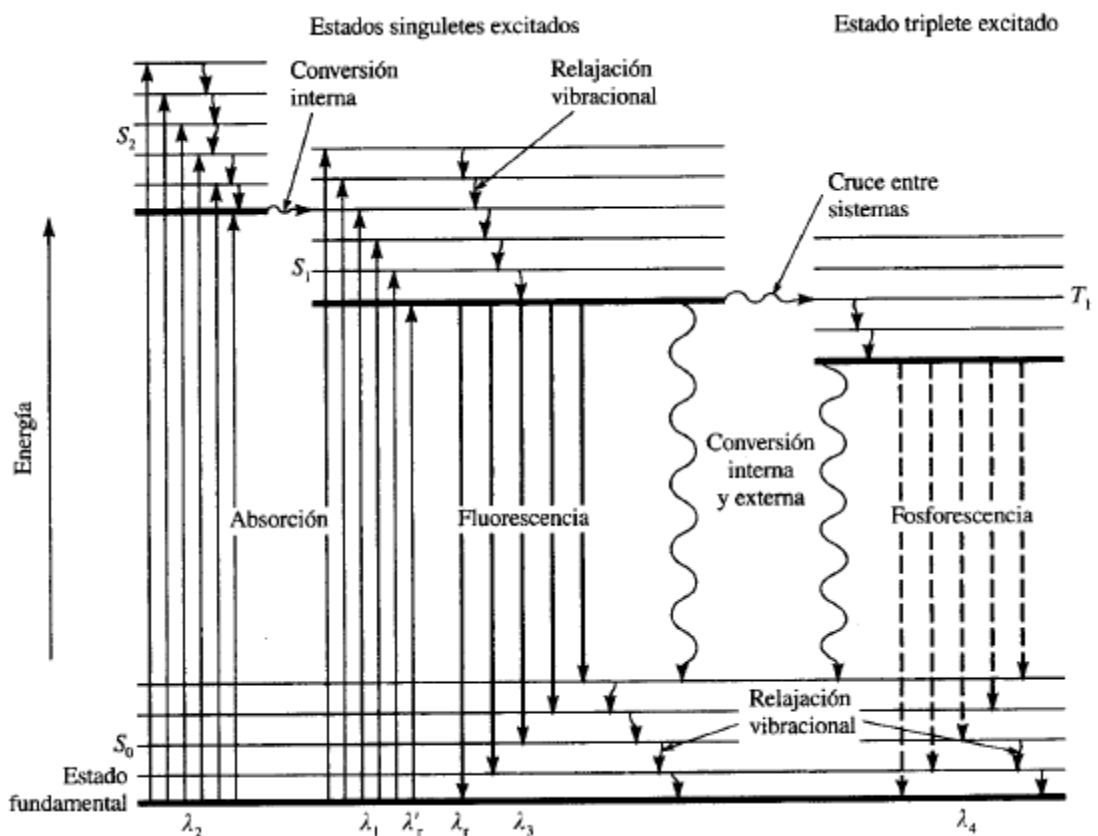
Las líneas superiores son los niveles de energía de los estados vibracionales fundamentales de los tres estados electrónicos excitados. Las dos líneas situadas a la izquierda representan los estados electrónicos singulete primero (S_1) y segundo (S_2). La línea de la derecha (T_1) representa la energía del primer estado electrónico triplete. Como ocurre normalmente, la energía del primer estado triplete excitado es menor que la energía del correspondiente estado singulete.

Tal como sugieren las líneas horizontales finas, con cada uno de los cuatro estados electrónicos están asociados numerosos niveles de energía vibracional.

Como muestra la figura 1, la excitación de esta molécula se puede producir por la absorción de dos bandas de radiación, una centrada de la longitud de onda λ_1 ($S_0 \rightarrow S_1$) y la segunda alrededor de la longitud de onda más corta λ_2 ($S_0 \rightarrow S_2$).

Obsérvese que el proceso de excitación da como resultado la excitación de las moléculas a cualquiera de los diversos estados excitados vibracionales de uno de los estados electrónicos singuletes. Obsérvese también que no se muestra la excitación directa a un estado triplete porque esta transición no tiene lugar de manera significativa, ya que este proceso implica un cambio en multiplicidad, suceso que, como se ha dicho, tiene una baja probabilidad de suceder (una transición prohibida)²

Figura 1: Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente



Fuente: SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. y NIEMAN T. A. Principios de análisis instrumental.

1.3. PROCESO DE DESACTIVACIÓN

Una molécula excitada puede volver a su estado fundamental mediante una combinación de varios procesos. Como se observa en las flechas verticales rectas de la figura 1., dos de estos procesos, fluorescencia y fosforescencia, conllevan la emisión de un fotón de radiación. Las otras etapas de desactivación, indicadas por flechas ondulatorias son procesos no radiantes. El camino más adecuado hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida del estado excitado. Por lo tanto, si la desactivación por fluorescencia es más rápida que los procesos no radiantes, se observa tal emisión. Por otro lado, si la desactivación no radiante tiene una constante de velocidad más favorable, la fluorescencia desaparece o es menos intensa.

La fotoluminiscencia está limitada a un número relativamente pequeño de sistemas que incorporan características estructurales y ambientales que hacen que la velocidad de los procesos de relajación o desactivación no radiantes se ralenticen hasta el punto en el que el proceso de emisión puede competir cinéticamente con ellos. La información referente a los procesos de emisión es suficientemente completa para permitir un cálculo cuantitativo de estas velocidades.²

1.3.1. Relajación vibracional

Una molécula puede excitarse a cualquiera de las diversos niveles vibracionales durante un proceso de excitación electrónico. Sin embargo, en disolución, el exceso de energía vibracional dentro de un estado electrónico se pierde inmediatamente como consecuencia de las colisiones entre las moléculas de las especies excitadas y las del disolvente; el resultado es una transferencia de energía y un incremento minúsculo de la temperatura del disolvente. Este proceso de relajación es tan eficaz que el tiempo de vida medio de una molécula excitada vibracionalmente es de 10^{-12} s o menor, un periodo significativamente más corto que el tiempo de vida medio de un estado excitado electrónicamente. Como

consecuencia, la fluorescencia de la disolución, cuando tiene lugar, siempre incluye una transición desde el nivel vibracional más bajo del estado electrónico excitado. Sin embargo, se producen varios picos próximos ya que el electrón puede volver a cualquiera de los niveles vibracionales del estado fundamental. (Figura 1), después caerá rápidamente al nivel vibracional más bajo del estado electrónico fundamental mediante una nueva relajación vibracional.

La eficaz relajación vibracional trae como consecuencia que la banda de fluorescencia para una transición electrónica dada se desplaza hacia menores frecuencias o longitudes de onda más largas respecto a la bandas de absorción (desplazamiento Stokes); únicamente tiene lugar una superposición para picos de resonancia que implican transiciones entre el nivel vibracional más bajo del estado fundamental y el nivel correspondiente de un estado excitado. En la figura 1., la longitud de onda de la radiación absorbida que produce el pico de resonancia λ_r se presenta como λ'_r .²

1.3.2. Conversión interna

El término conversión interna describe los procesos por los cuales la molécula pasa a un estado electrónico de más baja energía sin emisión de radiación.

La conversión interna parece ser particularmente eficaz cuando dos niveles de energía electrónicos están lo suficientemente próximos como para que haya solapamiento de los niveles de energía vibracional. Esta situación es la que presentan los dos estados excitados S_1 y S_2 mostrados en la figura 1. Como se las energías potenciales de los dos estados excitados son idénticas; esta igualdad permite, aparentemente, una transición eficaz. La conversión interna a través de los niveles vibracionales solapadas es normalmente más probable que la pérdida de energía por fluorescencia desde un estado excitado más alto. Así, la excitación producida por la banda de radiación centrada en λ_2 provoca normalmente una banda de fluorescencia centrada en la longitud de onda λ_3 con exclusión de la banda que resultaría de una transición entre S_2 y S_0 .(figura 1). En este caso la

molécula excitada pasa del estado electrónico más alto al estado vibracional mas bajo por una serie de relajaciones vibracionales, una conversión interna, y nuevas relajaciones vibracionales. En estas circunstancias, la fluorescencia tiene lugar sólo en la banda centrada en λ_3 , independientemente de que las relaciones de longitud de onda λ_1 o λ_2 sean las responsables de la excitación.

Los mecanismos del proceso de conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ que se muestra en la figura 1 no son muy entendibles. Los niveles vibracionales del estado fundamental se puede solapar con los del primer estado electrónico excitado; bajo tales circunstancias, la desactivación ocurrirá rápidamente por el mecanismo antes descrito. Esta situación ocurre, por ejemplo, en los compuestos alifáticos, y explica el hecho de que estas especies rara vez emiten fluorescencia; en esta clase de compuestos, la desactivación por transferencia de energía a través de los niveles vibracionales solapados tiene lugar tan rápidamente que no hay tiempo para que tenga lugar la fluorescencia.

La conversión interna puede también dar lugar al fenómeno de predisociación. En este caso, el electrón se mueve desde un estado electrónico más alto hacia un nivel vibracional superior de un estado electrónico más bajo en el que la energía vibracional es lo suficientemente grande como para provocar la ruptura del enlace. En una molécula grande, hay una probabilidad apreciable de que existan enlaces con fuerzas menores que la energía de excitación electrónica de los cromóforos. La ruptura de estos enlaces puede ocurrir como consecuencia de la absorción por un cromóforo, seguida de la conversión interna de la energía electrónica a la energía vibracional, asociada con el enlace débil.

La predisociación se diferenciaría de la disociación en que en esta última, la radiación absorbida excita al electrón de un cromóforo directamente a un nivel vibracional suficientemente alto para provocar la ruptura del enlace del grupo cromóforo; no incluye la conversión interna. Los procesos de disociación también compiten con los procesos de fluorescencia.²

1.3.3. Conversión externa

La desactivación de un estado electrónico excitado puede incluir la interacción y la transferencia de energía entre las moléculas excitadas y el disolvente u otros solutos. Estos procesos se llaman conversión externa o amortiguación colisional. La evidencia de la conversión externa incluye el marcado efecto que ejerce el disolvente sobre la intensidad de fluorescencia, además, aquellas condiciones que tienden a reducir el número de colisiones entre partículas (baja temperatura y elevada viscosidad) tienden, generalmente, a aumentar la fluorescencia.

Las transiciones no radiantes en el estado fundamentalmente desde los estados excitados singulete y triplete más bajos (figura 1) incluyen, probablemente, conversiones externas al igual que conversiones internas.

1.3.4. Cruce entre sistemas

El cruce entre sistemas es un proceso en el cual se invierte el espín de un electrón excitado y da como resultado un cambio en la multiplicidad de la molécula. Al igual que en la conversión interna, la probabilidad de esta transición aumenta si los niveles vibracionales de los dos estados se solapan. La transición singulete/triplete que se muestra en la figura 1 es un ejemplo, aquí, el estado vibracional singulete más bajo se solapa con uno de los niveles vibracionales triplete más elevados y así es más probable un cambio de espín.

El cruce entre sistemas es más común en moléculas que contienen átomos pesados, como son el yodo o el bromo (efecto átomo pesado). Los acoplamientos espín/orbital se hacen grandes en presencia de tales átomos y, de ese modo, se favorece un cambio en el espín. La presencia de especies paramagnéticas en la disolución, como el oxígeno molecular, también favorece el cruce entre sistemas y consecuentemente disminuye la fluorescencia.²

1.4. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

La espectroscopía de fluorescencia es un fenómeno de fotoluminiscencia que se presenta cuando una especie química es excitada por medio de radiación electromagnética. Después la especie excitada se relaja al estado fundamental y emite su exceso de energía como fotones. La característica más atractiva de la fluorescencia es su sensibilidad inherente, habitualmente de uno o tres órdenes de magnitud mayor que con la espectroscopia de absorción; de hecho, con este método se ha detectado una sola molécula de especies seleccionadas y en condiciones controladas; además el método de fluorescencia maneja un amplio intervalo de concentración lineal, significativamente mayor que el de la espectroscopia de absorción. Sin embargo, los métodos de fluorescencia tienen menos aplicaciones que los métodos de absorción, dado el número relativamente limitado de sistemas químicos que presenta fluorescencia apreciable. La fluorescencia se cuantifica al excitar la muestra a la longitud de onda de absorción, también llamada longitud de onda de emisión o fluorescencia. Generalmente, la emisión de fluorescencia se mide en ángulo recto al haz incidente, para no medir la radiación incidente. La radiación que tiene un tiempo de vida más corto se denomina fluorescencia, mientras que la luminiscencia que permanece por más tiempo se llama fosforescencia.

La fluorescencia tiene lugar en sistemas gaseosos, líquidos y sólidos tanto simples como complejos. La espectroscopia de Fluorescencia es una técnica versátil y sensible para la identificación y cuantificación de numerosos compuestos de importancia en diferentes campos. Es una herramienta importante y se ha usado con alta exactitud en ciencias analíticas, del medio ambiente, biotecnología y ciencias biomédicas, incluyendo diagnóstico médico, secuenciación del ADN, análisis genético, entre otros.²

1.4.1. Características de la emisión de fluorescencia

La fluorescencia habitualmente exhibe varias características generales, aunque se conocen excepciones:^{2,3}

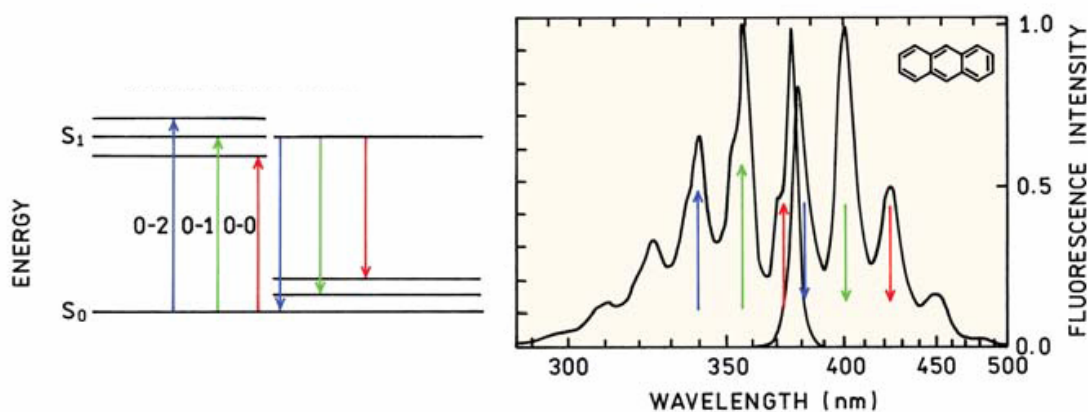
Desplazamiento Stokes: El examen del diagrama de Jablonski (figura 1) revela que la energía de la emisión generalmente es menor que la de absorción. De aquí que la banda de fluorescencia se observe a menores energías. La pérdida de energía entre la excitación y la emisión es observada universalmente para moléculas fluorescentes en solución. Una causa común del desplazamiento Stokes, es la rápida relajación vibracional en el estado excitado que lo lleva a niveles vibracionales más bajos del estado electrónico excitado. Además, los fluoróforos generalmente decaen a niveles vibracionales elevados del estado fundamental, generando pérdidas de energía adicionales. Además de estos efectos, los fluoróforos pueden exhibir desplazamientos Stokes debido a efectos del solvente, reacciones en el estado excitado, formación de complejos y por transferencia de energía.

Longitud de onda: El espectro de emisión frecuentemente es independiente de la longitud de onda de excitación, a condición de que la frecuencia de excitación este en el rango de absorción de la molécula. Cuando la excitación se realiza a niveles electrónicos y vibracionales elevados el exceso de energía es rápidamente disipado, llevando al fluoróforo al nivel vibracional más bajo del estado del primer estado electrónico excitado S_1 . Debido a esta rápida relajación el espectro de emisión usualmente es independiente de la longitud de onda de excitación.

Existen excepciones: fluoróforos que existen en dos estados excitados de ionización y cada uno de ellos exhibe un espectro distinto de absorción y emisión; también, algunas moléculas son conocidas por emitir desde niveles S_2 , pero estas emisiones son raras y generalmente se observan en moléculas biológicas.

Imagen especular: Una consecuencia interesante del regreso a niveles vibracionales elevados del estado electrónico fundamental en la fluorescencia, es que el espectro de emisión generalmente es una imagen especular del espectro de absorción. Se observan estas semejanzas, por que en principio la excitación electrónica no altera significativamente la geometría, por tanto el espaciamiento de los niveles de energía vibracional del estado excitado son similares a los del estado fundamental. (Figura 2)

Figura 2: Imagen especular del espectro de absorción y niveles de energía vibracional.



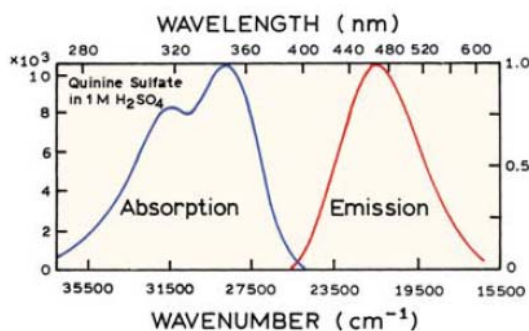
Fuente: LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy.

El principio de Franck-Condon se fundamenta en el hecho de que la masa de un núcleo es mucho mayor que la de un electrón, por tanto, una transición electrónica es mucho más rápida que la respuesta de los núcleos. Es decir, cuando se produce una transición electrónica los núcleos tienden a permanecer en su posición durante la transición. Suponiendo que inicialmente la molécula está en el estado vibracional fundamental del estado electrónico más bajo, los núcleos oscilan en torno a su posición de equilibrio. El principio de Franck-Condon dice que si en esta situación se produce una absorción de radiación que excite a la molécula a un estado electrónico superior, el sistema irá a un estado vibracional

tal que tenga alta probabilidad de encontrarse inicialmente en su posición de equilibrio; por esta razón, a estas transiciones se les suele denominar transiciones verticales. Entonces, si la absorción entre los niveles vibracionales 0 y 2 (caso de la figura 2) es la más probable, la transición recíproca es también la más probable en emisión.

Aunque la regla de la imagen especular generalmente se cumple también existen varias excepciones; por ejemplo, en algunos casos el espectro de emisión exhibe menos picos que el de absorción, debido a excitación de niveles electrónicos superiores, donde las partículas rápidamente se relajan y dan lugar a emisión desde el nivel electrónico excitado más bajo, a pesar de que la absorción ocurrió en niveles más altos (figura 3).

Figura 3. Espectros de absorción y emisión de sulfato de Quinina. Excepción de la regla de la imagen especular

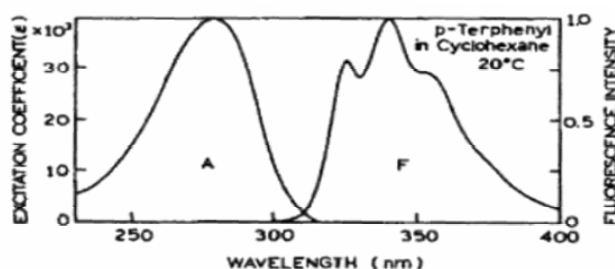


Fuente: LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy.

Otro ejemplo es el caso en que la emisión muestra estructura vibracional, mientras que el espectro de absorción carece de ella. Tal desviación de la regla de la imagen especular indica una disposición geométrica diferente del núcleo en el estado excitado comparada con el estado fundamental. Los desplazamientos nucleares pueden ocurrir antes de la emisión debido a los relativamente largos tiempos de vida del estado S₁, lo cual da la posibilidad y tiempo para el

desplazamiento (figura 4). Este caso es inusual y generalmente se observa lo contrario.

Figura 4. Espectros de absorción y emisión de p-terfenilo. Excepción de la regla de la imagen especular



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

Además de rearrreglos geométricos pueden encontrarse también otras reacciones en el estado excitado que den lugar a desviaciones en la regla de la imagen especular o simetría de espejo; ejemplo de esto, es la formación de complejos de transferencia de carga, algunos fluoróforos pueden formar complejos con ellos mismos; además, pueden ocurrir otros procesos que desplacen el espectro de emisión y que pueden cambiar su perfil.³

1.4.2. Variables que afecta la fluorescencia

Tanto la estructura molecular como el entorno químico determinan que una sustancia sea o no luminiscente. Estos factores también determinan la intensidad de emisión cuando tiene lugar la luminiscencia.²

1.4.2.1. Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico o la eficiencia cuántica de la fluorescencia es simplemente la relación entre la cantidad de moléculas que manifiestan luminiscencia y el número total de moléculas excitadas. En el caso de una molécula muy

fluorescente como la fluoresceína, la eficiencia cuántica, en determinadas condiciones, se aproxima a la unidad, por lo contrario las especies químicas que no presentan fluorescencia apreciable tienen eficacias que se aproximan a cero. (Ecuación 1)

$$\phi_{fluor} = \frac{n^{\circ} \text{ de fotones fluor}}{n^{\circ} \text{ especies excitadas}} \quad \phi_{fluor} = 0.0 \text{ a } 0.1 \quad (\text{Ecuación 1})$$

El diagrama de Jablonski y al análisis sobre los procesos de desactivación sugiere que el rendimiento cuántico de fluorescencia (FI) de un compuesto se puede calcular a partir de las constantes de velocidad relativa k_x para los procesos por los cuales queda inactivo el estado sencillo excitado más bajo. Estos procesos son fluorescencia (k_f), cruce entre sistemas (k_i), conversión externa (k_{ec}), conversión interna (k_{ic}), predisociación (k_{pd}) y disociación (k_d). Es posible expresar estas relaciones mediante la ecuación 2.

$$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_{ec} + k_{ic} + k_{pd} + k_d} \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde los términos k son las constantes de velocidad respectivas para los diversos procesos de desactivación.

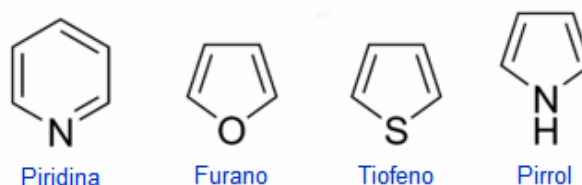
Esta ecuación facilita una interpretación cualitativa de muchos de los factores estructurales y del entorno que influyen en la intensidad de la fluorescencia. Aquellas variables que originan valores altos para la constante de velocidad de la fluorescencia k_f y valores bajos para los otros términos k_x , intensifican la fluorescencia. La magnitud de k_f , la constante de velocidad de la predisociación k_{pd} , y la constante de velocidad de la disociación k_d dependen principalmente de la estructura química, el resto de las constantes están fuertemente influenciadas, por el entorno y, en menor medida por la estructura.

1.4.2.2. Fluorescencia y estructura

Los compuestos con anillos aromáticos tienen la emisión de fluorescencia molecular más intensa y útil, con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de baja energía. Aunque también tienen fluorescencia ciertos compuestos de carbonilo alifáticos y alicíclicos, así como estructuras de doble enlace muy conjugados, son pocos en comparación con el número de sustancias fluorescentes que contienen sistemas aromáticos.

Muchos hidrocarburos aromáticos no sustituidos tienen fluorescencia en solución, con eficiencia cuántica creciente a medida que aumenta el número de anillos y su grado de condensación. Los heterocíclicos más sencillos, como la piridina, furano, tiofeno y pirrol, (Figura 5) no presentan fluorescencia molecular; pero las estructuras de anillos fusionados que contienen estos anillos frecuentemente sí la poseen.

Figura 5: Estructuras que no presentan fluorescencia



Por otro lado las estructuras de anillo condensado por lo regular sí son fluorescentes. En los heterocíclicos con nitrógeno, se supone que la transición electrónica de más baja energía requiere un sistema $n \rightarrow \pi$ que rápidamente se transforma en un estado triplete e impide la fluorescencia. La condensación de anillos bencénicos para dar núcleos heterocíclicos, da como resultado un aumento en la absorptividad molar de la banda de absorción. En estas estructuras el tiempo de vida del estado excitado es más corto, y la fluorescencia se observa en compuestos como quinolina, isoquinolina e indol (Figura 6)

Figura 6: Estructuras que presentan fluorescencia

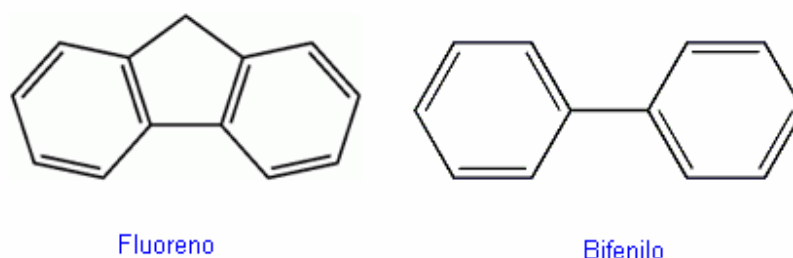


La sustitución del anillo bencénico provoca desplazamiento en la longitud de onda de los máximos de absorción y cambios correspondientes en la emisión de fluorescencia. Además, la sustitución afecta con frecuencia la eficiencia cuántica. Los grupos donadores de electrones aumentan la fluorescencia ($-\text{NH}_2$ y $-\text{OH}$), contrario a los grupos atrayentes de electrones ($-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}$ y X), los cuales disminuyen o eliminan la fluorescencia.⁴

1.4.2.3. Efecto de la rigidez estructural

Desde el punto de vista empírico se tiene que la fluorescencia se ve favorecida sobre todo en moléculas que poseen estructuras rígidas. Por ejemplo, las eficiencias cuánticas para el fluoreno y el bifenilo son de casi 1.0 y 0.2, respectivamente, en condiciones de medición similares. La diferencia en el comportamiento se debe en gran medida a un aumento en la rigidez gracias al puente que forma el grupo metileno en el fluoreno. (Figura 7)

Figura 7. Efecto de la rigidez estructural



1.4.2.4. Efecto de la temperatura y del disolvente

La eficiencia cuántica de fluorescencia disminuye en la mayoría de las moléculas al subir la temperatura, porque al aumentar la frecuencia de las colisiones cuando la temperatura es elevada aumenta la probabilidad de desactivación por conversión externa. Una disminución en la viscosidad del solvente aumenta también la probabilidad de conversión externa y ocasiona el mismo resultado.

La fluorescencia de una molécula disminuye en presencia de disolventes que contienen átomos pesados o de solutos con dichos átomos en su estructura; algunos ejemplos son el tetrabromuro de carbono y el yoduro de etilo. El efecto es similar al que se observa cuando se introducen por sustitución átomos pesados en compuestos fluorescentes; las interacciones espín-orbital dan como resultado un aumento en la velocidad de formación de triplete y en la correspondiente disminución de la fluorescencia.⁵

1.4.2.5. Efecto del oxígeno disuelto

La presencia de oxígeno disuelto suele reducir la intensidad de fluorescencia de una disolución. Este efecto puede ser el resultado de una oxidación de las especies fluorescentes inducida fotoquímicamente, aunque con más frecuencia la amortiguación tiene lugar como consecuencia de las propiedades paramagnéticas del oxígeno molecular, que favorecen el cruce entre sistemas y la conversión de las moléculas excitadas al estado triplete.²

1.4.2.6. Efecto de la concentración en la intensidad de fluorescencia

La potencia de la emisión fluorescente F es proporcional a la potencia radiante del haz de excitación absorbido por el sistema. Es decir,

$$F = \phi_1 K'' (P_0 - P) = K' (P_0 - P) \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde P_0 es la potencia radiante de haz que incide sobre la solución, P es su potencia después de atravesar una longitud b del medio, Φ es la eficacia cuántica

del proceso de fluorescencia y K'' es una constante que dependen de las características geométricas y otros factores. La eficacia cuántica de la fluorescencia es una constante de un sistema dado, y de este modo el producto $\Phi K''$ se agrupa en una nueva constante K' en el segundo miembro de la ecuación 3. Con el objeto de relacionar F con la concentración c de la especie fluorescente, se escribe la ley de Beer en la forma

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-\epsilon bc} \quad (\text{Ecuación 4})$$

donde ϵ es la absorptividad molar de las moléculas fluorescente y ϵbc es la absorbancia A . Mediante despejes matemáticos, se llega a la ecuación

$$F = K' P_0 \left[2.303 \epsilon bc - \frac{(2.303 \epsilon bc)^2}{2!} + \frac{(2.303 \epsilon bc)^3}{3!} \right] \quad (\text{Ecuación 5})$$

Siempre que $2.303 \epsilon bc < 0,05$ podemos escribir que,

$$F = 2,3 K' \epsilon bc P_0 \quad (\text{Ecuación 6})$$

o cuando P_0 es constante,

$$F = Kc \quad (\text{Ecuación 7})$$

Así, la representación gráfica de la potencia fluorescente de una disolución frente a la concentración de las especies emisoras debería ser lineal a bajas concentraciones, y cuando c es tan elevada que la absorbancia es mayor que aproximadamente 0,05, los términos de mayor orden de la ecuación 5 adquiere importancia y la linealidad se pierde; entonces F toma un valor inferior al obtenido en la extrapolación de la línea recta de la representación gráfica.

Otros dos factores, responsables también de las desviaciones negativas de la linealidad a elevadas concentraciones, son la autoamortiguación y la autoabsorción. El primero es el resultado de colisiones entre moléculas excitadas. La transferencia de energía por vía no radiante sucede, quizás, de una manera

análoga, a como ocurre la transferencia de energía a las moléculas del disolvente en una conversión externa. Se puede esperar que la autoamortiguación aumente con la concentración debido a la mayor probabilidad de que tengan lugar colisiones.

La autoabsorción tiene lugar cuando la longitud de onda de emisión se solapa con un pico de absorción; la fluorescencia, entonces, disminuye porque la radiación emitida atraviesa la disolución y es reabsorbida por otras moléculas fluorescentes.²

1.5. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA INDUCIA POR LÁSER (LIF)

Se entiende por fluorescencia inducida por láser, LIF (Láser Induced Fluorescence), la emisión espontánea de átomos y moléculas que han sido excitados por radiación láser.

Como fuentes de excitación en fluorescencia molecular, han sido empleados láseres de colorantes pulsados y láseres continuos. La selección de una de estas dos clases está influenciada por el objetivo de la investigación. Además, si el instrumento va a ser usado en la obtención del espectro de excitación, se debe considerar un sistema pulsado o continuo sintonizable, debido al ancho rango espectral que puede cubrir este tipo de láseres.

Con láseres de tipo pulsado, se han realizado muchos estudios en los cuales se han utilizado láseres de nitrógeno, láseres de colorantes bombeados con láseres de nitrógeno y con doblador de frecuencias y láseres de Nd-YAG. Con láseres continuos, se han realizado estudios utilizando láseres de He-Cd (352 y 442 nm), de colorantes sintonizables y de ion argón, con líneas principales en 457 y 515 nm.

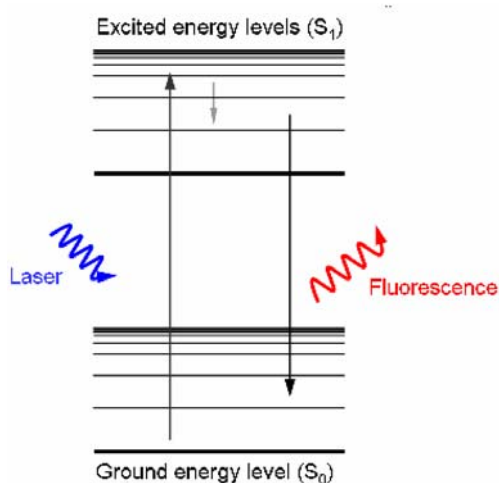
La utilización del láser como fuente de excitación, hace que esta técnica sea más eficiente y efectiva, presentando algunas ventajas:

- Monocromaticidad de la radiación generada, lo que hace posible tener una gran selectividad en los niveles electrónicos a excitar de la molécula fluorescente.
- La fuente láser proporciona valores de irradiancia superiores a otras fuentes luminosas.
- El láser es altamente direccional, lo cual permite dirigir la radiación en un solo sentido.

De esta manera la utilización de láser en la espectroscopia de fluorescencia ha creado posibilidades de un mejor análisis a los problemas básicos de la espectroscopia que son una adecuada resolución espacial y temporal, así como sensibilidad y selectividad.^{6,7}

En la figura 8 se explica de forma esquemática el fenómeno de fluorescencia inducida por láser utilizando el diagrama de niveles de energía, donde un electrón en el nivel de energía más bajo (fundamental) absorbe un fotón de láser y es transferido a un nivel de energía superior (excitado). Si este electrón emite un fotón durante el proceso de desexcitación, a continuación este fotón es visto como una señal de fluorescencia.

Figura 8. Proceso de la fluorescencia inducida por láser.



1.6. EL PETRÓLEO

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos, en cuyas estructuras están enlazados átomos como nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales. En cuanto a su estado físico, es un líquido de viscosidad variada según su composición en el que coexisten partes sólidas, líquidas y gaseosas; se originó por la descomposición y transformación de restos animales y vegetales a grandes profundidades durante varios siglos.

La presencia en diversas cantidades de cada uno de los elementos químicos (orgánicos e inorgánicos) que componen el petróleo determina sus características particulares como el color, densidad, viscosidad, entre otras, las que permiten clasificarlo:

Por su composición química: Este tipo de clasificación depende estrictamente de la presencia de ciertos componentes químicos en el petróleo, así como de la unión de éstos en elementos más complejos. Así tenemos que se puede clasificar en:

- **Parafínicos:** cuyo componente principal es el compuesto químico llamado parafina. Son fluidos y de color claro. Proporcionan una mayor cantidad de nafta y lubricantes que los otros tipos de petróleo en el proceso de refinación.
- **Nafténicos:** siendo sus componentes principales los naftenos y los hidrocarburos aromáticos. Son petróleos muy viscosos y de coloración oscura. Generan una gran cantidad de residuos tras el proceso de refinación.
- **Mixtos:** es decir, con presencia de ambos tipos de compuestos.

Por su densidad: La referencia que sustenta esta clasificación es la gravedad API (del Instituto de Petróleo Americano), que es una medida de densidad y se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua, es decir, se busca determinar si el petróleo es más liviano o pesado que ésta última. La clasificación propuesta por el Instituto de Petróleo Americano indica que a una mayor gravedad API el petróleo será más liviano. (Tabla 1)

Tabla 1: Clasificación del petróleo según la densidad.⁸

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Gravedad API
Extrapesado	> 1.0	10
Pesado	1.0 - 0.92	10.0
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Por la presencia de azufre: El azufre es uno de los componentes que están presentes en los hidrocarburos. Pero su presencia en los hidrocarburos implica la necesidad de mayores procesos de refinamiento, y por ende un mayor costo final,

razón por la cual la presencia de azufre es también un determinante del valor comercial del petróleo.

- **Petróleo Dulce.** (Sweet Crude Oil), es aquel que contiene menos de 0.5% de contenido sulfuroso, es decir, con presencia de azufre. Es un petróleo de alta calidad y es ampliamente usado para ser procesado como gasolina.
- **Petróleo Agrio** (Sour Crude Oil), es aquel que contiene al menos 1% de contenido sulfuroso en su composición. Debido a la mayor presencia de azufre su costo de refinamiento es mayor, razón por la cual es usado mayormente en productos destilados como el diesel, dado su menor costo de tratamiento.⁸

La mayor parte de los recursos de petróleo del mundo corresponde a hidrocarburos viscosos y pesados, que son difíciles y caros de producir y refinar. Por lo general, mientras más pesado o denso es el petróleo crudo, menor es su valor económico. Las fracciones de crudo más livianas y menos densas, derivadas del proceso de destilación simple, son las más valiosas. Los crudos pesados tienden a poseer mayores concentraciones de metales y otros elementos, lo que exige más esfuerzos para la extracción de productos utilizables y la disposición final de los residuos. Con la gran demanda y los altos precios del petróleo, y estando en declinación la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, la atención de la industria en muchos lugares del mundo se está desplazando hacia la explotación de petróleo pesado.^{8,9}

1.6.1. Fondos de Vacío

Los fondos de vacío o residuos de vacío describen el material restante en la parte inferior de la columna de destilación de vacío y tienen un punto de ebullición por encima de aproximadamente 540°C. Estos fondos o residuos pueden ser diferentes a otros dependiendo de las condiciones de destilación. Existen otros residuos como el residuo atmosférico el cual describe al material restante en la

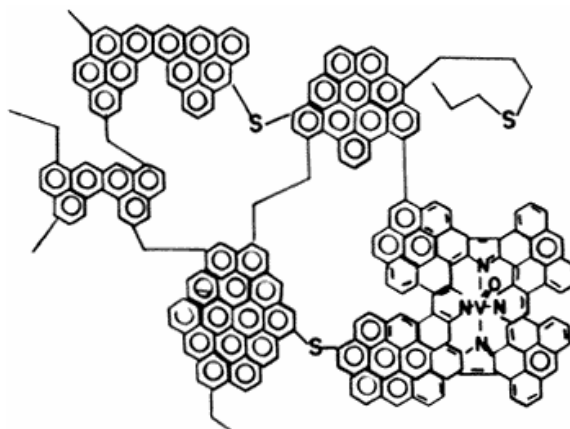
parte inferior de la columna de destilación atmosférica el cual tiene límite superior de ebullición de aproximadamente 345°C.¹⁰

Estos residuos han sido considerados por mucho tiempo como subproductos de poco valor agregado, y comúnmente son utilizados para alimentar a unidades de craqueo térmico, donde se vuelve a producir más productos ligeros y el fondo se dedica a producir fuel oil, o para alimentar a la unidad de producción de coque, además dependiendo de la naturaleza del residuo de vacío a menudo pueden ser utilizados sin ningún tratamiento adicional, como asfaltos, como aglutinante de los pavimentos en las carreteras o como material para techos, revestimientos de tuberías, y aplicaciones similares

La composición química de los fondos de vacío es variada y muy compleja. En esencia es una mezcla de compuestos que varían en un amplio rango de peso molecular desde hidrocarburos parafínicos y nafténicos hasta hidrocarburos aromáticos. También contienen en menor cantidad de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno conformando grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, tiofenos, anillos pirrólicos y bases nitrogenadas. Además incluyen metales como níquel, vanadio, hierro, magnesio y calcio, presentes en forma de óxidos, sales o también ocupando el centro de estructuras organometálicas tipo porfirina.^{11, 12.}

En la figura 9 se muestra la estructura de una molécula analizada en el petróleo pesado, mostrando la complejidad que presentan por consiguiente los fondos de vacío.

Figura 9. Estructura de una molécula analizada en petróleo pesado



1.7. QUIMIOMETRÍA

La quimiometría se desarrolló, como una herramienta de análisis, clasificación y calibración multivariable, que se creó por la imposibilidad de describir y modelar sistemas químicos mediante métodos de origen matemático y estadístico. Sus primeras aplicaciones se dieron por investigadores en el área de química analítica a finales de la década de 1960. Esta disciplina se ha convertido en una parte muy importante de la química analítica y su uso ha ido en aumento aplicándose a todo tipo de datos espectroscópicos, cromatográficos, polarográficos, etc.

1.7.1. Calibración multivariable

La calibración multivariable se puede definir como la actividad de encontrar relaciones entre una o más variables de respuesta “y” y una matriz de variables predictoras “x”, de manera que se cumpla la ecuación 8.

$$y=g(x) \quad (\text{Ecuación 8})$$

La matriz “x” contiene información de la muestra determinada por un método de análisis químico y la variable “y” puede ser un parámetro cualitativo o cuantitativo que representa una propiedad de interés en el sistema. La función “y=g(x)” puede

ser difícil de determinar por el número de variables en la matriz “x” y por la incertidumbre asociada a la determinación de los parámetros “y” y “x”. La forma de la función “ $y=g(x)$ ” depende del método de regresión empleado.

1.7.1.1. Clasificación de los métodos de calibración multivariable

La clasificación multivariable se basa en los siguientes aspectos fundamentales:

- Según la relación entre las variables dependientes e independientes (relación descrita mediante un modelo lineal y no lineal)
- Según la forma de encontrar la relación entre las variables, que pueden ser métodos directos, donde los parámetros de calibración se calculan directamente a partir de la señal de los analitos, o métodos indirectos, donde los parámetros se calculan a partir de señales analíticas de las mezclas de los componentes.
- Según la variable que se defina como dependiente o independiente: si la calibración sigue el criterio directamente relacionado con la ley de Beer donde la señal analítica actúa como variable dependiente y la concentración como variable independiente se tiene un método de calibración directa. En caso contrario se tiene un método de calibración inversa.

1.7.2. Construcción de modelos de calibración multivariable

La construcción de modelos de calibración multivariable puede desarrollarse de la siguiente manera:

- Selección de muestras para la calibración: se debe contar con muestras altamente representativas que contengan la máxima variabilidad física y química esperada en las muestras para las cuales será aplicado el modelo.

- Caracterización de muestras de calibración: la caracterización se debe realizar por un método de referencia previamente establecido, el cual será altamente confiable.
- Toma de espectros. Incluye la selección de condiciones experimentales óptimas de adquisición espectral y tratamientos previos de acondicionamiento de la muestra.
- Cálculo del modelamiento matemático: se debe realizar pretratamientos a la señal espectral y aplicación de técnicas de regresión sobre los datos espectrales.
- Validación del modelo de calibración: la validación se desarrolla aplicando el modelo generado sobre un grupo de muestras y estos resultados son comparados estadísticamente con los valores de referencia. Si se emplea muestras diferentes a las empleadas en la calibración del modelo se tiene el método de validación externa. Si se emplean muestras incluidas en la calibración del modelo se tiene el procedimiento de validación cruzada.
- Implementación del modelo al análisis de muestras desconocidas: en esta etapa final el modelo se instala como herramienta de análisis de rutina y se realizan chequeos periódicos para evaluar su desempeño.^{13, 14, 15}

1.7.3. Pretratamiento de datos

Para la aplicación de los métodos quimiométricos en el análisis de los datos, se requiere del pretratamiento de datos, el cual es un paso fundamental antes de realizar cualquier otro cálculo; el pretratamiento de los datos se utiliza para minimizar contribuciones de variables físicas que incorporan información relevante en los espectros, de manera que se puedan construir modelos más simples y robustos.

Algunos de los pretratamientos más comunes y utilizados se describen a continuación:

- **Suavizado**

El suavizado espectral se aplica en aquellos casos que la relación señal/ruido es pequeña, y por medio de algoritmos matemáticos aplicados al espectro se reduce el ruido suavizando la señal. Los métodos de suavizado más habituales son los basados en filtros de Savitzky Golay y transformadas de Fourier

- **Corrección de línea base**

Es un tipo de pretratamiento que intenta corregir determinadas tendencias en la línea base que aporta el ruido a la señal. Existen varios tipos de corrección de línea base según el efecto que se desea corregir. Un tipo de corrección es el que modela la línea base como una función simple de longitud de onda y sustrae esta función a todos los datos espectrales.

- **Derivadas (primera y segunda)**

La diferenciación o cálculo de derivadas permite acentuar las diferencias existentes en los datos espectrales. Tanto la primera como la segunda derivada se utilizan a menudo para el tratamiento de los datos. La segunda derivada elimina el ruido de fondo lineal y constante. Los dos principales algoritmos de diferenciación son el de Savitzky-Golay y el de Norris. El primero, permite calcular derivadas de primer orden o mayor incluyendo un factor de suavizado que determina el número de variables adyacentes que se usarán en la estimación de la aproximación polinómica utilizada en la derivación. El algoritmo de Norris, a diferencia del anterior, solo permite el cálculo de derivadas de primer orden.

Una desventaja del uso de las derivadas es que disminuyen el valor de la relación señal-ruido, por esta razón, se recomienda realizar un suavizado de la señal antes de la diferenciación de los datos. Otra desventaja es que en ocasiones los

modelos de calibración obtenidos mediante datos espectrales tratados con primera o segunda derivada, son menos robustos frente a cambios instrumentales, como por ejemplo derivas de la longitud de onda, que ocurren a lo largo del tiempo, por lo que habría que revisar las calibraciones.

- **Normalización**

Normalización de área

Esta transformación se normaliza un espectro X_i calculando el área bajo la curva del espectro. Se intenta corregir el espectro de longitud de la trayectoria indeterminada cuando no hay forma de medirla, o aislar a un grupo de un componente constante.

La media de Normalización

Este es el caso más clásico de la normalización. Consiste en dividir cada fila de una matriz de datos por su media, neutralizando así la influencia de los factores ocultos.

Es equivalente a la sustitución de las variables originales por un perfil centrado alrededor de 1: sólo los valores relativos de las variables que se utilizan para describir la muestra, y la información correspondiente a su nivel absoluto se ha abandonado. Esto se indica en el caso concreto de todas las variables se miden en la misma unidad, y sus valores se supone que es proporcional a un factor que no puede ser directamente en cuenta en el análisis.

Máxima normalización

Esta es una alternativa a la normalización clásica que divide cada fila por su valor máximo absoluto en lugar de la media

Propiedad de un máximo de muestras normalizadas:

- Si todos los valores son positivos: el valor máximo se convierte en 1.

- Si todos los valores son negativos: el valor mínimo se convierte en -1.
- Si el signo de los cambios de valores en la curva: o bien el valor máximo se convierte en 1 o el mínimo valor se convierte en -1.

Tratamientos previos de los datos

Los procedimientos de reducción de variables no suelen ser aplicados a los datos originales, sino que estos son previamente tratados para eliminar posibles efectos que puedan afectar a la descomposición. Los dos tratamientos habituales son el centrado y el autoescalado.

Considerando una matriz X de datos donde cada fila corresponde al espectro de una muestra y cada columna corresponde a una longitud de onda (variable), el centrado y el autoescalado transforman esta matriz de la siguiente forma:

- **Centrado de columna**

Consiste en calcular el valor medio de cada variable (\bar{X}_m) del conjunto de calibración (de cada columna de la matriz), y restar este valor a cada punto ($X_{i,m}$)

$$x'_{i,m} = x_{i,m} - \bar{x}_m \quad (\text{Ecuación 9})$$

siendo $x'_{i,m}$ el dato centrado, $x_{i,m}$ el dato de la fila i y la columna m antes del centrado, \bar{x}_m media de la columna m ($\bar{x}_m = \sum x_{i,m} / I$). La propiedad fundamental de los datos centrados es que el valor medio de cada una de las variables es igual a cero.

- **Autoescalado**

El autoescalado consiste en un centrado seguido de una normalización:

$$x'_{i,m} = \frac{x_{i,m} - \bar{x}_m}{s_m} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde $x'_{i,m}$ es el dato autoescalado, $x_{i,m}$ es el dato antes del autoescalado, x_m la media de la columna m y s_m la desviación estándar de la columna m . De esta forma, la media y la varianza de las nuevas variables autoescaladas es de 0 y 1 respectivamente.

Geoméricamente es equivalente a cambiar la longitud de los ejes de coordenadas; todos los ejes tienen la misma longitud y cada variable tiene la misma influencia en el cálculo.¹³⁻¹⁶

1.7.4. Análisis por componentes principales (PCA)

El análisis de componentes principales (PCA) es una técnica para reducir la cantidad de datos cuando está presente la correlación. Resulta obvio afirmar que no es una técnica útil cuando las variables no están correlacionadas.

La idea que se encuentra detrás del PCA es encontrar componentes principales PC_1, PC_2, \dots, PC_n que sean combinaciones lineales de las variables originales X_1, X_2, \dots, X_n , que describen cada muestra, es decir

$$PC_1 = a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n \quad (\text{Ecuación 11})$$

$$PC_2 = a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n \quad (\text{Ecuación 12})$$

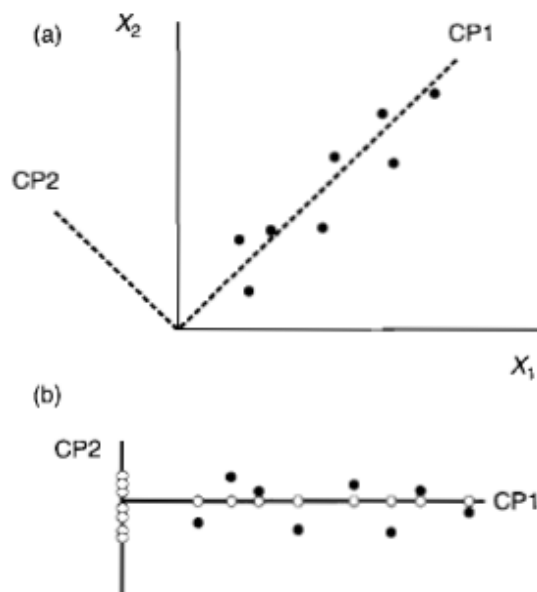
Etc.

PC_1, PC_2, \dots, PC_n serían combinaciones lineales de X_1, X_2, \dots, X_n , de las intensidades de fluorescencia a las longitudes de onda proporcionadas. Los coeficientes a_{11}, a_{12}, \dots , se eligen de manera que las nuevas variables, a diferencia de las variables originales, no se encuentren correlacionadas unas con otras. La generación de un nuevo conjunto de variables de esta forma puede parecer un ejercicio con poco sentido puesto que se obtiene n nuevas variables en lugar de las n originales, y en consecuencia no hay ninguna reducción en el

conjunto de datos. Sin embargo, las componentes principales también se eligen de manera que la primera componente principal (PC1), el cual recoge la mayor parte de la variación que hay en un conjunto de datos, el segundo componente principal (PC2) recoge la siguiente mayor parte de la variación y así sucesivamente. Por consiguiente, cuando haya correlación significativa el número de componentes principales (PCs) útiles será mucho menor el número de variables originales.

La figura 10 aclara el método cuando solo hay dos variables y, por tanto, solo dos componentes principales. En la figura 11a las componentes principales se muestran por mediante líneas de trazos suspensivos. Las componentes principales forman ángulos rectos unas con otras, propiedad conocida como ortogonalidad. La figura 11b muestra los puntos referidos a estos dos nuevos ejes y también la proyección de los puntos sobre PC1 y PC2.

Figura 10. a) Diagrama que ilustra las dos componentes principales, PC1 y PC2, para las variables X1 y X2. b) Puntos referidos a los ejes del componente principal • indica puntos de datos, ○ su proyección sobre los ejes.



La figura 11 muestra que el PCA es equivalente a una rotación de los ejes originales, de tal manera que PC1 se encuentre en dirección de la máxima variación, pero manteniendo el ángulo entre los ejes. Con más de dos variables no resulta posible ilustrar el método gráficamente pero de nuevo se puede pensar en el PCA como una rotación de los ejes de tal manera que PC1 se encuentre en la dirección de máxima variación, PC2 se encuentre en la dirección de la siguiente mayor variación y así sucesivamente. A menudo resulta que entre PC1 y PC2 recogen la mayor parte de la variación en el conjunto de datos. Como resultado los datos se pueden representar en solo dos dimensiones en lugar de las n originales.
13, 14.

1.7.5. Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS- regresión)

La regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R), es uno de los métodos utilizados para la reducción de variables, basándose en que la información contenida en las variables de la señal puede estar contenida en un número menor de variables sin que haya pérdida de información relevante. El proceso de calibración se realiza, no sobre los datos originales, sino sobre estas nuevas variables, simplificando el modelo y la interpretación de los resultados.

PLS generaliza y combina características del Análisis de Componentes Principales y Análisis de Regresión Múltiple. Es utilizado para estudiar la estructura de covarianza entre los espacios correspondientes a dos matrices X y Y , para predecir un conjunto de variables dependientes a partir de un conjunto grande de variables independientes. Cada dirección en estos espacios es representada por una componente principal o variable latente, ya que la suposición básica de todos los modelos PLS, es que el sistema o proceso estudiado depende de un número pequeño de variables latentes (V.L). Así, al finalizar los cálculos de PLS, se obtendrán loadings y scores (puntuaciones) para cada uno de los espacios X y Y .

En PLS, a diferencia de PCR, las variables latentes son determinadas considerando conjuntamente X y Y. Para la regresión PLS, cada componente se obtiene maximizando el cuadrado de la covarianza entre Y y las posibles combinaciones lineales de X. De este modo se obtienen las variables latentes que contienen la información de la correlación entre las matrices X y Y, presentando una relación más directa con la respuesta, de manera que los primeros componentes principales concentran mayor información predictiva.

Sobre este algoritmo hay dos versiones, el primero es el llamado modelo PLS1, donde se considera una variable dependiente, representada por un vector Y y PLS2 que es una generalización de la regresión PLS univariado. Esta última se diferencia de PLS2 porque aquí se tiene una matriz de variables respuesta $Y(n \times q)$, o sea, se consideran varias variables dependientes, además de la matriz de predictoras $X(n \times p)$, con $q < p$.^{15, 16, 17, 18.}

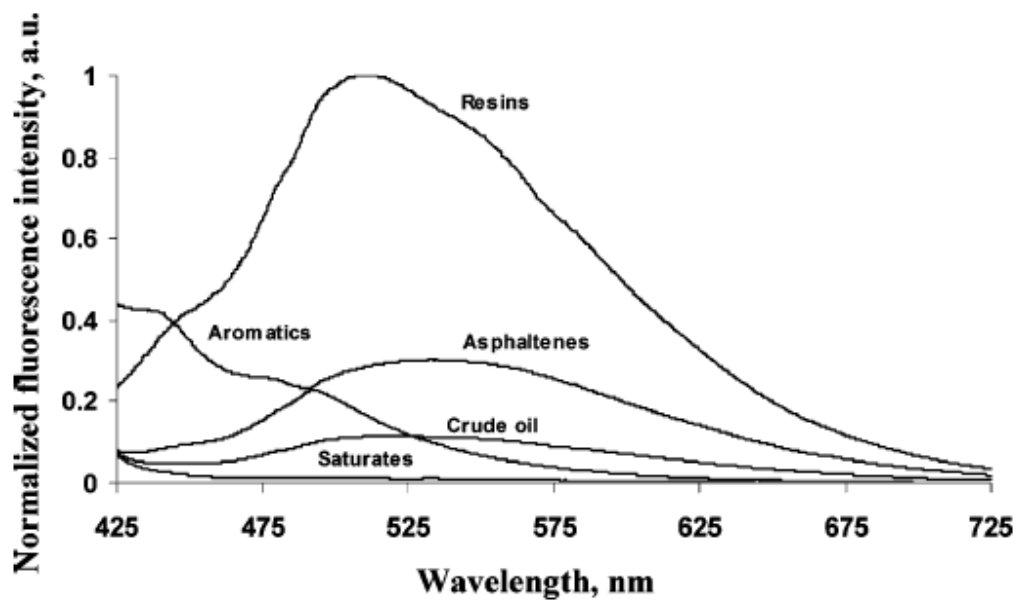
1.8. APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LASER EN EL PETRÓLEO

La espectroscopia LIF se ha convertido en un componente esencial para el análisis de las fracciones de petróleo, lo cual ha desarrollado un gran interés en las investigaciones de la industria para caracterizar los crudos de fracciones pesados por medio de esta técnica.

La aplicación de técnicas multivariadas, a la espectroscopia de fluorescencia facilitó la interpretación de las señales espectrales, prediciendo y determinando parámetros y propiedades fisicoquímicas de gran interés en las fracciones el petróleo. Análisis realizados en asfáltenos^{19, 20, 21, 22}, resinas²¹, gasolinas²³, queroseno²⁴, diesel²⁵, petróleo crudo^{26, 27, 28, 29} y biocrudos²⁸, muestran el potencial que ha desarrollado la espectroscopia de fluorescencia para esta clase de analitos.

Otra de las aplicaciones de la fluorescencia se ha enfocado en la determinación de la composición SARA (composición de saturados, aromáticos, asfáltenos y resinas) en crudos¹⁹. STRAUSZ, O. P.; SAFARIK, I.; LOWN, E. M. y IZQUIERDO establecieron que los asfáltenos y las resinas presentan una señal fuerte entre 359 y 650 nm, los asfáltenos presentan una banda ancha en el mismo rango pero menor que la de las resinas. A su vez los compuestos aromáticos presentan una señal de fluorescencia muy estrecha. (Figura 11).

Figura 11. Espectro de fluorescencia de la fracción SARA



2. PARTE EXPERIMENTAL

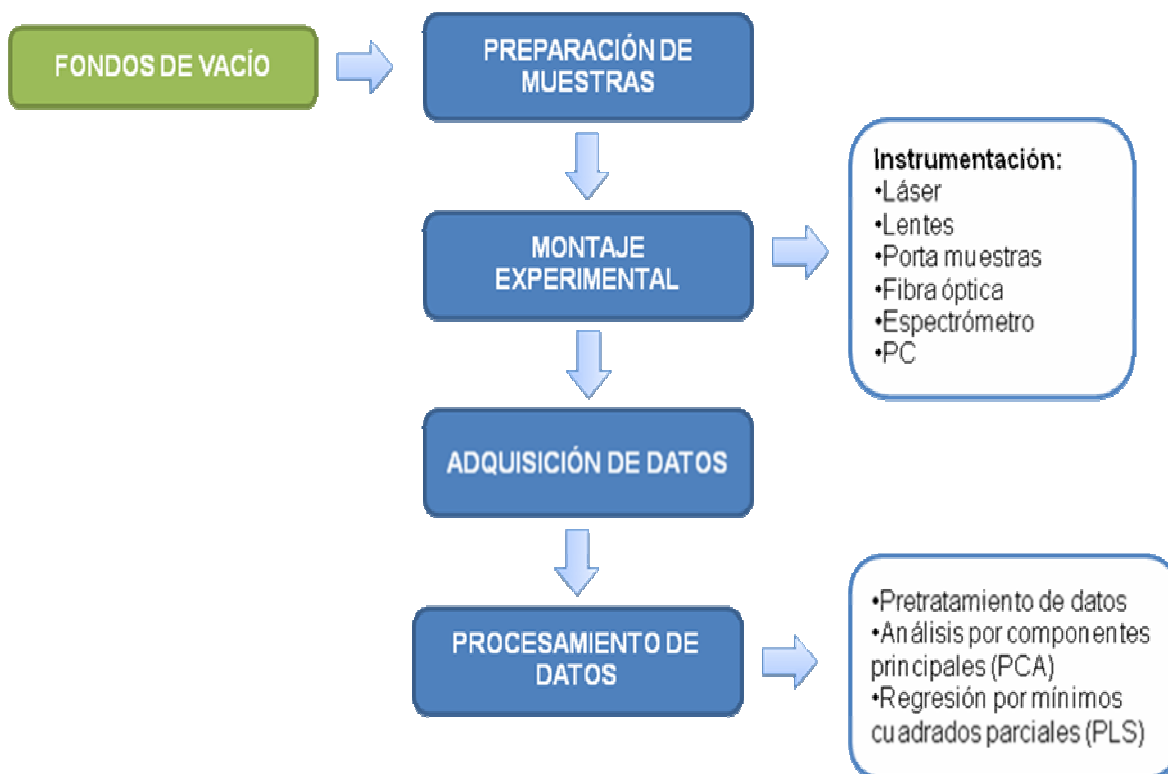
El Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular, LEAM de la Universidad Industrial de Santander, ha venido desarrollando en los últimos años investigaciones originadas por el convenio ICP-UIS, generando aportes científicos y tecnológicos en la caracterización del petróleo colombiano.

Actualmente, el laboratorio desarrolla investigaciones de crudo livianos y fracciones de asfaltenos por medio de la técnica de LIF, asfaltenos por FTIR-ATR y fondos de vacío por técnica de espectroscopia de fotoacústica (PAS) entre otras.

2.1. ESQUEMA EXPERIMENTAL

En la figura 12 se muestra un esquema metodológico de los pasos que se realizaron para el desarrollo del proyecto.

Figura 12. Esquema metodológico



2.2. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Se utilizaron veintisiete muestras de fondos de vacío de diferentes crudos colombianos suministradas por el Instituto Colombiano de Petróleo, junto con la caracterización del análisis SARA (% en peso de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos) (Tabla 2), el cual fue realizado por medio de la norma ASTM (American Society Test and Materials) ASTM D-2007 y D-4124.

Tabla 2. Análisis próximo de los fondos de vacío analizados

Nº	SAT (%w)	ARM (%w)	RES (%w)	ASF (%w)
*FV 1	11,1	47,7	30,7	10,5
FV 2	16,4	42,1	32,8	8,7
FV 3	14,6	48,8	27,5	9,1
FV 4	13,1	38	29,8	19,1
FV 5	19,1	40,3	29,9	10,7
FV 6	11,8	41,7	29,8	16,7
FV 7	19,3	47,5	28,4	4,8
FV 8	12,4	45,3	31,8	10,5
FV 9	9,9	59,6	22,1	8,4
FV 10	4,5	56,3	26,2	13
FV 12	6	42	32,8	19,2
FV 13	10,4	59,2	16,8	13,6
FV 14	7,3	40,7	26,9	25,1
FV 15	5,4	54,5	28,8	11,3
FV 16	17,8	49,9	23,4	8,9
FV 17	14,4	43,6	24,8	17,2
FV 18	16,9	48,7	27	7,4
FV 19	19,9	49,7	21	9,4
FV 20	35,8	44,7	18,2	1,3
FV 21	15	45,1	26,4	13,5

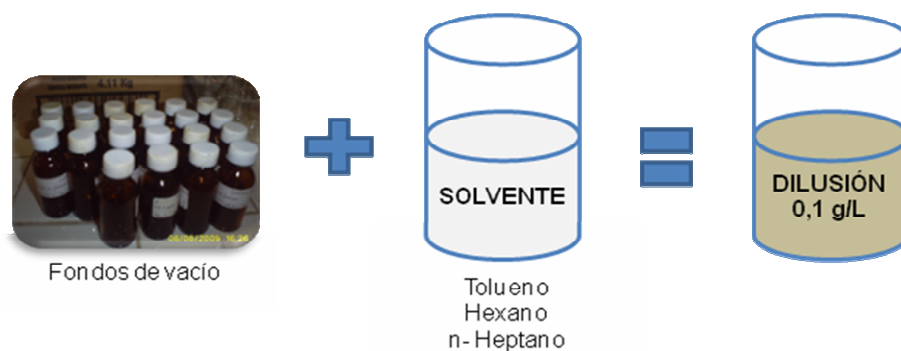
Nº	SAT (%w)	ARM (%w)	RES (%w)	ASF (%w)
FV 22	4,2	34,1	32,9	28,8
FV 23	29,8	45,7	20,3	4,2
FV 24	19,2	44,9	25,2	10,7
FV 25	16	45,4	25,4	13,2
FV 26	15,2	42,3	36,6	5,9
FV 27	11	44,4	31,1	13,5
FV 28	17,6	44,3	28,9	9,2

*FV: Fondo de vacío

Las veintisiete muestras fueron diluidas en hexano, n-heptano y tolueno, hasta obtener una concentración de 0,1 g/L, y de esta manera determinar el solvente más adecuado para la toma de espectros de fluorescencia.

En la figura 13, se muestra de forma esquemática la preparación de las muestras.

Figura 13. Esquema de preparación de muestra.

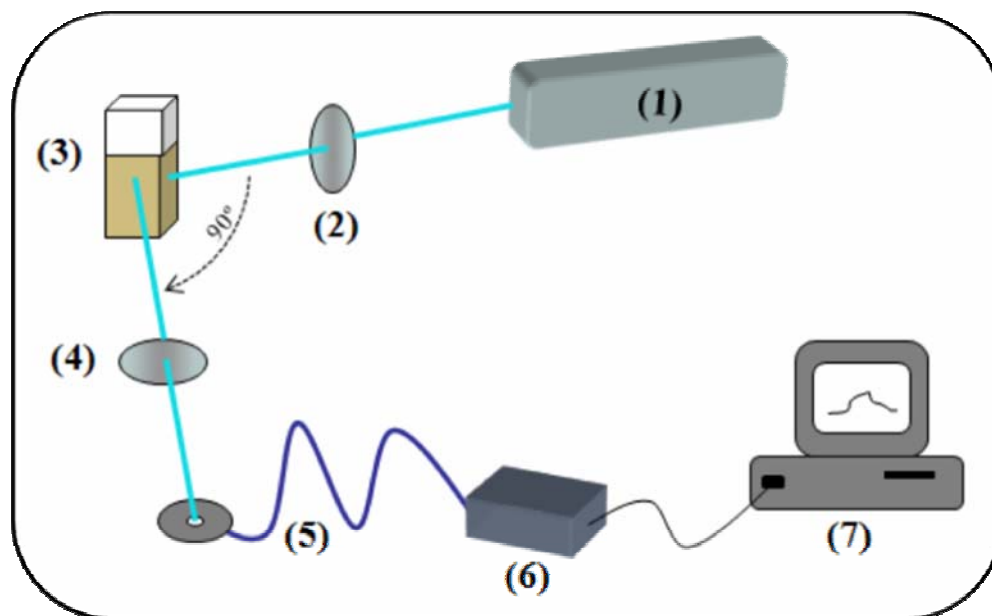


2.3. MONTAJE EXPERIMENTAL

En el laboratorio de espectroscopia atómica y molecular (LEAM) se adquirieron los materiales para el diseño y montaje del sistema de fluorescencia inducida por láser.

El montaje experimental se realizó como se muestra en la figura 14. Como fuente de excitación se utilizó un láser pulsado de Nitrógeno (1), con una frecuencia de 4.5 Hz. La radiación proveniente del láser se enfocó hacia la muestra (3) localizada a una distancia focal de 15 cm, a través de un lente cilíndrico (2). La radiación de excitación de la muestra se recolectó por medio de un segundo lente cilíndrico (4) puesto a 90° con una distancia focal de 10 cm, que enfocaba la radiación de excitación sobre la fibra óptica (5). Esta fibra se encargó de conducir la radiación al espectrómetro (6), y esta fue llevada a un PC (7) para su análisis

Figura 14. Esquema experimental de LIF.



(1) Láser pulsado de Nitrógeno PL 2300

(2) y (4) Lente cilíndrico

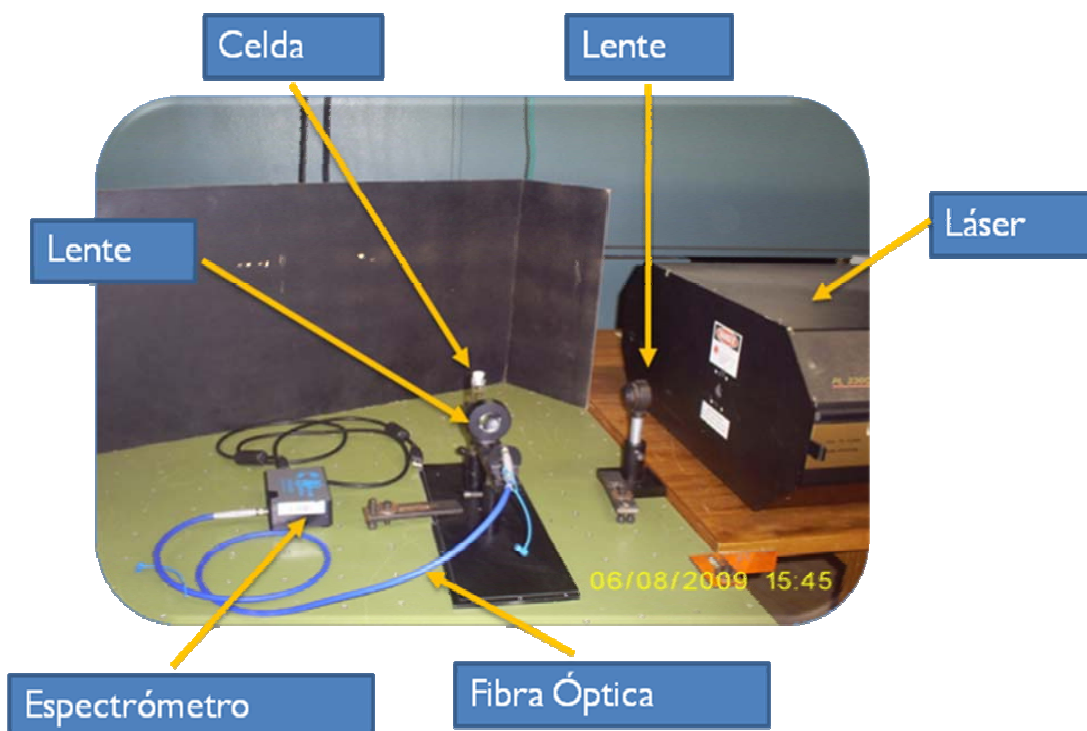
- (3) Porta muestra
- (5) Fibra óptica
- (6) Espectrómetro
- (7) Dispositivo de recolección (PC)

En este trabajo se partió de esta configuración básica, proponiendo y explorando diferentes disposiciones con el fin de escoger el montaje experimental con las condiciones de trabajo óptimas para el mejoramiento de la señal y la obtención de los espectros.

2.3.1. Instrumentación

El sistema LIF que fue acoplado consta de las siguientes partes mostradas en la figura 15.

Figura 15 Partes del equipo utilizado en el sistema LIF



2.3.1.1. Láser de Nitrógeno

Se utilizó un láser pulsado de nitrógeno (Modelo PL2300/PL202 PTI), (*PTI Laser INC*) (Figura 16) como fuente de excitación, con una longitud de onda de 337.1 nm (337 nm), 1.4 mJ por pulso, potencia 2.3 MW, ancho temporal de 600ps, ancho de banda 0.1 nm y frecuencia de 20 Hz.

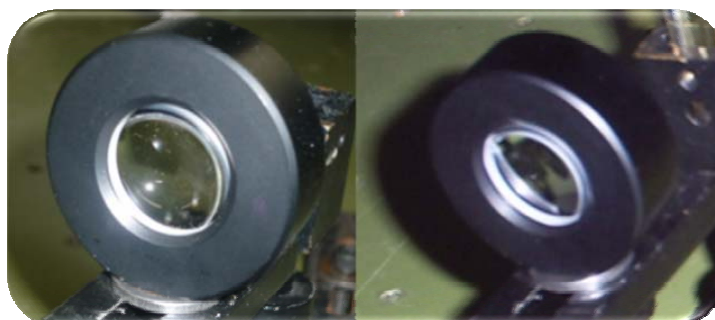
Figura 16. Consola del Láser de nitrógeno PL 2300



2.3.1.2. Lente cilíndrico

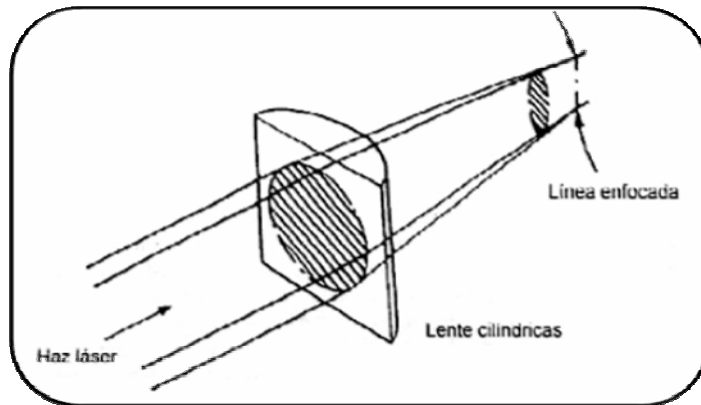
Se utilizó un lente cilíndrico (Figura 17) para enfocar la radiación hacia el sitio específico, el cual presenta una de las caras cilíndricas, en donde al penetrar un haz de luz a su través en el punto de enfoque aparecerá una línea.

Figura 17. Lente cilíndrico



En la figura 18 se muestra un breve esquema óptico del funcionamiento de un lente cilíndrico, cuando es penetrado por un haz de láser.

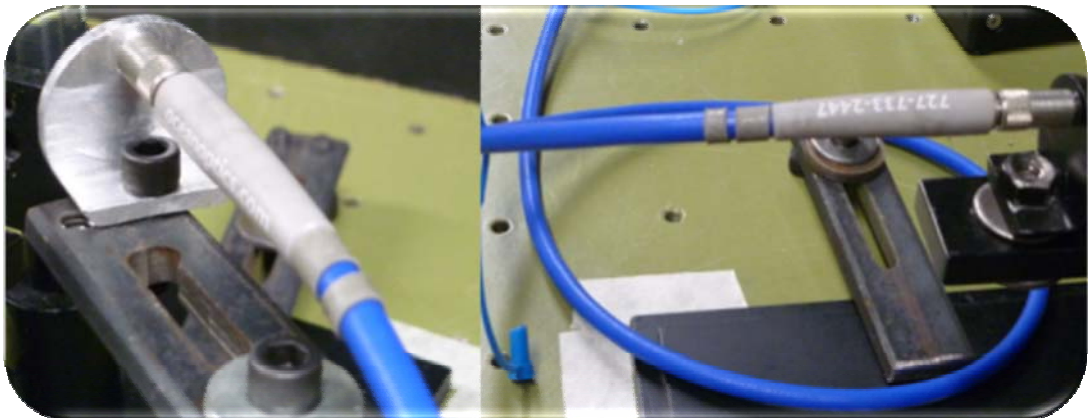
Figura 18. Esquema óptico de lente cilíndrica



2.3.1.3. Fibra óptica

Se utilizó una fibra óptica (figura 19) de un núcleo de sílice pura, con un diámetro de 50 μm , con un rango de UV-VIS (200-1100 nm), como medio de transmisión, por donde se envían pulsos de luz, lo cual representan los datos a transmitir.

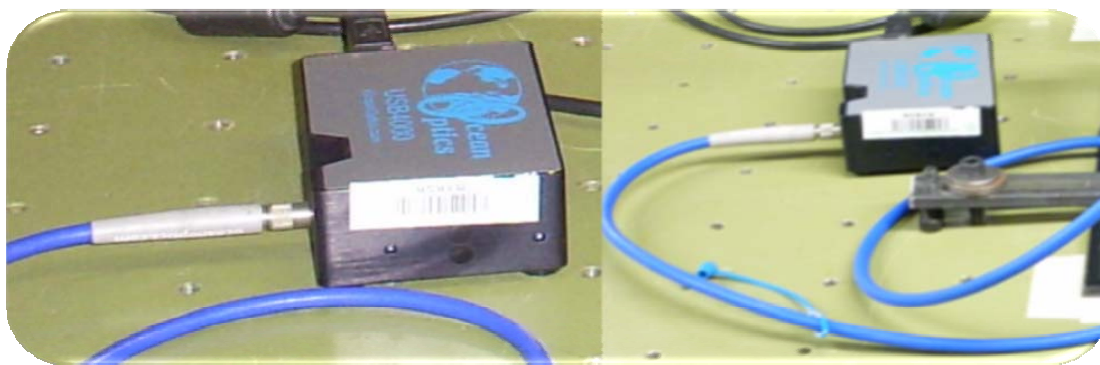
Figura 19. Fibra óptica



2.3.1.4. Espectrómetro (USB4000 Ocean Optics)

Se utilizó un espectrómetro USB 4000 de Ocean Optics (Figura 20), con una matriz CCD lineal Toshiba de 3648 receptores, para una mayor relación señal-ruido; con una ancho espectral de 350-1000 nm y un tiempo de integración de 10 μ s; el cual es capaz de medir las propiedades de la luz en la región determinada del espectro electromagnético, midiendo generalmente la intensidad de la luz y la longitud de onda de la luz

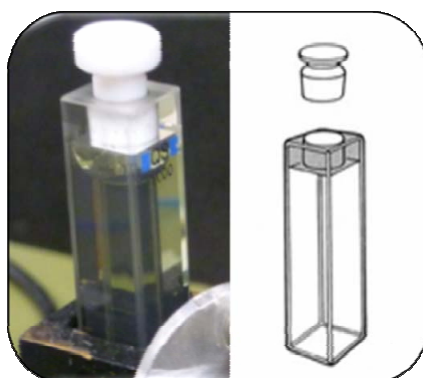
Figura 20. Espectrómetro (USB4000 Ocean Optics)



2.3.1.5. Porta Muestra

Como porta muestra se utilizó una celda de cuarzo (Figura 21) con un paso de luz de 1cm.

Figura 21. Celda de 1 cm



2.4. ADQUISICIÓN DE DATOS

La adquisición de datos consistió en la tomar las señales físicas de las muestras y convertirlas en tensiones eléctricas las cuales se puedan procesar por medio de ordenador (pc). Para la adquisición de datos se utilizó el software Spectrasuite Ocean Optics.

Después de obtener la señal por medio del software se procedió a tomar los espectros de cada fondo de vacío diluidos en tolueno (ya que el solvente n-heptano y hexano precipito los asfaltenos). De esta manera se verificó que el montaje realizado era el adecuado, además los espectros obtenidos se comprobaron con los encontrados en la literatura²¹. La figura 22 muestra el espectro de un fondo de vacío, y la figura 23 muestra los espectros encontrados en análisis de crudos Venezolanos, lo cual comprueba que el perfil del espectro encontrado experimentalmente, sigue el mismo patrón del perfil mostrado en la literatura. Además se observó que el rango de emisión del espectro del fondo de vacío varió de 350-700 nm al igual que los encontrados en los espectros de los asfaltenos.

Figura 22. Espectro del fondo de vacío

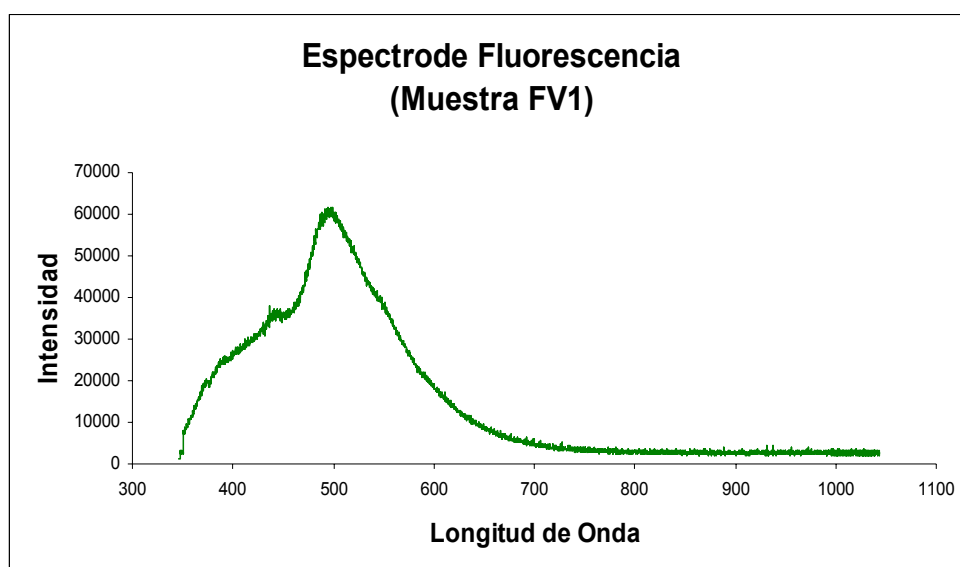
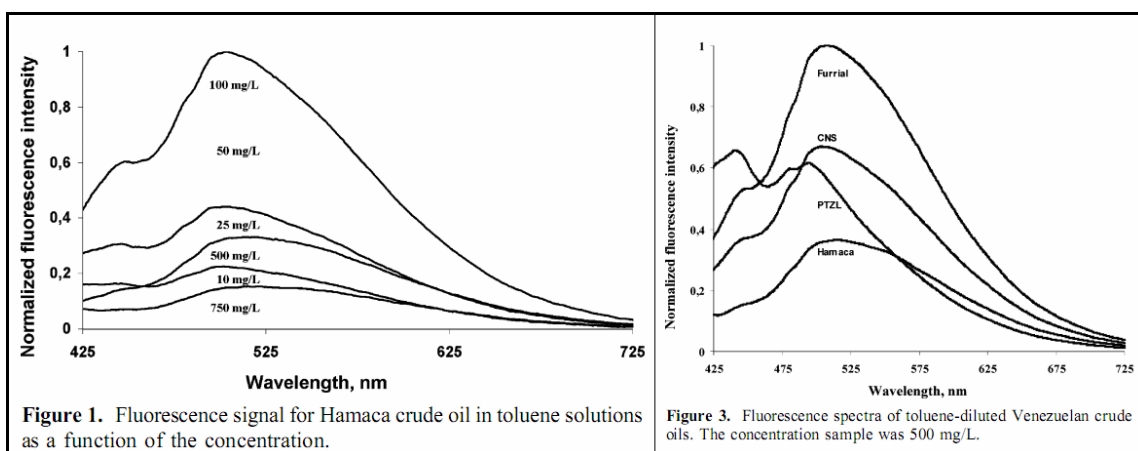
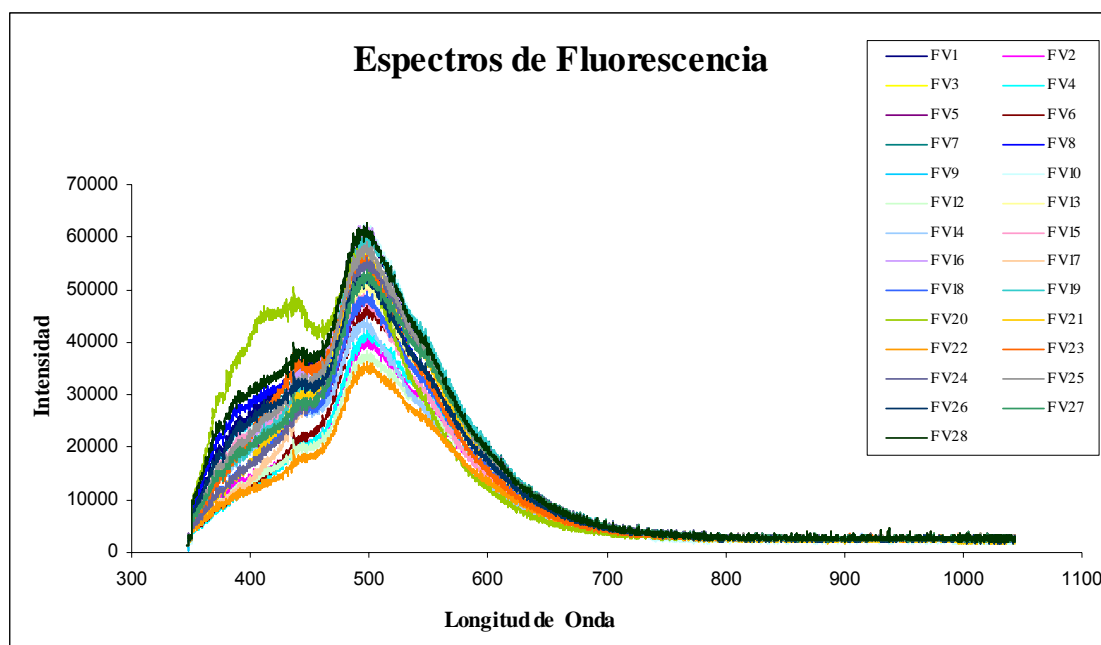


Figura 23. Espectros encontrados en la literatura



Al comprobar que el perfil del espectro de fluorescencia inducida por láser correspondía a los encontrados en las muestras de petróleo se procedió a obtener los espectros de las veintisiete muestras de fondos de vacío, los cuales se muestran en la figura 24.

Figura 24. Espectro de todas las muestras de fondos e vacío.

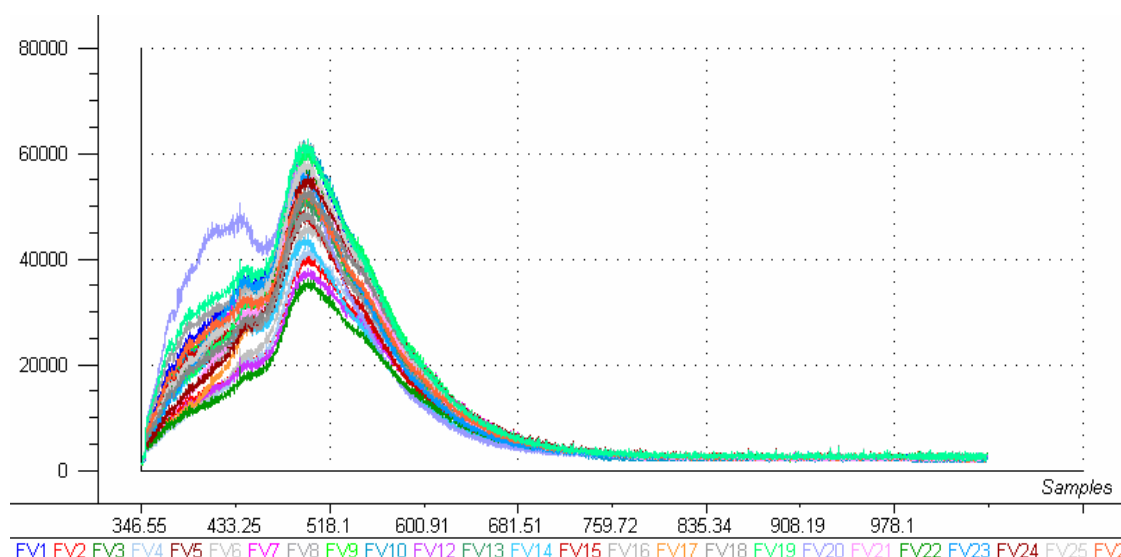


2.5. PROCESAMIENTO DE DATOS

Con los datos obtenidos de los espectros de LIF, se realizó el análisis quimiométrico por medio del Software Unscrambler® versión 9.7 licenciado por Ecopetrol S.A., donde inicialmente se realizó un procesamiento de los datos para disminuir la fuente de variabilidad.^{27-29.}

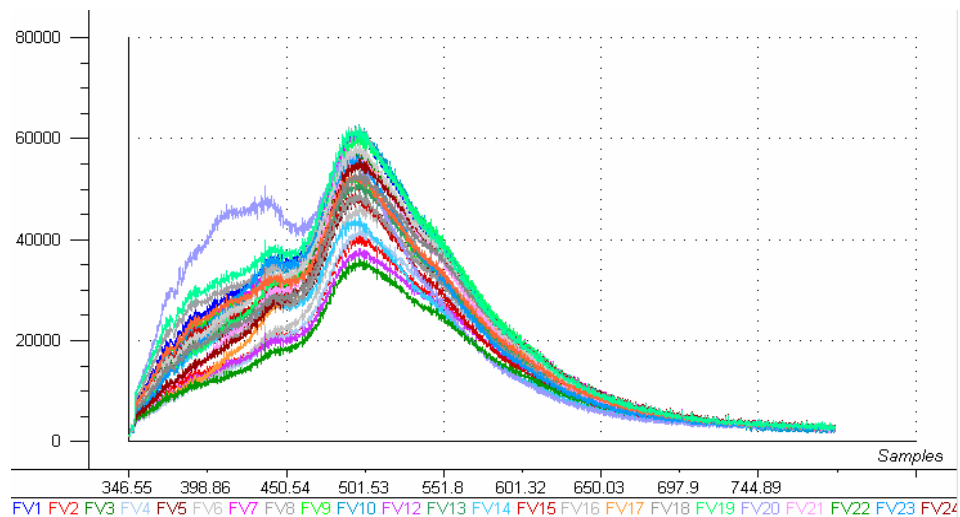
El procesamiento espectral consistió en realizar pretratamientos de la señal, como primer paso para llevar a cabo el análisis de los datos multivariantes; inicialmente se partió con los espectros de las veintisiete muestras sin ningún pretratamiento (Figura 25)

Figura 25. Espectro de las muestras de fondos de vacío sin ningún pretratamiento.



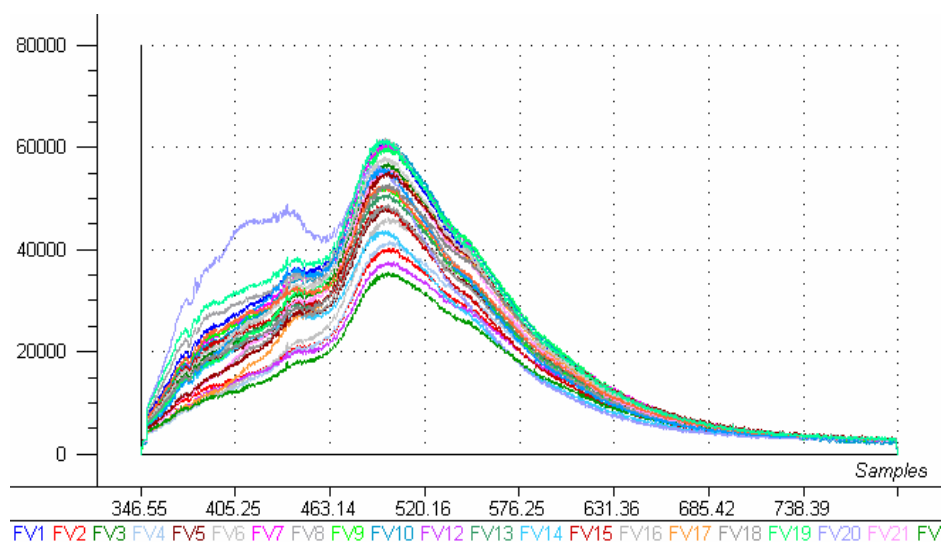
Después de obtener los espectros de fondos de vacío, se determinó la región que registraba señal, la cual era la que nos interesaba analizar y se encontraba en el rango de 346.55 – 750.0 nm. (Figura 26)

Figura 26. Espectro de las muestras de fondos de vacío sin ningún pretratamiento y con el intervalo de longitudes de onda de interes.



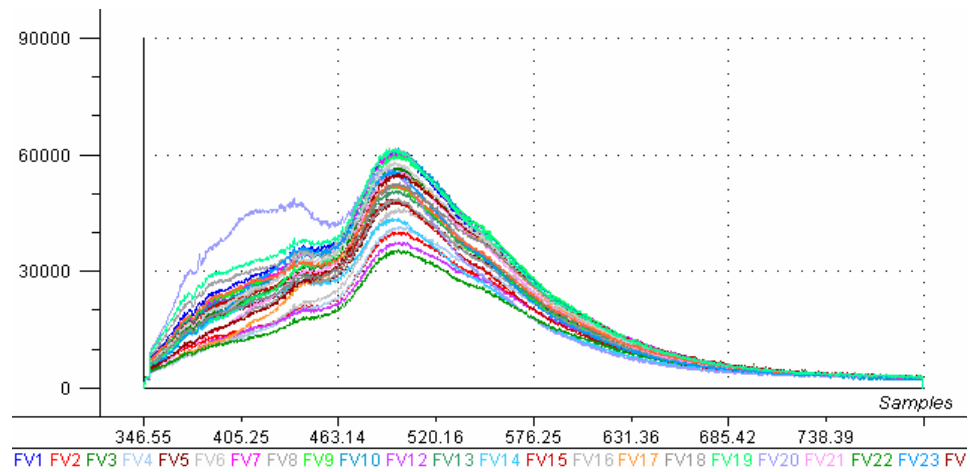
Posteriormente se aplicó la técnica de suavizado (Smoothing S. Golay), (Figura 27) a el espectro de fluorescencia de las veintisiete muestras de fondos de vacío, con el objetivo de reducir matemáticamente el ruido aleatorio que acompaña la señal analítica.

Figura 27. Espectro de LIF suavizado



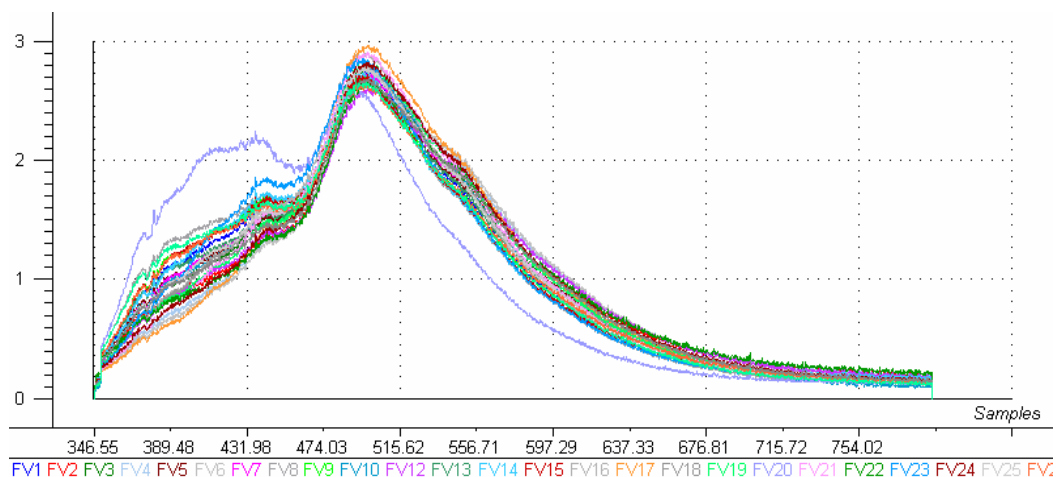
También se le aplicó la corrección de la línea base (Figura 28) con el objetivo de eliminar la señal de ruido que puede aportar la línea base a cada uno de los espectros.

Figura 28. Corrección de línea base.



Otro de los pretratamientos aplicados fue la normalización (figura 29), la cual se realizó para neutralizar la influencia de los factores ocultos; consistió en dividir cada fila de una matriz de datos por su promedio.

Figura 29. Espectros normalizados



Después de realizar cada uno de los pretratamientos se realizó el análisis de PCA, para determinar la variabilidad que podían tener el conjunto de datos con las 27 muestras y finalmente se aplicó el PLS al conjunto de datos para obtener la predicción de la composición de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, siendo analizada cada una de las composiciones por aparte.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

A continuación se presentan los principales resultados obtenidos en los análisis de componentes principales (PCA) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-regresión), para los fondos de vacío analizados.

3.1. ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

La descomposición por componentes principales realizada sobre la información espectral permitió identificar claramente las muestras que están correlacionadas entre si y aquellas que se alejan del grupo de muestras.

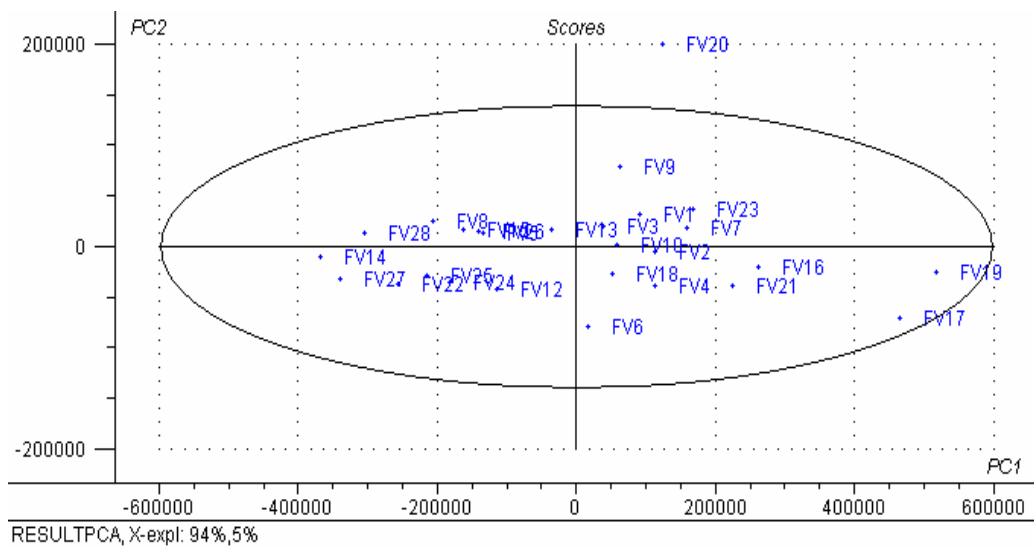
Empleando las primeras tres componentes principales es posible explicar el 100% de la variación en los datos espectrales (tabla 3).

Tabla 3. Varianza de los componentes principales generados por LIF

Componente principal	Varianza Explicada (%)	Varianza Explicada Acumulada (%)
PC 1	94.0	94.0
PC 2	5.0	99.0
PC 3	1.0	100.0
PC 4	0.0	100.0
PC 5	0.0	100.0

A partir del cuarto componente el aumento en la varianza acumulada es nula, sugiriendo tres como el número de componentes que explica la variación en los datos espectrales. Cada una de estas componentes contiene cierta información que permite clasificación de las muestras a partir de los espectros LIF (figura 30).

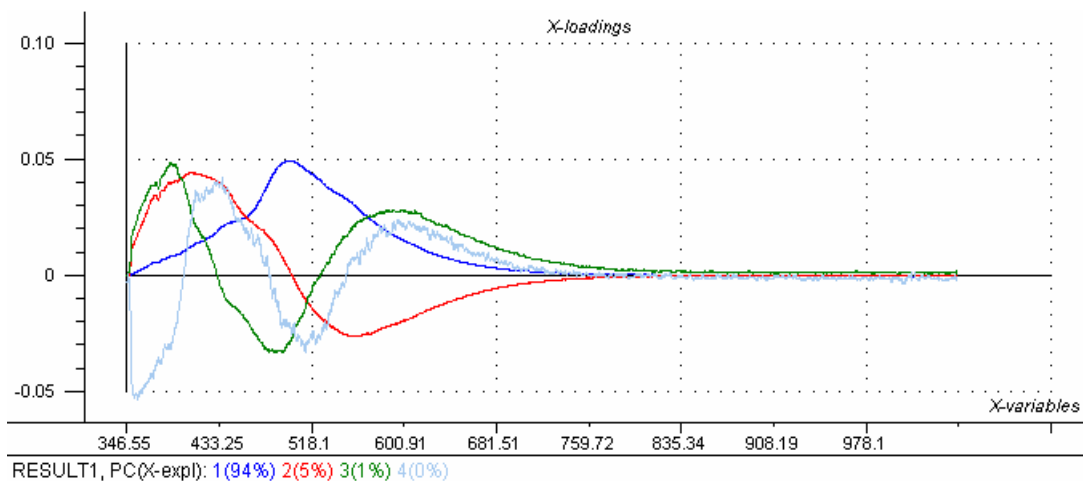
Figura 30. Descomposición por los componentes principales de la información espectral.



Mediante la descomposición por componentes principales se identificó claramente que la primera y segunda componente permite identificar y clasificar las muestras en un grupo, además mediante la aplicación de Hotelling T^2 elipse, se determinó los outliers potenciales (puntos alejados que quedan fuera de la elipse) o muestras atípicas. Se observó que la muestra FV 20 estaba alejada del grupo de muestras, lo que indicó que esta muestras no presenta propiedades similares al grupo de muestras de fondos de vacío.

La gráfica de loadings (figura 31) se utilizó para determinar las longitudes de onda de mayor importancia las cuales se encontraron en el rango de 347.63 – 750.0 nm en los espectros de fluorescencia.

Figura 31. Varianza explicada y longitudes de onda útiles en los espectros de fluorescencia.



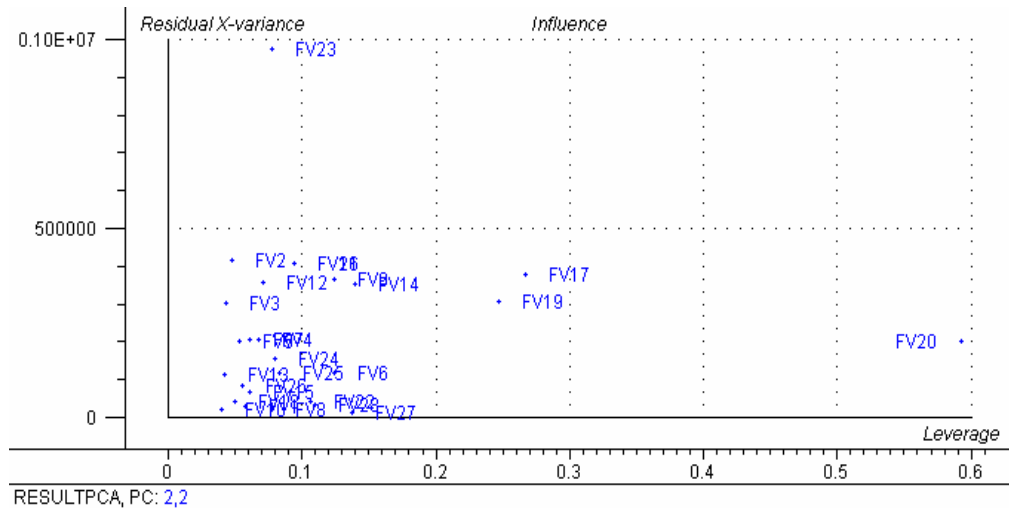
En esta figura también se observó la varianza explicada por los cuatro primeros PC según la información de los espectros, donde el 94% de las variables contribuye en el primer componente, es decir que este componente describe en su mayoría el perfil del espectro inicial; el otro 5% de las variables contribuye en el segundo componente y el 1% restante de las variables contribuye en el tercer componente.

Por medio de la grafica de Influencia (Figura 32) se observó que la muestra 23 presentaba alta varianza residual.-X, lo cual indicó que esta muestra presenta valores extremos respecto al grupo de muestras, o podía estar mal descrita por el modelo.

Esta gráfica de influencia muestra además que la muestra 20 presenta una alta influencia en el modelo, lo que indicó que de alguna manera atraía al modelo para que fuera descrito de una mejor forma respecto a las otras muestras, comprobando lo observado en la grafica de Scores (figura 30); además se determinó que no había ninguna muestra que presentara alto leverage y alta

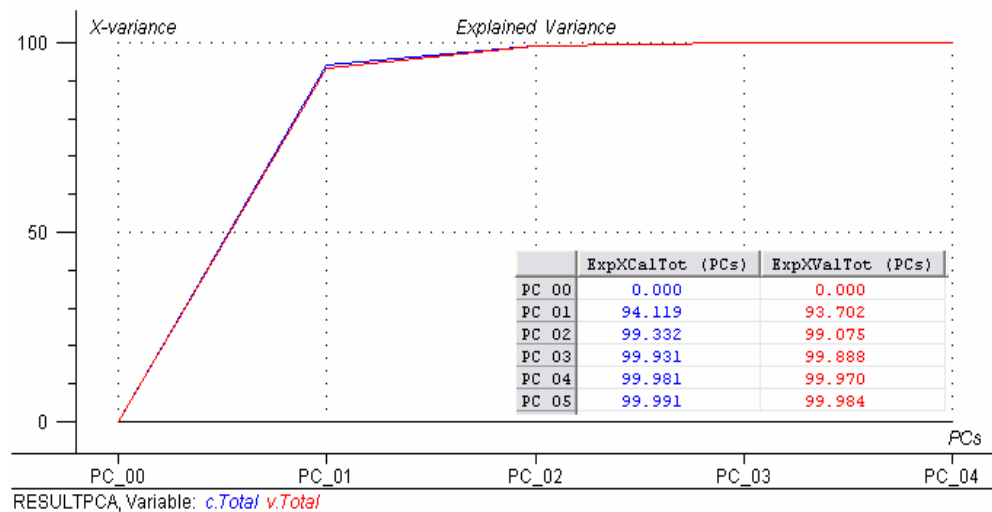
varianza residual, es decir valores atípicos perjudiciales, que son aquellas muestras que no describen algún modelo que le sirva al grupo de muestras.

Figura 32. Grafica de influencia.



La figura 33 muestra el porcentaje de varianza explicada de la calibración (Línea azul), y la validación (línea roja) de las muestras para cada uno de los componentes principales, de manera acumulativa, logrando de esta manera que sea fácil de ver cuánto de la variación total de los datos es explicada por el modelo.

Figura 33. Varianza explicada de la calibración y validación total de las muestras



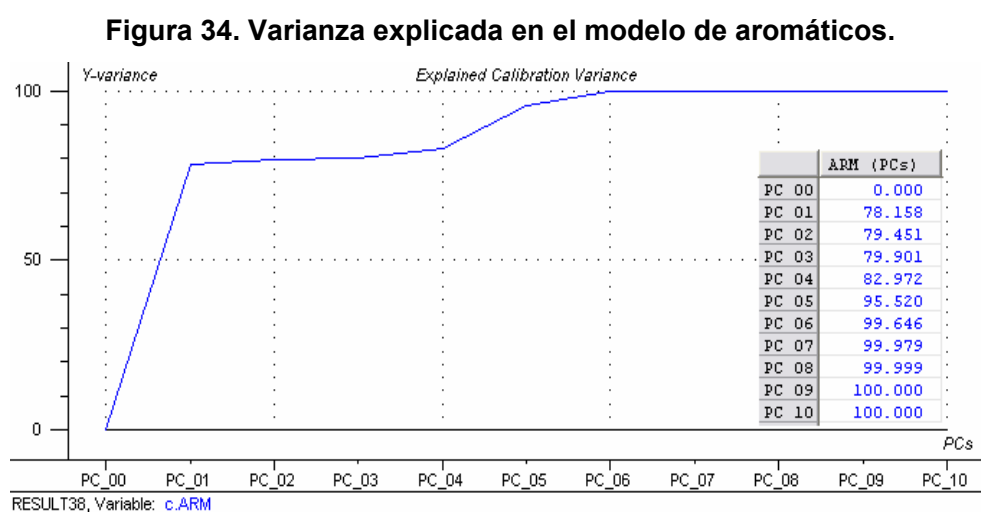
Como se observa en la figura 33, el PC 1 tiene una varianza explicada de 94.119 % en la calibración total, indicando que el 94.119% de la variación en los datos es descrito por el PC 1, y el restante 5.881% podría ser ruido o también pueden proceder de errores. De igual manera se explica para la validación total en cada uno de los componentes principales descritos.

3.2. ANÁLISIS DE REGRESIÓN POR MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS- REGRESIÓN)

Los resultados obtenidos en el análisis de regresión de mínimos cuadrados parciales, para las composiciones de aromáticos, saturados, resinas y asfáltenos, se muestran a continuación.

3.2.1. Modelo PLS para la predicción de aromáticos

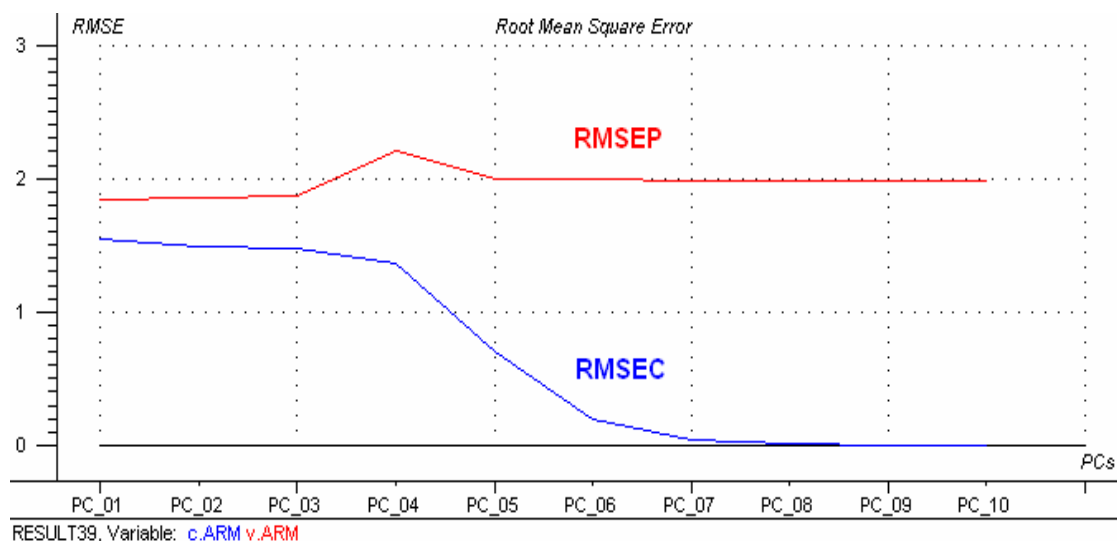
Con el grupo de muestras de fondos de vacío se desarrolló el modelo de PLS para la predicción del contenido de aromáticos. Para este caso con un mínimo de seis componentes principales es posible explicar más del 99.646 % de la variación de los datos de contenido de aromáticos (variable Y) a partir del espectro LIF (figura 34).



Sin embargo, la selección del número óptimo de componentes requiere evaluar el comportamiento del error estándar de calibración (RMSEC) y el error estándar de predicción (RMSEP). El primero de estos parámetros es una medida de desviación estándar de los residuales obtenidos por la diferencia entre los valores observados y predichos por el modelo para las muestras de calibración. El segundo parámetro se basa en un algoritmo iterativo que selecciona muestras dentro del grupo de calibración para desarrollar el modelo de predicción y posteriormente lo evalúa sobre la muestra restantes.

En el caso del modelo para aromáticos, el RMSEC disminuye de manera continua a medida que aumenta el número de componentes, en contraste con el RMSEP que permanece prácticamente constante en la mayoría de componentes observando el modelo más conveniente en el tercer componente con un valor de 1.863 % (figura 35).

Figura 35. Error estandar calculado en función del número de componentes para el modelo de aromáticos.



La tendencia anterior sugiere que tres es el número óptimo de componentes en el modelo de PLS para predecir el contenido de aromáticos.

La predicción del modelo PLS para aromáticos se realizó empleando el grupo de 17 muestras; las otras 10 muestras (28, 18, 26, 22, 20, 18,13, 15 y 10) fueron sacadas de esta predicción, ya que presentaban en algunos casos valores alejados al grupo de muestras o valores iguales a las otras muestras.

Sobre los espectros LIF obtenidos se aplicó el modelo seleccionado con mejor desempeño que para el caso de los aromáticos fue PLS con tres componentes principales.

Los valores predichos por el modelo propuesto y los valores de referencia determinados por análisis SARA mostraron valores cercanos entre si y solo en la muestra FV 2 se observó un porcentaje de error relativo del 10,56. Adicionalmente, de manera general en solo seis de las muestras el porcentaje de error relativo entre los valores predichos y de referencia para el modelo propuesto fue superior al 5%. (tabla 4.)

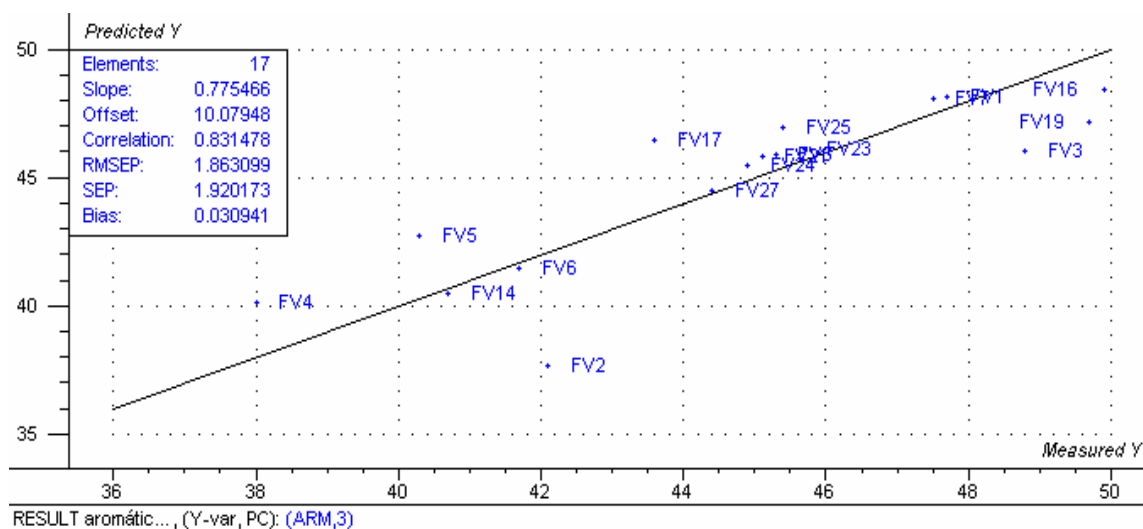
Tabla 4: Predicción del modelo de aromáticos con tres componentes principales

Muestra	Valor Teórico	Valor Predicho	Residuo	% Error Relativo
FV2	42,10	37,65	4,45	10,56
FV3	48,80	46,00	2,80	5,75
FV4	38,00	40,11	-2,11	5,56
FV5	40,30	42,70	-2,40	5,96
FV6	41,70	41,43	0,27	0,65
FV7	47,50	48,09	-0,59	1,24
FV8	45,30	45,89	-0,59	1,29
FV14	40,70	40,50	0,20	0,48

Muestra	Valor Teórico	Valor Predicho	Residuo	% Error Relativo
FV16	49,90	48,39	1,52	3,04
FV17	43,60	46,43	-2,83	6,49
FV19	49,70	47,17	2,53	5,08
FV21	45,10	45,83	-0,73	1,62
FV23	45,70	46,08	-0,38	0,82
FV24	44,90	45,48	-0,58	1,30
FV25	45,40	46,97	-1,57	3,45
FV27	44,40	44,47	-0,07	0,16

El coeficiente de correlación entre los valores de referencia y predichos fue hallado superior a 0.83. El error estándar de predicción calculado para el conjunto de muestras de predicción fue de 1.84 (Figura.36). Los resultados hallados en esta etapa demuestran que el modelo para la predicción de aromáticos es bueno, a pesar de tratarse de mezclas tan complejas como los fondos de vacío.

Figura 36. Validación externa del modelo de PLS con tres componente principal para la predicción de aromáticos.



La repetibilidad de la metodología propuesta en la predicción de aromáticos se determinó seleccionando del grupo de muestras de validación tres muestras al azar. Cada uno de los espectros fueron adquiridos bajo las mismas condiciones instrumentales utilizadas en la calibración del modelo. Sobre las señales espectrales obtenidas en cada lectura se aplicó el modelo de PLS con tres componente principal para le predicción de aromáticos. La desviación estándar calculada en los valores predichos por el modelo fue inferior a 2,28 (Tabla 5), de esta manera se demuestra que la repetibilidad en la predicción del contenido de aromáticos a partir del espectro de LIF, es favorable para esta predicción.

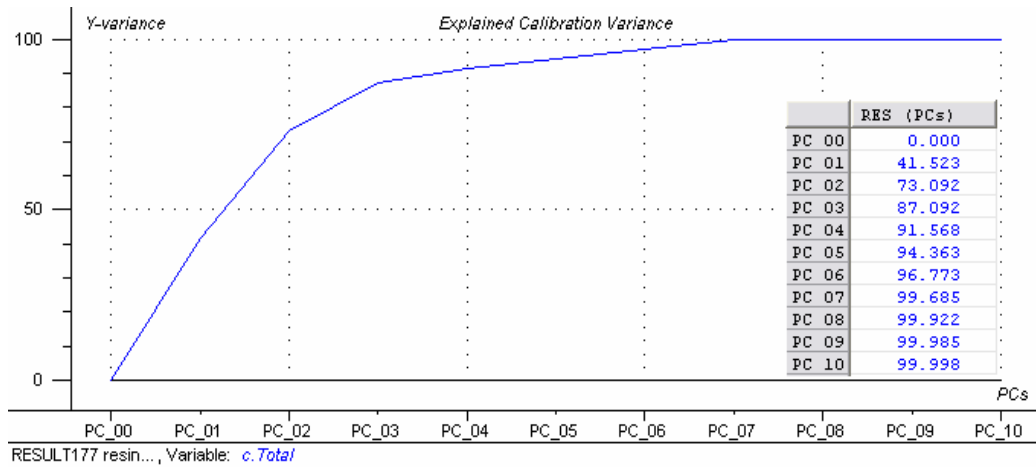
Tabla 5. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de aromáticos

Lectura	Muestra FV 2	Muestra FV 4	Muestra FV 22
1	38,973	40,417	32,748
2	43,047	39,530	33,063
3	40,405	39,210	36,861
Promedio	40,810	39,720	34,220
Desviación estándar	2,066	0,884	2.28

3.1.1. Modelo PLS para la predicción de resinas

El modelo de PLS para la predicción del contenido de resinas, en este caso con un mínimo de ocho componentes principales es posible explicar más del 99.922 % de la variación de los datos de contenido de resinas (variable Y) a partir del espectro LIF (figura 37).

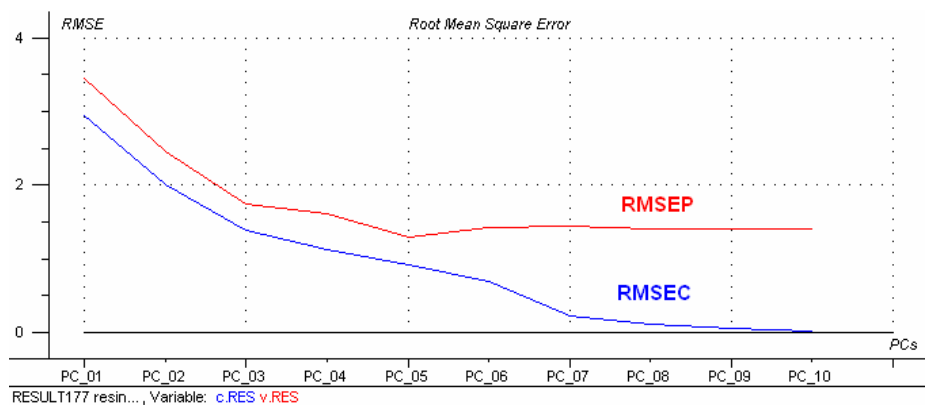
Figura 37. Varianza explicada en el modelo de resinas.



El error estándar en la etapa de calibración y validación cruzada disminuye apreciablemente hasta el quinto componente, donde alcanza valores de 0,914 % y 1, 295 % respectivamente (figura 38).

En el caso del modelo para resinas el error estándar de calibración (RMSEC) disminuye de manera continua a medida que aumenta el número de componentes, en contraste con el error de predicción RMSEP que permanece prácticamente constante a partir del quinto componente en un valor de error de 1.295 % (figura 38).

Figura 38. Error calculado en función del número de componentes para el modelo de resinas.



La tendencia anterior sugiere que cinco es el número óptimo de componentes en el modelo de PLS para predecir el contenido de resinas.

La predicción del modelo PLS para resinas se realizó empleando el grupo de 18 muestras; las otras 9 muestras (1, 2, 9, 13, 17, 19, 24, 25, 26) fueron sacadas de esta predicción, ya que presentaban en algunos casos valores alejados al grupo de muestras o valores iguales a las otras muestras. Sobre los espectros LIF obtenidos se aplicó el modelo seleccionado como mejor desempeño que , para el caso de las resinas fue PLS con cinco componentes principales.

Los valores predichos por el modelo propuesto y los valores de referencia determinados por análisis SARA están cercanos entre sí, lo que demuestra un desempeño bueno del modelo propuesto. Sólo en dos de las muestras empleadas para la etapa de predicción, el residual calculado entre los valores predichos y de referencia fue superior a dos. Adicionalmente, solo en dos de las muestras el porcentaje de error relativo entre los valores predichos y de referencia para el modelo propuesto fue superior al 5%. (tabla.6)

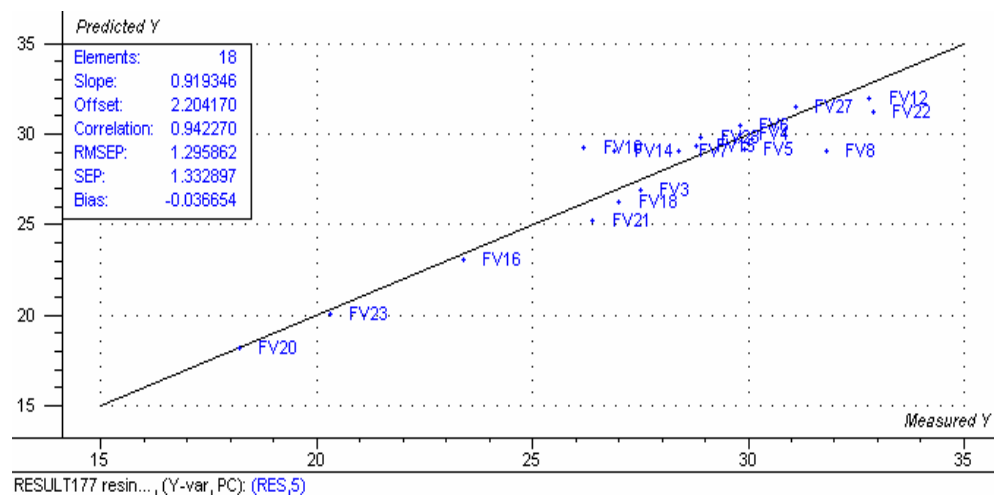
Tabla 6: Predicción del modelo de resinas con cinco componentes principales

Muestra	Valor Teórico	Valor Predicho	Residual	% Error Relativo
FV 1	27,5	27,286	0,214	0,778
FV 4	29,8	30,105	-0,305	1,023
FV 5	29,9	29,264	0,636	2,127
FV 6	29,8	30,309	-0,509	1,708
FV 7	28,4	28,849	-0,449	1,581
FV 8	31,8	29,637	2,163	6,802
FV 10	26,2	28,655	-2,455	9,370
FV 12	32,8	32,314	0,486	1,482
FV 14	26,9	28,106	-1,206	4,483
FV 15	28,8	29,136	-0,336	1,167

Muestra	Valor Teórico	Valor Predicho	Residual	% Error Relativo
FV 16	23,4	23,755	-0,355	1,517
FV 18	27	26,613	0,387	1,433
FV 20	18,2	17,987	0,213	1,170
FV 21	26,4	26,545	-0,145	0,549
FV 22	32,9	31,639	1,261	3,833
FV 23	20,3	20,397	-0,097	0,478
FV 27	31,1	31,237	-0,137	0,441
FV 28	28,9	29,44	-0,54	1,869

El coeficiente de correlación entre los valores de referencia y predichos fue hallado superior a 0.94%. El error estándar de predicción calculado para el conjunto de muestras de predicción fue de 1.29 (Figura 39.). Los resultados hallados en esta etapa mostraron resultados satisfactorios en el desempeño del modelo para la predicción de resinas

Figura 39. Validación externa del modelo de PLS con cinco componente principal para la predicción de resinas.



La repetibilidad de los resultados obtenidos (tabla 7), en el modelo de PLS propuesto (con cinco componentes) para la predicción de resinas, mostraron una desviación estándar inferior a 0.7, de esta manera se aseguro la repetibilidad en la predicción del contenido de resinas a partir del espectro de LIF.

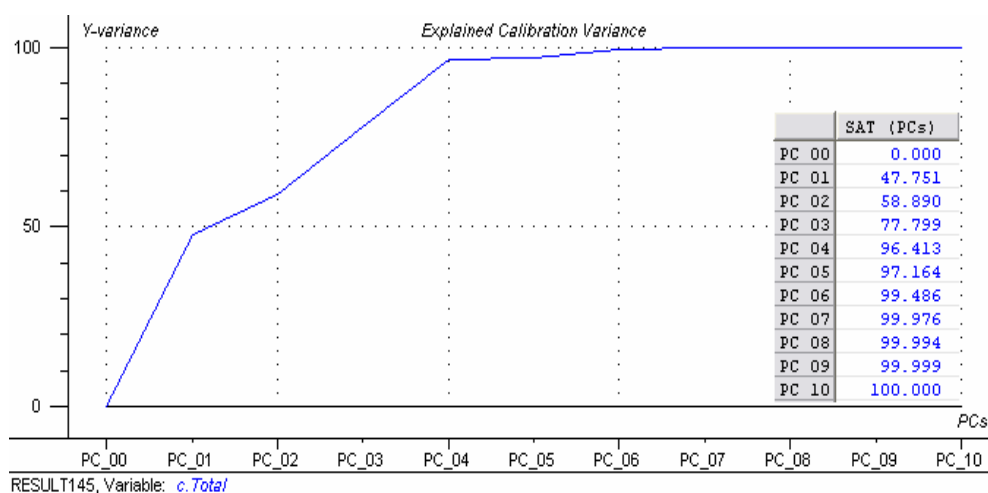
Tabla 7. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de resinas

Lectura	Muestra FV 2	Muestra FV 4	Muestra FV 22
1	31,328	30,105	32,918
2	32,627	29,993	32,831
3	32,077	29,997	34,375
Promedio	32,011	30,032	33,375
Desviación estándar	0,652	0,0635	0,867

3.1.2. Modelo PLS para la predicción de saturados

El modelo de PLS para la predicción del contenido de saturados, en este caso con un mínimo de siete componentes principales es posible explicar más del 99.976 % de la variación de los datos de contenido de saturados (variable Y) a partir del espectro LIF (figura 40).

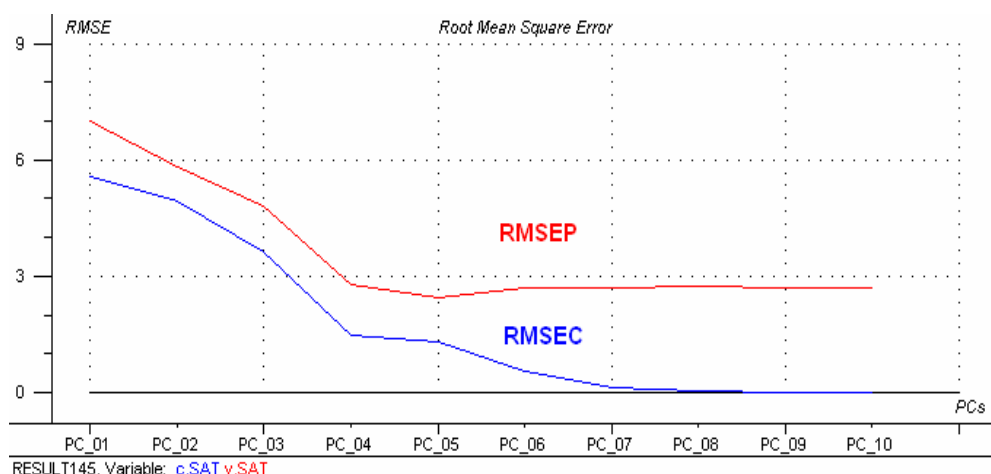
Figura 40. Varianza explicada en el modelo de saturados.



El error estándar en la etapa de calibración y validación cruzada disminuye apreciablemente hasta el quinto componente, donde alcanza valores de 1.299 % y 2.428 % respectivamente (figura 41).

En el caso del modelo para saturados el error estándar de calibración (RMSEC) disminuye de manera continua a medida que aumenta el número de componentes mostrados, en contraste con el error de predicción RMSEP que permanece prácticamente constante a partir del quinto componente en un valor de error de 2.428 % (figura 41).

Figura 41. Error calculado en función del número de componentes para el modelo de saturados.



La tendencia anterior sugiere que cinco es el número óptimo de componentes en el modelo de PLS para predecir el contenido de saturados.

La predicción del modelo PLS para saturados se realizó empleando el grupo de 18 muestras; las otras 9 muestras (1, 2, 4, 5, 8, 14, 15, 19 y 24) fueron sacadas de esta predicción, ya que presentaban en algunos casos valores alejados al grupo de muestras o valores iguales al las otras muestras. Sobre los espectros LIF obtenidos se aplicó el modelo seleccionado como mejor desempeño que , para para el caso de las saturados fue PLS con cinco componentes principales.

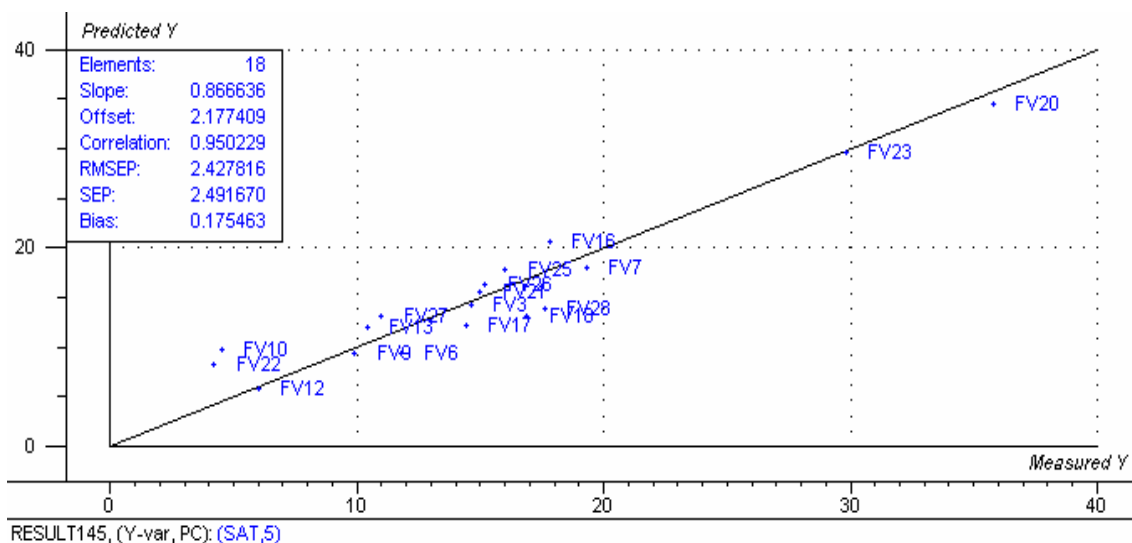
Los valores predichos por el modelo propuesto y los valores de referencia determinados por análisis SARA están cercanos entre sí, lo que demuestra un desempeño bueno del modelo propuesto. Sólo en una de las muestras empleadas para la etapa de predicción, el residual calculado entre los valores predichos y de referencia fue superior a dos. Adicionalmente, en cinco de las muestras el porcentaje de error relativo entre los valores predichos y de referencia para el modelo propuesto fue superior al 10%. (tabla.8)

Tabla 8: Predicción del modelo de saturados con cinco componentes principales.

Muestra	Valor Teórico	Valor Predicho	Residual	% Error Relativo
FV3	14,60	14,38	0,22	1,48
FV6	11,80	10,46	1,33	11,28
FV7	19,30	18,69	0,61	3,15
FV9	9,90	9,09	0,81	8,18
FV10	4,50	5,24	-0,74	16,53
FV12	6,00	5,82	0,18	2,92
FV13	10,40	11,54	-1,14	10,96
FV16	17,80	19,56	-1,76	9,91
FV17	14,40	13,10	1,30	9,01
FV18	16,90	13,86	3,04	17,98
FV20	35,80	35,63	0,16	0,45
FV21	15,00	15,15	-0,15	1,02
FV22	4,20	5,73	-1,53	36,48
FV23	29,80	30,12	-0,32	1,09
FV25	16,00	17,48	-1,49	9,29
FV26	15,20	16,07	-0,87	5,74
FV27	11,00	12,55	-1,55	14,13
FV28	17,60	15,66	1,93	10,99

El coeficiente de correlación entre los valores de referencia y predichos fue hallado superior a 0.95%. El error estándar de predicción calculado para el conjunto de muestras de predicción fue de 2.42 (Figura 42). Los resultados hallados en esta etapa mostraron buenos resultados a pesar de que se observó un error por encima del 30 % en la predicción de saturados.

Figura 42. Validación externa del modelo de PLS con un componente principal para la predicción de saturados



La repetibilidad de los resultados obtenidos (tabla 9), en el modelo de PLS propuesto (con cinco componentes) para la predicción de saturados, mostraron una desviación estándar inferior a 2,5 de esta manera se determinó que la repetibilidad en la predicción del contenido de saturados a partir del espectro de LIF, asegura una buena predicción en todas las muestras.

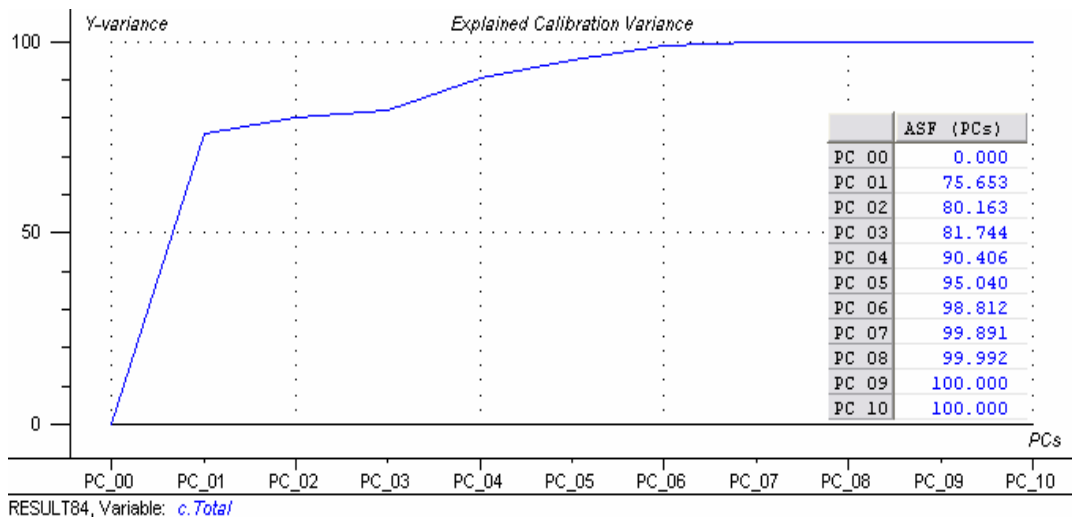
Tabla 9. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de saturados.

Lectura	Muestra FV 2	Muestra FV 4	Muestra FV 22
1	16,616	14,644	5,783
2	16,998	12,311	4,018
3	16,809	13,298	8,647
Promedio	16,808	13,418	6,149
Desviación estándar	0,1910	1,1710	2,336

3.1.3. Modelo PLS para la predicción de asfaltenos

El modelo de PLS para la predicción del contenido de asfaltenos, en este caso con un mínimo de ocho componentes principales es posible explicar más del 99.992 % de la variación de los datos de contenido de saturados (variable Y) a partir del espectro LIF (figura 43).

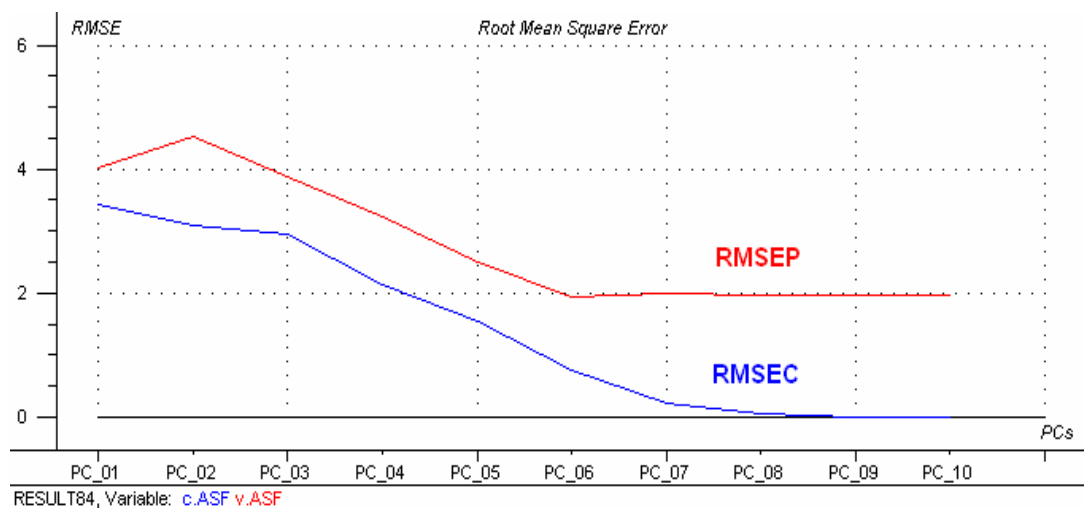
Figura 43. Varianza explicada en el modelo de asfaltenos.



El error estándar en la etapa de calibración y validación cruzada disminuye apreciablemente hasta el quinto componente, donde alcanza valores de 0.755 % y 1,949 % respectivamente (figura 44).

En el caso del modelo para asfaltenos el error estándar de calibración (RMSEC) disminuye de manera continua a medida que aumenta el número de componentes, en contraste con el error de predicción RMSEP que permanece prácticamente constante a partir del sexto componente en un valor de error de 1.94 % (figura 44).

Figura 44. Error calculado en función del número de componentes para el modelo de asfaltenos.



La tendencia anterior sugiere que seis es el número óptimo de componentes en el modelo de PLS para predecir el contenido de asfaltenos.

La predicción del modelo PLS para asfaltenos se realizó empleando el grupo de 19 muestras; las otras 9 muestras (2, 10, 18, 1, 28, 15, 17 y 27) fueron sacadas de esta predicción, ya que presentaban en algunos casos valores alejados al grupo de muestras o valores iguales a las otras muestras. Sobre los espectros LIF obtenidos se aplicó el modelo seleccionado como mejor desempeño que , para para el caso de las asfaltenos fue PLS con seis componentes principales.

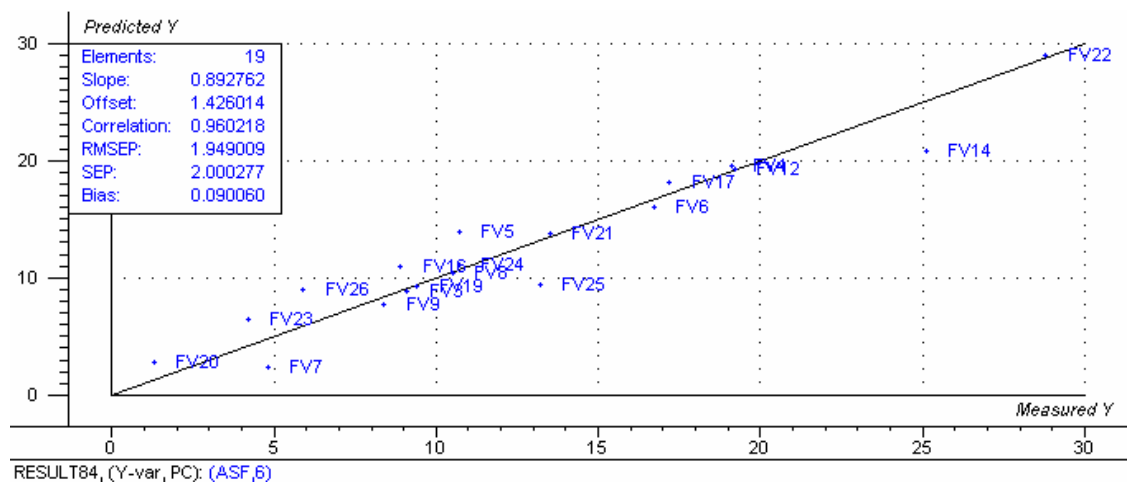
Los valores predichos por el modelo propuesto y los valores de referencia determinados por análisis SARA están un poco cercanos entre sí, lo que demuestra un buen desempeño del modelo propuesto. En ninguna de las muestras empleadas para la etapa de predicción, el residual calculado entre los valores predichos y de referencia fue superior a dos. Adicionalmente, en cuatro de las muestras el porcentaje de error relativo entre los valores predichos y de referencia para el modelo propuesto fue superior al 5%. (tabla.10)

Tabla 10: Predicción del modelo de asfaltenos con cinco componentes principales

Muestra	Valor Teórico	Valor Predicho	Residual	% Error Relativo
FV3	9,1	8,82	0,28	3,08
FV4	19,1	19,266	-0,166	0,87
FV5	10,7	11,221	-0,521	4,87
FV6	16,7	16,453	0,247	1,48
FV7	4,8	4,537	0,263	5,48
FV8	10,5	10,393	0,107	1,02
FV9	8,4	7,985	0,415	4,94
FV12	19,2	19,376	-0,176	0,92
FV14	25,1	23,831	1,269	5,06
FV16	8,9	9,383	-0,483	5,43
FV17	17,2	17,77	-0,57	3,31
FV19	9,4	10,011	-0,611	6,50
FV20	1,3	1,257	0,043	3,31
FV21	13,5	14,109	-0,609	4,51
FV22	28,8	28,846	-0,046	0,16
FV23	4,2	3,992	0,208	4,95
FV24	10,7	10,206	0,494	4,62
FV25	13,2	12,191	1,009	7,64
FV26	5,9	6,0124	-0,1124	1,91

El coeficiente de correlación entre los valores de referencia y predichos fue hallado superior a 0.96%. El error estándar de predicción calculado para el conjunto de muestras de predicción fue de 1,94 (Figura.45). Los resultados hallados en esta etapa mostraron resultados satisfactorios en el desempeño del modelo para la predicción de asfaltenos.

Figura 45. Validación externa del modelo de PLS con un componente principal para la predicción de asfaltenos.



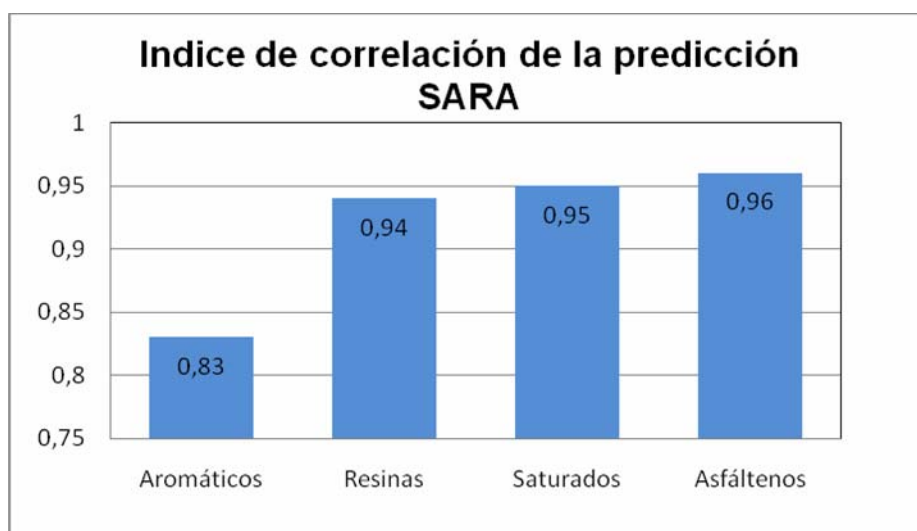
La repetibilidad de los resultados obtenidos (tabla 11), en el modelo de PLS propuesto (con seis componentes) para la predicción de asfaltenos, mostraron una desviación estándar inferior a 1,2 de esta manera se aseguro la repetibilidad en la predicción del contenido de asfaltenos a partir del espectro de LIF.

Tabla 11. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de asfaltenos.

Lectura	Muestra FV 2	Muestra FV 4	Muestra FV 22
1	9,594	20,036	27,982
2	7,376	19,765	28,147
3	8,940	18,957	27,011
Promedio	8,638	19,586	27,713
Desviación estándar	1,139	0,561	0,6138

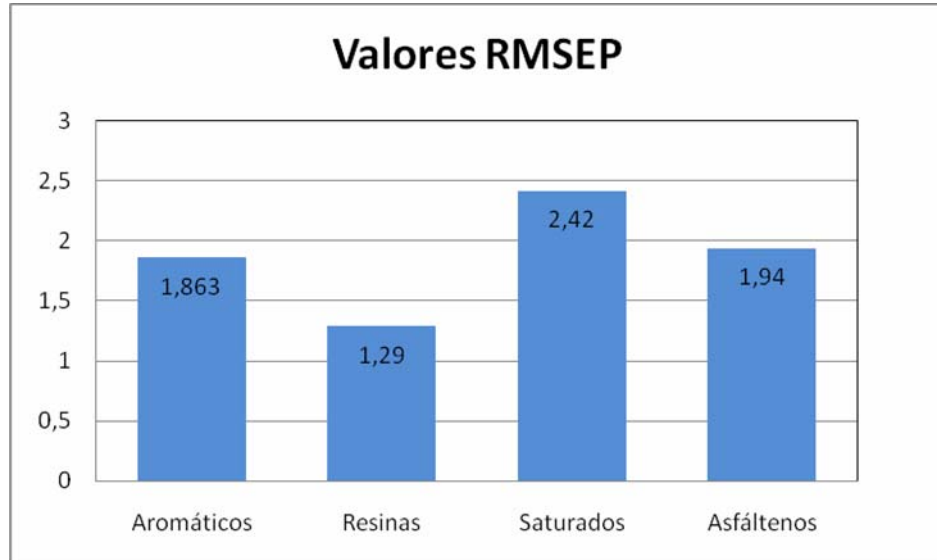
El coeficiente de correlación entre los valores predichos y de referencia para la validación de los modelos de aromáticos, resinas, saturados y asfaltenos, fueron superiores de 0.94, excepto para el caso del modelo de aromáticos. (figura 46)

Figura 46. Valores de los índices de correlación de la predicción, de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos



La raíz cuadrada de la media del error de predicción (RMSEP), para el conjunto de validación de los modelos de resinas, asfaltenos y aromáticos mostro resultados muy buenos; para el modelo de saturados el error de predicción obtuvo un valor mayor comparado con todos los otros modelos, aunque esto era de esperarse por la falta de especies fluorescentes en esta composición, pero a pesar de eso el valor de 2,42 como error de predicción es bueno.

Figura 47. Valores de RMSEP para los datos SARA



4. CONCLUSIONES

El desarrollo del presente trabajo demostró que el empleo de métodos quimiométricos para el tratamiento de la señal de LIF permite el desarrollo de un método alternativo de caracterización de la fracción SARA de los fondos de vacío de los crudos colombianos.

Por medio de la descomposición por componentes principales (PCA), fue posible identificar claramente las muestras que presentaban correlación mediante alguna de sus propiedades y aquellas que se alejan del grupo como la muestra FV 20, la cual presenta alta influencia en el modelo para que fuera descrito de una mejor forma; además se determinó las longitudes de mayor importancia las cual se encontraba en rango de 346.55 – 750.0 nm.

El método de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS-R) empleado sobre el espectro de LIF mostró un desempeño satisfactorio para predecir la composición porcentual de las resinas, asfaltenos, aromáticos y saturados en los fondos de vacío estudiados, demostrando que el desarrollo propuesto para la caracterización de los fondos de vacío por espectroscopia LIF proporciona información detallada de la composición SARA en un menor tiempo y con una mínima cantidad de muestra, en contraste con los análisis regidos según la norma ASTM D-2007 y D-4124.

Se observó de forma general, que la región espectral comprendida de 346.55 – 750.0 nm presentó el mejor desempeño para la generación de los modelos de predicción de la composición de saturados, asfáltenos y resinas de los fondos de vacío y para la predicción de aromáticos la región espectral que presentó el mejor desempeño fue de 347.63- 699.84 nm.

A pesar de que los fondos de vacío son muestras complejas, la predicción de la composición de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, por medio de la técnica de LIF y los métodos quimiométricos, arrojaron resultados favorables.

5. RECOMENDACIONES

Los resultados del estudio anteriormente presentado muestran el gran potencial de la espectroscopia LIF para la caracterización de la composición SARA de los fondos de vacío de crudos colombianos. Sin embargo se recomienda que los resultados de la calibración y predicción sean continuamente evaluados aunque muestran un buen desempeño en los modelos. Además se recomienda que los modelos sean alimentados con nuevas muestras de fondos de vacío, para asegurar que los modelos siempre estarán actualizados.

Los modelos de predicción desarrollados con las muestras de fondos de vacío diluidas en tolueno muestran buenas predicciones en las composiciones de resinas, saturados, aromáticos y asfaltenos, sin embargo se recomienda que las muestra de los modelos de cada composición también sean evaluadas con las muestras de fondos de vacío, sin utilizar ningún solvente, para evitar los corrimientos que esos pueden generar en las señales espectroscópicas.

La implementación de la espectroscopia de LIF y las técnicas multivariadas para desarrollar modelos de predicción de nuevas propiedades como densidad o la viscosidad, entre otras, las cuales son de gran interés para caracterizar los crudos pesados.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. LARA, Isabel. Estudio ab initio de mecanismos de reacción en sistemas moleculares fotosensibles. Trabajo de grado de doctorado en química. España. Universitat Roviria i Virgili. Departamento de Física i Inorgánica. 2005. 370p.
2. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. y NIEMAN T. A. Principios de análisis instrumental. Editorial McGraw Hill. Quinta edición. Madrid, 2001. p. 381-404.
3. LAKOWICZ, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. Editorial Springer. Tercera edición. New York. 2006. 960p.
4. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. y CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. Octava edición. Editorial Thomson.. 2006. p. 837-848.
5. SRIVIDYA, N.; RAMAMURTHY, P. y RAMAKRISHNAN, V. T: Solvent effects on absorption and fluorescence spectra of some acridinedione dyes: determination of ground and excited state dipole moments. Spectrochimica. 1997, 53, 1743-1753.
6. JULIÁ, J. E. Análisis de chorros diesel mediante fluorescencia inducida por láser. Editorial Reverté. España. Universidad Politécnica de Valencia. 2006. p. 40-48.
7. ALFANO, R. R.CORDERO, J TOMASHEDSKY, P. LONGO, F. W. AND ALFANO, M. A. Laser induced fluorescence spectroscopy from native cancerous and normal tissus. IEEE Journal of Quantum Electronics. 1984. QE-20. No 12.
8. WAUQUIER, J. P. El refinó del petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. Editorial Diaz de Santos. España. 2004. 465p.

9. YÚFERA, E. P: Química Orgánica básica y aplicada de las moléculas a la industria. Tomo I. Editorial Reverté. Universidad Politécnica de Valencia. 1996. p. 113-300.
10. ALTGELT, K.H. AND BODUSZYNSKI, M. M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. Editorial Marcel Dekker. Segunda Edición. New York. 1994. 495p.
11. M. R. Sánchez., D. Molina, R. Cabanzo, E. Mejía Ospino. Determinación de la composición elemental de fondos de vacío de crudos colombianos por espectroscopia de plasma inducido por láser., Escuela de Física y Química., Universidad Industrial de Santander., Bucaramanga, Colombia., 2008.
12. E. R. Cabrera, J. F. Franco, F. Mondragón, J. Fernández., Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque., Química de recursos Energéticos y Medio Ambiente., Universidad de Antioquia., Medellín, Colombia., 2008.
13. MILLER, J. N. y MILLER, J. C. Estadística y quimiometría para química analítica. Cuarta edición. Editorial Prentice Hall. España. 2002. 296 p.
14. GEMPERLINE, P. Practical guide to chemometrics. Segunda edición. Editorial Taylor y Francis Grupo. 2006. 541 p.
15. VILCA, J. C. Generalizaciones de mínimos cuadrados parciales con aplicación en clasificación supervisada. Universidad de puerto rico. Mayagüez. 2004.
16. FERNÁNDEZ, C. M. Quimiometría. Editorial Publicaciones Universitat de València. 2005. 423 p.
17. VEGA, José Carlos. Generalizaciones de mínimos cuadrados parciales con aplicación en clasificación supervisada. Tesis de doctorado de filosofía. Universidad de puerto Rico. Ciencia e ingeniería de la información y computación, 2004. 118p.

18. MARTENS, H AND MARTENS M. Multivariate analysis of quality an introduction. Editorial John Wiley y Sons. Segunda edición. 2001. 445p.
19. STRAUZ, O. P.; SAFARIK, I; LOWN, E. M. y IZQUIERDO, A. M. A critique of asphaltene fluorescence decay and depolarization-based claims about molecular weight and molecular architecture. Energy & Fuels. 2007.
20. ROTOV, A. N. y UZHINOV, B. M. Structurization in heavy crudes and natural asphalts. Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 1997, 33, No 3.
21. RIVEROS, L.; JAIMES, B.; RANAUDO, M. A.; CASTILLO, J. y CHIRINOS, J. Detemination of asfhaltene and resin content in venezuelan crude oils using fluorecence spectroscopy and partial least squares regresión. Energy & Fuels. 2006, 20, 227-230.
22. GONCALVES, S., CASTILLO, J.; FERNÁNDEZ, A. y HUNG, J. Absorvance and fluorecence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solution. Fuel. 2004, 83, 1823-1828.
23. PEREIRA, R. C.; SKROBOT, V. L.; CASTRO, E. V.; FORTES, I. C.; and PASA, V. M. Determination of gasolina adulteration by principal components analysis linear discriminat analysis applied to FTIR spectra. Energy & Fuels. 2006, 20, 1097-1102.
24. CHANG, Y.; HUANG, W. L.; HSU, A. and HUANG, S. Y. Characterization of kerogens and coals using fluorecence measured in situ at elevated temperatures. International Journal of Coal Geology. 2008, 75, 63-75.
25. MA, X.; SAKANISHI, K.; ISODA, T.; NAGAO, S. AND MOCHIDA, I. Structural characteristics and removal of visible-fluorecence species in hidrodeshulfurized diesel oil. Energy & Fuels.. 1996, 10, 91-96.
26. ZHU, Y. y MULLINS, O. C. Temperature dependence of fluorecence of crude oils and relates compounds. Energy & Fuels. 1992, 6, 545-552.

27. ABBAS, O.; RÉBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A.; KISTER, J. Y AZEVEDO, D. A. Application of chemometric methods to synchronous uv fluorescence spectra of petroleum oils. *Fuel*. 2006, 85, 2653-2661.
28. SARMA, A. K. y RYDER A.K. Comparison of the fluorescence behavior of biocrude oil and crude petroleum oil. *Energy & Fuels*. 2006, 20, 783-785.
29. ABBAS, O.; RÉBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A. y KISTER, J. Assessing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data. *Talanta*. 2008.
30. CHAU, F. ; LIANG, Y.; GAO, J. y SHAO, X. Chemometrics from basic to wavelet transform. A series of monographs an analytical chemistry and its applications. Volume 164. Editorial Wiley- Interscience. New Jersey. 2004. 320 p..
31. BRO, R.; RINNAN, A. y FABER, N. M. Standard error of prediction for multilinear PLS 2. Practical implementation in fluorescence spectroscopy. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*. 2005, 75, 69-76.
32. FEDOROV, V. I. Studying organic species in water by laser fluorescence spectroscopy with a source of excitation in mid-UV range (266nm). *Water Resources*. 2005, 32, No 5. 549-554.